

**МЕТОДЫ
ВЫЧИСЛЕНИЙ
В КВАНТОВОЙ
ХИМИИ**

Академия наук
Украинской ССР

Институт кибернетики

Ю. А. Кругляк,
В. С. Квакуш,
Г. Г. Дядюша,
В. И. Хильченко

**МЕТОДЫ
ВЫЧИСЛЕНИЙ
В КВАНТОВОЙ
ХИМИИ**

**Расчет π -электронной
структуры молекул
простыми методами
молекулярных орбиталей**



«Наукова думка»
Киев — 1967

Ответственный редактор

канд. физ.-мат. наук

Б. Н. ПШЕНИЧНЫЙ

6П2.15
P24

3—3—14

187—67M

Предисловие _____	7
Список обозначений _____	10
Г л а в а 1. Простой метод молекулярных орбиталей	
1. Основные уравнения и определения _____	13
2. Уровни энергии и другие энергетические характеристики _____	19
3. Энергии локализации атомов _____	21
4. Электронные плотности и заряды на атомах _____	24
5. Порядки связей и свободные валентности _____	25
6. Учет интеграла перекрывания _____	26
7. Поляризуемости _____	27
8. Спиновые плотности _____	31
9. Общие формулы для некоторых специальных классов молекул _____	32
Г л а в а 2. Программы типа ХЮККЕЛЬ	
1. Краткие сведения о методе Якоби диагонализации вещественных симметричных матриц _____	35
2. Программа ХЮККЕЛЬ-А _____	38
3. Программа ХЮККЕЛЬ-К _____	44
4. Контроль результатов расчета _____	67
5. Программа ХЮККЕЛЬ-Д _____	68
Г л а в а 3. Программа ЭЛА	
1. Общие сведения _____	115
2. Пример проведения расчета молекулы пириля _____	129
П р и л о ж е н и е. Каталог молекул, рассчитанных по программам ХЮККЕЛЬ, ЭЛА и СИГМА	
Насыщенные молекулы _____	139
Насыщенные углеводороды _____	139
Другие молекулы _____	141
Ненасыщенные молекулы _____	141
Ненасыщенные углеводороды _____	141
Производные бензола _____	143
Монозамещенные бензола _____	143
Дизамещенные бензола _____	144
Тризамещенные бензола _____	145
Метилзамещенные бензола _____	145
Оксизамещенные бензола _____	145
Метилзамещенные стирола _____	146
Производные нафталина _____	146
Производные бифенила _____	146
Производные фенантрена _____	147

Мостиковые структуры	147
Замещенные стильбена	147
Другие молекулы	148
Производные антрахинона	148
Гетероциклические соединения	149
Производные α -тиопикolina	149
Производные феназина	150
Основания нуклеиновых кислот, их производные и пары	150
Другие молекулы	152
Фосфорсодержащие соединения	155
Другие молекулы	155
Литература	157
Именной указатель	160
Резюме на английском языке	161

Preface	7
Table of designation	10
Chapter 1. Simple molecular orbital method	
1. Basic equations and definitions	13
2. Energy levels and other energetical characteristics	19
3. Atom localization energies	21
4. Electron densities and atomic charges	24
5. Bond orders and free valences	25
6. Inclusion of the overlap integral	26
7. Polarizabilities	27
8. Spin densities	31
9. General formulae for certain special classes of molecules	32
Chapter 2. HÜCKEL-type programs	
1. Concise information on Jacobi's method for diagonalization of real symmetric matrices	35
2. Program HUCKEL-A	38
3. Program HUCKEL-K	44
4. Control of calculation results	67
5. Program HUCKEL-D	68
Chapter 3. Program ELA	
1. General information	115
2. Example of pyrilium molecule calculations	129
Appendix. Catalogue of molecules calculated by HUCKEL, ELA, and SIGMA programs	139
Saturated molecules	139
Saturated hydrocarbons	139
Miscellaneous	141
Unsaturated molecules	141
Unsaturated hydrocarbons	141
Derivatives of benzene	143
Mono-substituted benzenes	143
Bi-substituted benzenes	144
Tri-substituted benzenes	145
Methyl-substituted benzenes	145
Hydroxy-substituted benzenes	145
Methyl-substituted styrenes	145
Derivatives of naphthalene	146
Derivatives of biphenyl	147
Derivatives of phenanthrene	147
Ring structures	147
Substituted stilbenes	147

Miscellaneous	148
Derivatives of anthraquinone	148
Heterocyclic compounds	149
Derivatives of α -thiopicolene	149
Derivatives of phenazine	150
Nucleic acid bases, their derivatives and pairs	150
Miscellaneous	152
Phosphorus-containing compounds	157
Miscellaneous	157
Literature	157
Index of names	160
Summary	161

Настоящей книгой мы начинаем публикацию программ для вычислительных машин, предназначенных для проведения расчетов в квантовой химии. Книга содержит подробное описание четырех программ для расчета π -электронной структуры и свойств молекул простым методом молекулярных орбиталей Хюккеля. Следующие выпуски будут посвящены программам для расчета σ -структуры молекул, π -структуры методами самосогласованного поля в полуэмпирическом приближении, малых молекул неэмпирическими методами, а также различным математическим задачам, возникающим в квантовой химии — вычислению атомных и молекулярных интегралов, методам варьирования по нелинейным параметрам, методам оптимального поиска исходных матричных элементов, вопросам трансляции программ с одного алгоритмического языка на другой (ФОРТРАН \rightarrow АЛГОЛ), решению некоторых дифференциальных уравнений квантовой механики многоэлектронной системы и ряду других вопросов.

Широкое внедрение вычислительной техники в практику квантово-механических расчетов молекул приводит к накоплению обширной информации об электроинных свойствах молекул, только незначительная часть которой публикуется и становится достоянием широких кругов химиков и физиков. Вместе с тем, интерес к цифровым результатам квантовой химии постоянно растет.

Первое пособие, содержащее подробные сведения об электронной структуре молекул с сопряженными и ненасыщенными связями, было составлено Коулсоном и Доделем в 1954 г. [38] и частично переиздано в 1959 г. В 1965 г. Коулсон и Стрейтвизер издали подробный справочник, содержащий результаты расчета почти 500 углеводородов и гетеросистем [44]. Уровни энергии и молекулярные диаграммы многих биологически важных молекул опубликованы супругами Гюльман в виде атласов [73, 74] и частично помещены в книге [75]. Систематическое издание подробных результатов расчета углеводородов ведется чехословацкими учеными [56, 88—90]. Статьи подобного содержания появились и в отечественных журналах [11, 17].

Наш первоначальный замысел также состоял в издании подробных сведений (уровни энергии, различные свойства молекул и осо-

бенно их волновые функции) о выполненных нами расчетах молекул. В настоящее время число расчетов молекул, выполненных сотрудниками киевской группы квантовой химии, превышает 1000. Однако осуществить этот замысел не удалось из-за технических трудностей. Поэтому мы решили ограничиться изданием подробных инструкций и самих программ для расчетов молекул. Поддержкой послужили многочисленные запросы о передаче программ. Таким образом, описываемые в этом выпуске программы ХЮККЕЛЬ и ЭЛА были переданы в ряд учебных и научно-исследовательских организаций Москвы, Ленинграда, Новосибирска и Харькова. Мы надеемся, что публикация рабочих программ квантовой химии будет способствовать более широкому использованию квантовомеханических представлений и методов в практике химических исследований.

При изучении электронной структуры молекул наибольшее применение находит метод *молекулярных орбиталей* в приближении *линейных комбинаций атомных орбиталей* (метод МО ЛКАО). Созданы различные варианты метода МО ЛКАО — менее строгие и более строгие [16], которые позволяют во многих случаях с успехом изучать различные физические и химические свойства молекул.

Первые применения метода МО ЛКАО к сопряженным системам связаны с именем Э. Хюккеля [57]. Введенные им упрощения в общий метод составляют содержание простейшего варианта метода МО ЛКАО — метода Хюккеля. Хотя уже разработаны весьма совершенные методы МО, метод Хюккеля не потерял своего значения в преподавании и в научной работе практически во всех областях химии. Он дает возможность получить приближенное представление об электронной структуре молекул посредством сравнительно простых расчетов, которые доступны почти каждому химику. Вместе с тем, результаты, полученные методом Хюккеля, служат основой для выполнения более точных расчетов. Поэтому первую книгу задуманной нами серии работ мы решили посвятить именно методу Хюккеля и программам, реализующим этот метод на вычислительных машинах.

В первой главе книги дано краткое описание метода Хюккеля и определены основные величины и понятия этого метода. Более подробное изложение этого материала дано в многочисленных обзорах и книгах по квантовой химии [72, 55, 46, 82, 4, 45, 76, 22, 37, 77]. Вторая глава посвящена описанию метода Якоби диагонализации симметричных матриц. Приведены три программы типа ХЮККЕЛЬ вместе с подробными инструкциями по их эксплуатации. Первая программа ХЮККЕЛЬ-А записана на языке АЛГОЛ-60 и на входном языке транслятора ТА-2 машины М-20. Две другие —

в машинном коде М-20. Несколько специализированная программа ЭЛА, предназначенная в основном для вычисления энергии локализации атомов, описана в третьей главе. В приложении мы приводим каталог молекул, рассчитанных нами по программам ХЮККЕЛЬ, ЭЛА и СИГМА. Программа СИГМА предназначена для расчета σ -структуры молекул методом индуктивных параметров Дель Ре.

Книга подготовлена разными авторами. Первую главу написал Ю. А. Кругляк (Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР), исключая третий раздел, который написал Г. Г. Дядюша (Институт органической химии АН УССР). Вторая глава написана Ю. А. Кругляком и В. С. Квакушем (Институт кибернетики АН УССР), а третья — Г. Г. Дядюшей и В. И. Хильченко (Институт кибернетики АН УССР). Каталог молекул, рассчитанных по программам ХЮККЕЛЬ, ЭЛА и СИГМА, составили Ю. А. Кругляк и А. И. Толмачев (Институт органической химии АН УССР). Запись, трансляция и отладка программы ХЮККЕЛЬ-А на языке АЛГОЛ сделаны Л. М. Подольской (Институт кибернетики АН УССР). Контрольные примеры к программам ХЮККЕЛЬ-К и ХЮККЕЛЬ-Д сделаны Ю. А. Кругляком, В. С. Квакушем и Е. А. Хмуровой (Институт кибернетики АН УССР), а к программе ЭЛА — А. И. Толмачевым. В техническом отношении бóльшая часть расчетов по программам ХЮККЕЛЬ выполнена В. С. Квакушем и Е. А. Хмуровой, по программе ЭЛА — А. И. Толмачевым и А. Я. Ильченко (Институт органической химии АН УССР), а по программе СИГМА — И. С. Яценко (Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР).

Авторы глубоко признательны и благодарны академику В. М. Глушкову, академику АН УССР А. И. Бродскому, старшему научному сотруднику Института кибернетики АН УССР Б. Н. Пшеничному за постоянную поддержку и помощь в становлении и развитии исследований в области квантовой химии и квантовой биологии, а также Л. М. Подольской, Е. А. Хмуровой и А. И. Толмачеву, принявшим участие в подготовке книги.

Просим всех лиц, пользующихся нашими программами, направлять свои замечания и пожелания по адресу: г. Киев-28, ул. Б. Китаевская, 97, Институт физической химии АН УССР, Группа квантовой химии.

Авторы

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

A1	— первый адрес
A2	— второй адрес
A3	— третий адрес
АЛГОЛ-60	— международный язык для автоматического программирования [1]
АО	— атомная орбиталь
АУ	— альтернантиый углеводород
ИС	— итерпретирующая система
КВ	— конфигурационное взаимодействие
КОП	— код операции
$k\Sigma$	— контрольная сумма
ЛКАО	— линейная комбинация атомных орбиталей
ЛКОС	— линейная комбинация орбиталей связей
МО	— молекулярная орбиталь
МОЗУ	— магнитное оперативное запоминающее устройство
не-АУ	— неальтернантиый углеводород
ОЗУ	— оперативное запоминающее устройство
СИГМА	— шифр программы для метода индуктивных параметров Дель Ре
ССП	— самосогласованное поле
ХЮККЕЛЬ	— шифр программ для выполнения расчетов по методу Хюккеля
ХЮККЕЛЬ-А	— шифр алгольного варианта программы ХЮККЕЛЬ
ХЮККЕЛЬ-Д	— шифр длинного варианта программы ХЮККЕЛЬ
ХЮККЕЛЬ-К	— шифр короткого варианта программы ХЮККЕЛЬ
ЭЛА	— энергия локализации атома; шифр программы
A	— сродство к электрону
B	— топологическая матрица молекулы, формула (1.6)
b_r	— кулоновский параметр
b_{rs}	— резонансный параметр
C	— квадратная $n \times n$ -матрица коэффициентов c_{ri}
C_i	— i -ый столбец матрицы C или вектор из коэффициентов c_{ri} i -ой МО
c_{ri}	— коэффициент при r -ой АО разложения i -ой МО в ЛКАО
D	— десятичный знак (используется для указания точности)
DE_π	— энергия делокализации молекулы

E_{π}	— полная π -электронная энергия; формула (1.10)
F_r	— индекс свободной валентности r -го атома
g_i	— заселенность i -ой МО
H	— эффективный одноэлектронный оператор Гамильтона для π -сопряженных систем
H	— матрица гамильтониана H с элементами H_{rs}
i	— номер МО
I	— единичная матрица
j	— номер МО
J	— потенциал ионизации
k	— число связей в молекуле, на которые распространяется делокализация π -электронов
L_r^-	— энергия нуклеофильной локализации r -го атома
L_r^0	— энергия радикальной локализации r -го атома
L_r^+	— энергия электрофильной локализации r -го атома
M	— параметр, характеризующий полную π -электронную энергию молекулы, формула (1, 10б)
m_r	— число π -электронов, поставляемых в π -систему r -ым атомом
n	— номер МО, номер АО; порядок топологической матрицы молекулы \mathbf{B}
N	— число π -электронов в молекуле; номер ячейки в МОЗУ машины
P	— матрица электронной плотности; формула (1,11)
p_r	— электронная плотность на атоме r
p_{rs}	— порядок связи $r-s$
PPP	— Паризер, Парр, Попл
Q_r	— заряд на атоме r
r	— номер АО
R_{RS}	— энергия сопряжения
s	— номер АО
S	— знак, отличный от нуля (используется для указания точности)
S_{rs}	— интеграл перекрывания между r -ой и s -ой АО
t	— номер АО
u	— номер АО; номер преграды в методе Якоби
w	— число наддиагональных отличных от нуля элементов матрицы \mathbf{B}
α	— стандартное значение кулоновского интеграла
α_r	— кулоновский интеграл атома r
β	— стандартное значение резонансного интеграла
β_{rs}	— резонансный интеграл связи $r-s$
δ_r	— поправка Мак-Лаклана; формула (1,20)
δ_{ij}	— символ Кронекера
ε_j	— орбитальная энергия i -ой МО

ε_f	— энергия высшей заполненной (фронтальной) МО
ε_g	— энергия низшей вакантной МО
$\varepsilon(u)$	— значение u -ой преграды в методе Якоби
$\varepsilon_{1/2}$	— потенциал восстановления в полярографическом методе
Σ	— диагональная матрица энергий ε_i
λ	— параметр Мак-Лаклана
λ_i	— параметр, характеризующий энергию i -ой МО ε_i ; формула (1.7)
Λ	— диагональная матрица параметров λ_i
$\pi_{r,s}$	— атом-атомная поляризуемость
$\bar{\pi}_{r,s}$	— атом-атомная поляризуемость связи $r-s$ для дублетного основного состояния
$\pi_{rs,t}$	— связь-атомная поляризуемость
$\pi_{rs,tu}$	— связь-связевая поляризуемость
Π	— матрица атом-атомной поляризуемости
$\rho_r^{(0)}$	— плотность неспаренного электрона по ХЮК-КЕЛЮ на атоме r
$\rho_r^{(\lambda)}$	— спиновая плотность по Мак-Лаклану на r -ом атоме при заданном значении параметра $\hat{\lambda}$
χ_r	— r -ая АО
X	— строчная матрица АО
ψ_i	— i -ая МО
Ψ	— строчная матрица МО

Простой метод молекулярных орбиталей

1. Основные уравнения и определения

Точно решить уравнение Шредингера для сложных многоэлектронных молекул в настоящее время невозможно. Для его решения пользуются приближенными методами, среди которых наибольшее распространение нашел метод *молекулярных орбиталей* (МО). В простых методах МО, следуя Хюккелю [57], предполагают, что МО можно представить в виде *линейной комбинации атомных орбиталей* (метод ЛКАО [65]).

Пусть Ψ и X — строчные матрицы, элементами которых являются соответственно МО ψ_i ($i = 1, 2, \dots, j, \dots, n$) и $2p\pi$ -АО χ_r ($r = 1, 2, \dots, s, t, u, \dots, n$). Тогда в методе МО ЛКАО i -ая МО

$$\psi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r \quad (1.1a)$$

или в матричной записи

$$\Psi = XС. \quad (1.1б)$$

Предполагается, что МО ортонормированы:

$$(\psi_i \psi_j) = \delta_{ij}, \quad (\tilde{\Psi} \Psi) = I,$$

где символ Кронекера

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } i = j, \\ 0, & \text{если } i \neq j, \end{cases}$$

$\tilde{\Psi}$ — матрица, транспонированная по отношению к Ψ , а скобки здесь и далее будут означать интегрирование по пространству всех переменных, от которых зависит подынтегральное выражение.

Условие ортогональности МО означает, что для любой пары МО i и j с различными энергиями

$$\sum_r c_{ri}c_{rj} = 0 \quad (i \neq j, \epsilon_i \neq \epsilon_j).$$

Условие нормировки можно записать так:

$$\sum_r c_{ri}^2 + 2 \sum_{1 < r < s < n} c_{ri}c_{si}S_{rs} = 1,$$

$$S_{rs} = (\chi_r \chi_s).$$

Величины S_{rs} называют *интегралами перекрывания*. Для сопряженного углеводорода интеграл перекрывания соседних атомов равен примерно 1/4. При увеличении расстояния между атомами интеграл перекрывания быстро уменьшается, стремясь в пределе к нулю.

В методе Хюккеля предполагается, что АО ортонормированы, т. е.

$$S_{rs} = \delta_{rs},$$

$$(\tilde{X}X) = I.$$

Тогда условие ортонормировки МО запишется так:

$$\sum_r c_{ri}c_{rj} = \delta_{ij}.$$

Это значит, что квадратная матрица C коэффициентов разложения МО по АО есть ортогональная матрица

$$C^{-1} = \tilde{C},$$

где C^{-1} — матрица, обратная по отношению к C .

До сих пор мы предполагали, что коэффициенты c_{ri} вещественные числа. В некоторых случаях, в частности, когда молекула имеет ось симметрии третьего или более высокого порядка (например, молекула бензола имеет ось симметрии шестого порядка), удобно пользоваться комплексными коэффициентами c_{ri} . В этом случае матрица C унитарна:

$$C^+ = C^{-1},$$

$$C^+ = \tilde{C}^*,$$

а условие нормировки МО запишется так:

$$\sum_r |c_{ri}|^2 = \sum_r c_{ri}^* c_{ri} = 1.$$

МО молекулы известны, если известна матрица S . Коэффициенты c_{ri} определяются из двух условий: условия нормировки и

$$(\tilde{\Psi}/H/\Psi) = \min, \quad (1.2)$$

где в простых методах МО ЛКАО для сопряженных систем H — эффективный одноэлектронный оператор Гамильтона. МО Ψ в записи (1.1) никогда не могут быть точными решениями уравнения Шредингера. Запись (1.2) означает, что для того чтобы получить наилучшие МО вида (1.1), коэффициенты c_{ri} должны быть выбраны так, чтобы для каждой МО ψ_i интеграл $(\psi_i | H | \psi_i)$ имел минимальное значение. На практике для этого пользуются вариационным методом Ритца, варьируя все интегралы $(\psi_i | H | \psi_i)$ по коэффициентам c_{ri} .

Необходимо сказать несколько слов об операторе H . В простых методах МО ЛКАО точный вид H не определяют. Знать точный вид его не существенно. Предполагают, что в данный момент каждый электрон движется в некотором эффективном поле, созданном всеми ядрами молекул и остальными электронами. По этой причине H называют одноэлектронным эффективным оператором. В принципе он состоит из членов, которые описывают кинетическую энергию рассматриваемого электрона, притяжение его ко всем ядрам молекулы, отталкивание от всех электронов внутренних оболочек и от оставшихся π -электронов, включая обменное взаимодействие со всеми электронами. Записать такой эффективный одноэлектронный гамильтониан очень трудно [66]. Особенно трудно правильно учесть обменное взаимодействие. Это обстоятельство вместе с предположением (1.1) вносит наибольшую ошибку в расчеты простыми методами МО ЛКАО. Значительную компенсацию этой ошибки можно получить, если матричные элементы оператора H рассматривать как эмпирические параметры, которые подбирают так, чтобы результаты расчета согласовались с экспериментальными данными. Таким образом приходят к полуэмпирическим вариантам метода МО ЛКАО.

Вернемся к методу Хюккеля. Применение вариационного метода приводит к системе линейных однородных уравнений n -го поряд-

ка для определения коэффициентов c_{ri} и энергий МО ε_i

$$\sum_r c_{ri} (H_{sr} - \varepsilon_i \delta_{sr}) = 0, \quad (1.3a)$$

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{I}) \mathbf{C}_i = 0, \quad (1.3b)$$

где вектор \mathbf{C}_i — i -ый столбец матрицы \mathbf{C} , а матрица

$$\mathbf{H} = (\tilde{\mathbf{X}} | H | \mathbf{X}) \quad (1.4a)$$

состоит из матричных элементов оператора Гамильтона H

$$H_{rs} = (\chi_r | H | \chi_s). \quad (1.4b)$$

В довольно общем случае

$$H_{rs} = H_{sr},$$

т. е. матрица \mathbf{H} симметрична. Диагональные элементы матрицы \mathbf{H} называют *кулоновскими интегралами атомов* и обозначают буквой α :

$$\alpha_r = H_{rr}.$$

Кулоновский интеграл служит мерой энергии π -электрона, описываемого АО χ_r , когда он находится вблизи атома r . Кулоновский интеграл характеризует электроотрицательность атома r , его склонность притягивать π -электрон. Недиagonalные элементы матрицы \mathbf{H} называют *резонансными интегралами* и обозначают буквой β :

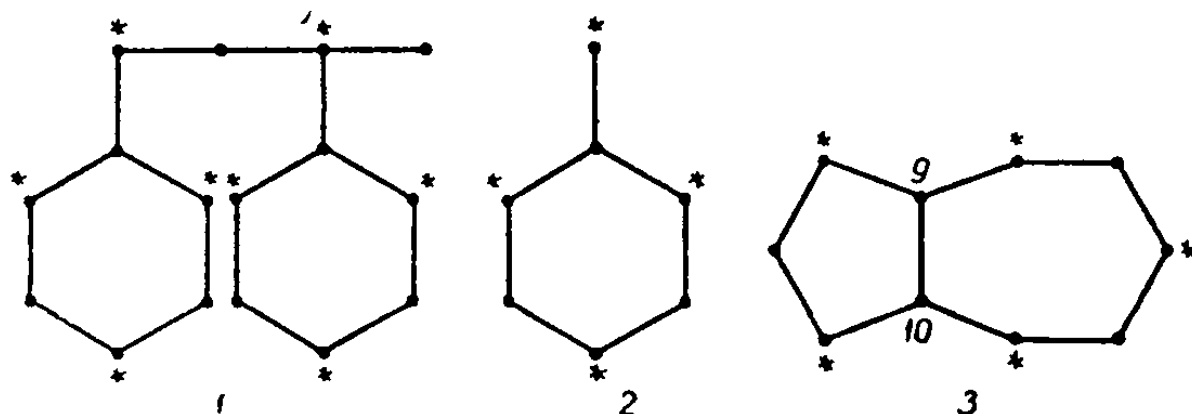
$$\beta_{rs} = H_{rs}.$$

По аналогии с кулоновскими интегралами, резонансный интеграл β_{rs} характеризует склонность связи $r-s$ притягивать π -электрон. Если расстояние между атомами велико, резонансным интегралом можно пренебречь. В частности, в методе Хюккеля пренебрегают всеми интегралами β_{rs} , если атомы r и s не являются соседями.

Введем понятие об альтернантных и неальтернантных углеводородах [39]. Углеводород называется *альтернантным (АУ)*, если его атомы, поставляющие π -электроны, можно разделить на две группы так, что все соседи некоторого атома одной группы принадлежат к атомам другой группы.

Примерами могут служить 1,3-дифенилбутадиен (1) и бензильный радикал (2). Атомы одной группы обычно помечают звездочками

(*starred atoms, s-атомы*), а другой оставляют без звездочек (*unstarred atoms, u-атомы*) [43]:



s-атомы называют *активными положениями* [59]. АУ бывают *четные (1)* и *нечетные (2)*. Если указанное разбиение атомов на группы невозможно, то *углеводород* называют *неальтернантным (не-АУ)*. Обычно это бывает тогда, когда углеводород содержит хотя бы одно кольцо с нечетным числом атомов углевода. Примером может служить азулен (3), в котором соседние атомы (9 и 10) принадлежат к одной группе.

Проводя расчеты по методу Хюккеля, обычно предполагают, что кулоновские интегралы атомов углерода в валентном состоянии sp^2 одинаковы, т. е.

$$\alpha_C = \alpha.$$

В результате, для АУ получается самосогласованное распределение электронной плотности на атомах.

Резонансный интеграл зависит от расстояния между атомами. Обычно стандартные кулоновский α и резонансный β интегралы относятся к молекуле бензола.

Введение в углеводород гетероатомов приводит к существенному изменению потенциала, действующего на электрон. Этот эффект учитывают изменением соответствующих интегралов таким образом [87]:

$$\alpha_r = \alpha + b_r\beta,$$

$$\beta_{rs} = b_{rs}\beta.$$

Обстоятельный обзор значений и методов подбора величин b приведен в книге Стрейтвизера [82]. В общем можно сказать следующее. Ошибка, допущенная при выборе кулоновского интеграла α_r , существенно сказывается на значениях электронных плотностей атомов p_r и в значительно меньшей степени — на порядках связей p_{rs} . В свою очередь, порядки связей зависят от значений резонанс-

ных интегралов, изменение которых сказывается на величинах ρ значительно меньше.

При расчете не-АУ с одинаковыми значениями кулоновских интегралов получается неравномерное распределение электронной плотности. Такая несогласованность кажется удивительной: интегралы α_r не могут иметь одно и то же значение, если электронная плотность концентрируется у одного атома в значительно большей степени, чем у другого. Естественно предположить, что кулоновский интеграл зависит от электронной плотности того же атома [86, 71]. Для устранения этого эффекта обычно пользуются так называемой ω -техникой Стрейтвизера [81, 82], которая заключается в последовательном применении соотношения

$$\alpha_r = \alpha + \omega(1 - \rho_r)\beta \quad (\omega = 1,4) \quad (1.5)$$

до тех пор, пока не получатся самосогласованные значения ρ_r . Такой итерационный процесс частично учитывает межэлектронное взаимодействие в рамках простого метода МО ЛКАО [81].

Как указывалось выше, значение резонансного интеграла зависит от длины связи. В случае, когда необходимо учесть это обстоятельство, чаще всего обращаются к формуле Лонге—Хиггинса и Салема [60]

$$\beta_{rs} = \beta \exp\left(-\frac{r_{rs} - r_0}{a}\right).$$

Если β и r_0 отнесены к молекуле бензола, то приемлемыми значениями параметров будут следующие:

$$\beta = -25,56 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}, \quad r_0 = 1,397\text{\AA}, \quad a = 0,3106\text{\AA}.$$

Из изложенного ясно, что в методе Хюккеля матрицу \mathbf{H} записи (1.4) можно представить в виде

$$\mathbf{H} = \alpha\mathbf{I} + \beta\mathbf{V}. \quad (1.6)$$

В симметричной матрице \mathbf{V} ($b_{rs} = b_{sr}$) диагональные элементы отличны от нуля тогда, когда они соответствуют гетероатомам, или же когда по формуле (1.5) учитывается зависимость кулоновских интегралов от распределения электронной плотности. Недиагональные элементы для всех систем отличны от нуля в том случае, если соответствующие им атомы расположены рядом (учет ближайшего взаимодействия). Матрицу \mathbf{V} назовем *топологической матрицей молекулы*.

Подставляя в уравнение (1.36) соотношения (1.6) и

$$\epsilon_i = \alpha + \lambda_i\beta, \quad (1.7)$$

получим

$$(\mathbf{B} - \lambda_i \mathbf{I}) \mathbf{C}_i = 0. \quad (1.8a)$$

Пусть Σ и Λ диагональные матрицы с элементами ε_i и λ_i и $\Sigma = \alpha \mathbf{I} + \beta \Lambda$.

Тогда уравнение (1.8a) в общем виде можно написать так:

$$\mathbf{B}\mathbf{C} = \mathbf{C}\Lambda. \quad (1.8b)$$

Таким образом, расчет молекулы простым методом МО ЛКАО математически сводится к решению полной задачи (1.8) на нахождение собственных значений λ_i и собственных векторов \mathbf{C}_i симметричной матрицы \mathbf{B} , которая предполагается заданной. Решив эту задачу (см. гл. 2 и 3), мы тем самым определим МО уравнений (1.1) и их энергии (1.7).

2. Уровни энергии и другие энергетические характеристики

Энергии МО можно выразить через интегралы α_r и β_{rs} :

$$\varepsilon_i = \sum_r c_{ri}^2 \alpha_r + 2 \sum_{1 < r < s \leq n} c_{ri} c_{si} \beta_{rs}, \quad (1.9)$$

$$\lambda_i = \sum_r c_{ri}^2 b_r + 2 \sum_{1 < r < s \leq n} c_{ri} c_{si} b_{rs};$$

для комплексных коэффициентов c_{ri}

$$\varepsilon_i = \sum_r c_{ri}^* c_{ri} \alpha_r + \sum_{1 < r < s \leq n} (c_{ri}^* c_{si} + c_{ri} c_{si}^*) \beta_{rs}.$$

Поскольку след матрицы \mathbf{B} инвариантен относительно преобразования подобия (1.8b), т. е.

$$\mathbf{C}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{C} = \Lambda,$$

то справедлива следующая формула, полезная при контроле результатов вычислений:

$$\sum_r b_r = \sum_i \lambda_i$$

(для углеводородов $-3 \leq \lambda_i \leq 3$).

За нуль отсчета энергии обычно принимают энергию электрона, находящегося на бесконечно большом расстоянии от остова молекулы. При этом кулоновский интеграл α_r отрицателен, а резонансный интеграл β_{rs} отрицателен по крайней мере для соседних атомов. Тогда наиболее устойчивой МО соответствует наибольшее положительное значение λ_i . По знаку λ_i МО делятся на

разрыхляющие, при $\lambda_i < 0$,
несвязывающие, при $\lambda_i = 0$ и
связывающие, при $\lambda_i > 0$.

Мы приняли следующую нумерацию МО по энергии:

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3 \leq \dots \leq \varepsilon_n.$$

Для АУ с одинаковыми α_r справедлива *теорема парности МО*: среди набора $\{\lambda_i\}$ каждому $\lambda_i > 0$ можно поставить в соответствие $\lambda_j = -\lambda_i$. Другими словами, у АУ уровни энергии ε_i расположены симметрично относительно уровня $\varepsilon_i = \alpha$ ($\lambda_i = 0$), а у нечетного АУ всегда есть по крайней мере одна несвязывающая МО.

Полезны соотношения между коэффициентами c_{ri} парных МО. Коэффициенты c_{ri} s-атомов у парных МО одинаковы, а коэффициенты u-атомов имеют противоположные знаки ($c_{-i} > 0$).

Поскольку α есть энергия π -электрона, локализованного на ядре, величину $\lambda_i\beta$ называют *энергией делокализации i-ой орбитали*. Пусть g_i — *заселенность i-ой орбитали* ($g_i = 0, 1, 2$), а число связей в молекуле, на которые распространяется делокализация электронов, равно k . Величину $\sum_i g_i \lambda_i \beta / k$ называют *средней энергией делокализации на одну связь*. Эта величина зависит от структуры молекулы.

Полная π -электронная энергия E_π системы, содержащей N π -электронов,

$$E_\pi = N\alpha + M\beta, \quad N = \sum_i g_i, \quad (1.10a)$$

$$M = \sum_i g_i \lambda_i. \quad (1.10b)$$

Для локализованной двойной связи $E_\pi = 2\alpha + 2\beta$. Для четных АУ число двойных связей в структуре Кекуле равно $N/2$, а для всех остальных — $\frac{(N-1)}{2}$. Тогда *энергия делокализации молекулы*

$$\begin{aligned} DE_\pi &= (M - N)\beta \text{ для четных АУ и} \\ DE_\pi &= (M - N + 1)\beta \text{ для нечетных АУ и не-АУ.} \end{aligned}$$

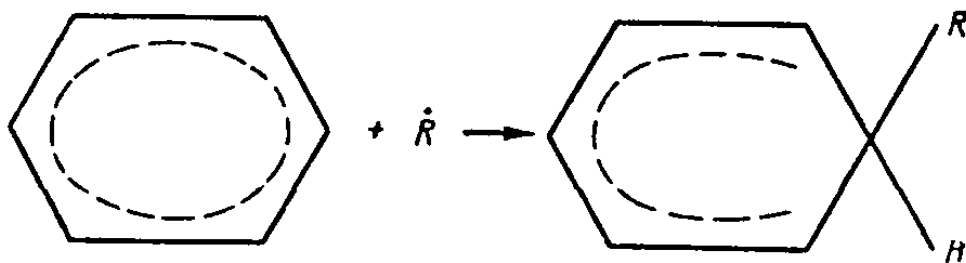
Величины энергий делокализации мы использовали для изучения влияния таутомеризации оснований нуклеиновых кислот на структуру генетического кода [13], для суждения об устойчивости различных схем спаривания этих оснований [5,14] и в связи с изучением τ -мутаций¹ [24].

Корреляции между различными экспериментальными данными и параметрами электронной структуры молекул, вычисленными по методу Хюккеля, подробно рассмотрены в книге Стрейтвизера [82].

Энергия *высшей заполненной (фронтальной) МО* ϵ_f связана с потенциалом ионизации J , а *низшей пустой* ϵ_g — с потенциалом восстановления $\epsilon_{1/2}$, определяемым полярографическим методом. Корреляция $\epsilon_g \sim \epsilon_{1/2}$ описана нами для производных бифенила [7], стильбена [6] и феназина², а в работе [20] вычислены значения J и A для полимеров фенилацетиленов с числом звеньев до 10. Описываемые ниже электронные плотности, атомные поляризуемости, свободные валентности и другие энергетические свойства используются для характеристики реакционной способности молекул.

3. Энергии локализации атомов

Важной характеристикой различных положений в сопряженных молекулах служат *энергии локализации атомов* L_r [85, 27, 49]. Они определяются как разность полных энергий исходной молекулы и ее остатка, полученного удалением из цепи сопряжения одного атома. Моделью такого процесса может служить насыщение валентности данного атома при образовании σ -комплекса с каким-либо реагентом, например



Энергии локализации атомов применяются для характеристики реакционной способности молекул.

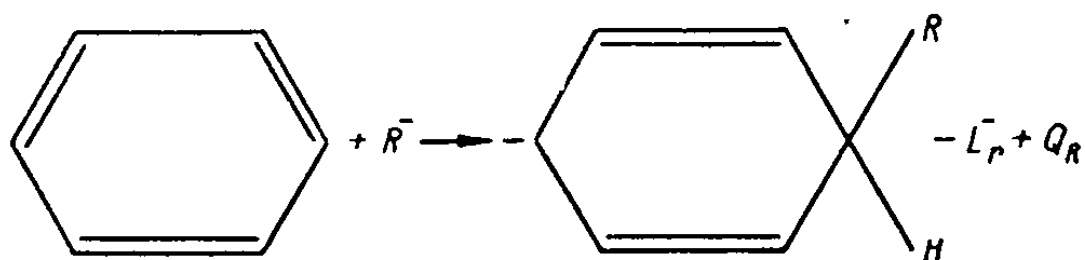
¹ Мутации, обязанные таутомерным превращениям оснований.

² Бродский А. И., Горднеико Л. Л., Кругляк Ю. А.— Теор. и exper. химия, 1967, 3, 98.

Различают три вида энергии локализации атома в зависимости от распределения электронов между локализуемым атомом r и остатком молекулы. Если остаток сохраняет все π -электроны, а локализуемый атом выделяется без π -электронов, то разность π -электронных энергий остатка и исходной молекулы

$$L_r^- = E_{\pi}^- - E_{\pi}$$

называют *энергией нуклеофильной локализации r -го атома L_r^-* . В предположении об аддитивности энергий σ -связей эта величина отличается от энергии образования σ -комплекса с данным нуклеофильным реагентом R^- лишь постоянным слагаемым. Так



Отсюда и происходит ее название.

Если остаток молекулы содержит на два π -электрона меньше, чем исходная молекула, а атом выводится из сопряжения с двумя электронами, то *энергию электрофильной локализации L_r^+* определяют как разность между энергией остатка и энергией исходной молекулы плюс энергия двух электронов на атоме r , равная удвоенному кулоновскому интегралу α_r :

$$L_r^+ = E_{\pi}^+ - E_{\pi} + 2\alpha_r.$$

Обратив внимание на то, что энергия E_{π}^+ отличается от E_{π}^- на две энергии фронтального (*frontier*) π -электронного уровня ϵ_f , это выражение можно записать так:

$$L_r^+ = E_{\pi}^- - E_{\pi} + 2(\alpha_r - \epsilon_f) = L_r^- + 2(\alpha_r - \epsilon_f).$$

Энергия электрофильной локализации атома с точностью до постоянного слагаемого Q_R равна энергии образования σ -комплекса с электрофильным реагентом R . В это слагаемое можно включить также и величину $2\alpha_r$, не зависящую от положения атома, а только от его природы. Сама величина Q_r зависит не только от реагента, но и от природы атома, у которого происходит замещение. Поэтому сравнение энергий локализации различных элементов не имеет смысла. Пренебрежение членом $2\alpha_r$ особенно естественно, когда ин-

тересуются энергиями локализации атомов углерода, для которых α обычно полагают равным нулю. Поэтому при определении L_r^+ часто не указывают член $2\alpha_r$ [82]. Мы, однако, всегда будем придерживаться данного выше определения, как наиболее общего и инвариантного относительно начала отсчета энергии π -электронов.

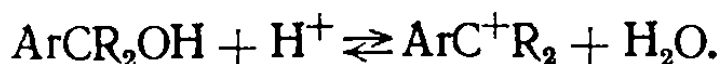
Аналогично энергиям нуклеофильной и электрофильной локализации определим понятие *энергии радикальной локализации атома* L_r^0 как энергии образования σ -комплекса с неспаренным электроном на сопряженном остатке молекулы. Примером такого комплекса может служить циклогексадиенильный радикал. В приближении Хюккеля эта энергия всегда равна среднему арифметическому энергий нуклеофильной и электрофильной локализации:

$$L_r^0 = \frac{L_r^+ + L_r^-}{2}.$$

Рассмотрим молекулу бензола. Полная энергия бензола относительно шести атомов углерода в валентном состоянии sp^2 равна 8β . Остаточная молекула представляет собой пентадиенил, полная π -энергия которого равна $5,464\beta$ независимо от того, делокализовано 4,5 или 6 π -электронов (пентадиенил есть нечетный АУ, для которого $\lambda_3 = 0$). Таким образом, для молекулы бензола

$$L_r^+ = L_r^0 = L_r^- = 2,536\beta.$$

Для вычисления энергий локализации необходимо рассчитать не только саму молекулу, но и ее остатки, полученные при удалении интересующих нас атомов. В описываемой ниже программе ЭЛА³ (гл. 3) вековые уравнения для осколков строятся автоматически, что позволяет избежать отдельного задания почти повторяющихся друг друга задач и получить для заданной молекулы наряду с электронными плотностями и порядками связей также и энергии локализации атомов. Энергии локализации находят широкое применение для предсказания и корреляции экспериментальных данных по химическому равновесию и реакционной способности. Энергии нуклеофильной локализации хорошо коррелируют с логарифмами констант основности ароматических спиртов [80, 52, 68]:



В реакции замещения и присоединения нуклеофильные реагенты обыкновенно ориентируются в положение с минимальной энергией

³ ЭЛА — энергии локализации атомов.

нуклеофильной локализации. Это правило особенно достоверно, если такое же положение в молекуле одновременно имеет и наибольший положительный заряд. В противном случае сильные нуклеофильные реагенты ориентируются в положение с минимальной электронной плотностью, в то время как слабые — по месту с наименьшей энергией нуклеофильной локализации [29].

Этим, в частности, объясняется ориентация в некоторых нуклеофильных реакциях ряда производных хинолина в положение 4, тогда как обычно нуклеофильные реагенты ориентируются в положение 2 [30]. Аналогично объясняются ориентации в возбужденном состоянии [9]. Энергия локализации в возбужденном состоянии L_r^* может быть легко вычислена, если известны энергия локализации в основном состоянии и энергии фронтальной ϵ_f и нижней незаполненной ϵ_g орбиталей молекулы и остатка [10]. Последние для отличия снабдим индексом p . Тогда

$$L_r^* = L_r^- - \epsilon_{fp} + \epsilon_{gp} + \epsilon_f - \epsilon_g.$$

Подобно энергиям нуклеофильной локализации, энергии электрофильной локализации атомов коррелируют с константами основности углеводородов [79] и аминов [78], а также лучше других индексов реакционной способности коррелируют с экспериментальными данными по реакциям электрофильного замещения [83]. Энергии радикальной локализации определяют ориентацию в реакциях ароматических соединений со свободными радикалами [31] и коррелируют с логарифмами относительных скоростей метилирования углеводородов [36].

4. Электронные плотности и заряды на атомах

Элементы матрицы P электронной плотности определяются следующим образом:

$$P_{rs} = \sum_i g_i c_{ri} c_{si} \quad (1.11)$$

Диагональные элементы p_r матрицы P называют электронными плотностями на атомах [87]. Для АУ в основном состоянии $p_r = 1$.

Для контроля результатов расчета полезно иметь в виду, что

$$\sum_r p_r = N. \quad (1.12)$$

Пусть m_r — число π -электронов, поставляемых r -ым атомом в π -систему, тогда для обычного углерода, азота в пиридине, кислорода карбонильной группы $m_C = m_N = m_O = 1$, для азота в пирроле, кислорода в феноле, галогенов

$$m_{\ddot{N}} = m_{\ddot{O}} = m_{\ddot{F}} = m_{\ddot{Cl}} = m_{\ddot{Br}} = 2.$$

Заряд на атоме определяется величиной

$$Q_r = p_r - m_r.$$

Величины p_r и Q_r часто используются для расчета π -дипольных моментов (так называемых *резонансных моментов*) и как индексы реакционной способности. Для вычисления полных дипольных моментов необходимо знать также σ -заряды. Для их расчета можно рекомендовать сравнительно простой метод индуктивных параметров, предложенный Дель Ре [47]. Этот метод был подробно описан вместе с разработанной нами программой СИГМА⁴, реализующей алгоритм Дель Ре на вычислительной машине.

Б. Порядки связей и свободные валентности

Недиагональные элементы матрицы P для соседних атомов называют *порядками π -связей* [34]. Для этилена $p_{rs} = 1$, а для ацетилена $p_{rs} = 2$. *Полным порядком связи* часто называют величину $1 + p_{rs}$, принимая порядок σ -связи равным 1. Порядок связи коррелирует с длиной связи. Обычно, чем больше порядок связи, тем связь короче, и наоборот. Недиagonalные элементы матрицы P для несоседних атомов могут быть использованы для учета влияния дальних взаимодействий. Кроме того, Попл [70] показал, что величины p_{rs} могут служить мерой корреляции удаленных электронов с одинаковыми спинами.

В работе [7] на примере производных бифенила мы показали, что усиление влияния заместителей при переходе от нейтральной

⁴ Кругляк Ю. А., Яценко И. С.— Теор. и эксперим. химия, 1966, 2, 840

молекулы к ее анион-радикалу связано с увеличением порядка связи между фенильными кольцами (повышение веса хиноидной структуры), причем это повышение растет с усилением акцепторных свойств заместителя, достигая наибольшего значения для диитропроизводного.

Большое различие в порядках связей свидетельствует, по-видимому, не только о различии в длинах этих связей, но также в энергии их разрыва. Так, в работе [19] на основании ряда экспериментальных данных было предположено, что при взаимодействии молекул 1,4-нафтохинона с поверхностными атомами кислорода оксидованадиевого катализатора разрываются связи 1—2, 3—4, 1—9 и 4—10, что приводит к образованию ванадиевых солей фталевой и малеиновой кислот. Выполненный нами расчет 1,4-нафтохинона [19] показал, что в этой молекуле указанные порядки связей намного меньше порядков остальных связей в молекуле.

Порядки связей используются для вычисления индексов свободной валентности F_r . Величина $\sum_{s \neq r} p_{rs}$, где суммирование ведется по всем ближайшим соседям, есть *мера связывающей способности атома r*. Ее максимальное значение для атома углерода

$$F_{\text{макс}}^{(C)} = 1,732 (\sqrt{3}),$$

а для атомов азота и кислорода [75]

$$F_{\text{макс}}^{(N)} = 1,414 (\sqrt{2}),$$

$$F_{\text{макс}}^{(O)} = 1.$$

Индекс свободной валентности определяют как разность

$$F_r = F_{\text{макс}}^{(r)} - \sum_{s \neq r} p_{rs}.$$

Величины F_r используются для оценки реакционной способности молекул относительно атаки свободными радикалами.

Изображение скелетной формулы молекулы с указанием величин p_r , p_{rs} и F_r часто называют *молекулярной диаграммой молекулы*.

6. Учет интеграла перекрытия

Несмотря на значительную величину интеграла перекрытия для соседних атомов, пренебрежение перекрытием АО в рамках простого метода МО ЛКАО практически не сказывается на прило-

жениях метода. Эта точка зрения неоднократно обсуждалась в литературе [82] и была обоснована Моффитом [63].

При желании перекрытие АО всегда можно учесть [61]. Особенно просто это сделать для углеводородов ($S_{rs} = S$) [67, 84]. Уэланд [84] показал, что в этом случае новые энергии ϵ'_i можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}\epsilon'_i &= \alpha + \lambda'_i \beta', \\ \beta' &= \beta - S\alpha, \\ \lambda'_i &= \lambda_i / (1 + S\lambda_i), \\ M' &= \sum_i g_i \lambda'_i.\end{aligned}$$

Коэффициенты c_{ri} подвергаются только перенормировке

$$c'_{ri} = c_{ri} / (1 + S\lambda_i)^{1/2}.$$

В случае АУ [32] значения электронных плотностей и порядков связей при таких преобразованиях не изменяются, если при определении этих величин учесть перекрытие. Однако численные значения энергетических характеристик молекул претерпевают существенные изменения, и теорема парности уже не выполняется.

7. Поляризуемости

Используя формулы (1.9), (1.10) и (1.11), E_π можно записать в виде

$$E_\pi = \sum_r p_r \alpha_r + 2 \sum_{r < s} p_{rs} \beta_{rs}.$$

Отсюда

$$p_r = \frac{\partial E_\pi}{\partial \alpha_r} \quad \text{и} \quad p_{rs} = \frac{1}{2} \frac{\partial E_\pi}{\partial \beta_{rs}}. \quad (1.13)$$

Величина E_π зависит от принятых значений α_r и β_{st} . При изменении α_r на $\Delta\alpha_r$ и β_{st} на $\Delta\beta_{st}$ изменение E_π с точностью до членов второго

порядка

$$\Delta E_{\pi} \cong \frac{\partial E_{\pi}}{\partial \alpha_r} \Delta \alpha_r + \frac{\partial E_{\pi}}{\partial \beta_{st}} \Delta \beta_{st} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{\pi}}{\partial \alpha_r^2} (\Delta \alpha_r)^2 + \\ + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_{\pi}}{\partial \beta_{st}^2} (\Delta \beta_{st})^2 + \frac{\partial^2 E_{\pi}}{\partial \alpha_r \partial \beta_{st}} (\Delta \alpha_r) (\Delta \beta_{st}).$$

Для оценки изменения величин E_{π} , p_r , p_{rs} при изменении кулоновских и резонансных интегралов Коулсон и Лонге-Хиггинс [39—42] предложили использовать различные поляризуемости:

$$\left. \begin{aligned} \pi_{r,s} &= \frac{\partial p_r}{\partial \alpha_s} \text{— атом-атомная поляризуемость,} \\ \pi_{r,st} &= \frac{\partial p_r}{\partial \beta_{st}} \text{— атом-связевая поляризуемость,} \\ \pi_{rs,t} &= \frac{\partial p_{rs}}{\partial \alpha_t} \text{— связь-атомная поляризуемость,} \\ \pi_{rs,tu} &= \frac{\partial p_{rs}}{\partial \beta_{tu}} \text{— связь-связевая поляризуемость.} \end{aligned} \right\} \quad (1.14)$$

Используя соотношения (1.13), сразу получаем

$$\left. \begin{aligned} \pi_{r,s} &= \frac{\partial^2 E_{\pi}}{\partial \alpha_r \partial \alpha_s} = \pi_{s,r}, \\ \pi_{r,st} &= \frac{\partial^2 E_{\pi}}{\partial \alpha_r \partial \beta_{st}} = 2\pi_{st,r}, \\ \pi_{rs,tu} &= \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 E_{\pi}}{\partial \beta_{rs} \partial \beta_{tu}} = \pi_{tu,rs}. \end{aligned} \right\} \quad (1.15)$$

Соотношения (1.13) и (1.15) дают возможность выразить изменение ΔE_{π} через величины p_r , p_{rs} и различные поляризуемости:

$$\Delta E_{\pi} \cong p_r \Delta \alpha_r + \frac{1}{2} \pi_{r,r} (\Delta \alpha_r)^2 + 2p_{st} \Delta \beta_{st} + \\ + \pi_{st,st} (\Delta \beta_{st})^2 + \pi_{r,st} (\Delta \alpha_r) (\Delta \beta_{st}).$$

Изменения величин p_r и p_{rs} , вызванные изменениями кулоновского и резонансного интегралов, определяются соотношениями (1.14) и

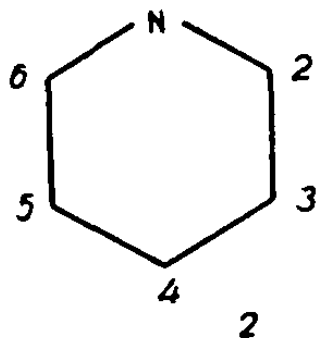
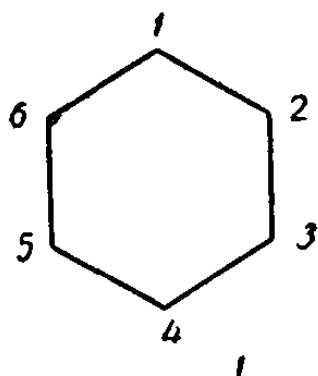
$$\Delta p_r = \pi_{r,s} \Delta \alpha_s = \pi_{r,st} \Delta \beta_{st}, \quad (1.16)$$

$$\Delta p_{rs} = \pi_{rs,tu} \Delta \beta_{tu} = \pi_{rs,t} \Delta \alpha_t.$$

Все поляризуемости выражаются в единицах β^{-1} .

Величины $\pi_{r,s}$ применяются при расчете спиновых плотностей с частичным учетом конфигурационного взаимодействия. Автополяризуемости $\pi_{r,r}$ используют в качестве индексов реакционной способности. Поляризуемости особенно полезны при расчете гетеросистем по данным для углеводородов и вообще для уточнения уже выполненных расчетов.

Для примера [44] вычислим электронные плотности и порядки связей в пиридине (2) по данным для бензола (1). Замена группы



СН на атом N приводит к увеличению (по абсолютной величине) кулоновского интеграла α_1 (в молекуле бензола он равен α) скажем, на $0,5\beta$. В нашем примере резонансные интегралы оставим без изменения. Пользуясь значениями $\pi_{r,s}$ для бензо-

ла⁵, по формулам (1.16) получим

$$\Delta p_1 = \pi_{1,1} \cdot 0,5\beta = 0,398 \cdot 0,5\beta \cdot \frac{1}{\beta} = 0,199,$$

$$\Delta p_2 = \pi_{2,1} \cdot 0,5\beta = -0,157 \cdot 0,5\beta \cdot \frac{1}{\beta} = -0,0785,$$

$$\Delta p_3 = \pi_{3,1} \cdot 0,5\beta = 0,009 \cdot 0,5\beta \cdot \frac{1}{\beta} = 0,0045,$$

$$\Delta p_4 = \pi_{4,1} \cdot 0,5\beta = -0,102 \cdot 0,5\beta \cdot \frac{1}{\beta} = -0,051,$$

$$\Delta p_{23} = \pi_{23,1} \cdot 0,5\beta = 0 \times 0,5\beta \cdot \frac{1}{\beta} = 0,000,$$

.....

⁵ В справочнике [44] значения поляризуемостей отличаются от значений, получаемых по программам ХЮККЕЛЬ, знаком.

Точные значения вычисленных величин, полученные прямым решением задачи с новым значением α_N , следующие:

$$\begin{aligned}\Delta p_1 &= 0,195, & \Delta p_{12} &= -0,013, \\ \Delta p_2 &= -0,077, & \Delta p_{23} &= 0,002, \\ \Delta p_3 &= 0,0045, & \Delta p_{34} &= -0,002. \\ \Delta p_4 &= -0,050,\end{aligned}$$

Аналогично учитывают влияние изменения резонансного интеграла. При изменении α_r примерно на $0,5\beta$ погрешность при вычислении p_r редко превышает несколько тысячных. Известно, однако, что в случае не-АУ такое хорошее согласие не наблюдается.

В приведенном примере при вычислении p_{23} учитывали, что в основном состоянии для четных АУ все $\pi_{r,st} = 0$.

Приведем еще два примера использования поляризуемостей. Пусть новая π -система RS образуется при соединении атома r системы R и атома s системы S . Энергией сопряжения [48] называют разность

$$R_{RS} = E_{\pi}^{RS} - (E_{\pi}^R + E_{\pi}^S).$$

Показано [28], что

$$R_{RS} \cong 0,062 + 0,811 \sqrt{\pi_{r,r} \pi_{s,s}},$$

а порядок новой связи [42]

$$p_{rs} \cong 0,10 + 0,69 \sqrt{\pi_{r,r} \pi_{s,s}}.$$

Значения поляризуемостей могут быть выражены через коэффициенты c_{ri} :

$$\pi_{r,s} = 4 \sum_{\substack{i \\ (g_i=2)}} \sum_{\substack{j \\ (g_j=0)}} \frac{c_{ri} c_{si} c_{rj} c_{sj}}{\lambda_i - \lambda_j}, \quad (1.17)$$

$$\pi_{rs,t} = 2 \sum_{\substack{i \\ (g_i=2)}} \sum_{\substack{j \\ (g_j=0)}} \frac{(c_{ri} c_{sj} + c_{rj} c_{si}) c_{ti} c_{tj}}{\lambda_i - \lambda_j},$$

$$\pi_{rs,tu} = 2 \sum_{\substack{i \\ (g_i=2)}} \sum_{\substack{j \\ (g_j=0)}} \frac{(c_{ri} c_{sj} + c_{rj} c_{si}) (c_{ti} c_{uj} + c_{tj} c_{ui})}{\lambda_i - \lambda_j}$$

В этих выражениях первая сумма берется по дважды заполненным МО, а вторая — по пустым. Формулы должны быть несколько

изменены, если их применяют к радикалам, у которых заселенность верхней МО равна 1 ($g_i = 1$), или к бирадикалам, у которых может быть несвязывающая МО. Например, для радикала с одной наполовину заполненной оболочкой поверх закрытой оболочки (дублетное основное состояние) для матрицы атом-атомной поляризуемости имеем следующее выражение:

$$\bar{\pi}_{r,s} = 4 \sum_i \sum_{\substack{j \\ (g_j=2) (g_j \neq 2)}} \frac{c_{ri}c_{si}c_{rj}c_{sj}}{\lambda_i - \lambda_j} + 2 \sum_{i=1}^n \frac{c_{sk}c_{rk}c_{si}c_{ri}}{\lambda_k - \lambda_i} \quad (i \neq k, g_k = 1). \quad (1.18)$$

В случае четных АУ формулу (1.17) можно записать так:

$$\pi_{r,s} = \pm 4 \sum_{i,j=1}^{n/2} \frac{c_{ri}c_{si}c_{rj}c_{sj}}{\lambda_i + \lambda_j},$$

где берут знак «+», если атомы r и s принадлежат к одному и тому же набору (s или u) и знак «-», если к разным наборам.

Аналогичным образом

$$\pi_{rs,tu} = 4 \sum_{i,j=1}^{n/2} \frac{(c_{ri}c_{sj} - c_{si}c_{rj})(c_{ti}c_{uj} - c_{ui}c_{tj})}{\lambda_i + \lambda_j}.$$

В заключение сделаем одно замечание. Для четных альтернантных систем с одним или с несколькими одинаковыми гетероатомами которые могут переходить друг в друга в соответствии с симметрией молекулы, при изменении знака b_r на противоположный при неизменном b_{rs} величины p_{rs} (r и s могут быть и не соседями, но должны принадлежать к разным наборам), $\pi_{r,s}$ (r и s любые), $\pi_{rs,tu}$ (любые пары связей) не меняют знака.

Меняют знак величины $p_r = 1$ (r любые), p_{rs} (r и s принадлежат какому-либо одному набору), $\pi_{r,st}$ (любые пары атом-связь).

Разрыхляющие МО для $-b_r$ комплементарны (в смысле теоремы парности) соответствующим связывающим МО для $+b_r$.

8. Спиновые плотности

В простом методе МО ЛКАО для радикалов *спиновой плотностью* называют величину

$$\rho_r^{(0)} = c_{ri}^2 \quad (g_i = 1). \quad (1.19)$$

Недостаточность такого определения очевидна хотя бы из того, что согласно выражению (1.19) спиновая плотность всегда положительна.

Мак-Лаклан [62, 18] показал, что более точные и правильные по знаку значения спиновых плотностей получаются, если учесть конфигурационное взаимодействие

$$\rho_r^{(\lambda)} = \rho_r^{(0)} + \lambda \delta_r,$$

где значение параметра λ лежит между 1 и 1,2. Маклаклановские поправки δ_r могут быть выражены через атом-атомные поляризуемости:

$$\delta_r = \sum_s \pi_{r,s} \rho_s^{(0)}, \quad (1.20)$$

где суммирование проводится по всем s , включая $s = r$. При счете на машине удобно пользоваться матричной записью уравнения (1.20)

$$\Delta = \Pi P^{(0)}, \quad (1.21)$$

где Π —симметричная матрица атом-атомной поляризуемости, а Δ и $P^{(0)}$ — столбцовые матрицы с элементами δ_r и $\rho_r^{(0)}$ соответственно.

Метод Мак-Лаклана мы использовали для расчета распределения спиновой плотности и интерпретации спектров ЭПР ряда производных феноксильного и циклогексаденильного радикалов, анион-радикалов производных бифенила [7,2], стильбена [6,2], феназина (см. сноску 2), полиоксиантрасемихинонов⁶, метилзамещенных бензола и стирола, гидроксид-радикалов производных аценафтенила и ряда других свободных радикалов. В предложенном нами методе анализа неразрешенных или плохо разрешенных спектров ЭПР свободных радикалов, основанном на сочетании метода моментов и распределения спиновой плотности, хорошие результаты получаются при использовании маклаклановских спиновых плотностей. При расчете маклаклановских поправок необходимо иметь в виду, что матрицу Π нужно вычислять только для закрытой оболочки.

9. Общие формулы для некоторых специальных классов молекул

При расчете молекул методом Хюккеля наибольшие трудности связаны с решением задачи (1.8) на нахождение собственных значений и собственных векторов. Для этого обычно прибегают к помощи

⁶ Луцкий А. Е., Ромоданов И. С., Кругляк Ю. А.— Теор. и экспер. химия, 1966, 2, 616—624.

вычислительных машин. А для некоторых специальных классов молекул получены общие формулы [57, 33, 34, 39, 40, 64, 26, 35, 41, 53, 51, 50, 54, 82, 45, 44]. Приведем некоторые из них.

Линейные полиены



$$\lambda_j = 2 \cos \frac{j\pi}{n+1} \quad (j = 1, 2, \dots, n),$$

$$c_{rj} = \left(\frac{2}{n+1}\right)^{1/2} \sin \frac{jr\pi}{n+1},$$

$$p_{r,r+1} = \frac{1}{n+1} \left[\operatorname{csec} \left(\frac{\pi}{2n+2} \right) + (-1)^{r-1} \operatorname{csec} \frac{(2r+1)\pi}{2n+2} \right]$$

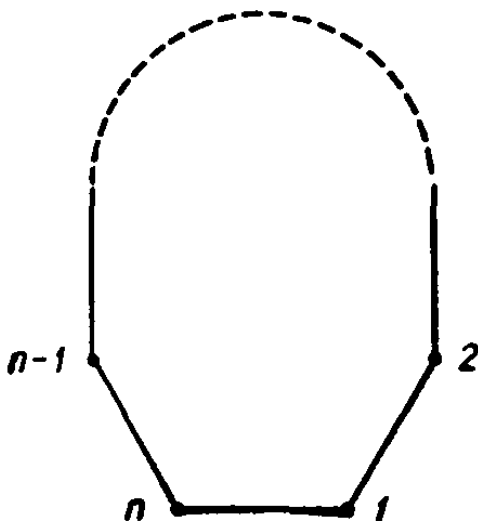
(n — четное),

$$p_{r,r+1} = \frac{1}{n+1} \left[\operatorname{ctg} \left(\frac{\pi}{2n+2} \right) + (-1)^{r-1} \operatorname{ctg} \frac{(2r+1)\pi}{2n+2} \right]$$

(n — нечетное),

$$\pi_{1,r} = \frac{(-1)^{r-1}}{2\beta(n+1)^2} \left\{ (2n-2r+1) \operatorname{csec} \left[\frac{(2r+1)\pi}{2n+2} \right] + \right. \\ \left. + (2n-2r+3) \operatorname{csec} \left[\frac{(2r-1)\pi}{2n+2} \right] + (-1)^r 2 \operatorname{csec} \frac{\pi}{2n+2} \right\}.$$

Циклические полиены

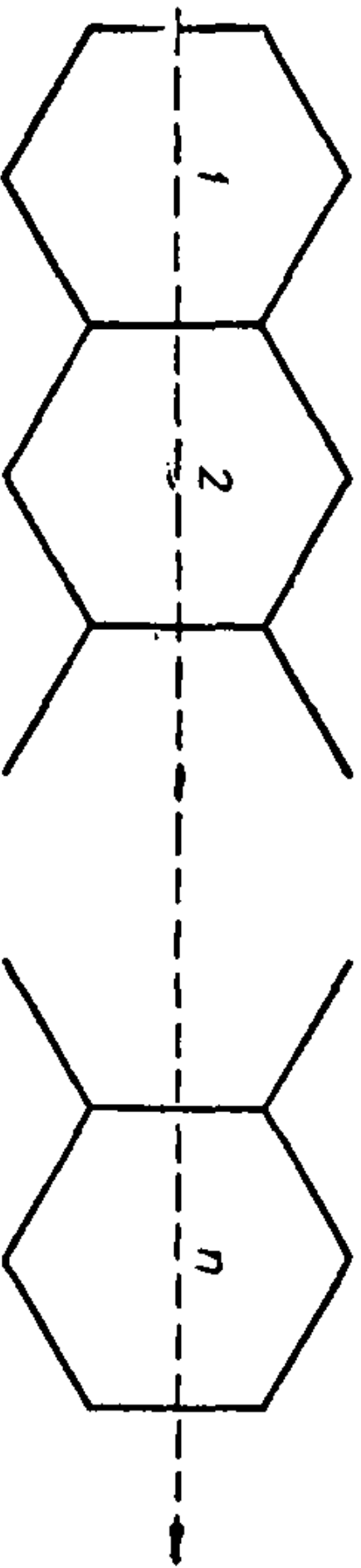


$$\lambda_j = 2 \cos \frac{2j\pi}{n} \quad (j = 1, 2, \dots, n),$$

$$c_{rj} = n^{-1/2} \exp \left[\frac{2\pi i r (j-1)}{n} \right] \quad (i = \sqrt{-1}),$$

$$p_{rs} = \frac{2}{n} \operatorname{csec} \frac{\pi}{n} \quad (\text{для всех связей}).$$

Линейные полиацены



$$\lambda_j = 1, \frac{1}{2} \left[1 \pm \left(9 + 8 \cos \frac{j\pi}{n+1} \right)^{1/2} \right],$$

$$\lambda = -1, \frac{1}{2} \left[-1 \pm \left(9 + 8 \cos \frac{j\pi}{n+1} \right)^{1/2} \right] \\ (j = 1, 2, \dots, n)$$

Программы типа ХЮККЕЛЬ

Программы типа ХЮККЕЛЬ предназначены для автоматического выполнения на вычислительных машинах расчетов различных свойств молекул и радикалов методами Хюккеля и Мак-Лаклана. Мы разработали три варианта программы ХЮККЕЛЬ, каждый из которых может работать в нескольких режимах.

Основным элементом всех программ типа ХЮККЕЛЬ и ЭЛА является решение задачи (1.8) на нахождение собственных значений и собственных векторов. Для диагонализации матрицы \mathbf{B} мы использовали метод Якоби с преградами, краткое описание которого приводится ниже. Этот метод очень удобный и нашел применение также в разработанных в Киеве программах PPP-1 [8], PPP-2 [8], PPP-3 и KB⁷, реализующих на машинах метод ССП МО ЛКАО в полуэмпирическом приближении для молекул в основном невырожденном состоянии (PPP-1), в дублетном основном состоянии или в возбужденном триплетном состоянии (PPP-2) и в возбужденном синглетном состоянии (PPP-3). Программа KB реализует метод конфигурационного взаимодействия для всех указанных состояний кроме дублетного. Программы типа ХЮККЕЛЬ используются также для проведения расчетов σ -структур по разработанному нами варианту метода эквивалентных орбиталей⁸.

1. Краткие сведения о методе Якоби диагонализации вещественных симметричных матриц

Для решения уравнения (1.8) в программе ХЮККЕЛЬ используется метод Якоби [58, 23]. Выбор именно этого метода для нахождения всех собственных значений и собственных векторов топологической матрицы молекулы \mathbf{B} обусловлен в основном тем, что сходи-

⁷ Куприевич В. А.— Теор. и эксперим. хим., 1966, 2, 735.

⁸ Кругляк Ю. А.— ЖФХ, 1967, 41, 265.

Этот процесс продолжим до тех пор, пока не будет пройдена первая преграда, т. е. пока для некоторой матрицы $\mathbf{B}^{(m)}$ не окажется, что

$$|b_{r_m s_m}| \leq \varepsilon(1) \quad (r_m \neq s_m).$$

Тогда первую преграду заменяем на вторую, и процесс продолжаем пока не пройдем последнюю преграду.

В теории метода Якоби, изложенной в работе [23], доказывається, что сумма квадратов недиагональных элементов матрицы $\mathbf{B}^{(m)}$ стремится к нулю с ростом m . Поэтому все преграды будут обязательно пройдены.

Пусть $m = z$ таково, что пройдена последняя преграда. Тогда

$$\mathbf{B}^{(z)} = \Lambda_1 + \mathbf{B}_\varepsilon, \quad (2.1)$$

где Λ_1 — диагональная матрица, а элементы матрицы \mathbf{B}_ε по модулю меньше, чем $\varepsilon = \varepsilon(z)$. Поскольку матрица $\mathbf{B}^{(z)}$ получена из исходной матрицы \mathbf{B} с помощью преобразования подобия

$$\mathbf{B}^{(z)} = \tilde{\mathbf{C}}^{(z)} \mathbf{B} \mathbf{C}^{(z)},$$

$$\mathbf{C}^{(z)} = \prod_{k=1}^z \mathbf{T}_{r_k s_k},$$

то собственные значения матриц \mathbf{B} и $\mathbf{B}^{(z)}$ совпадают. Но в силу формулы (2.1), собственные значения матрицы $\mathbf{B}^{(z)}$ с точностью до $\varepsilon = \varepsilon(z)$ совпадают с диагональными элементами матрицы Λ_1 , а собственные вектора матрицы $\mathbf{B}^{(z)}$ с такой же точностью образуют единичную матрицу \mathbf{I} . Отсюда следует, что собственные значения матрицы \mathbf{B} с точностью до $\varepsilon = \varepsilon(z)$ совпадают с диагональными элементами матрицы Λ_1 , а собственные вектора матрицы \mathbf{B} образуют матрицу $\mathbf{C}^{(z)}$.

Итак,

$$\Lambda \cong \Lambda_1,$$

$$\mathbf{C} \cong \mathbf{C}^{(z)} = \prod_{k=1}^z \mathbf{T}_{r_k s_k}.$$

Для завершения описания процесса нам осталось выписать формулы для элементов c и d матрицы \mathbf{T}_{rs} :

$$c = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{|b_{rr} - b_{ss}|}{f_i} \right)},$$

$$d = \text{sign}[b_{rs}(b_{rr} - b_{ss})] \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{(b_{rr} - b_{ss})}{f_i} \right)},$$

$$\text{sign } [0] = +1,$$

$$f = \sqrt{(b_{rr} - b_{ss})^2 + 4b_{rs}^2}.$$

Таким образом, весь процесс состоит из последовательности простых операций и, как показывают просчеты, быстро сходится.

2. Программа ХЮККЕЛЬ-А

Программа ХЮККЕЛЬ-А вычисляет и *выдает на печать* следующие величины в указанной последовательности:

- 1) величины λ_i ($i = n, n - 1, \dots, 3, 2, 1$, если смотреть по ленте сверху вниз);
- 2) коэффициенты волновых функций c_{ri} ($r, i = 1, n; 2, n; \dots; n, n; 1, n - 1; 2, n - 1; \dots$);
- 3) электронные плотности на атомах p_r ($r = 1, 2, \dots, n$);
- 4) порядки связей p_{rs} ($r, s = 1, 2; 1, 3; \dots; 1, n; 2, 3; 2, 4; \dots; 2, n; \dots; n-2, n-1; n-2, n; n-1, n$);
- 5) диагональные элементы $\pi_{r,r}$ матрицы Π , вычисляемые по формуле (1.17), причем порядок расположения чисел такой же, как и для диагональных элементов матрицы P ;
- 6) наддиагональные элементы $\pi_{r,s}$ матрицы Π выдаются в таком же порядке, как и величины p_{rs} (разложение верхнего треугольника матрицы по строкам).

Входные данные:

- 1) n — порядок матрицы B ;
- 2) z — число преград;
- 3,4) массивы L и B , задающие топологическую матрицу молекулы B ;
- 5) массив преград e_{rs} ;
- 6) массив g чисел заполнения МО.

При программировании целесообразно с целью экономии памяти машины учесть симметричность матрицы B и хранить лишь элементы, стоящие *на и выше* главной диагонали. Поэтому в программах ХЮККЕЛЬ элементы матрицы B записаны следующим образом.

Массив $L[1 : n]$ состоит из диагональных элементов, так что $L[i] = b_{ii}$. Массив $B[k]$ состоит из наддиагональных элементов, записанных в следующем порядке: $b_{12}, b_{13}, \dots, b_{1n}, b_{23}, \dots, b_{2n}, b_{34}, \dots, b_{n-1, n}$. Длина массива $B[k]$ равна $\frac{n(n-1)}{2}$. Такая линейная запись фактически двухмерного массива осложняет операции умножения

матриц и выборку элементов. Приходится вводить операторы, которые позволяют определять по индексам i и j ($i < j$) индекс k , который соответствует элементу b_{ij} в массиве $B[k]$. Этот оператор дается следующей формулой:

$$k = n(i - 1) - \frac{i(i - 1)}{2} + j - i.$$

Обратно, по номеру k индексы i и j могут быть восстановлены так. Полагаем $h_0 = k$ и вычисляем величину $h_1 = h_0 - (n - 1)$. Если $h_1 \leq 0$, то $i = 1$, $j = h_0 + i$. Если $h_{m-1} > 0$ уже вычислено, то вычисляем $h_m = h_{m-1} - (n - m)$ и если $h_m \leq 0$, то $i = m$, $j = h_{m-1} + i$. Если же $h_m > 0$, то процесс продолжается.

В настоящее время мы пользуемся следующим массивом преград:

$$\begin{aligned} \varepsilon(1) &= 0,427294590 \cdot 10^{-1}, & \varepsilon(5) &= 0,617070986 \cdot 10^{-6}, \\ \varepsilon(2) &= 0,263408222 \cdot 10^{-2}, & \varepsilon(6) &= 0,380396980 \cdot 10^{-7}, \\ \varepsilon(3) &= 0,162379523 \cdot 10^{-3}, & \varepsilon(7) &= 0,234497919 \cdot 10^{-8}, \\ \varepsilon(4) &= 0,100099796 \cdot 10^{-4}, & \varepsilon(8) &= 0,144557600 \cdot 10^{-9}. \end{aligned}$$

Приведенный массив используется в программе ХЮККЕЛЬ-Д, где каждая следующая преграда порождается из предыдущей. В работе [15] дан несколько иной массив, также пригодный для счета. При введении в программу массива ε извне естественно ограничится лишь несколькими значащими цифрами для каждой преграды.

Приводим программу ХЮККЕЛЬ-А, записанную в публикационной форме языка АЛГОЛ-60 [1]. Для ввода исходных данных и вывода результатов расчета на печать мы используем операторы *read* и *print*, которые должны быть расшифрованы применительно к используемому транслятору.

```

begin integer i, j, k, h, m, n, z, i1, i2, j1, j2, u, w; read (n, z);
begin array L [1 : n], B [1 : n × (n - 1)/2], C [1 : n, 1 : n], g,
x, y [1 : n], eps [1 : z]; real c, s, d; read (L, B, eps, g); for
i := 1 step 1 until n do for j := 1 step 1 until n do C [i,
j] := 0; for i := 1 step 1 until n do C [i, i] := 1; for u :=
1 step 1 until z do
begin w := 0; for k := 1 step 1 until n × (n - 1)/2 do
begin if abs (B [k]) > eps [u] then
begin h := k; i := 0; for i := i + 1 while (h - n + i) > 0 do
begin w := i; h := h - n + i
end; i := w + 1; j := k + i;
comment по индексу k вычислены индексы i и j;

```



```

d := sqrt ((L [i] — L [j]) ↑ 2 + 4 × B [k] ↑ 2); c := sqrt (0.5 ×
(1 + abs (L [i] — L [j]) / d)); if (L [i] — L [j]) = 0 then s :=
sign (B [k]) × sqrt (0.5 × (1 — abs (L [i] — L [j]) / d))
else s := sign (B [k] × (L [i] — L [j])) × sqrt (0.5 ×
(1 — abs (L [i] — L [j]) / d)); for m := 1 step 1 until n
do if m = i then
begin
if (L [i] — L [j]) = 0 then x [m] := (L [i] + L [j]) / 2 +
d / 2 else x [m] := (L [i] + L [j]) / 2 + sign (L [i] — L [j]) ×
d / 2
end
else if m = j then x [m] := 0 else
begin
i1 := if m > i then i else m; j1 := if m > i then m else i;
i2 := if m > j then j else m; j2 := if m > j then m else j;
x [m] := c × B [n × (i1 — 1) — i1 × (i1 — 1) / 2 + j1 —
i1] + s × B [n × (i2 — 1) — i2 × (i2 — 1) / 2 + j2 — i2]
end;
for m := 1 step 1 until n do if m = i then y [m] := 0

else if m = j then
begin
if (L [i] — L [j]) = 0 then y [m] := (L [i] + L [j]) / 2 — d / 2
else y [m] := (L [i] + L [j]) / 2 — sign (L [i] — L [j]) × d / 2
end
else
begin
i1 := if m > i then i else m; j1 := if m > i then m else i;
i2 := if m > j then j else m; j2 := if m > j then m else j;
y [m] := —s × B [n × (i1 — 1) — i1 × (i1 — 1) / 2 + j1 —
i1] + c × B [n × (i2 — 1) — i2 × (i2 — 1) / 2 + j2 — i2]
end;
for m := 1 step 1 until n do if m < i then B [n × (m — 1) —
m × (m — 1) / 2 + i — m] := x [m] else if m = i
then L [i] := x [m] else B [n × (i — 1) — i × (i — 1) / 2 +
m — i] := x [m]; for m := 1 step 1 until n do if m < j
then B [n × (m — 1) — m × (m — 1) / 2 + j — m] :=
y [m] else if m = j then L [j] := y [m] else B [n ×
(j — 1) — j × (j — 1) / 2 + m — j] := y [m]; for m := 1 step 1
until n do
begin
x [m] := c × C [i, m] + s × C [j, m]; y [m] := —s ×
C [i, m] + c × C [j, m]; C [i, m] := x [m]; C [j, m] := y [m]
end
end
end
end

вычислены λi и Ci матрицы B;
for i := 1 step 1 until n — 1 do for j := i + 1 step 1 until
n do if L [i] > L [j] then
begin
c := L [i]; L [i] := L [j]; L [j] := c; for m := 1 step 1
until n do

```

```

begin      x [m] := C[i, m]; C [i, m] := C [j, m]; C [j, m] := x[m]
end
end;
comment   печать  $\lambda_i$  и  $C_i$ ;
          for i := 1 step 1 until n do for j := i step 1 until n do
begin      c := 0; for m := n step -1 until 1 do c := c + g [n-m
+1] × C [m, i] × C [m, j]; if j = i then x [i] := c else
B [n × (i - 1) - i × (i - 1)/2 + j - i] := c
end;
comment   вычислена матрица P, причем ее диагональные элементы
          занесены в массив x [i], а наддиагональные — в массив
          B [k];
          print (x, B); for i := 1 step 1 until n do for j := i step 1
          until n do
begin      c := 0; for m := n step -1 until 1 do for k := n step-1
          until 1 do if g [n - m + 1] ≠ 0 ∧ g [n - k + 1] = 0
          then c := c + C [m, i] × C [m, j] × C [k, i] × C [k, j]/
          (L[m] - (L[k])); if i = j then x [i] := 4 × c else B [n × (i - 1)
          - i × (i - 1)/2 + j - i] := 4 × c
end
          вычислена матрица П;
          print (x, B);
end
end;

```

Приводим программу ХЮККЕЛЬ-А, записанную на входном языке транслятора ТА-2 [25] машины М-20.

```

comment   do 407600 «mzu»;
begin     integer n, z; inout («r10—2», n, z);
begin     integer i, j, k, h, m, i1, i2, j1, j2, u, w; real c, s, d;
          array f [1 : n], b [1 : n × (n - 1)/2], a [1 : n, 1 : n], g,
          x, y [1 : n], e [1 : z];
comment   do «f» «g» «x» «y» 72 «e» 8 «b» 2556 «a» 5184;
          inout («r10—2», f, b, e, g); for i := 1 step 1 until n do
          for j := 1 step 1 until n do a [i, j] := 0; for i := 1 step
          1 until n do a [i, i] := 1; for u := 1 step 1 until z do
begin     w := 0; for k := 1 step 1 until n × (n - 1)/2 do
begin     if abs (b [k]) > e [u] then
begin     h := k; i := 0; for i := i + 1 while (h - n + i) > 0 do

```

```

begin    w := i; h := h - n + i
end;    i := w + 1; j := h + i; d := sqrt ((f[i] - f[j]) ↑ 2 +
4 × b[k] ↑ 2); c := sqrt (0.5 × (1 + abs (f[i] - f[j])
/d)); if (f[i] - f[j]) = 0 then s := sign (b[k] ×
sqrt (0.5 × (1 - abs (f[i] - f[j])/d)) else s := sign (b[k] ×
(f[i] - f[j])) × sqrt (0.5 × (1 - abs (f[i] - f[j])/d));
for m := 1 step 1 until n do if m = i then
begin    if (f[i] - f[j]) = 0 then x[m] := d/2 + (f[i] + f[j])/2
else x[m] := (f[i] + f[j])/2 + sign (f[i] - f[j]) × d/2
end
begin    i1 := if m > i then i else m; j1 := if m > i then m else
i; i2 := if m > j then j else m; j2 := if m > j then m
else j; x[m] := c × b[n × (i1 - 1) - i1 × (i1 - 1)/2 +
j1 - i1] + s × b[n × (i2 - 1) - i2 × (i2 - 1)/2 + j2 -
i2]
end;    for m := 1 step 1 until n do if m = i then y[m] := 0 else if
m = j then
begin    if (f[i] - f[j]) = 0 then y[m] := (f[i] + f[j])/2 - d/2
else y[m] := (f[i] + f[j])/2 - sign (f[i] - f[j]) × d/2
end
begin    i1 := if m > i then i else m; j1 := if m > i then m else
i; i2 := if m > j then j else m; j2 := if m > j then m else
j; y[m] := -s × b[n × (i1 - 1) - i1 × (i1 - 1)/2 +
j1 - i1] + c × b[n × (i2 - 1) - i2 × (i2 - 1)/2 +
j2 - i2]
end;    for m := 1 step 1 until n do if m < i then b[n × (m - 1) -
m × (m - 1)/2 + i - m] := x[m] else if m = i then f[i] :=
x[m] else b[n × (i - 1) - i × (i - 1)/2 + m - i] := x
[m]; for m := 1 step 1 until n do if m < j then b[n ×
(m - 1) - m × (m - 1)/2 + j - m] := y[m] else if m = j
then f[j] := y[m] else b[n × (j - 1) - j × (j - 1)/2 +

```

```

      m — j]: = y [m]; for m := 1 step 1 until n do
begin
      x [m] := c × a [i, m] + s × a [j, m]; y [m] := — s ×
      a [i, m] + c × a [j, m]; a [i, m] := x [m]; a [j, m] := y[m]
end
end
end
end;
      for i := 1 step 1 until n—1 do for j := i + 1 step 1 until
      n do if f [i] > f [j] then
begin
      c := f [i]; f [i] := f [j]; f [j] := c; for m := 1 step 1 un-
      til n do
begin
      x [m] := a [i, m]; a [i, m] := a [j, m]; a [j, m] :=
      x [m]
end
end;
      inout («p2 — 10», f, a); for i := 1 step 1 until n do for j :=
      i step 1 until n do
begin
      c := 0; for m := n step — 1 until 1 do c := c + g
      [n—m + 1] × a [m, i] × a [m, j]; if j = i then x [i] := c
      else b [n × (i — 1) — i × (i — 1)/2 + j — i] := c
end;
      inout («p2—10», x, b); for i := 1 step 1 until n do for j := i
      step 1 until n do
begin
      c := 0; for m := n step — 1 until 1 do for k := n step — 1
      until 1 do if g [n — m + 1] ≠ 0 and g [n — k + 1] = 0
      then c := c + a [m, i] × a [m, j] × a [k, i] ×
      a [k, j]/ (f[m] — f[k]); if i = j then x [i] := 4 × c else
      b [n × (i — 1) — i × (i — 1)/2 + j — i] := 4 × c
end;
      inout («p2 — 10», x, b)
end
end
end;

```

Программа ХЮККЕЛЬ-А, транслированная на код машины М-20, имеет следующие технические характеристики: 66 перфокарт; порядок входной матрицы $n_{\text{макс}} = 48$, однако его можно увеличить

до 72; время счета для $n = 7$ составляет около 40 сек, а для $n = 24$ — около 12 мин без вычисления матрицы атом-атомной поляризуемости. Время счета можно существенно уменьшить, если не пользоваться барабанами и лентами, для чего необходимо понизить $n_{\text{макс}}$.

3. Программа ХЮККЕЛЬ-К

Программа ХЮККЕЛЬ-К, краткие сведения о которой опубликованы в работе [12], вычисляет и выдает на печать следующие величины в указанной последовательности:

- | | |
|----------------------------|---|
| 1) λ_i ; | 5) $\pi_{r,r}$; |
| 2) c_{ri} ; | 6) $\rho_r^{(0)}$ ($r = 1, 2, \dots, n$); |
| 3) p_r ; | 7) $\pi_{r,s}$, $r \leq s$; |
| 4) p_{rs} , $r \leq s$; | 8) δ_r ($r = 1, 2, \dots, n$) |

(каждый из 8 указанных блоков чисел начинается лишним числом, введенным потому, что печатающее устройство иногда «съедает» первую строку блока).

Сделаем несколько пояснений к программе.

1. Матрицы $T_{r_k s_k}$ записываются на месте матрицы **B**.

2. Всего в данном варианте программы предусмотрено восемь преград:

и	$\epsilon(u)$	Запись в машинном коде				и	$\epsilon(u)$	Запись в машинном коде			
1	$4,3 \cdot 10^{-2}$	74	5360	2425	6405	5	$6,25 \cdot 10^{-7}$	54	5132	2313	4643
2	$2,7 \cdot 10^{-3}$	70	5312	0221	0044	6	$3,9 \cdot 10^{-8}$	50	5066	0427	0733
3	$1,7 \cdot 10^{-4}$	64	5244	2153	6570	7	$2,44 \cdot 10^{-9}$	44	5022	2517	3335
4	$1 \cdot 10^{-5}$	60	5177	0211	0040	8	$1,5 \cdot 10^{-9}$	40	4757	0530	6347

3. После прохождения последней преграды на месте диагональных элементов матрицы **B** будут расположены ее собственные числа λ_1 . Для получения собственных векторов вначале формируется единичная матрица, которая затем умножается справа на транспонированную первую матрицу вращения. Полученная матрица умножается справа на транспонированную вторую матрицу вращения и т. д. В итоге на месте единичной матрицы будут находиться собственные векторы (по строкам).

4. Собственные числа располагаются в порядке возрастания: $\lambda_n \leq \lambda_{n-1} \leq \dots \leq \lambda_2 \leq \lambda_1$; соответственно переставляются собственные векторы.

5. С помощью подпрограммы 0626 из ИС-2н (или 0027 из ИС-2) печатаются числа λ_i и c_{ri} . После работы подпрограммы из ИС-2 в МОЗУ должны оставаться восьмиричные числа. Команда печати располагается в ячейке 0310 и имеет следующий код (если в А1 поставить 7777, то перед каждым массивом будет напечатано лишнее произвольное число):

ИС-2н	5	52	0000	0625	7777
ИС-2	5	52	0000	0026	7777

6. Программа расположена в ячейках 0035—0612. Рабочие ячейки 0002—0034. Программа может работать с ИС-2н и с ИС-2. Программа набита на картах 2—32. Карта 1-ая служит для автоматической передачи управления на начало счета.

7. Перед обращением к программе перевести числа входных данных в машинный код.

8. Матрица **B** задается следующим образом: начиная с некоторой ячейки записываются все диагональные, а потом наддиагональные элементы по строкам, всего $\frac{n(n+1)}{2}$ элементов.

9. Перед диагональными элементами b_{rr} записываются числа g_i в порядке уменьшения i ($i = n, n-1, \dots, 2, 1$), причем впереди идущие $g_i = 0$ записывать не нужно; важно только, чтобы g_1 непосредственно предшествовало b_{11} .

10. Перед обращением к программе заслать в память следующую информацию: в ячейку 0030 заслать по второму адресу порядок матрицы n ; в ячейку 0031 заслать по второму адресу номер ячейки, где находится b_{11} ; в ячейку 0032 заслать по второму адресу количество чисел g_i , следующих за $g_i = 0$ (например, при $g_i = 0, 0, 2, 2$ в ячейку 0032 заслать 0003 по А2); в ячейку 0033 заслать нуль, если последнее (в порядке возрастания i) из $g_i \neq 0$ равно единице. Если же указанное $g_i = 2$, то в ячейку 0033 заслать число, большее единицы (в коде М-20).

Содержимое ячеек 0030—0033 сохраняется при работе программы.

11. В ячейках 0554—0612 находится приставка, которая рассылает элементы матрицы **B** на свои места. Ею целесообразно пользоваться, если матрица **B** содержит очень много нулей. Для включения приставки необходимо послать в ячейку 0034 по А2 начало массива закодированных матриц (см. ниже п. 12, режим № 7).

12. Программа работает в нескольких режимах.

Режим 1. *Расчет только собственных чисел без упорядочения и без печати.* В ячейку 0044 заслать команду безусловной передачи управления на команду 0061, а в ячейку 0155 — на команду 0200. Обращение к подпрограмме: 16 k 0035 0232 (k — номер команды возврата). Ячейки, следующие за 0232, не нужны.

Режим 2. *Расчет только собственных чисел с их упорядочением и без печати.* Заслать команды безусловной передачи управления в ячейку 0044 на команду 0061, в ячейку 0155 на команду 0200, в ячейку 0250 на команду 0272. Обращение: 16 k 0035 0277. Ячейки, следующие за 0277, не нужны.

Режим 3. *Расчет только собственных чисел с упорядочением и печатью.* Заслать команды безусловной передачи управления в ячейку 0044 на команду 0061, в ячейку 0155 на команду 0200, в ячейку 0250 на команду 0272. Обращение: 16 k 0035 0304. Ячейки, следующие за 0304, не нужны.

Режим 4. *Расчет Λ и C с упорядочением и печатью.* Засылать команды безусловной передачи управления не надо. Обращение: 16 k 0035 0311. Ячейки, следующие за 0311, не нужны.

Режим 5. *Расчет Λ , C и $|P|$ с упорядочением и печатью.* Заслать информацию в ячейку 0032. Обращение: 16 k 0035 0370. Ячейки, следующие за 0370, не нужны.

Режим 6. *Расчет Λ , C , P , Π , P^0 , Δ с упорядочением и печатью.* Заслать информацию в ячейку 0033. Обращение: 16 k 0035 0553. Ячейки, следующие за 0553, не нужны.

Режим 7. *Работа с приставкой.* Заслать нужную информацию в ячейку 0034. Для рассмотренных режимов в ячейку 0610 заслать соответствующие команды обращения:

Режим	Команда			
1	16	0612	0044	0232
2	16	0612	0044	0277
3	16	0612	0044	0304
4	16	0612	0044	0311
5	16	0612	0044	0370
6	16	0612	0044	0553

Обращение: 16 k 0554 0612.

Приводим запись программы ХЮККЕЛЬ-К на машинном коде М-20 (стр. 47—62).

Приведем некоторые технические характеристики программы ХЮККЕЛЬ-К. Сама программа занимает примерно 500 ячеек памяти. При общем количестве 4096 ячеек это позволяет работать в полном режиме программы с матрицами вплоть до 48 порядка. Только собственные значения можно получить для матриц вплоть до 90

	Адрес	M	Команды и числа				M	Пояснения	№№ поз.
			10	0613	0002			1	
	1		56	0614	0613	0031		2	
	2			Прогон!				3	
	3							4	
	4							5	
	5							6	
	6							7	
	7							8	
								9	
	1							10	
	2							11	
	3							12	
	4	0		0035			1	2	
	0035		13	0030	0031	0027		2	
	6		34	7750	0030	0021		3	
	7		13	7711	0021	0026		4	
	0040		33	0026	7724	0022		5	
	1		65	0021	0022	0023		6	
	2		74	7710	0023	0025		7	
	3		13	0022	0021	0024		8	
	4		13	0023	0030	0023		9	
	5		13	0025	0027	0022		10	
	6		33	0022	0030	0021		11	
	7			7722		0017		12	

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	0050		13	0030	7722	0016		3	
	1		72		0022	0020		2	
	2		13	7722	0020	0020		3	
	3		15	0017	0020			4	
	4	1	76		0057			5	
	5		13	0016	0017	0017		6	
	6	1		7761				7	
	7		33	0020	0023			8	
	0060	1	31		0052	0001		9	
	1		05	0042	7755	0020		10	
	2					0017		11	
	3			0027		0016		12	
	4			0017		0015		4	
	5		72		0016			2	
	6		13	0015	7722	0015		3	
	7	4	03		0020			4	
	0070		76	7722	0076	0013		5	
	1		33	0015	0025			6	
	2	1	31		0066	0001		7	
	3		15		0017			8	
	4		76		0063	0017		9	
	5		56	0026	0227	0013		10	
	6		33	0015	0025			11	
	7		36	0015	0102	0017		12	

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	0100			0027		0016		5	
	1		56		0103	0017		2	
	2		13	0015	0027	0016		3	
	3	6	01			0011		4	
	4		76	7761	0106	0012		5	
	5		75	0012	7712	0012		6	
	6		33	0030	7722	0007		7	
	7			0007		0010		8	
	0110		33	0007	0015	0014		9	
	1		36		0114			10	
	2		33	0030	0014	0014		11	
	3	1	56		0120			12	
	4		33	0010	7722	0010		6	
	5		13	0013	7722	0013		2	
	6		13	0007	0010	0007		3	
	7		16		0110			4	
	0120		13	0013	0031	0007		5	
	1		13	0014	0031	0010		6	
	2		72		0007			7	
	3	4		7777		0004		8	
	4		72		0010			9	
	5	2	02	0004	7777	0005		10	
	6		76	7761	0131	0006		11	
	7		02		0012	0012		12	

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	0130		75	0006	7712	0006		7	
	1	2	01	0004	7777	0004		2	
	2		05	0011	0011	0010		3	
	3		05	0005	0005	0011		4	
	4		01	0010	0011	0010		5	
	5		44	0010		0010		6	
	6		05	0006	0010	0006		7	
	7		02	0004	0006	0011		8	
	0140	1	66	7761	0011	7777		9	
	1		01	0004	0006	0004		10	
	2		72		0007	0010		11	
	3	1	26	7710	0004	7777		12	
	4		24	0005	0006	0004		8	
	5		26	7710	0004	0004		2	
	6		01	0004	7764	0011		3	
	7		44	0011		0011		4	
	0150		22	7764	0004	0004		5	
	1		64	0004		0004		6	
	2		05	0004	0012	0012		7	
	3		34	7750	0013	0013		8	
	4		34	7750	0014	0014		9	
	5		65	0013	0026	0006		10	
	6		65	0014	0026	0007		11	
	7		13	0006	0021	0006		12	

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	0160		13	0007	0021	0007		9	
	1		72		0030			2	
	2	4	52			0174		3	
	3		72		0006			4	
	4	4	05		0011	0004		5	
	5	4	05		0012	0005		6	
	6		72		0007			7	
	7	4	05		0011	0003		8	
	0170	4	05		0012	0002		9	
	1	1	02	0003	0005			10	
	2		72		0006			11	
	3	1	01	0002	0004			12	
	4		0					10	
	5		13	0006	7722	0006		2	
	6		13	0007	7722	0007		3	
	7	1	32	0002	0162	7777		4	
	0200		13	7724	0010	0010		5	
	1		15	0010	0013			6	
	2		36	0013	0200	0005		7	
	3		15	0010	0014			8	
	4		36	7724	0200	0222		9	
	5		33	0026	0010			10	
	6		36	0031	0064	0004		11	
	7		33	0005	0010			12	

Адрес	М	Команды и числа						М	Пояснения	№№ поз.
0210			36	0010	0213	0004			11	
1				0005		0004			2	
2				0010		0005			3	
3			34	0151	0004	0004			4	
4			13	0004	0031	0004			5	
5			33	0004	7722	0004			6	
6			33	0024	0005	0003			7	
7			65	0003	0005	0003			8	
0220			34	7710	0003	0003			9	
1			13	0003	0004	0007			10	
2			0						11	
3				0007		0006			12	
4				0014		0005			12	
5			16	0226	0207	0222			2	
6			16	0200	0163	0174			3	
7			05	0020	0042	0020			4	
0230			02	0020	0204				5	
1			76	0140	0064	0014			6	
2			72		0004	0002			7	
3			13	7724	0002	0002			8	
4		4	02		0014				9	
5			76	0031	0241	0174			10	
6		4				0014			11	
7		6	52			0003			12	

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	0240				0002		0005		13
	1		33	0002	0013				2
	2	1	31		0233	0001			3
	3		72		0004				4
	4	4				0006			5
	5	1		0014					6
	6		72		0003				7
	7	1		0006					8
	0250		65	0026	0222	0002			9
	1		13	0002	0021	0002			10
	2		13	0222	0005	0005			11
	3		33	0005	7724	0005			12
	4		65	0005	0026	0005			14
	5		13	0005	0021	0003			2
	6		72		0030	0304			3
	7	4	72		0002	0266			4
	0260	4				0005			5
	1		72		0003				6
	2	4				0006			7
	3	1		0005					8
	4		72		0002				9
	5	1		0006					10
	6		0						11
	7		13	0002	7722	0002			12

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	0270			13	0003	7722	0003		15
	1		1	32	0002	0257	7777		2
	2			13	0004	7722	0004		3
	3			33	0013	7724	0013		4
	4			13	0222	7724	0222		5
	5			33	0222	0026			6
	6			36	0140	0232	0014		7
	7			34	0151	0030	0002		8
	0300			13	0310	0002	0303		9
	1			72		0174			10
	2			16	0303	7501	7610		11
	3			0					12
	4			0					16
	5				0022		0174		2
	6			34	0151	0023	0002		3
	7			16	0311	0300	0304		4
	0310		5	52	7777	0625	7777		5
	1			33	0030	0032	0222		6
	2			34	7750	0222	0002		7
	3			65	0002	0026	0002		8
	4			13	0002	0022	0021		9
	5				0027		0174		10
	6			33	0031	0032	0027		11
	7				0030		0016		12

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	0320			72		0016	0345		17
	1				0021		0017		2
	2		4	72		0032	0343		3
	3		4	72		0017	0332		4
	4		6	05			0002		5
	5			72		0027			6
	6		4	05		0002	0002		7
	7			01	0002	0304	0304		8
	0330			13	0017	0030	0017		9
	1			13	0027	7722	0027		10
	2			0					11
	3		1	32	0002	0323	7777		12
	4			0					18
	5			13	0021	7722	0021		2
	6			33	0027	0032	0027		3
	7			72		0174			4
	0340		1		0304				5
	1			13	0174	7722	0174		6
	2						0304		7
	3			0					8
	4		1	32	0002	0321	7777		9
	5			0					10
	6			13	0030	0031	0174		11
	7			33	0021	0030	0021		12

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	0350		13	0324	7722	0324		19	
	1		16	0353	0277	0304		2	
	2	6	05			0003		3	
	3		33	0030	7722	0016		4	
	4		16	0355	0320	0334		5	
	5		13	0324	7722	0324		6	
	6		16	0357	0336	0345		7	
	7		33	0324	0016	0324		8	
	0360		13	0324	7726	0324		9	
	1		33	0016	7722	0016		10	
	2		33	0016	7722			11	
	3		76		0354	0334		12	
	4		13	0030	0031	0174		20	
	5		34	0151	0025	0002		2	
	6		16	0367	0300	0304		3	
	7		55	0324	0352	0324		4	
	0370		13	0031	0222	0332		5	
	1			0030		0016		6	
	2		72		0016	0435		7	
	3			0022		0017		8	
	4	4	72		0222	0433		9	
	5	4	72		0017	0421		10	
	6	6	05			0002		11	
	7		72		0031			12	

	Адрес	М	Команды и числа					М	Пояснения	№№ поз.
	0400		4				0004			21
	1				0021		0015			2
	2			72		0032				3
	3		4	72		0015	0414			4
	4		6	05			0003			5
	5			05	0002	0003	0003			6
	6			72		0332				7
	7		4	02		0004	0005			8
	0410			04	0003	0005	0003			9
	1			01	0003	0304	0304			10
	2			13	0332	7722	0332			11
	3			13	0015	0030	0015			12
	4			0						22
	5		1	32	0002	0403.	7777			2
	6			33	0332	0032	0332			3
	7			13	0031	7722	0031			4
	0420			13	0017	0030	0017			5
	1			0						6
	2		1	32	0002	0375	7777			7
	3			0						8
	4			13	0022	7722	0022			9
	5			13	0021	7722	0021			10
	6			33	0031	0222	0031			11
	7			72		0174				12

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	0430		1	26	0171	0304			23
	1			13	0174	7722	0174		2
	2						0304		3
	3			0					4
	4		1	32	0002	0373	7777		5
	5			0					6
	6			13	0030	0031	0174		7
	7			33	0021	0030	0021		8
	0440			33	0022	0030	0022		9
	1			16	0541	0277	0304		10
	2			33	0030	7722	0016		11
	3			13	0376	7722	0376	-	12
	4			13	0404	7722	0404		24
	5			16	0446	0372	0423		2
	6			13	0376	7722	0376		3
	7			13	0404	7722	0404		4
	0450			16	0451	0426	0435		5
	1			33	0376	0016	0376		6
	2			33	0404	0016	0404		7
	3			13	0376	7726	0376		8
	4			13	0404	7726	0404		9
	5			33	0016	7722	0016		10
	6			33	0016	7722			11
	7			76		0445	0423		12

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	0460		13	0030	0031	0174		25	
	1		34	0151	0025	0002		2	
	2		16	0506	0300	0304		3	
	3		13	0022	0023	0414		4	
	4		72		0030			5	
	5		13	0030	0414	0421		6	
	6	4	72		0021	0501		7	
	7	6	05			0002		8	
	0470		72		0414			9	
	1	1		0002				10	
	2		72		0174			11	
	3	4	05		0002	0002		12	
	4		72		0421			26	
	5	1		0002				2	
	6		13	0021	7722	0021		3	
	7		13	0174	7722	0174		4	
	0500		13	0414	7722	0414		5	
	1		0					6	
	2	1	32	0002	0465	7777		7	
	3		33	0021	0030	0021		8	
	4		13	0003	0021	0021		9	
	5		16		0545			10	
	6		55	0352	0376	0376		11	
	7		55	0352	0404	0404		12	

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	0510			72		0030	0016		27
	1			13	0022	0023	0414		2
	2			13	0030	0414	0421		3
	3		4	52			0535		4
	4			13	7724	0016	0016		5
	5			15	0010	0016			6
	6			36	0016	0525	0005		7
	7			16	0520	0207	0222		8
	0520			72		0007			9
	1		4				0002		10
	2			72		0414			11
	3		4	05		0002	0002		12
	4			01	0002	0304	0304		28
	5			13	0414	7722	0414		2
	6			33	0016	0026			3
	7			36		0514			4
	0530			72		0421	0016		5
	1		5	01		0304			6
	2			33	0414	0030	0414		7
	3			13	0421	7722	0421		8
	4			56		0551	0304		9
	5			0					10
	6		1	32	0002	0513	7777		11
	7			33	0421	0030	0174		12

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	0540		16	0553	0277	0304		29	
	1		02	0033	7761			2	
	2		36		0463	0003		3	
	3		33	0021	0030	0021		4	
	4		56	0030	0463	0003		5	
	5		33	0414	0030	0174		6	
	6		16	0547	0277	0304		7	
	7		13	0030	0031	0174		8	
	0550		56	7724	0442	0010		9	
	1		13	0010	7724	0010		10	
	2		16		0535			11	
	3		0					12	
	4			0044		0011		30	
	5		16	0556	0035	0044		2	
	6		13	0025	0030	0002		3	
	7		72		0031	0003		4	
	0560	1						5	
	1		13	0003	7722	0003		6	
	2		33	0003	0002			7	
	3	1	31		0560	0001		8	
	4		72		0034			9	
	5	4	55		7734	0005		10	
	6	4	55		7732	0004		11	
	7	4	55		7731	0010		12	

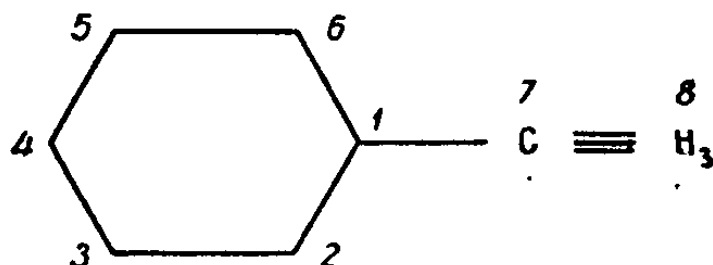
	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	0570		34	7750	0004	0002		31	
	1		15	0002	0005			2	
	2		36	0011	0574	0044		3	
	3		16	0576	0214	0222		4	
	4		13	0004	0031	0002		5	
	5		33	0002	7722	0007		6	
	6		34	7750	0010	0002		7	
	7	4	72		0002	0603		8	
	0600	4				0002		9	
	1		72		0007			10	
	2	1		0002				11	
	3		0					12	
	4	4	55		0611	0002		32	
	5	1	31		0565	0001		2	
	6		54	0050	0002	0002		3	
	7		13	0002	0034	0034		4	
	0610		16	0612	0044	0553		5	
	1	3	77					6	
	2		0					7	
	3				Прогои!			8	
	4							9	
	5							10	
	6							11	
	7							12	

порядка. Время полного расчета матрицы 15—20 порядка составляет около 1 мин. Это время, конечно, существенно зависит от порядка матрицы и характера ее заполнения. Например, расчет октамера фенилацетилена [20], имеющего 48-й порядок матрицы, занял при отладке программы около 6 мин.

Точность вычисления значений λ_i не менее $8S$ (у вырожденных уровней значения λ_i практически всегда полностью совпадают), а коэффициентов c_{ri} и запрограммированных свойств молекул — не менее $5-6S$, хотя ортонормировка волновых функций соблюдается с точностью до $1 \cdot 10^{-9}$.

Пример проведения расчета молекулы толуола

Приводим контрольный пример расчета по программе ХЮК-КЕЛЬ-К для молекулы толуола (№ 509 по каталогу наших расчетов)



Первичная запись входных данных выглядит следующим образом (нумерация атомов приведена на рисунке)

матрица **B** (выделена рамкой; незаполненные наддиагональные элементы — нули)

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	-0,3	1				1	0,7	
2		0	1					
3			0	1				
4				0	1			
5					0	1		
6						0		
7							-0,1	2,5
8								-0,5

массив заселенности МО

i	1	2	3	4	5	6	7	8
g_i	2	2	2	2	0	0	0	0

В программе ХЮККЕЛЬ-К формула для вычисления π_r, s запрограммирована таким образом, что суммирование по i проводится для $g_i \neq 0$, а по j — для $g_j = 0$. Поэтому, для расчета спиновой делокализации в катион-радикале толуола следует использовать массив $g_i = 2, 2, 2, 0, 0, 0, 0$, а в анион-радикале — массив $g_i = 2, 2, 2, 2, 0, 0, 0, 0$.

В данном расчете толуола используется модель сверхсопряжения Коулсона и Кроуфорда, однако b_1 положено равным не нулю, а $-0,3$. Тем самым учитывается индуктивный эффект метильной группы. Как показали наши исследования, только в этом случае можно правильно предсказать распределение спиновой плотности в анион-радикале толуола.

На бланках входные данные записываются так:

Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
0613		56	0615	0637	0030		Передача управления на счет	33
4				2001			b_1	2
5				0010			n	3
6				0004			$g_i \neq 0$	4
7	2		300				Числа	5
0620			700					6
1	2		100					7
2		01	250					8
3	2		500					9
			Прогон!					10
								11
								12

Адрес	М	Команды и числа					М	Пояснения	№№ поз.
0624				0001	0001	0617		b_{11} Команды!	34
5				0001	0002	7761		b_{12}	2
6				0001	0006	7761		b_{16}	3
7				0001	0007	0620		b_{17}	4
0630				0002	0003	7761		b_{23}	5
1				0003	0004	7761		b_{34}	6
2				0004	0005	7761		b_{45}	7
3				0005	0006	7761		b_{56}	8
4				0007	0007	0621		b_7	9
5				0007	0010	0622		b_{78}	10
6			13	0010	0010	0623		b_8	11
7			16	0640	7501	7610		Перевод чисел	12
0640		2	10	0617	0004	0617		из 10 в 2	35
1			52	0624		0034			2
2		1		7762		1775			3
3		1	12	0003	0642	0001			4
4				7762		0033		Признак счета	5
5				0616		0032			6
6			16	0647	0554	0612			7
7			17					Останов	8
				Прогон!					9
1									10
2									11
3									12

Контрольные результаты расчета толуола приводим в том порядке, в каком они расположены на ленте выводного устройства М-20, вместе с дополнительной расшифровкой нумерации различных величин. (Запись $+ - 0a$ 123456789 означает $+ 0,123456789 \cdot 10^{-a}$.)

Толуол (№ 509)				
	λ_i	i		
++ 01	2000000		+ - 00	2380479 66
- + 01	2934634 8		- - 01	4109575 76
- + 01	2013654 7		+ - 00	1759602 86
- + 01	1083868 6		- - 06	2816539 15
- + 00	9999999 5		+ - 00	4999996 25
++ 00	8605696 4		- + 00	5000003 35
++ 00	9999999 3		- - 06	3823545 45
++ 01	1886264 2		+ - 00	4999996 55
++ 01	2385323 1		- + 00	5000003 65
			+ - 06	2046503 75
			+ - 06	3337155 85
			- + 00	5382774 14
			- - 00	3486534 24
			+ - 00	2382371 34
			++ 00	5536727 44
			+ - 00	2382370 54
			- - 00	3486533 64
			+ - 00	1037118 74
			+ - 00	1905663 84
			- - 07	8586831 13
			- + 00	5000000 23
			- + 00	5000001 33
			- - 07	7921304 43
			+ - 00	4999999 53
			+ - 00	4999999 63
			+ - 07	6730009 73
			+ - 07	8141057 83
			+ - 00	2358170 12
			+ - 00	3490674 22
			+ - 00	4226150 32
			+ - 00	4480977 42
			+ - 00	4226162 52
			+ - 00	3490667 62
			- - 00	2608214 72
			- - 00	2732531 82
			+ - 00	3092659 11
			+ - 00	1778559 21
			+ - 00	1149789 31
			+ - 01	9640425 41
			+ - 00	1149789 51
			+ - 00	1778559 61
			++ 00	6782386 71
			++ 00	5876625 81
				p_r r
			++ 01	2385323
			++ 00	8819953 1
			++ 01	1050080 2
			++ 00	9971614 3
			++ 01	1033277 4
			++ 00	9971629 5
			++ 01	1050078 6
			++ 01	1077583 7
			++ 00	9126602 8
				p_{rs} rs
			++ 01	2385323
			++ 00	6499862 12
			+ - 01	1396254 13
			- - 00	3250918 14
			+ - 01	1396306 15
			++ 00	6499857 16
			+ - 00	1848485 17
			+ - 01	2945740 18
			++ 00	6698174 23
			- - 01	3895493 24
			- - 00	3301817 25
			+ - 01	5007949 26
			- - 01	1315003 27
			- - 00	1146123 28
			++ 00	6647255 34
			- - 02	2837842 35
			- - 00	3301833 36
			- - 01	1507178 37
				c_{ri} ri
+ - 00	0000000			
+ - 00	2542686 18			
- - 00	1020830 28			
+ - 01	4530736 38			
- - 01	3087714 48			
+ - 01	4530729 58			
- - 00	1020829 68			
- + 00	6653411 78			
++ 00	6832041 88			
+ - 00	4107144 17			
- - 00	3973317 27			
+ - 00	3893742 37			
- - 00	3867342 47			
+ - 00	3893742 57			
- - 00	3973317 67			
+ - 00	1297715 77			
- - 00	2143361 87			
- + 00	5706692 16			
+ - 00	2380478 26			
+ - 00	3126561 36			
- + 00	5769266 46			
+ - 00	3126561 56			

— 02 5024222 38	+— 00 2499996 2	— 00 1005052 36
++ 00 6647263 45	+— 00 2500003 3	— 04 8867112 37
— 01 3895568 46	+— 12 1461950 4	+— 03 4402703 38
+— 01 1186804 47	+— 00 2499996 5	— 00 1560896 45
+— 01 7944089 48	+— 00 2500003 6	+— 02 8467514 46
++ 00 6698174 56	+— 13 4188177 7	+— 03 1390168 47
— 01 1507229 57	+— 12 1113661 8	— 02 6995103 48
— 02 5024762 58		— 00 1591149 56
— 01 1314952 67	$\pi_{r, s}$ $r s$	— 04 8867537 57
— 00 1146117 68	++ 01 2385323	+— 03 4402726 58
++ 00 9792195 78	— 00 1486639 12	+— 03 7614825 67
	+— 02 8486875 13	— 02 9247616 68
	— 01 9771950 14	— 00 1897645 78
	+— 02 8486883 15	
$\pi_{r, r}$ r	— 00 1486636 16	δ_r r
++ 01 2385323	— 02 4395014 17	+— 12 1113661
+— 00 3741005 1	+— 02 8367880 18	— 01 7008847 1
+— 00 4032733 2	— 00 1591149 23	+— 01 3717049 2
+— 00 3974665 3	+— 02 8467570 24	+— 01 3681288 3
+— 00 3998195 4	— 00 1005047 25	— 01 7381098 4
+— 00 3974662 5	+— 02 5028957 26	+— 01 3681262 5
+— 00 4032735 6	+— 03 7614718 27	+— 01 3717074 6
+— 00 1926749 7	— 02 9247690 28	+— 03 3364019 7
+— 00 2060065 8	— 00 1560893 34	— 02 4403690 8
	+— 02 9404580 35	
$\rho_r^{(0)}$ r		
++ 00 5876625		
+— 13 7932895 1		

4. Контроль результатов расчета

Если программа правильная, то ошибки в расчете могут возникнуть в результате ввода неправильных данных, сбоя в вычислительном и печатающем устройствах машины.

Поскольку по тем или иным причинам ошибки могут появиться, рекомендуем результаты каждого расчета тщательно проверять. Удобны следующие простые тесты:

$$1) \sum_r b_{rr} = \sum_i \lambda_i$$

2) $c_{r1} > 0$ (вообще одного знака, поскольку нижняя МО не должна иметь узлов),

$$3) \sum_i c_{ri}^2 = 1,$$

$$4) \sum_i c_{ri}c_{si} = 0 \quad (r \neq s),$$

$$5) \sum_r p_r = \sum_i g_i = N,$$

$$6) \lambda_i = \sum_r c_{ri}^2 b_r + 2 \sum_{1 < r < s < n} c_{ri}c_{si} b_{rs}$$

$$7) \sum_r \rho_r^{(0)} = 1,$$

$$8) \sum_r \pi_{r,s} = 0,$$

$$9) \sum_r \delta_r = 0.$$

Особенно эффективным и быстрым способом проверки является использование элементов группы симметрии молекулы и частных свойств отдельных классов соединений (альтернантность, четность, теорема парности и другие, о которых подробно сказано в гл. 1).

5. Программа ХЮККЕЛЬ-Д

Программа ХЮККЕЛЬ-Д обладает большими возможностями по сравнению с предыдущими программами. Она вычисляет и выдает на печать в указанной последовательности следующие величины:

- 1) корни λ_i ;
- 2) вектора C_i ;
- 3) величины p_{rs} ($rs = 11, 12, \dots, 1n, 22, 23, \dots, 2n, \dots, nn$),

- 4) величину M ;
- 5) величины $\pi_{r,s}$ в такой же последовательности, как и величины ρ_{rs} ;
- 6) величины ρ_r^0 ;
- 7) величины $\pi_{r,s}$, если только в наборе $\{g_i\}$ есть $g_i = 1$;
- 8) величины δ_r , если среди g_i нет $g_i = 1$, или величины $\bar{\delta}_r$, если среди g_i есть $g_i = 1$;
- 9) спиновые плотности $\rho_r^{(\lambda)}$, если среди g_i нет $g_i = 1$, или $\bar{\rho}_r^{(\lambda)}$, если среди g_i есть $g_i = 1$;
- 10) величины $\pi_{rs,t}$;
- 11) величины $\pi_{rs,tu}$.

(Последовательность печати двух последних величин показана ниже на примере. Во всех остальных случаях, если специально не оговорено, последовательность печати совпадает с таковой для программы ХЮККЕЛЬ-К.)

Программа набита на 49 перфокартах и в ОЗУ расположена в ячейках 0035—1113. Ячейки 0001—0034 являются рабочими и некоторые из них содержат информацию о матрице \mathbf{B} и вводимых числах. В процессе работы программы используются некоторые константы ИС-2н (или ИС-2) и подпрограмма 0626 в ИС-2н (0027 в ИС-2). В ячейку 0312 для ИС-2 нужно ввести команду 552 0000 0026 7777.

В ячейках 1062—1113 расположена приставка, предназначенная для рассылки элементов матрицы \mathbf{B} на свои места в ОЗУ.

В программе используются 8 преград $\varepsilon_1 \approx 0,045$, а последующие преграды получаются автоматически по формуле

$$\varepsilon_{j+1} = \varepsilon_j \cdot 2^{-4}.$$

Матрица \mathbf{B} задается следующим образом. Начиная с некоторой ячейки N сначала записываются диагональные элементы b_{rr} в последовательности $rr = 11, 22, \dots, nn$, затем наддиагональные элементы по строкам ($rs = 12, 13, \dots, 1n, 23, \dots, n-1n$); всего $\frac{n(n+1)}{2}$ чисел. Если предполагается вычисление собственных векторов, то в ОЗУ необходимо оставить $n + n^2$ ячеек. Всего для вычисления собственных чисел и векторов необходимо $\frac{n(n+1)}{2} + n + n^2 = \frac{3}{2} n(n+1)$ ячеек. Собственные числа получаются на месте диагональных элементов входной матрицы.

Для вычисления матрицы \mathbf{P} необходимо задать набор заселенностей g_i в порядке убывания i ($i = n, n-1, \dots, 1$) так, чтобы g_1

непосредственно предшествовало числу b_{11} . Числа g_i , равные нулю, вводить в ОЗУ необязательно. Все числа должны быть записаны в коде М-20.

Перед началом счета необходимо также заслать следующую информацию:

в ячейку 0030 — порядок матрицы n_8 по А2;

в ячейку 0031 — номер N_8 ячейки с b_{11} по А2;

в ячейку 0032 — число k_8 по А2, если $g_n, g_{n-1}, \dots, g_{n-k}$ подряд равны нулю, а $g_k \neq 0$;

в ячейку 0033 — число 1 по А2, если $g_k = 1$, в противном случае в эту ячейку заслать нуль;

если используется приставка или нужно считать $\pi_{rs, t}$ и $\pi_{rs, tu}$, то в ячейку 0034 по А2 заслать номер ячейки, с которой начинается запись элементов матрицы.

В процессе счета ячейки 0030—0033 сохраняются неизменными. По окончании счета каждой матрицы к содержимому ячейки 0034 по А2 прибавляется число ненулевых наддиагональных элементов исходной матрицы.

Программа с приставкой может работать в следующих режимах.

Режим 1. Вычисление только собственных чисел. Используется $\frac{n(n+1)}{2}$ ячеек. Перед обращением послать информацию в ячейки

0030, 0031, 0034. В ячейку 0045 послать безусловную передачу управления на команду 0062. В ячейку 0154 послать безусловную передачу управления на команду 0201. В ячейку 1110 послать команду 016 1111 0044 0233. Обращение к программе: 16 $m + 1$ 1062 1113.

После выхода на команду $m + 1$ на месте диагональных элементов будут собственные числа.

Режим 2. Вычисление только собственных чисел и их упорядочение (расположение их в порядке возрастания). Выполнить все для режима 1, но в ячейку 1110 послать команду 016 1111 0044 0301, а в ячейку 0253 послать безусловную передачу управления на команду 0274.

Режим 3. Вычисление только собственных чисел, их упорядочение и печать. Выполнить все для режима 2, но в ячейку 1110 послать команду 016 1111 0044 0306.

Режим 4. Вычисление собственных чисел и векторов. Этот режим работы отличается от режима 1 только тем, что в ячейки 0045 и 0154 ничего не посылают. Если в эти ячейки уже было что-то послано, то их следует восстановить, как записано в программе.

Режим 5. Вычисление собственных чисел и векторов и их упорядочение. Этот режим отличается от режима 4 тем, что в ячейку 0253

ничего не засылают (в случае необходимости ячейку следует восстановить), кроме того в ячейку 1110 нужно послать команду 016 1111 0044 0301.

Режим 6. *Вычисление собственных чисел и векторов, их упорядочение и печать.* Этот режим отличается от режима 5 тем, что в ячейку 1110 нужно послать команду 016 1111 0044 0313.

Режим 7. *Вычисление матрицы P и ее печать.* Этот режим отличается от режима 6 тем, что в ячейку 1110 нужно послать команду 016 1111 0044 0356, а в ячейку 0032 послать соответствующую информацию. Используется $\frac{3}{2}n(n+1) + k$ ячеек.

Режим 8. *Вычисление M и печать.* Этот режим отличается от режима 7 тем, что в ячейку 1110 нужно послать команду 016 1111 0044 0375.

Режим 9. *Вычисление матрицы $(\pi_{r,s})$ и печать.* Этот режим отличается от режима 8 тем, что в ячейку 1110 нужно послать команду 016 1111 0044 0461, а в ячейку 0033 послать 1 по A_2 , если $g_k = 1$ и 0, если $g_k \neq 1$.

Режим 10. *Вычисление $\rho_r^{(0)}$ и печать.* Этот режим отличается от режима 9 тем, что в ячейку 1110 нужно послать команду 016 1111 0044 0477. Используется $\frac{3}{2}n(n+1) + k + n$ ячеек.

Режим 11. *Вычисление матрицы $(\bar{\pi}_{r,s})$ и печать.* Этот режим отличается от режима 10 тем, что в ячейку 1110 нужно послать команду 016 1111 0044 0554.

Режим 12. *Вычисление δ_r (или $\bar{\delta}_r$) и печать.* Этот режим отличается от режима 11 тем, что в ячейку 1110 нужно послать команду 016 1111 0044 0630. Используется $\frac{3}{2}n(n+1) + k + 2$ ячеек.

Режим 13. *Вычисление $\rho_r^{(\lambda)}$ (или $\bar{\rho}_r^{(\lambda)}$) и печать.* Этот режим отличается от режима 12 тем, что в ячейку 1110 нужно послать команду 016 1111 0044 0644. Число λ находится в ячейке 0643 ($\lambda = 1, 2$). При необходимости его можно изменить.

Режим 14. *Вычисление и печать $\pi_{r,s,t}$.* Этот режим отличается от режима 13 тем, что в ячейку 1110 нужно послать команду 016 1111 0044 0745. Печать выполняется группами по ω чисел, где ω — число ненулевых наддиагональных элементов исходной матрицы. Всего есть n таких групп.

Режим 15. *Вычисление и печать $\pi_{r,s,tu}$.* Этот режим отличается от режима 14 тем, что ячейку 1110 следует оставить без изменения

(как в программе). На печать выдаются ω групп по ω чисел каждая. После счета в режимах 6—15 необходимо очищать ячейку 0306. При работе в режимах 1—14 третий адрес команды, посылаемой в ячейку 1110, показывает, что все следующие ячейки (кроме 0740), если вычисляются $\pi_{rs, t}$ или $\pi_{rs, t}$ и $\pi_{rs, tu}$ вплоть до 1161, программист может использовать по своему усмотрению. Если режим следующего счета имеет номер больший, чем режим предыдущего, то перед счетом необходимо восстановить ту ячейку, номер которой был указан по АЗ команды, которая послалась в ячейку 1110. В ячейках 0031, 0032, 0033, 0034 первый и третий адреса должны быть нулями, а КОП не играет роли. В ячейке 0030 все адреса, кроме второго, должны быть нулями.

Может возникнуть необходимость в проведении расчета с массивом $\{g_i\}$, в котором есть $g_i = 1$, но без вычисления величин $\bar{\pi}_{r, s}$, $\bar{\rho}_r$ и $\bar{\rho}_r^{(\lambda)}$ с выдачей на печать $\pi_{r, s}$, $\rho_r^{(0)}$, δ_r , $\rho_r^{(\lambda)}$, ... В этом случае перед обращением в ячейку 0500 заслать команду 056 0030 0554 0016.

Проводим запись программы ХЮККЕЛЬ-Д на машинном коде М-20...

Адрес	М	Команды и числа						М	Пояснения	№№ поз.
0001			10	1114	0002			Ввод исходных данных	1	
2			56	1115	1114	0031			2	
2				Прогон!					3	
3									4	
4									5	
5									6	
6									7	
7									8	
									9	
1									10	
2									11	
3									12	

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.	
	4	0			0035		1	Код адресный	2	
	0035			13	0030	0031	0027	Номер ячейки с b_{12}	2	
	6			34	7750	0030	0002		3	
	7			13	7711	0002	0026		4	
	0040			33	0026	7724	0001		5	
	1			13	0001	0002	0025		6	
	2			65	0001	0002	0023		7	
	3			74	7710	0023	0024	$n(n-1)/2$ по А2	8	
	4			13	0023	0030	0023	n^2 по А2	9	
	5			13	0024	0030	0022	$n(n+1)/2$ по А2	10	
	6			13	0022	0027	0021	Номер ячейки с c_{11}	11	
	7			33	0021	0030	0020		12	
	0050				7722		0001	Построение единичной матрицы для последующего вычисления С	3	
	1			13	0001	0030	0002		2	
	2			72		0021	0003		3	
	3			13	7722	0003	0003		4	
	4			15	0001	0003			5	
	5	1		76		0060			6	
	6			13	0001	0002	0001		7	
	7	1		75	7761				8	
	0060			33	0003	0023			9	
	1	1		31		0053	0001		10	
	2			05	0043	7755	7610		В 7610 будет находиться преграда	11
	3						0017			12

Адрес	М	Команды и числа					М	Пояснения	№№ поз.
4				0027		0016	}	Начало диа- гонализации матрицы	4
5				0017		0015			2
6			72		0016				3
7			13	0015	7722	0015			4
0070		4	03		7610			Проверка $\cong \varepsilon$	5
1			76	7722	0077	0013			6
2			33	0015	0024				7
3		1	31		0067	0001			8
4			15		0017				9
5			76		0064	0017			10
6			56	0026	0230	0002			11
7			33	0015	0024				12
0100			36	0015	0103	0017			5
1				0027		0016			2
2			56		0104	0017			3
3			13	0015	0027	0016			4
4			33	0030	7722	0001			5
5		6	01			0002			6
6			76	7761	0110	0003			7
7			75	0003	7712	0003			8
0110				0001		0004			9
1			33	0001	0015	0005			10
2			36		0115	0012			11
3			33	0030	0005	0014			12

Адрес	М	Команды и числа						М	Пояснения	№№ поз.
4		1	56		0121				6	
5			33	0004	7722	0004			2	
6			13	0013	7722	0013			3	
7			13	0001	0004	0001			4	
0120			16		0111				5	
1			13	0013	0031	0001			6	
2			13	0014	0031	0004			7	
3			72		0001				8	
4		4		7777		0005			9	
5			72		0004				10	
6		2	02	0005	7777	0006			11	
7			76	7761	0132	0007			12	
0130			02		0003	0003			7	
1			75	0007	7712	0007			2	
2		2	01	0005	7777	0005			3	
3			05	0002	0002	0010			4	
4			05	0006	0006	0002			5	
5			01	0002	0010	0002			6	
6			44	0002		0002			7	
7			05	0002	0007	0002			8	
0140			02	0005	0002	0004			9	
1		1	26	7710	0004	7777			10	
2			72		0001				11	
3			01	0002	0005	0001			12	

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	4		1	26	7710	0001	7777		8
	5			04	0006	0002	0001		2
	6			26	7710	0001	0001		3
	7			01	0001	7764	0002		4
	0150			44	0002		0010		5
	1			02	7764	0001	0001		6
	2			64	0001		0001		7
	3			05	0001	0003	0011		8
	4			34	7750	0013	0001		9
	5			34	7750	0014	0002		10
	6			65	0001	0026	0001		11
	7			65	0002	0026	0002		12
	0160			13	0001	0020	0006		9
	1			13	0002	0020	0007		2
	2			72		0030			3
	3		4	52			0175		4
	4			72		0006			5
	5		4	05		0010	0001		6
	6		4	05		0011	0003		7
	7			72		0007			8
	0170		4	05		0010	0002		9
	1		4	05		0011	0004		10
	2		1	02	0002	0003			11
	3			72		0006			12

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	4		1	01	0001	0004			10
	5			0					2
	6			13	0006	7722	0006		3
	7			13	0007	7722	0007		4
	0200		1	32	0002	0163	7777		5
	1			13	0012	7722	0012		6
	2			15	0012	0013			7
	3			36	0013	0201	0002		8
	4			15	0012	0014			9
	5			36	7724	0201	0223		10
	6			33	0030	0012			11
	7			36	0031	0065	0001		12
	0210			33	0002	0012			11
	1			36	0012	0214	0003		2
	2				0002		0003		3
	3				0012		0002		4
	4			13	0003	0031	0001		5
	5			33	0001	7722	0001		6
	6			34	7750	0002	0002		7
	7			33	0025	0002	0003		8
	0220			65	0002	0003	0002		9
	1			34	7710	0002	0002		10
	2			13	0001	0002	0007		11
	3			0					12

Адрес	М	Команды и числа			М	Пояснения	№№ поз.
4			0007		0006		12
5			0014		0002		2
6		16	0227	0210	0223		3
7		16	0201	0164	0175		4
0230		05	0043	7610	7610		5
1		02	7610	0205			6
2		76	0057	0065	0003		7
3		72		0001	0004		8
4		13	7724	0004	0004		9
5	4	02		0003			10
6		76	0031	0242	0175		11
7	4				0003		12
0240	6	52			0005		13
1			0004		0006		2
2		33	0004	0002			3
3	1	31		0234	0001		4
4		15	0006	7724			5
5		36	0030	0274	0017		6
6		72		0001			7
7	4				0007		8
0250	1		0003				9
1		72		0005			10
2	1		0007				11
3		65	0026	0223	0003		12

Адрес	М	Команды и числа			М	Пояснения	№№ поз.
4		13	0003	0020	0003		14
5		65	0006	0026	0004		2
6		33	0004	0030	0004		3
7		13	0003	0004	0004		4
0260		72		0030			5
1	4	72		0003	0270		6
2	4				0005		7
3		72		0004			8
4	4				0006		9
5	1		0005				10
6		72		0003			11
7	1		0006				12
0270		0					15
1		13	0003	7722	0003		2
2		13	0004	7722	0004		3
3	1	32	0002	0261	7777		4
4		13	0001	7722	0001		5
5		13	0223	7724	0223		6
6		33	0002	7724	0002		7
7		33	0223	0026			8
0300		36	0057	0233	0003	Конец упорядочения λ_i и C_i	9
1		34	0152	0017	0001		10
2		72		0175			11
3		13	0312	0001	0305		12

Адрес	М	Команды и числа						М	Пояснения	№№ поз.
4			16	0305	7501	7610		Печать λ_i	16	
5			0						2	
6			0						3	
7			34	0152	0023	0001			4	
0310			72		0021				5	
1			16	0313	0303	0306		Печать С	6	
2		5	52		0625	7777			7	
3			33	0017	0032	0025		Начало вычисления Р	8	
4			34	7750	0025	0001			9	
5			65	0001	0026	0001			10	
6			13	0001	0021	0020			11	
7			33	0031	0032	0223			12	
0320			72		0017				17	
1				0020		0016			2	
2		4	72		0032	0341			3	
3		4	72		0016	0332			4	
4		6	05			0003			5	
5			72		0223				6	
6		4	05		0003	00002			7	
7			01	0001	0002	0001			8	
0330			13	0016	0030	0016			9	
1			13	0223	7722	0223			10	
2			0						11	
3		1	32	0002	0323	7777			12	

Адрес	М	Команды и числа						М	Пояснения	№№ поз.
4			13	0324	7722	0324			18	
5			33	0223	0032	0223			2	
6			72		0027				3	
7		1		0001					4	
0340			13	0027	7722	0027			5	
1			0						6	
2						0001			7	
3		1	32	0002	0321	7777			8	
4			33	0324	0017	0324			9	
5			33	0017	7722	0017			10	
6			13	0324	7726	0324			11	
7			33	0017	7722				12	
0350			76	0030	0320	0016			19	
1			13	0030	0031	0175			2	
2				0022		0017			3	
3			16	0355	0301	0306		Печать Р	4	
4		6	05			0003			5	
5			55	0324	0354	0324		Начало вычисления М	6	
6			13	0025	0031	0270			7	
7			72		0032				8	
0360		4	72		0223	0365			9	
1		4				0002			10	
2			72		0270				11	
3		4	05		0002	0001			12	

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	4		01	0001	0306	0306			20
	5		0						2
	6		13	0223	7722	0223			3
	7		13	0270	7722	0270			4
	0370	1	32	0002	0360	7777			5
	1		13	0312	7721	0305			6
	2		72		0175				7
	3	1		0306					8
	4		16	0375	0304	0306		Печать М	9
	5		33	0270	0032	0270		Начало вычисления $\pi_{r,s}$	10
	6		13	0270	0033	0270			11
	7		33	0032	0033	0365			12
	0400		13	0025	0033	0025		-	21
	1		55	0033	7722				2
	2		36	0020	0404	0026			3
	3		13	0020	0030	0026			4
	4		72		0016				5
	5			0021		0014			6
	6	4	72		0025	0444			7
	7	4	72		0014	0433			8
	0410	6	05			0001			9
	1		72		0031				10
	2	4				0002			11
	3			0026		0013			12

Адрес	М	Команды и числа					М	Пояснения	№№ поз.
4			72		0365			22	
5		4	72		0013	0426		2	
6		6	05			0003		3	
7			05	0001	0003	0003		4	
0420			72		0270			5	
1		4	02		0002	0004		6	
2			04	0003	0004	0003		7	
3			01	0003	0306	0306		8	
4			13	0270	7722	0270		9	
5			13	0013	0030	0013		10	
6			0					11	
7		1	32	0002	0415	7777		12	
0430			33	0270	0365	0270		23	
1			13	0031	7722	0031		2	
2			13	0014	0030	0014		3	
3			0					4	
4		1	32	0002	0407	7777		5	
5			33	0031	0025	0031		6	
6			72		0175			7	
7		1	26	0172	0306			8	
0440			13	0175	7722	0175		9	
1						0306		10	
2			13	0410	7722	0410		11	
3			13	0416	7722	0416		12	

Адрес	М	Команды и числа					М	Пояснения	№№ поз.
4			0					24	
5		1	32	0002	0405	7777		2	
6			33	0410	0016	0410		3	
7			33	0416	0016	0416		4	
0450			13	0410	7726	0410		5	
1			13	0416	7726	0416		6	
2			33	0016	7722	0016		7	
3			33	0016	7722			8	
4			76	0022	0404	0017		9	
5			13	0030	0031	0175		10	
6			16	0457	0301	0306		11	
7			55	0410	0354	0410		12	
0460			55	0416	0354	0416		25	
1			13	0021	0023	0015	Начало вычисления $\rho_r^{(0)}$	2	
2			33	0026	0030	0014		3	
3			72		0030			4	
4		4	72		0014	0472		5	
5		6	05			0001		6	
6			72		0015			7	
7		1		0001				8	
0470			13	0015	7722	0015		9	
1			13	0014	7722	0014		10	
2			0					11	
3		1	32	0002	0464	7777		12	

Адрес	М	Команды и числа						М	Пояснения	№№ поз.
4			13	0021	0023	0175			26	
5				0030		0017			2	
6			16	0477	0301	0306		Печать $\rho_r^{(0)}$	3	
7			13	0030	0031	0175			4	
0500			55	0033	7722			Проверка $g_k = 1$	5	
1			36	0030	0554	0016			6	
2			33	0270	7722	0013		Начало вычисления $\overline{\pi}_{r,s}$	7	
3			72		0013				8	
4		4				0001			9	
5			72		0017				10	
6		4	72		0020	0536			11	
7		6	05			0002			12	
0510			72		0030				27	
1				0021		0012			2	
2		4	72		0031	0525			3	
3			15	0013	0031				4	
4			36		0523				5	
5		2	02	0001		0004			6	
6			72		0012				7	
7		6	05			0003			8	
0520			05	0002	0003	0003			9	
1			04	0003	0004	0003			10	
2			01	0003	0306	0306			11	
3			13	0012	0030	0012			12	

Адрес	М	Команды и числа						М	Пояснения	№№ поз.
4			13	0031	7722	0031			28	
5			0						2	
6		1	32	0002	0512	7777			3	
7			33	0031	0030	0031			4	
0530			13	0507	7722	0507			5	
1			13	0517	7722	0517			6	
2			26	0174	0306	0003			7	
3			72		0175	0306			8	
4		5	01		0003				9	
5			13	0175	7722	0175			10	
6			0						11	
7		1	32	0002	0506	7777			12	
0540			33	0507	0017	0507			29	
1			33	0517	0017	0517			2	
2			33	0017	7722	0017			3	
3			13	0507	7726	0507			4	
4			13	0517	7726	0517			5	
5			33	0017	7722				6	
6			76	0030	0505	0016			7	
7			55	0507	0354	0507			8	
0550			55	0517	0354	0517			9	
1			13	0030	0031	0175			10	
2				0022		0017			11	
3			16	0554	0301	0306		Печать $\overline{\pi}_{r,s}$	12	

Адрес	М	Команды и числа						М	Пояснения	№№ поз.
4			13	0021	0023	0015		Вычисление δ_r или $\overline{\delta_r}$	30	
5			13	0015	0016	0014			2	
6			72		0014	0001			3	
7		1							4	
0560			13	0001	7722	0001			5	
1			33	0001	0016				6	
2		1	31		0557	0001			7	
3			72		0016				8	
4		4	72		0175	0574			9	
5		4				0001			10	
6			72		0015				11	
7		4	05		0001	0001			12	
0570			72		0014				31	
1		5	01		0001				2	
2			13	0014	7722	0014			3	
3			13	0175	7722	0175			4	
4			0						5	
5		1	32	0002	0564	7777			6	
6			33	0175	0016	0175			7	
7			33	0014	0016	0014			8	
0600			72		0016				9	
1		4	72		0175	0611			10	
2		4		0001		0001			11	
3			72		0015				12	

Адрес	М	Команды и числа						М	Пояснения	№№ поз.
4		2	05	0001	0001	0001			32	
5			72		0014				2	
6		5	01		0001				3	
7			13	0015	7722	0015			4	
0610			13	0175	7722	0175			5	
1			0						6	
2		1	32	0003	0601	7777			7	
3			13	0014	7722	0014			8	
4			33	0016	7722	0016			9	
5			33	0015	0016	0015			10	
6			13	0175	7722	0175			11	
7			13	0015	7722	0015			12	
0620			33	0016	7722				33	
1			76	0030	0563	0017			2	
2			72		0014				3	
3		5	02	7777	0001	7777			4	
4			13	0021	0023	0016			5	
5			13	0016	0030	0175			6	
6			16	0630	0301	0306		Печать δ_r или $\bar{\delta}_r$	7	
7			0						8	
0630			72		0017			Вычисление $\rho_r^{(\lambda)}$ или $\bar{\rho}_r^{(\lambda)}$	9	
1		4	72		0175	0637			10	
2		4	05		0643	0001			11	
3			72		0016				12	

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	4		5	01		0001			34
	5			13	0175	7722	0175		2
	6			13	0016	7722	0016		3
	7			0					4
	0640		1	32	0002	0631	7777		5
	1			33	0016	0030	0175		6
	2			16	0644	0301	0306	Печать $\rho_r^{(\lambda)}$ или $\overline{\rho_r^{(\lambda)}}$	7
	3		1	01	4631	4631	4632	$\lambda = 1,2$	8
	4			13	0030	0031	0175	Вычисление $\pi_{rs, t}$	9
	5			72		0030			10
	6				0021		0341		11
	7				0026		0426		12
	0650		4	72		0034	0741		35
	1		4	55		7734	0004		2
	2			34	0152	0004	0004		3
	3		4	55		7732	0005		4
	4			13	0004	0026	0006		5
	5			13	0005	0026	0007		6
	6				0426		0013		7
	7		4	72		0365	0731		8
	0660				0341		0012		9
	1			13	0004	0021	0010		10
	2			13	0005	0021	0011		11
	3		4	72		0006	0723		12

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	4		4		7777		0014		36
	5			72			0007		2
	6		4		7777		0016		3
	7			72			0013		4
	0670		4				0017		5
	1			72			0270		6
	2		4				0223		7
	3			72			0025		8
	4		4	72			0010	0714	9
	5		2	05	0016	7777	0306		10
	6			72			0011		11
	7		2	05	0014	7777	0305		12
	0700			72			0012		37
	1		4	05		0017	0015		2
	2			72			0031		3
	3		2	02	0223		0027		4
	4			01	0305	0306	0001		5
	5			05	0001	0015	0001		6
	6			04	0001	0027	0001		7
	7			01	0001	7610	7610		8
	0710			13	0010	0030	0010		9
	1			13	0011	0030	0011		10
	2			13	0012	0030	0012		11
	3			13	0031	7722	0031		12

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	4			0					38
	5		1	32	0002	0674	7777		2
	6			33	0031	0025	0031		3
	7			13	0013	0030	0013		4
	0720			13	0006	0030	0006		5
	1			13	0007	0030	0007		6
	2			13	0270	7722	0270		7
	3			0					8
	4		1	32	0002	0660	7777		9
	5			72		0175			10
	6		1	26	0174	7610			11
	7			13	0175	7722	0175		12
	0730						7610		39
	1			0					2
	2			33	0270	0365	0270		3
	3		4	55		0740	0017		4
	4		1	31		0651	0001		5
	5			13	0030	0031	0175		6
	6			54	0034	0017	0001		7
	7			16	0741	0302	0306	Печать $\pi_{r,s,t}$	8
	0740		7	77					9
	1			0					10
	2			13	0341	7722	0341		11
	3			13	0426	7722	0426		12

Адрес	М	Команды и числа					М	Пояснения	№№ поз.
4		1	32	0002	0650	7777		Конец вычисления $\pi_{rs, t}$	40
5			72		0034			Вычисление $\pi_{rs, tu}$	2
6		4	55		7734	0002			3
7		4	55		7732	0003			4
0750			34	0152	0002	0002			5
1			13	0026	0002	0637			6
2			13	0026	0003	0714			7
3			13	0021	0002	0723			8
4			13	0021	0003	0731			9
5		4	72		0034	1056			10
6		4	55		7734	0004			11
7		4	55		7732	0005			12
0760			34	0152	0004	0004			41
1			13	0004	0026	0223			2
2			13	0005	0026	0341			3
3				0637		0741			4
4				0714		0426			5
5		4	72		0365	1050			6
6			13	0004	0021	0433			7
7			13	0005	0021	0444			8
0770				0723		0472			9
1				0731		0525			10
2		4	72		0341	1041			11
3		4		7777		0536			12

Адрес	М	Команды и числа					М	Пояснения	№№ поз.
4			72		0223			42	
5		4		7777		0574		2	
6			72		0741			3	
7		4		7777		0611		4	
1000			72		0426			5	
1		4		7777		0017		6	
2			72		0270			7	
3		4				0016		8	
4			72		0025			9	
5		4	72		0433	1031		10	
6		2	05	0536	7777	0015		11	
7			72		0444			12	
1010		2	05	0574	7777	0014		43	
1			72		0472			2	
2		2	05	0017	7777	0013		3	
3			72		0525			4	
4		2	05	0611	7777	0012		5	
5			72		0031			6	
6		2	02	0016		0011		7	
7			01	0014	0015	0010		8	
1020			01	0012	0013	0007		9	
1			05	0010	0007	0010		10	
2			04	0010	0011	0010		11	
3			01	0010	0306	0306		12	

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	4		13	0031	7722	0031		44	
	5		13	0030	0433	0433		2	
	6		13	0030	0444	0444		3	
	7		13	0030	0472	0472		4	
	1030		13	0030	0525	0525		5	
	1		0					6	
	2	1	32	0002	1005	7777		7	
	3		33	0031	0025	0031		8	
	4		13	0270	7722	0270		9	
	5		13	0030	0223	0223		10	
	6		13	0030	0341	0341		11	
	7		13	0030	0741	0741		12	
	1040		13	0030	0426	0426		45	
	1		0					2	
	2	1	32	0002	0766	7777		3	
	3		33	0270	0365	0270		4	
	4		72		0175			5	
	5	1	26	0174	0306			6	
	6		13	0175	7722	0175		7	
	7					0306		8	
	1050		0					9	
	1	4	55		0740	0017		10	
	2	1	31		0756	0001		11	
	3		54	0034	0017	0001		12	

	Адрес	М	Команды и числа					М	Пояснения	№№ поз.
	1074		4	55		7732	0003			48
	5			16	1076	0214	0223			2
	6		4	55		7731	0001			3
	7			34	7750	0001	0001			4
	1100		4	72		0001	1104			5
	1		4				0001			6
	2			72		0007				7
	3		1		0001					8
	4			0						9
	5		4	55		0740	1104			10
	6		1	31		1072	0001			11
	7				0011		0044			12
	1110			16	1111	0044	1061		Последняя карта	49
	1			54	0050	1104	0001		программы	2
	2			13	0001	0034	0034		ХЮККЕЛЬ-Д	3
	3			0						4
	4				Прогон!					5
	5									6
	6									7
	7									8
										9
	1									10
	2									11
	3									12

Пример проведения расчетов с приставкой

Пусть требуется провести одновременный расчет следующих молекул в различных режимах работы программы.

1. Рассчитать молекулу метана методом МО ЛКОС (см. сноску 8) со следующей матрицей **B** (номер расчета по каталогу № 385):

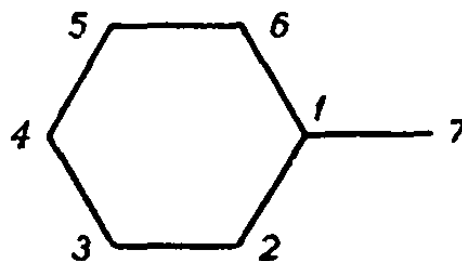
	1	2	3	4
1	1	1,19	1,19	1,19
2		1	1,19	1,19
3			1	1,19
4				1

В этом методе всегда все $g_i = 2$, что соответствует образованию каждой связи r двумя электронами. Поскольку в массиве $\{g_i\}$ нет $g_i = 1$ или $g_i = 0$, то расчет желательно остановить сразу после вычисления величины M . Таким образом, для данного расчета следует выбрать режим 8.

2. Рассчитать молекулу толуола со следующими значениями b_1 и b_{17} :

b_1	b_{17}	№ по каталогу	Режим расчета
-0,1	0,7	506	15
-0,2	0,7	508	13
-0,3	0,7	509	13
-0,4	0,7	510	13
-0,1	0,8		13
-0,2	0,8		13
-0,3	0,8		13
-0,4	0,8		13

3. Рассчитать бензильный радикал (№ 343)



с заполнением $g_i = 2221000$ в режиме 15.

На бланках входные данные и обращение к программе записываются следующим образом:

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	1114			56	1116	1165	0030		50
	5					2001			2
	6					0004			3
	7					0010			4
	1120					0007			5
	1			01	119				6
	2		2		100				7
	3		2		200				8
					Прогон!				9
	1								10
	2								11
	3								12
	1124		2		300				51
	5		2		400				2
	6				700				3
	7				800				4
	1130			01	250				5
	1		2		500				6
	2			16	1111	0044	0375		7
	3			33	0270	0032	0270		8
	4			16	1111	0044	1061		9
	5			16	1111	0044	0644		10
	6			13	0030	0031	0175		11
	7				0001	0002	1121		12

	Адрес	М	Команды и числа			М	Пояснения	№№ поз.
	1140			0001	0003	1121		52
	1			0001	0004	1121		2
	2			0002	0003	1121		3
	3			0002	0004	1121		4
	4		06	0003	0004	1121		5
	5			0001	0002	7761		6
	6			0001	0006	7761		7
	7			0001	0007	1126		8
	1150			0002	0003	7761		9
	1			0003	0004	7761		10
	2			0004	0005	7761		11
	3			0005	0006	7761		12
	4		10	0007	0010	1130		53
	5			0001	0002	7761		2
	6			0001	0006	7761		3
	7			0001	0007	7761		4
	1160			0002	0003	7761		5
	1			0003	0004	7761		6
	2			0004	0005	7761		7
	3		07	0005	0006	7761		8
	4			0001	0007	1127		9
	5		52					10
	6		16	1167	7501	7610		11
	7	5		1121	0610	1121		12

	Адрес	М	Команды и числа					М	Пояснения	№№ поз.
	1170		1	12	0010	1166	0001			54
	1			52	1137		0034			2
	2		1		7762		1775			3
	3		1	12	0003	1172	0001			4
	4				1116		0032			5
	5				1132		1110			6
	6			52						7
	7		1		7761		2001			8
	1200		1	12	0003	1177	0001			9
	1			16	1202	1062	1113			10
	2				1133		0375			11
	3				1134		1110			12
	4				1117		0030			55
	5						0033			2
	6			52			0306			3
	7		1				2001			4
	1210		1	12	0007	1207	0001			5
	1				1122		2001			6
	2				1122		2007			7
	3				1131		2010			8
	4			16	1215	1062	1113			9
	5			52	1145		0034			10
	6		1				2001			11
	7		1	12	0007	1216	0001			12

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	1220				1123		2001		56
	1				1122		2007		2
	2				1131		2010		3
	3						0306		4
	4				1135		1110		5
	5			16	1226	1062	1113		6
	6			52	1145		0034		7
	7		1				2001		8
	1230		1	12	0007	1227	0001		9
	1						0306		10
	2				1124		2001		11
	3				1122		2007		12
	4				1131		2010		57
	5			16	1236	1062	1113		2
	6			52	1145		0034		3
	7		1				2001		4
	1240		1	12	0007	1237	0001		5
	1						0306		6
	2				1125		2001		7
	3				1122		2007		8
	4				1131		2010		9
	5			16	1246	1062	1113		10
	6						0306		11
	7			52	1145		0034		12

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	1250		1				2001		58
	1		1	12	0007	1250	0001		2
	2				1164		1147		3
	3				1122		2001		4
	4				1122		2007		5
	5				1131		2010		6
	6			16	1257	1062	1113		7
	7						0306		8
	1260			52	1145		0034		9
	1		1				2001		10
	2		1	12	0007	1261	0001		11
	3				1123		2001		12
	4				1122		2007		59
	5				1131		2010		2
	6			16	1267	1062	1113		3
	7			52	1145		0034		4
	1270		1				2001		5
	1		1	12	0007	1270	0001		6
	2						0306		7
	3				1124		2001		8
	4				1122		2007		9
	5				1131		2010		10
	6			16	1277	1062	1113		11
	7			52	1145		0034		12

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	1300		1				2001		60
	1		1	12	0007	1300	0001		2
	2						0306		3
	3				1125		2001		4
	4				1122		2007		5
	5				1131		2010		6
	6			16	1307	1062	1113		7
	7				1120		0030		8
	1310				7722		0033		9
	1				1136		0644		10
	2						0306		11
	3			52					12
	4		1				2001		61
	5		1	12	0006	1314	0001		2
	6				1134		1110		3
	7				7761		1775		4
	1320			16	1321	1062	1113		5
	1			17					6
	2				Прогон!				7
	3								8
	4								9
	5								10
	6								11
	7								12

На перфокарте № 50 набита команда ввода исходных данных с ячейки 1114 и передача управления на команду 1114 с одновременной пересылкой содержимого ячейки 1115 в ячейку 0031. Команда 1114 передает управление на начало счета и пересылает содержимое ячейки 1116 в 0030.

Ячейка 1115 по А2 содержит номер ячейки, начиная с которой будут записываться диагональные элементы матриц.

Ячейка 1116 содержит n матрицы метана, а ячейки 1117, 1120—матрицы толуола и бензила.

Ячейки 1121—1131 содержат числа, встречающиеся в исходных матрицах. Если эти числа есть в ИС-2Н (или ИС-2), то их можно не записывать.

Ячейки 1132—1136 содержат команды для различных режимов счета и команды для восстановления программы.

Начиная с ячейки 1137 идет таблица записи наддиагональных элементов матриц (в данном случае по строкам). Если элемент $b_{rs} \neq 0$, то r находится в соответствующей ячейке по А1, а s — по А2 (r и s брать в восьмиричной системе). Третий адрес указывает номер ячейки, которая содержит значение b_{rs} . В последней строке таблицы в 9-ти разрядах КОП указывается количество элементов b_{rs} , отличных от нуля.

Таким же образом записываются таблицы следующих матриц. В данном примере матрица толуола будет считаться с двумя различными значениями b_{17} . Для одного из них строка записана в таблице, для другого выписана отдельная строка в ячейке 1164.

После всех таблиц и констант идет начало счета (ячейка 1165). Поэтому А2 ячейки 1114 и есть ячейка 1165. Команды 1165—1170 переводят десятичные числа в ячейках 1121—1131. Команды 1171—1173 засылают все g_i для первой матрицы так, чтобы они непосредственно предшествовали ячейке 2001. Одновременно команда 1171 формирует по А2 в ячейке 0034 номер ячейки, с которой начинается запись таблицы (в данном случае 1137). Команда 1174 формирует информацию в ячейке 0032.

Поскольку счет выполняется по режиму 8, то в ячейку 1110 посылается соответствующая константа (команда 1175). Команды 1176—1200 засылают диагональные элементы первой матрицы. Команда 1201 служит обращением к программе. После возврата на команду 1202 будет просчитана и отпечатана вся информация, соответствующая данному режиму.

В ячейке 0034 по А2 будет $1137 + 6 = 1145$, т. е. начало таблицы следующей матрицы. Ячейки 0030, 0031, 0032 не изменились. Команда 1202 восстанавливает ячейку 0375. Команда 1203 посылает

константу для другого режима. Команды 1206—1213 засылают диагональные элементы матрицы толуола и одновременно команда 1206 очищает ячейку 0306. Команда 1214 является обращением к программе. Команды 1215—1222 снова посылают диагональные элементы той же самой матрицы. Команда 1215 одновременно восстанавливает прежнее значение содержимого ячейки 0034 и т. д.

Подготовив перфокарты с входными данными, далее необходимо получить их контрольную сумму $k\Sigma$. Подготовленные перфокарты приставляют к перфокартам программы (№ 1—49) после контрольной суммы $k\Sigma$ программы. Объединенную колоду перфокарт вводим в машину с ИС-2н (или ИС-2). После ввода карт 1—49 следует программный ввод остальных карт. Счет происходит при совпадении $k\Sigma$. Приводим результаты расчета.

Метан
(№ 385, режим 8)

λ_i	i	— — 00 2886751 33	— — 10 1455191 12
— — 00 1900000	4	+ + 00 8660254 43	+ — 00 0000000 13
— — 00 1900000	3	— — 00 4082482 12	+ — 00 0000000 14
— — 00 1900000	2	— — 00 4082482 22	+ + 01 2000000 22
+ + 01 4570000	1	+ + 00 8164965 32	+ — 11 7275957 23
		+ — 00 0000000 42	+ — 00 0000000 24
		+ + 00 5000000 11	+ + 01 2000000 33
c_{ri}	ri	+ + 00 5000000 21	+ — 00 0000000 34
— + 00 7071067	14	+ + 00 5000000 31	+ + 01 2000000 44
+ + 00 7071067	24	+ + 00 5000000 41	
+ — 00 0000000	34		M
+ — 00 0000000	44		+ + 01 8000000
— — 00 2886751	13	p_{rs}	
— — 00 2886751	23	rs	
		+ + 01 2000000 11	

Толуол

(№ 506, режим 15, нумерация массивов $\{\lambda_i\}$, $\{c_{ri}\}$ и $\{p_{rs}\}$ прежняя)

λ_i	+ + 01 1897968	+ — 01 4192653
	+ + 01 2406289	— — 01 9385322
— + 01 2922812		— + 00 6689805
— + 01 1982604	c_{ri}	+ + 00 6902929
— + 01 1018711	+ — 00 2323901	— — 00 3774468
— + 00 9999999	— — 01 9385321	+ — 00 3949321
+ + 00 9198701	+ — 01 4192654	— — 00 4055443
+ + 01 1000000	— — 01 2868854	+ — 00 4091001

— 00 4055445	— 00 2852710	++ 01 1019964
+ 00 3949321	— 00 2974101	— 01 1645803
— 00 1132533	+ 00 3386733	— 00 1160208
+ 00 1909691	+ 00 1911864	++ 01 1076709
— + 00 5698246	+ 00 1213777	++ 00 9792200
+ 00 2742950	+ 00 1008848	++ 00 9143876
+ 00 2903972	+ 00 1213775	
— + 00 5701274	+ 00 1911863	M
+ 00 2903982	++ 00 6663399	++ 02 1244825
+ 00 2742958	++ 00 5731876	
— 01 3583584		
+ 00 1727213		
+ 06 2156684		
++ 00 5000003		
— 00 4999999		
+ 07 1788987		
+ 00 4999998		
— 00 4999999		
— 07 8743729		
— 07 9295715		
— + 00 5501392		
— 00 3203872		
+ 00 2554208		
++ 00 5553448		
+ 00 2554211		
— 00 3203875		
+ 00 1138681		
+ 00 2004916		
+ 06 5602198		
— + 00 5000000		
— + 00 5000002		
+ 06 6185540		
+ 00 4999999		
+ 00 4999997		
+ 07 2665075		
— 06 1408348		
+ 00 2479429		
+ 00 3475367		
+ 00 4116706		
+ 00 4338007		
+ 00 4116702		
+ 00 3475368		
	p_{rs}	
	++ 00 9576570	
	++ 00 6543527	
	+ 02 5321798	
	— 00 3275843	
	+ 02 5322308	
	++ 00 6543542	
	+ 00 1845945	
	+ 01 2016853	
	++ 01 1019964	
	++ 00 6688860	
	— 01 1575241	
	— 00 3311147	
	+ 01 1996459	
	— 01 1645792	
	— 00 1160203	
	++ 00 9988907	
	++ 00 6653491	
	— 02 1110242	
	— 00 3311144	
	— 01 1494923	
	— 02 3306018	
	++ 01 1013537	
	++ 00 6653502	
	— 01 1575149	
	+ 01 1341775	
	+ 01 8030236	
	++ 00 9988895	
	++ 00 6688847	
	— 01 1494904	
	— 02 3306078	
		π_{rs} rs
		+ 00 3814016 11
		— 00 1520008 12
		+ 02 8767727 13
		— 01 9947170 14
		+ 02 8767720 15
		— 00 1520015 16
		— 02 4325661 17
		+ 02 8862717 18
		+ 00 4030384 22
		— 00 1586083 23
		+ 02 9764012 24
		— 00 1010058 25
		+ 02 7669361 26
		+ 03 6948763 27
		— 02 9551663 28
		+ 00 3976655 33
		— 00 1565645 34
		+ 02 9363970 35
		— 00 1010057 36
		— 04 8356771 37
		+ 03 4648722 38
		+ 00 4001453 44
		— 00 1565651 45
		+ 02 9764036 46
		+ 04 9716695 47
		— 02 7169150 48
		+ 00 3976656 55
		— 00 1586075 56
		— 04 8356590 57
		+ 03 4648721 58
		+ 00 4030384 66

+— 03 6948731 67
 —— 02 9551728 68
 +— 00 1927492 77
 —— 00 1897433 78
 +— 00 2062234 88

$\rho_r^{(0)}$ r

+— 13 4651286 1
 +— 00 2500003 2
 +— 00 2499999 3
 +— 15 3200476 4
 +— 00 2499998 5
 +— 00 2499999 6
 +— 14 7645280 7
 +— 14 8641033 8

δ_r r

— 01 7161677 1
 +— 01 3777354 2
 +— 01 3685380 3
 — 01 7340038 4
 +— 01 3685396 5
 +— 01 3777359 6
 +— 03 3056541 7
 — 02 4543414 8

$\rho_r^{(1,2)}$ r

— 01 8594012 1
 +— 00 2953285 2
 +— 00 2942245 3
 — 01 8808046 4
 +— 00 2942246 5
 +— 00 2953282 6
 +— 03 3667849 7
 — 02 5452096 8

$\pi_{rs,1}$ rs

+— 01 1214399 12
 +— 01 1214402 16
 — 02 3446381 17
 — 02 2638498 23
 +— 02 1783611 34
 +— 02 1783737 45
 — 02 2638658 56
 +— 03 3608260 78

π_{rs}

— 02 1122486
 — 02 8708803
 +— 02 5911616
 — 02 8942781
 +— 02 6895332
 — 02 5484246
 +— 02 6809356
 — 02 1414748

$\pi_{rs,3}$

— 02 1033360
 +— 02 1230941
 — 03 2511431
 — 02 1014295
 +— 02 1243536
 +— 04 8844670
 +— 04 9405810
 +— 04 4683537

$\pi_{rs,4}$

— 02 4839530
 — 02 4839329
 +— 02 4713534
 +— 02 6250671
 — 02 4919708
 — 02 4919682
 +— 02 6250423
 — 02 1217785

$\pi_{rs,5}$

+— 02 1231064
 — 02 1033520
 — 03 2511400
 +— 04 9405226
 +— 04 8843921
 +— 02 1243863
 — 02 1013977
 +— 04 4683514

$\pi_{rs,6}$

— 02 8708825
 — 02 1122456
 +— 02 5911658

+— 02 6809358
 — 02 5484034
 +— 02 6895054
 — 02 8942692
 — 02 1414760

$\pi_{rs,7}$

+— 03 7048104
 +— 03 7048129
 — 02 4171448
 — 03 1730054
 +— 03 1226693
 +— 03 1226670
 — 03 1730031
 — 01 1456131

$\pi_{rs,8}$

+— 02 1624328
 +— 02 1624330
 — 02 8416696
 — 03 3855010
 +— 03 2701544
 +— 03 2701592
 — 03 3855070
 +— 01 1815410

$\pi_{rs,12}$ rs

+— 00 2406279 12
 — 00 1942791 16
 — 01 3285177 17
 — 00 2011089 23
 +— 00 1286581 34
 — 01 9079049 45
 +— 00 1264728 56
 +— 02 6205743 78

$\pi_{rs,16}$

— 00 1942791
 +— 00 2406271
 — 01 3285179
 +— 00 1264725

— 01 9079044	+ 00 1291635	— 00 2054856
+ 00 1286579	— 01 9228828	+ 03 8518816
— 00 2011090	— 02 1316342	$\pi_{rs,56}$
+ 02 6205754		+ 00 1264728
	$\pi_{rs,34}$	— 00 2011090
$\pi_{rs,17}$	+ 00 1286581	+ 02 5882611
— 01 3285177	— 01 9079044	— 01 9228828
— 01 3285179	— 02 3484879	+ 00 1291637
+ 00 2550527	— 00 2054856	— 00 2054856
+ 02 5882654	+ 00 2424971	+ 00 2419453
— 02 3484879	— 00 2034063	— 02 1316532
— 02 3484841	+ 00 1291637	$\pi_{rs,78}$
+ 02 5882611	+ 03 8518923	+ 02 6205743
+ 01 4904025		+ 02 6205754
	$\pi_{rs,45}$	— 01 4904025
$\pi_{rs,23}$	— 01 9079049	— 02 1316542
— 00 2011089	+ 00 1286579	+ 03 8518923
+ 00 1264725	— 02 3484841	+ 03 8518816
+ 02 5882654	+ 00 1291635	— 02 1316532
+ 00 2419445	— 00 2034063	+ 01 1220130
— 00 2054856	+ 00 2424965	

Далее следуют результаты расчета толуола в режиме 13, которые мы опускаем.

Бензил

(№ 343, режим 15)

λ_i	+ 00 4062601	+ + 00 5000001
— + 01 2101002	+ 00 2379816	+ 07 6557241
— + 01 1259280	— 00 4999999	+ 06 4526730
— + 01 1000000	+ 00 1162935	— 00 3779644
— 10 2910383	+ 00 3535533	— 06 2277080
+ + 00 9999999	— + 00 5615165	+ 00 3779647
+ + 01 1259280	+ 00 3535532	— 06 3821407
+ + 01 2101002	+ 00 1162935	— 00 3779646
C_{ri}	+ 00 3970527	+ + 00 7559287
— 00 4999999	+ 06 5765033	+ 08 3473270
+ 00 4062597	— 00 4999998	— + 00 5000000
— 00 3535532	+ + 00 5000003	— 00 4999999
+ 00 3365565	+ 06 1331728	+ 07 6566278
— 00 3535536	— 00 4999996	+ + 00 5000000

+— 00 4999999
 +— 06 1528279
 —+ 00 5000004
 —— 00 1162941
 +— 00 3535531
 ++ 00 5615165
 +— 00 3535531
 —— 00 1162941
 —— 00 3970520
 +— 00 4999996
 +— 00 4062603
 +— 00 3535532
 +— 00 3365569
 +— 00 3535539
 +— 00 4062595
 +— 00 2379814

p_{rs}

++ 01 1000000
 ++ 00 5225540
 —— 06 4374451
 —— 00 2249601
 +— 06 2294982
 ++ 00 5225532
 ++ 00 6350340
 ++ 01 1000000
 ++ 00 7050371
 +— 07 6355548
 —— 00 2949623
 +— 06 1125445
 +— 06 1292755
 ++ 00 9999995
 ++ 00 6350334
 +— 08 5260517
 —— 00 2949633
 —— 00 1124801
 ++ 01 1000000
 ++ 00 6350339
 —— 06 3949171
 +— 06 3431632
 ++ 01 1000000
 ++ 00 7050371

—— 00 1124796
 ++ 00 9999994
 —— 07 5937545
 ++ 00 9999993

M

++ 01 8720566

π_{rs}

+— 00 3075555
 —— 01 7276818
 +— 02 4980722
 —— 01 3966744
 +— 02 4980746
 —— 01 7276792
 —— 00 1323134
 +— 00 4688389
 —— 00 1895040
 —— 02 4243679
 —— 01 7702395
 —— 01 5371493
 —— 01 7158422
 +— 00 3931627
 —— 00 1323135
 +— 01 1061507
 —— 01 7702421
 —— 02 9916795
 +— 00 4290142
 —— 00 1323137
 —— 02 4243643
 —— 00 1162322
 +— 00 3931625
 —— 00 1895039
 —— 02 9916706
 +— 00 4688389
 —— 01 7158431
 +— 00 4115476

$\rho_r^{(0)}$

+— 12 2049129
 +— 00 1428571
 +— 13 5185096

+— 00 1428573
 +— 12 1460315
 +— 00 1428572
 ++ 00 5714283

$\bar{\pi}_{r,s}$

+— 00 3075555
 —— 01 7276809
 +— 02 4980722
 —— 01 3966734
 +— 02 4980746
 —— 01 7276782
 —— 00 1323137
 +— 00 4688388
 —— 00 1895041
 —— 02 4243693
 —— 01 7702383
 —— 01 5371496
 —— 01 7158417
 +— 00 3931627
 —— 00 1323134
 +— 01 1061507
 —— 01 7702414
 —— 02 9916845
 +— 00 4290141
 —— 00 1323136
 —— 02 4243730
 —— 00 1162323
 +— 00 3931625
 —— 00 1895040
 —— 02 9916788
 +— 00 4688390
 —— 01 7158428
 +— 00 4115481

$\bar{\delta}_r$

—— 00 1020654
 +— 01 1779192
 —— 01 6264417
 —— 02 6343134
 —— 01 6264413
 +— 01 1779194
 +— 00 1981129

$\bar{\rho}_r^{(1,2)}$	— 01 8163276	— 01 4020811
	— 01 6122448	+ 01 6452625
— 00 1224785	+ 01 6122444	
+ 00 1642074	+ 01 6122446	$\pi_{rs,16}$
— 01 7517300	— 01 6122447	— 01 7553288
+ 00 1352455		+ 00 3070149
— 01 7517296	$\pi_{rs,5}$	— 00 1951647
+ 00 1642075	+ 07 3962173	+ 01 6452645
+ + 00 8091639	— 07 8333420	— 01 4020815
	+ 07 3774859	+ 01 9979838
$\pi_{rs,1}$	— 07 1590337	— 00 1604335
— 07 9836147	+ 07 3065789	
— 07 3176808	— 06 2120335	$\pi_{rs,17}$
+ 07 7498893	— 07 7474769	— 00 1951649
+ 07 9158008		— 00 1951647
— 07 6757123	$\pi_{rs,6}$	+ 00 3704069
+ 07 1985840	+ 01 4081631	+ 01 4962885
— 07 3675571	+ 01 4081640	— 01 3966739
	— 01 8163263	— 01 3966718
$\pi_{rs,2}$	— 01 6122454	+ 01 4962858
+ 01 4081617	+ 01 6122451	
+ 01 4081640	— 01 8163262	$\pi_{rs,23}$
— 01 8163274	+ 01 8163289	— 00 1604337
+ 01 8163247		+ 01 6452645
— 01 8163269	$\pi_{rs,7}$ <i>rs</i>	+ 01 4962885
+ 01 6122448	— 00 1224489 12	+ 00 2560257
— 01 6122446	— 00 1224489 16	— 00 2453342
	+ 00 2448980 17	+ 00 1196318
$\pi_{rs,3}$	+ 01 4081630 23	— 01 8404500
+ 06 1203094	— 01 4081629 34	
— 07 8784475	— 01 4081614 45	$\pi_{rs,34}$
— 07 1518884	+ 01 4081618 56	+ 01 9979846
+ 06 1597928		— 01 4020815
+ 07 7432244	$\pi_{rs,12}$	— 01 3966739
+ 07 2034119	+ 00 3070145	— 00 2453342
— 07 2463632	— 01 7553288	+ 00 3004036
	— 00 1951649	— 00 1946241
$\pi_{rs,4}$	— 00 1604337	+ 00 1196321
+ 01 4081639	— 00 1604337	
+ 01 4081636	+ 01 9979846	$\pi_{rs,45}$
		— 01 4020811
		+ 01 9979838

— 01 3966718	$\pi_{rs,56}$	+ 01 4962858
+ 00 1196318		— 01 8404500
— 00 1946241		+ 00 1196321
+ 00 3004033	+ 01 6452625	— 00 2453344
— 00 2453344	— 00 1604335	+ 00 2560259

Пример проведения расчетов без приставки

Может возникнуть необходимость работы без приставки, например тогда, когда не хватит ячеек ОЗУ. В этом случае карту № 1 заменяем на карту, в которой указана только передача управления на начало счета. Карты с исходными данными приставляются к картам № 1—49 (но без $k\Sigma$ после карты № 49) и подсчитывается $k\Sigma$ объединенной колоды. Элементы матрицы и числа g_i могут быть заданы в десятичной системе, но перед обращением к программе их нужно перевести в код М-20. В отличие от случая работы с приставкой в ячейку 1110 ничего не посылают. Все остальное аналогично случаям работы с приставкой. Однако обращение будет иным. Например, для режима 13 обращение имеет такой вид: 016 \downarrow 0035 0644.

Рассмотрим пример работы без приставки. Пусть нужно рассчитать радикал аллил



с $g_i = 2, 1, 0$ в режиме 13 и метан, матрица **В** и массив $\{g_i\}$ которого приведены выше, в режиме 8. Из всех режимов выбираем тот, который вычисляет наибольшее количество матриц и векторов. В данном примере это режим 13. В команде, которую требовалось послать в ячейку 1110 по АЗ, есть ячейка 0644. Значит, всю информацию можно начинать с ячейки 0645. Выписываем все значения n и k и оставляем ячейки для записи начала диагональных элементов матрицы. В нашем случае их два (0650 и 0651). После засылки необходимой информации переводим числа и начинаем счет. Матрицы записываем в порядке обратном тому, в котором они должны рассчитываться.

На бланках первая карта программы и входные данные для рассматриваемого примера записываются следующим образом:

Адрес	М	Команды и числа					М	Пояснения	№№ поз.
	1		16		0652		0		1
1				Прогон!					2
2									3
3									4
4									5
5									6
6									7
7									8
									9
1									10
2									11
3									12
4	0			0645			1		50
0645					0003				2
6					0002				3
7					0004				4
0650					0707				5
1					0673				6
2				0645		0030			7
3				0650		0031			8
4				0646		0032			9
5				7722		0033			10
6			16	0657	7501	7610			11
7		2	10	0667	0025	0667			12

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
	0660		16	0661	0035	0644		51	
	1			0647		0030		2	
	2			0651		0031		3	
	3			0647		0032		4	
	4					0306		5	
	5		16	0666	0035	0375		6	
	6		17					7	
	7		01	200			Числа!	8	
	0670		01	200				9	
	1		01	200				10	
	2		01	200				11	
	3		01	100				12	
	4		01	100				52	
	5		01	100				2	
	6		01	100				3	
	7		01	119				4	
	0700		01	119				5	
	1		01	119				6	
	2		01	119				7	
	3		01	119				8	
	4		01	119				9	
	5		01	100				10	
	6		01	200				11	
	7		0					12	

	Адрес	М	Команды и числа						М	Пояснения		№№ пов.	
	0710		0						53				
	1		0						2				
	2		01	100					3				
	3		0						4				
	4		01	100					5				
	5			Прогон!						6			
	6								7				
	7								8				
	1								10				
	2								11				
	3								12				

Программа ЭЛА

1. Общие сведения

Программа ЭЛА отличается от программ типа ХЮККЕЛЬ тем, что матрица \mathbf{B} не задается машине, а строится ею по заданным на плоскости координатам атомов. Для этого кроме координат атомов машине задаются цифровым кодом природа атомов и списки кулсоновских b_r и резонансных b_{rs} параметров для связей, образованных атомами данной природы. Резонансные параметры атомов, расстояние между которыми превышает заданное, считаются равными нулю. Такая форма задания позволяет легко строить матрицы эффективных гамильтонианов не только для самой молекулы, но и для радикалов, получаемых удалением одного из атомов молекулы, и поэтому особенно удобна для вычисления энергий локализации атомов. Вместе с тем, такая форма задания ограничивает возможности применения программы только классом соединений с сопряженными связями, для которых и только для которых вообще имеет смысл вычисление энергий локализации атомов.

Процедура диагонализации, принятая в программе ЭЛА, имеет два существенных отличия от той, которая принята в программе ХЮККЕЛЬ. Во-первых, преграды вычисляются автоматически, во-вторых, предусмотрены меры против накопления ошибок округления.

Преграды вычисляются из среднего квадратичного всех или выборочных недиагональных элементов промежуточной матрицы умножением на $\sqrt{(n-1)/(n+1)}$, где n — общее число недиагональных элементов или число их во взятой выборке. Такой выбор множителя обеспечивает то, что по крайней мере один из элементов выборки по абсолютной величине превышает преграду и устраняет возможность «зацикливания». Практически такой выбор преград приводит к тому, что элементарное вращение применяется в среднем к каждому третьему недиагональному элементу. Для вычисления преград можно было бы применять среднее из абсолютных величин выборки недиагональных элементов, умноженное на $n/n+1$. Однако тогда

пришлось бы производить элементарные вращения в среднем для каждого второго недиагонального элемента.

Для того чтобы избежать накопления ошибок округления, выполняются те же процедуры, которые применялись в программе РРР-1 [8]. Если проверка матрицы собственных векторов C на ортонормировку показывает, что последняя не выполняется с заданной точностью, матрица C заменяется на матрицу $C' = \frac{3}{2}C - \frac{1}{2}CC^+C$, которая должна быть значительно ближе к ортогональной. Затем вычисляется матрица $C'+HC'$, которая должна быть почти диагональной. Эта матрица диагонализуется, причем одновременно преобразуется матрица C' . Так как в этом случае необходимо значительно меньшее число итераций, то соответственно меньшими должны оказаться и ошибки округления. Процедуры автоматически повторяются столько раз, сколько необходимо для того, чтобы матрица C^+HC была диагональной, а C^+C — единичной с заданной точностью. Отрицательной стороной этого усовершенствования, кроме естественного удлинения программы, является необходимость хранить в памяти машины матрицу эффективного гамильтониана.

Программа ЭЛА отличается от программы ХЮККЕЛЬ еще рядом мелких усовершенствований. Как и в программе РРР-1, упрощены некоторые арифметические выражения. Так, при вычислении синуса угла поворота мы обходимся без вычисления квадратного корня. При вычислении элементов в массиве-диагонализуемой матрицы мы широко пользуемся побочными эффектами в циклах. Диагональные и недиагональные элементы симметричной матрицы объединены в одном массиве. Знаки в матрицах элементарных вращений подобраны таким образом, чтобы меньший диагональный элемент предшествовал большему после вращения. Это приводит к тому, что работа процедуры *Arrange* практически сводится к проверке правильности расположения собственных значений, хотя обойтись без нее совсем нельзя, так как в исключительных случаях могут наблюдаться инверсии порядка собственных значений.

В отличие от программ РРР-1 и ХЮККЕЛЬ в программе ЭЛА мы отказались от применения двумерных массивов [21]. Благодаря этому и дальнейшему упрощению арифметических выражений, основная процедура программы ЭЛА *Jacobi* после перевода на язык машины М-20 включает 125 команд, вместо 159 команд в той же процедуре из РРР-1.

Программа ЭЛА предназначена для расчета энергий локализации атомов в сопряженных соединениях по методу Хюккеля.

Входные данные:

- 1) m — число сортов атомов ($m \leq 10$);
- 2) v_1 — число рассчитываемых молекул;
- 3) b_1 — максимальная допустимая неточность диагонализации ($b_1 \geq 1 \cdot 10^{-9}$);
- 4) b_2 — квадрат минимального расстояния (в избранных единицах) между несвязными атомами, вычисленный с недостатком;
- 5) массив *alpha* длины m , содержащий кулоновские интегралы (в избранных единицах со своим знаком) для каждого сорта атома;
- 6) массив *beta* длины m^2 , содержащий резонансные интегралы β_{rs} (в избранных единицах со своим знаком) между всеми сортами атомов в такой последовательности: $rs = 11, 12, \dots, 1m, 21, 22, \dots, mm$.

Для каждой молекулы вводятся следующие данные:

- 1) n — число атомов в молекуле ($n \leq 28$);
- 2) u — число заполненных МО;
- 3) v — число локализуемых атомов;
- 4) w — целое число, определяющее режим работы (рекомендуем $w = 4$);
- 5) целочисленный массив a_1 длины n , указывающий сорта атомов в избранном порядке нумерации;
- 6) массив a_2 , указывающий ординаты атомов (в избранных единицах) в избранном порядке нумерации;
- 7) массив a_3 , указывающий абсциссы атомов (в избранных единицах) в избранном порядке нумерации;
- 8) целочисленный массив l_{os} длины v , содержащий номера локализуемых атомов.

При $w = 4$ на печать выдаются для каждой молекулы:

массив H_1 длины $\frac{n(n+1)}{2}$, указывающий элементы гамильтониана H_{rs} в последовательности $rs = 11, 22, \dots, nn, 12, 13, \dots, 1n, 23, 24, \dots, (n-1)n$;

массив H длины $n(n+1)/2$, указывающий электронные плотности на атомах и порядки связей в той же последовательности, что и массив H_1 ;

массив X длины n^2 , указывающий коэффициенты МО c_{ri} в последовательности $ri = 11, 12, \dots, 1n, 21, \dots, nn$;

полная π -электронная энергия молекулы;

массив a длины n , указывающий энергии МО.

Для каждого локализуемого атома: порядковый номер молекулы; порядковый номер локализации; полная энергия остатка молекулы с тем же числом π -электронов; энергия нуклеофильной локализа-

ции; энергия радикальной локализации; энергия электрофильной локализации; номер локализуемого атома в молекуле в соответствии с избранным порядком нумерации; массив а длины n , первые $n - 1$ элементы которого содержат энергии МО остатка.

При $w = 3$ вычисляются и выдаются на печать электронные плотности на атомах, порядки связей и коэффициенты МО для всех остатков, получаемых удалением локализуемого атома.

При $w = 10$ выдаются на печать только полные энергии и энергии локализации.

Ниже мы приводили программу ЭЛА, записанную в публикационной форме языка АЛГОЛ-50.

Сделаем некоторые пояснения.

1. В программе ЭЛА принят следующий порядок записи матрицы в одномерные массивы. Для симметричной матрицы $\mathbf{H} = \|h_{rs}\|$ ($h_{rs} = h_{sr}$) порядка n в первые n ячеек массива записываются диагональные элементы в порядке $rs = 11, 22, \dots, nn$. В остальные $n(n - 1)$ ячеек записываются наддиагональные элементы по строкам $rs = 12, 13, \dots, 1n, 23, 24, \dots, 2n, \dots, rs(r < s), \dots, (n - 1)n$. Матрица резонансных интегралов $\|\beta_{rs}\|$ записывается в массив ВЕТА построчно. Матрица, составленная из собственных векторов, $\|c_{ri}\|$ записывается в массив x по столбцам $ri = 11, 21, \dots, n1, 12, 22, \dots, nn$. Одномерные массивы составляются в порядке принятой нумерации атомов или сортов атомов.

2. Для обозначения стандартных операций ввода и вывода данных используются операторы *read* и *print*, отсутствующие в общепринятом списке операторов языка АЛГОЛ-60. Они должны быть расшифрованы применительно к используемому транслятору.

3. Процедура *Jacobi* (n, b, \mathbf{H}, x, g) при помощи преобразований вращения \mathbf{T}_{ik} последовательно по строкам обращает в нуль недиагональные элементы h_{ik} и h_{ki} симметричной матрицы порядка n , записанной в массиве \mathbf{H} , если они по абсолютной величине превышают b . Вращения выполняются таким образом, чтобы в преобразованной матрице

$$\mathbf{H}^T = \mathbf{T}_{ik}^+ \mathbf{H} \mathbf{T}_{ik}$$

бóльший из диагональных элементов h_{ii}^T и h_{kk}^T получил старшие индексы. Одновременно матрица \mathbf{C} , записанная в массиве x , преобразуется в $\mathbf{C}^T = \mathbf{C} \mathbf{T}_{ik}$, такую, что

$$\mathbf{C}^{T+} \mathbf{H}^T \mathbf{C}^{T+} = \mathbf{C} \mathbf{H} \mathbf{C}^+.$$

Логическая переменная g сохраняет после выполнения процедуры значение «ложь» только в том случае, если не было выполнено

ни одно вращение, т. е. если все недиагональные элементы матрицы H^T по абсолютной величине не превышают b . Следует иметь в виду, что однократное применение процедуры не обеспечивает того, чтобы в преобразованной матрице все недиагональные элементы стали меньше b , а все диагональные элементы расположились в порядке убывания.

4. Процедура *Unit* (n, x) строит в массиве x единичную матрицу.

5. Процедура *Rewrite* ($m, H, H1$) переписывает m ячеек из массива H в массив $H1$.

6. Процедура *Var* ($n, n1, b1, H, b$) вычисляет среднее квадратичное $(n1 - n)$ недиагональных элементов матрицы H (умноженное на $\sqrt{(n1 - n):(n1 - n + 1)}$) и сравнивает его с заданной величиной $b1$. В b формируется преграда, равная этому среднему или $b1$, если среднее меньше, чем $b1$. Если нужно вычислять среднее квадратичное всех недиагональных элементов матрицы H , то выбираем $n1 = n(n + 1)/2$.

Можно использовать любое $n1$, заключенное между $n + 1$ и $n(n + 1)/2$. При $n1 = 2n - 1$ вычисляется среднее из недиагональных элементов первой строки матрицы H .

7. Процедура *Arrange* (n, H, x) проверяет, расположены ли диагональные элементы матрицы H в порядке убывания и, если нет, то располагает их в таком порядке. Одновременно переставляются соответствующие строки в массиве x . Недиагональные элементы матрицы H не переставляются и таким образом теряют смысл.

8. Процедура *Vanish* (m, H) очищает первые m ячеек массива H .

9. Процедура *Check* (n, b, x, H, g) проверяет ортогональность матрицы C , записанной в массиве x . Логическая переменная g сохраняет значение «ложь» только тогда, когда ортогональность выполняется с заданной точностью b . Одновременно произведение CC^+ заносится в массив H .

10. Процедура *Adjust* (n, H, x) улучшает ортогональность матрицы C , записанной в x , вычисляя $C' = (\frac{3}{2}I - CC^+)C$, где I — единичная матрица. Произведение CC^+ должно быть предварительно занесено в H .

11. Процедура *Transform* ($n, H1, x, H$) преобразует симметричную матрицу H_1 , записанную в массиве $H1$ в матрицу $H = C^+H_1C$. Матрица C должна быть записана в массив x . Результат заносится в массив H . Содержимое массивов $H1$ и x не изменяется. Перед применением процедуры массив H должен быть очищен.

12. Процедура *Density matrix* ($n, u, u1, f, x, H$) вычисляет вклад в матрицу плотности орбиталей с номерами от u_1 до u включительно, с числом заполнения f . Результат помещается в массив H .

13. Точность вычисления свойств молекул по программе ЭЛА не менее $8D$.

Приводим запись программы ЭЛА в публикационной форме языка АЛГОЛ-60.

```

begin    boolean g; integer m, v, v1, y, y1, w, n, u; real b, b1, b2, e,
         energy; integer array A1 [1 : n], L [1 : v]; array ALPHA
         [1 : m], BETA [1 : m ↑ 2], A, A2, A3 [1 : n], H, H1 [1 : n ×
         (n + 1)/2], x[1 : n ↑ 2];
procedure Jacobi (n, b, H, x, g); value n, b; integer n; real b; boolean
g; array H, x;
begin    integer p, q, r, k, j, i, i1, i2; real c, s, d, d1, d2, t, t1, t2;
         g := false; p := n; for i1 := 1 step 1 until n - 1 do for
         i2 := i1 + 1 step 1 until n do
begin    p := p + 1;
comment в p формируется номер элемента  $H_{i1 i2}$  в массиве H;
if abs (H [p]) > b then
begin    t2 := (H [i2] - H [i1])/2; d := sqrt (t2 ↑ 2 + H[p] ↑ 2);
         c := sqrt ((abs (t2)/d + 1)/2); s := H [p]/d/c/2; if
         t2 ≤ 0 then s := -s;
comment в c и s сформированы косинус и синус угла вращения,
         анулирующего элемент  $H_{i1 i2}$ ;
         d2 := H [i1] + t2; H [i2] := d2 - d; H [i2] := d2 +
         d; H [p] := 0;
comment вычислены и расположены диагональные элементы  $H^T$ ;
         q := i1 + n - 1; r := i2 + n - 1; k := n × (i1 - 1);
         j := n × (i2 - 1); for i := 1 step 1 until n do
begin    t := H [q] × s + H [r] × c; d := H [q] × c - H [r] ×
         s; k := k + 1; j := j + 1;
comment в k и l формируются номера элементов  $X_{ii1}$  и  $X_{ii2}$  в мас-
         сиве x;
         t1 := x [k] × s + x [j] × c; d1 := x [k] × c - x [j] ×
         s; if t2 ≤ 0 then
begin    d2 := t; t := d; d := d2; d2 := t1; t1 := d1; d1 := d2
end    t2 ≤ 0; x [j] := t1; x [k] := d1;
comment вычислены элементы преобразованной матрицы  $C^T$ ;
if (i ≠ i1) ∧ (i ≠ i2) then
begin    h [r] := t; h [q] := d
end    вычислены недиагональные элементы преобразованной
         матрицы  $H^T$ ;

```

```

q := if i < i1 then q + n - 1 - i else q + 1; r := if
i < i2 then r + n - 1 - i else r + 1;
comment в q и r формируются номера элементов  $H_{i1}$  и  $H_{i2}$  или
 $H_{i1}$  и  $H_{i2}$ 
end i;
g := true
end abs H [p] > b
end i1, i2
end Jacobi;
procedure Unit (n, x); value n; array x;
begin integer i, k, p; for i := 1 step 1 until n do for k := 1
step 1 until n do
begin p := p + 1;
comment в p формируется номер  $x_{ki}$  в массиве x;
x [p] := if i = k then 1 else 0
end i, k
end Unit;
procedure Rewrite (m, H, H1); value m; integer m; array H, H1;
begin integer i; for i := 1 step 1 until m do H1 [i] := H [i]
end Rewrite;
procedure Bar (n, n1, b1, H, b); value n, n1, b1; integer n, n1; real b1,
b; array H;
begin integer i; b := 0; for i := n + 1 step 1 until n1 do b := b +
H [i] ↑ 2; b := sqrt (b / (n1 - n + 1)); if b < b1 then b := b1
end Bar;
procedure Arrange (n, H, x); value n; integer n; array H, x;
begin integer i, k; real c; for i := 1, i + 1 while i < n do if
H [i] > H [i + 1] then
begin c := H [i]; H [i] := H [i + 1]; H [i + 1] := c; for k :=
n × i - n + 1 step 1 until n × i do
begin c := x [k]; x [k] := x [k + 1]; x [k + 1] := c
end k; if i ≠ 1 then i := i - 2
end H[i] > H [i + 1]
end Arrange;
procedure Vanish (m, H); value m; integer m; array H;
begin integer i; for i := 1 step 1 until m do H[i] := 0
end Vanish;
procedure Check (n, b, x, H, g); value n, b; integer n; real b; boolean
g; array x, H;
begin integer p, k, j, i, i1; real s; g := false; p := n; for i := 1
step 1 until n do for i1 := 0 step 1 until n - i do

```

```

begin      s := 0; k := i1 × n; for j := n × i - n + 1 step 1
until n × i do s := s + x [j] × x [j + k]; if i1 = 0 then
begin      H[i] := s; s := s - 1
end
end        i1 = 0 else
begin      p := p + 1; H [p] := s
end
end        i1 ≠ 0; if abs (s) > b then g := true
end
end        i, i1
end        Check;
procedure Adjust ( n, H, x); value n; integer n; array H, x;
begin      integer p, q, i, k, j; real c; array A [1 : n]; for i := 1 step 1
until n do
begin      for k := 1 step 1 until n do
begin      A [k] := 0; p := k + n - 1; q := i; for j := 1 step 1
until n do
begin      c := if i = k then (H [k] - 3)/2 else H [p]/2; A [k] :=
A [k] - c × x [q]; q := q + n; p := if j < k then p + n -
j - 1 else p + 1
end
end
end        j
end        k; q := i for k := 1 step 1 until n do
begin      x[q] := A[k]; q := q + n
end
end        k
end        i
end        Adjust;
procedure Transform (n, H1, x, H); value n; integer n; array H, H1, x;
begin      integer p, i, i1, i2, j, k, q; real c; p := n; for i1 := 1
step 1 until n do
begin      j := n × (i1 - 1); for i2 := 1 step 1 until n do
begin      c := 0; q := i2 + n - 1; j := j + 1; k := j - i2;
for i := 1 step 1 until n do
begin      k := k + 1; r := if i = i2 then i else q; c := c + x [k] ×
H1 [r]; q := if i < i2 then q + n - 1 - i else q + 1
end
end        i; q := p; H [i1] := H [i1] + x [j] × c; for i := j +
n step n until n ↑ 2 do
begin      q := q + 1; H [q] := H [q] + x [i] × c
end
end        i
end        i2; p := q
end        i1
end        Transform;
procedure Density matrix (n, u, u1, f, x, H); value n, u, u1, f; integer
n, u, u1; real f; array x, H;
begin      integer p, i, k, j; real c; p := n; for i := 1 step 1 until n
do for k := 0 step 1 until n - i do

```

```

begin      c := 0; for j := n × (u1 - 1) + i step n until n × u do
           c := c + x [j] × x [j + k]; c := f × c; if k = 0 then
           H [i] := c else
begin      p := p + 1; H [p] := c
end
end        k ≠ 0
end        i, k
end        Density matrix;
comment   начало программы ЭЛА;
           read (m, v1, b1, b2, ALPHA, BETA); y1 := 0;
nu:       y1 := y1 + 1;
comment   y1 — счетчик молекул;
           y := 0; read (n, u, v, w, A1, A2, A3, L);
lu: begin  integer p, r, i, k; real s; p := n; for i := 1 step 1 until n
           do
begin      r := A1 [i]; H [i] := ALPHA [r]; for k := i + 1 step 1
           until n do
begin      p := p + 1; r := (r - 1) × m + A1 [k]; s := (A2[k] —
           A2 [i]) ↑ 2 + (A3 [k] — A3[i]) ↑ 2; H [p] := if s > b2
           then 0 else BETA [r]
end
end        k
end        i
end        в массиве H построен гамильтониан молекулы;
           if w < 5 then print (H); Rewrite (n × (n + 1) ÷ 2, H, H1);
           Unit (n, x);
bar:      Bar (n, 2 × n, b1, H, b); if w < 3 then print (b);
           Jacobi (n, b, H, x, g); if g then go to bar; Arrange (n, H, x);
           Rewrite (n, H, A); Check (n, b1, x, H, g); if g then
begin     Adjust (n, H, x); Vanish (n × (n + 1) ÷ 2, H);
           Transform (n, H1, x, H); go to bar
end
end       g; energy := 0; for i := 1 step 1 until u do energy :=
           energy + A [i]; energy := 2 × energy;
comment   вычислена π-электронная энергия состояния;
           if w < 7 then
begin     Density matrix (n, u, 1, 2, x, H); print (H, x)
end
end       при w < 7 печать матрицы плотности и собственных
           функций;
           if y = 0 then
begin     w := 2 × w; n := n - 1; e := energy; print (energy);
           go to loz
end
end       y = 0;
begin     integer p, i; real c, t, d; p := L [y]; for i := n + 2
           step - 1 until p + 1 do

```

```

begin      A1 [i] := A1 [i - 1]; A2 [i] := A2 [i - 1]; A3 [i] :=
           A3 [i - 1]
end        i; i := A1 [p] := A1 [n + 2]; A2 [p] := A2[n + 2]; A3
           [p] := A3 [n + 2];
comment   восстановление координат исходной молекулы;
           c := energy - e; d := A [u] - ALPHA [i]; t := c - d;
           d := t - d;
           print (y1, y, energy, c, t, d, p)
end;
loz:      if w < 9 then print (A);
comment   при w < 9 печатаются собственные значения;
           if y < v then
begin     integer p, i; y := y + 1; p := L [y]; A1 [n + 2] :=
           A1 [p]; A2 [n + 2] := A2 [p]; A3 [n + 2] := A3 [p]; for
begin     i := p step 1 until n + 1 do
           A1 [i] := A1 [i + 1]; A2 [i] := A2 [i + 1]; A3 [i] :=
           A3 [i + 1]
end       координаты локализуемого атома перенесены в конец
           массивов;
           go to lu
end       y < v; if y1 < v1 then go to nu
end       ЭЛА;

```

Сделаем некоторые пояснения к программе ЭЛА, записанной на входном языке транслятора ТА-2 машины М-20.

1. С целью экономии машинного времени описания процедур заменены блоками. При этом заголовки процедур отброшены, блок тела процедуры ставится на место оператора обращения к соответствующей процедуре. Формальные параметры, которые встречались в записи тела процедуры, сделаны глобальными. Для облегчения ориентировки в программе перед каждым таким блоком дается комментарий — идентификатор соответствующей процедуры. В транслятор эти комментарии не вводят.

2. В начало блоков вынесены некоторые повторяющиеся арифметические выражения, например $n - 1$ и $\frac{n(n+1)}{2}$. Для хранения этих величин введены дополнительные идентификаторы переменных.

3. Внесены небольшие изменения, связанные со спецификой перевода транслятором ТА-2 отдельных выражений. Например, если в заголовке цикла после until стоит арифметическое выражение, то оно всегда вычисляется перед циклом, и в заголовке цикла пишется идентификатор его значения. Простые идентификаторы выделяются и для многократно используемых элементов массивов.

4. В соответствии с обозначениями операторов, принятом в языке транслятора ТА-2, операторы *read* и *print* заменены операторами inout («r 10—2», A, a) и inout («r2—10», A, a), которые осуществляют ввод и вывод переменных и массивов с переводом из двоичной системы в десятичную или наоборот.

5. В соответствии с требованиями языка транслятора введены комментарии, ограничивающие максимальные размеры массивов. Указанные в нашей программе максимальные размеры массивов позволяют разместить их в оперативной памяти машины М-20. Они близки к верхнему пределу размеров массивов, которые можно разместить в оперативной памяти машины с помощью транслятора, но при более экономном использовании оперативной памяти порядок матриц может быть существенно повышен. Привлекая другие виды памяти, можно значительно увеличить размеры массивов и с помощью транслятора, но в этом случае возрастет машинное время, необходимое для расчета даже небольших молекул.

6. В соответствии с требованиями языка транслятора, большие буквы не применяются или заменяются малыми подчеркнутыми. Греческие буквы пишутся латинскими словами с подчеркиванием.

```

begin    boolean g; integer m, v, v1, y, y1, w, n, n1, n2, u, i, i1,
          i2, k, j, p, q, r1, r; real b, b1, b2, d, d1, d2, t, t1, t2, t3,
          c, s, e; inout («r 10—2», m, v1); y1 := 0; k := m × m;
begin    array alpha [1 : m], beta [1 : k];
comment do «alpha» 10 «beta» 100; inout («r 10—2», b1, b2, alpha,
          beta);
nu:      inout («r 10—2», n, u, v, w); y1 := y1 + 1; y := 0; p :=
          n × n; q := (p + n) ÷ 2;
begin    integer array a1 [1 : n], loc [1 : v]; array a, a2, a3 [1 : n], h,
          h1 [1 : q], x [1 : p];
comment do «a» «a2» «a3» «a1» «loc» 28 «h» «h1» 406 «x» 784; inout
          («r 10—2», a1, a2, a3, loc);
lu:      n1 := n - 1; n2 := n × (n + 1) ÷ 2; p := n; for i := 1
          step 1 until n do
begin    r := a1 [i]; d := a2 [i]; t := a3 [i]; q := m × (r - 1);
          h [i] := alpha [r]; for k := i + 1 step 1 until n do

```

```

begin    p := p + 1; r := q + a1 [k]; s := (a2 [k] - d) ↑ 2 +
          (a3 [k] - t) ↑ 2; h[p] := if s > b2 then 0 else beta [r];
end;
end;    if w < 5 then inout («p 2—10», h); for i := 1 step 1 until
          n2 do h1 [i] := h [i]; p := 0; for i := 1 step 1 until n do
          for k := 1 step 1 until n do
begin    p := p + 1; x [p] := if i = k then 1 else 0;
end;
bar:    b := 0; for i := n + 1 step 1 until n2 do b := b + h [i] ↑ 2;
          b := sqrt (b/(n2 - n + 1)); if b < b1 then b := b1;
          if w < 3 then inout («p 2—10», b); g := false; p := n; for
          i1 := 1 step 1 until n1 do
begin    d2 := h [i1]; for i2 := i1 + 1 step 1 until n do
begin    p := p + 1; t2 := h [p]; if abs (t2) > b then
begin    t3 := (h [i2] - d2)/2; d := sqrt (t3 ↑ 2 + t2 ↑ 2); c :=
          sqrt ((abs (t3)/d + 1)/2); s := t2/d/c1/2; if t3 ≤ 0 then
          s := -s; d2 := d2 + t3; h [i2] := d2 + d; d2 := d2 -
          d; h [p] := 0; q := i1 + n1; r := i2 + n1; k := n ×
          (i1 - 1); j := n × (i2 - 1); for i := 1 step 1 until n
          do
begin    t2 := c × h [q]; d := c × h [r]; t := s × t2 + d;
          d := t2 - d × s; k := k + 1; j := j + 1; t2 := c ×
          x[k]; d1 := c × x [j]; t1 := s × t2 + d1; d1 :=
          t2 - d1 × s; if t3 ≤ 0 then
begin    t2 := t; t := d; d := t2; t2 := t1; t1 := d1; d1 := t2;
          x [j] := t1; x [k] := d1; if i ≠ i1 then if i ≠ i2 then
begin    h [r] := t; h [q] := d
          end;
end;    r1 := n1 - i; q := if i < i1 then q + r1 else q + 1; r :=
          if i < i2 then r + r1 else r + 1;
end;    g := true;

```

```

end;
end;   h [i1] := d2;
end:   if g then go to bar; for i: = 1, i + 1 while i < n do if
h [i] > h [i + 1] then
begin   c := h[i]; h[i] := h[i + 1]; h[i + 1] := c; p := n ×
i; for k: = p - n1 step 1 until p do
begin   c := x [k]; x [k] := x [k + n]; x [k + n] := c;
end;   if i ≠ 1 then i := i - 2;
end;   for i: = 1 step 1 until n do a [i] := h [i]; g := false; p:=n;
for i: = 1 step 1 until n do
begin   q := n × i; r := n - i; for i1: = 0 step 1 until r do
begin   s := 0; k := n × i1; for j: = q - n1 step 1 until q do
s := s + x [j] × x [j + k]; if i1 = 0 then
begin   h [i] := s; s := s - 1;
end
end   else
begin   p := p + 1; h [p] := s
end;   if abs(s) > b then g := true;
end;
end;
end;   if g then
begin   for i: = 1 step 1 until n do
begin   r := i; for k: = 1 step 1 until n do
begin   a [k] := 0; p := k + n1; q := i; for j: = 1 step 1
until n do
begin   c := if j = k then (h [k] - 3)/2 else h [p]/2; a [k] := a [k] -
c × x [q]; q := q + n; p := if j < k then p + n1 - j
else p + 1;
end
end;
end;
end;   for k: = 1 step 1 until n do

```



```

begin    x[r] := a [k]; r := r + n
end;
end;
end;    for i := 1 step 1 until n2 do h [i] := 0; p := n; r := n ↑ 2;
for i1 := 1 step 1 until n do
begin    j := n × (i1 - 1); for i2 := 1 step 1 until n do
begin    c := 0; q := i2 + n1; j := j + 1; k := j - i2; for
i := 1 step 1 until n do
begin    k := k + 1; r1 := if i = i2 then i else q; c := c +
x [k] × h1 [r1];
q := if i < i2 then q + n1 - i else q + 1;
end;
q := p; h [i1] := h [i1] + c × x [j]; for k := j + n step n
until r do
begin    q := q + 1; h [q] := h [q] + c × x [k];
end;
end;
end;    p := q;
end;    go to bar
end;    s := 0; for i := 1 step 1 until u do s := s + a [i]; s := 2
× s; if w < 7 then
begin    p := n; q := n × u; for i := 1 step 1 until n do
begin    r := n - i; for k := 0 step 1 until r do
begin    c := 0; for j := i step n until q do c := c + x [j] ×
x [j + k]; c := 2 × c; if k = 0 then h[i] := c else
begin    p := p + 1; h [p] := c
end;
end;
end;
end;    inout («p2—10», h, x);
end;    if y = 0 then
begin    w := 2 × w; n := n1; e := s; inout («p 2—10», s); go to
loz;

```

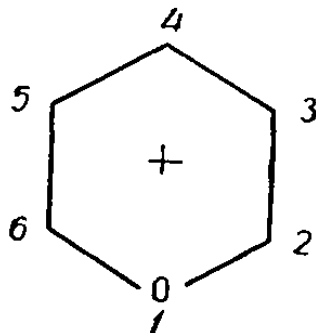
```

end;      q := n + 1;  p := loc [y] + 1;  r := a1 [q];  t :=
a2[q]; d := a3 [q]; for i := q step - 1 until p do
begin      a1 [i] := a1 [i - 1];  a2 [i] := a2 [i - 1];  a3 [i] :=
a3 [i - 1];
end;      p := p - 1;  a1 [p] := r;  a2 [p] := t;  a3 [p] := d;  c :=
s - e;  d := a [u] - alpha [r];  t := c - d;  d := t -
d;  inout («p 2-10», y1, y, s, c, t, d, p);
loz:      if w < 9 then inout («p 2-10», a);  if y < v then
begin      y := y + 1;  p := loc [y];  r := a1 [p];  t := a2 [p];
d := a3 [p]; for i := p step 1 until n do
begin      a1 [i] := a1 [i + 1];  a2 [i] := a2 [i + 1];  a3 [i] :=
a3 [i + 1];
end;      q := n + 1;  a1 [q] := r;  a2 [q] := t;  a3 [q] := d; go
to lu
end;
end;      if y1 < v1 then go to nu
end;
end;

```

2. Пример проведения расчета молекулы пирилия

Первичная запись входных данных для пирилия



в том виде, как она записывается на стандартных бланках для перфокарт, такая:

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
			01	200				$m=2$	1
	1	1	01	1000			1	$k\Sigma$	2
	2			Прогон!					3
	3								4
	4								5
	5								6
	6								7
	7								8
									9
	1								10
	2								11
	3								12
	4	1	01	100				$v1 = 1$	2
	5	1	01	0400			1	$k\Sigma$	2
	6			Прогон!			-		3
	7								4
									5
	1								6
	2								7
	3								8
	4								9
	5								10
	6								11
	7								12

Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
		1	07	100			$b1 = 10^{-8}$	3
1	1	1	07	0400		1	$k\Sigma$	2
2				Прогон!				3
3								4
4								5
5								6
6								7
7								8
								9
1								10
2								11
3								12
4			01	400			$b2 = 4$	4
5	1		01	2000		1	$k\Sigma$	2
6				Прогон!				3
7								4
								5
1								6
2								7
3								8
4								9
5								10
6								11
7								12

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
		1						$\alpha = 0$	5
	1		2	01	200			-2	2
	2	1	2	01	1000		1	$k\Sigma$	3
	3				Прогон!				4
	4								5
	5								6
	6								7
	7								8
									9
	1								10
	2								11
	3								12
	4		2	01	100			$\beta = -1$	6
	5		2	01	100			-1	2
	6		2	01	100			-1	3
	7	1						0	4
		1	6	03	1400		1	$k\Sigma$	5
	1				Прогон!				6
	2								7
	3								8
	4								9
	5								10
	6								11
	7								12

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
			01	600				$n_1 = 6$	7
	1	1	01	3000			1	$k\Sigma$	2
	2				Прогон!				3
	3								4
	4								5
	5								6
	6								7
	7								8
									9
	1								10
	2								11
	3								12
	4		01	300				$n_1 = 3$	8
	5	1	01	1400			1	$k\Sigma$	2
	6				Прогон!				3
	7								4
									5
	1								6
	2								7
	3								8
	4								9
	5								10
	6								11
	7								12

	Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.
			01	300				$v_1 = 3$	9
	1	1	01	1400			1	$k\Sigma$	2
	2				Прогон!				3
	3								4
	4								5
	5								6
	6								7
	7								8
									9
	1								10
	2								11
	3								12
	4		01	400				$w_1 = 4$	10
	5	1	01	2000			1	$k\Sigma$	2
	6				Прогон!				3
	7								4
									5
	1								6
	2								7
	3								8
	4								9
	5								10
	6								11
	7								12

Адрес	М	Команды и числа				М	Пояснения	№№ поз.	
			01	200			$a1_1 = 2$	11	
1			01	100			1	2	
2			01	100			1	3	
3			01	100			1	4	
4			01	100			1	5	
5			01	100			1	6	
6	1		06	3400		1	$k\Sigma$	7	
7			Прогон!						8
								9	
1								10	
2								11	
3								12	
4		2	01	210			$a2_1 = -2,1$	12	
5		2	01	140			-1,4	2	
6	1						0	3	
7		0	00	700			+0,7	4	
	1						0	5	
1		2	01	140			-1,4	6	
2	1	6	03	5620		1	$k\Sigma$	7	
3			Прогон!						8
4								9	
5								10	
6								11	
7								12	

Адрес	М	Команды и числа					М	Пояснения	№№ поз.
	1						$a_{3_1} = 0$	13	
1			01	121			+1,21	2	
2			01	121			+1,21	3	
3	1						0	4	
4		2	01	121			-1,21	5	
5		2	01	121			-1,21	6	
6	1	4	04	2204		1	$k\Sigma$	7	
7			Прогон!					8	
								9	
1								10	
2								11	
3								12	
4			01	400			$loc_1 = 4$	14	
5			01	500			5	2	
6			01	600			6	3	
7	1		03	7400		1	$k\Sigma$	4	
			Прогон!					5	
1								6	
2								7	
3								8	
4								9	
5								10	
6								11	
7								12	

Результаты расчета для пирилия приведены в том порядке, в каком они выдаются на печать.

H_{rs}	r,s	— — 00 240805052 2,6	++ 00 500000000 5,6
— + 01 200000000	1,1	++ 00 646725235 3,4	— — 00 186097468 6,1
+ — 00 000000000	2,2	+ — 10 123909275 3,5	+ — 00 357515167 6,2
+ — 00 000000000	3,3	— — 00 303235373 3,6	— — 00 472529728 6,3
+ — 00 000000000	4,4	++ 00 646725235 4,5	++ 00 512995958 6,4
+ — 00 000000000	5,5	+ — 00 189896985 4,6	— — 00 472529728 6,5
+ — 00 000000000	6,6	++ 00 696764628 5,6	+ — 00 357515167 6,6
— + 01 100000000	1,2	+ — 08 97 + 63 74 kΣ	— + 39 752 9 + 4 kΣ
+ — 00 000000000	1,3		
+ — 00 000000000	1,4	C_{ir}	M
+ — 00 000000000	1,5	++ 00 830044896 1,1	— + 02 106983551
— + 01 100000000	1,6	+ — 00 349546714 1,2	
— + 01 100000000	2,3	+ — 00 163449243 1,3	λ_i
+ — 00 000000000	2,4	+ — 00 115014561 1,4	— + 01 284223568 1
+ — 00 000000000	2,5	+ — 00 163449245 1,5	— + 01 150694191 2
+ — 00 000000000	2,6	+ — 00 349546713 1,6	— + 00 999999999 3
— + 01 100000000	3,4	— — 00 349280918 2,1	++ 00 506941916 4
+ — 00 000000000	3,5	+ — 01 861078903 2,2	++ 01 100000000 5
+ — 00 000000000	3,6	+ — 00 479040508 2,3	++ 01 184223568 6
— + 01 100000000	4,5	++ 00 635778331 2,4	— + 04 4 8 — 5 11kΣ
+ — 00 000000000	4,6	+ — 00 479040508 2,5	
— + 01 100000000	5,6	+ — 01 861078903 2,6	Номер молекулы
++ 0 + 800000000	kΣ	— — 10 329892421 3,1	++ 01 100000000
		— — 00 499999999 3,2	
		— — 00 499999999 3,3	Номер локализации
p_{rs}	r,s	+ — 10 190119929 3,4	++ 01 100000000
++ 01 162194338	1,1	++ 00 500000000 3,5	
++ 00 759194948	2,2	++ 00 500000000 3,6	M
++ 01 101239092	3,3	+ — 00 392932618 4,1	— + 01 868584617
++ 00 834884870	4,4	— — 00 492529625 4,2	
++ 01 101239092	5,5	— — 00 143248706 4,3	L_i^-
++ 00 759194946	6,6	++ 00 565148398 4,4	++ 01 201250902
++ 00 520127247	1,2	— — 00 143248705 4,5	
— — 01 632989962	1,3	— — 00 492529625 4,6	L_i^o
— — 00 253195980	1,4	+ — 08 121883425 5,1	++ 01 254182560
— — 01 632989939	1,5	— — 00 499999999 5,2	
++ 00 520127244	1,6	++ 00 500000000 5,3	L_i^+
++ 00 696764627	2,3	++ 00 500000000 5,3	++ 01 307114218
+ — 00 189896985	2,4	+ — 09 194379721 5,4	
— — 00 303235372	2,5	— — 00 499999999 5,5	

Номер локализуемого атома	L_s°	M остатка, полученного при локализации 6-го атома
++01 400000000	++01 256037664	—+01 883952428
λ_i остатка i	L_s^{+}	L_s^{-}
—+01 281360650 1	++01 256037664	++01 185883090
—+01 100000000 2	Номер локализуемого атома	L_s°
—+00 529316580 3	++01 500000000	++01 228377572
++01 100000000 4	λ_i остатка i	L_s^{+}
++01 134292308 5	—+01 278165345 1	++01 270872053
++01 184223568	—+01 128733582 2	Номер локализуемого атома
—+05 62—2 440 $k\Sigma$	—10 873114914 3	++01 600000000
Номер молекулы	++00 552409457 4	λ_i остатка i
++01 100000000	++01 151657981 5	—+01 249889377 1
Номер локализации	++01 184223568	—+01 149592355 2
++01 200000000	—14 43—63151 $k\Sigma$	—00 424944813 3
M остатка, полученного при локализации 5-го атома	Номер молекулы	++00 757365811 4
—+01 813797855	++01 100000000	++01 166239633 5
L_s^{-}	Номер локализации	++01 184223568
++01 256037664	++01 300000000	—04 1 8 2228 $k\Sigma$

Приложение

Каталог молекул, рассчитанных по программам ХЮККЕЛЬ, ЭЛА и СИГМА

Ниже мы приводим перечень молекулярных структур, рассчитанных по программам ХЮККЕЛЬ, ЭЛА и СИГМА. В каталоге приводятся названия молекул, номера расчетов этой молекулы по общему каталогу ИФХ АН УССР и ИОХ АН УССР, шифр программы и примечания. Наличие нескольких номеров для одной и той же молекулы означает, что данная молекула рассчитывалась либо в разных состояниях, либо с разными наборами параметров. Номера 1—999 относятся к каталогу ИФХ АН УССР, а 1000—1999 — к каталогу ИОХ АН УССР. Названные программы обозначаются соответственно буквами Х, Э и С. В своих расчетах мы пользовались, за редким исключением, программой ХЮККЕЛЬ-К.

Результаты расчета приводимых ниже молекул хранятся в ИФХ АН УССР (№ 1—999) и в ИОХ АН УССР (№ 1000—1999).

Перечень рассчитанных молекул приводится по состоянию на 17 апреля 1966 г.

Насыщенные молекулы

Насыщенные углеводороды

n-Бутан 203, 388 Х МО ЛКОС
798 С
n-Гексан 206, 393 Х МО ЛКОС
802 С
n-Гептан 207, 398 Х МО ЛКОС
Декан 210, 420 Х МО ЛКОС
2,2-Диметилбутан 397 Х МО ЛКОС
2,3-Диметилбутан 396 Х МО ЛКОС
2,2-Диметилгексан 411 Х МО ЛКОС

2,3-Диметилгексан 412 X MO ЛКОС
2,4-Диметилгексан 413 X MO ЛКОС
2,5-Диметилгексан 414 X MO ЛКОС
3,3-Диметилгексан 415 X MO ЛКОС
3,4-Диметилгексан 416 X MO ЛКОС
2,2-Диметилпентан 403 X MO ЛКОС
2,3-Диметилпентан 401 X MO ЛКОС
2,4-Диметилпентан 402 X MO ЛКОС
3,3-Диметилпентан 404 X MO ЛКОС
2,2-Диметилпропан 392 X MO ЛКОС
804 C

Додекан 212, 422 X MO ЛКОС

Метан 200, 229, 385, 442 X MO ЛКОС
455, 795 C

Метил 443 X MO ЛКОС

2-Метилбутан 391 X MO ЛКОС
801 C

2-Метилгексан 399 X MO ЛКОС

3-Метилгексан 400 X MO ЛКОС

2-Метилгептан 408 X MO ЛКОС

3-Метилгептан 409 X MO ЛКОС

4-Метилгептан 410 X MO ЛКОС

2-Метилпентан 394 X MO ЛКОС

803 C

3-Метилпентан 395 X MO ЛКОС

2-Метилпропан 389 X MO ЛКОС

799 C

2-Метилпропил 445 X MO ЛКОС

Метилциклопентан 454 X MO ЛКОС

Нонан 209, 419 X MO ЛКОС

n-Октан 208, 407 X MO ЛКОС

n-Пентан 204, 390 X MO ЛКОС

800 C

Пропан 202, 387 X MO ЛКОС

797 C

Тетракозан 432 X MO ЛКОС

Тридекан 213, 423 X MO ЛКОС

2, 2, 3-Триметилбутан 405 X MO ЛКОС

2, 2, 4-Триметилпентан 417 X MO ЛКОС

2, 3, 4-Триметилпентан 418 X MO ЛКОС

Ундекан 211, 421 X MO ЛКОС

Циклобутан 448 X MO ЛКОС

Циклобутил 449 X MO ЛКОС
Циклогексан 452 X MO ЛКОС
Циклогексил 453 X MO ЛКОС
Циклопентан 450 X MO ЛКОС
Циклопентил 451 X MO ЛКОС
Циклопропан 447 X MO ЛКОС
Циклопропил 446 X MO ЛКОС
Этан 201, 386 X MO ЛКОС
796 C
Этил 444 X MO ЛКОС
3-Этилпентан 406 X MO ЛКОС

Другие молекулы

Глицин 541 C
1-Метил-2,5-диоксалан 334 C
Трифторметан 333 C
Этиламин 332 C

Насыщенные молекулы

Ненасыщенные углеводороды

Аллил 335—337, 339—341 X
655 C
Антрацен 153 X
626 C
Аценафтенил 585 X
636 C
Аценафтилен 633 C
Бензил 159, 343 X
534 X Учет σ -остова
535 C
Бензол 158, 500 X
205 X MO ЛКОС
624 C
1,2-Бензпирен 619, 620 X
Бифенил 631 C

Бутадиен 342, 431 X
Бутен-1 640 С
Бутен-2 639 С
9-Винилантрацен 494, 678 X
2-Винилнафталин 693, 493 X
n-Винилциклопентадиенил 467 X
1, 3, 5, 7, 9, 11-Гексафенилдодекагексаен 56 X
Гексен-1 646 С
Гексен-2 647 С
Гексен-3 648 С
1, 3, 5, 7, 9, 11, 13-Гептафенилтетрадекагептаен 57 X
1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19-Декафенилэйкозадекаен 60 X
Ди-(*n*-изопропилфенил)-метан 601 С
7, 12-Диметил-1, 2-бензантрацен 495, 496 X
1, 3-Дифенилбутадиен 52 X
Изобутилен 638 С
Коронен 346 X
1-Метилаллил 657 С
2-Метилаллил 656 С
2-Метил-бутен-1 641 С
3-Метил-бутен-1 645 С
2-Метил-бутен-2 642 С
1-Метилпентадиенил 456, 457, 460—462 X
2-Метил-пентен-1 649 С
3-Метил-пентен-1 652 С
4-Метил-пентен-1 653 С
2-Метил-пентен-2 650 С
3-Метил-пентен-2 654 С
2-Метил-пентен-3 651 С
Нафталин 625 С
1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17-Нонафенилоктадеканонаен 59 X
1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-Октафенилгексадекаоктаен 58 X
Пентадиенил 350 X
1, 3, 5, 7, 9-Пентафенилдекапейтаен 55 X
Пентацен 628 С
Пентен-1 643 С
Пентен-2 644 С
Перилен 630 С
Пирен 632 С
Пропилен 637 С
Стирол 51, 256, 683—692 X
287 X Расчет с самосогласованным фокианом **B**

1, 3, 5, 7-Тетрафенилоктатетраен 54 X
 Тетрацен 627 C
 Третичный бутил 170—172 X
 1, 3, 5-Трифенилгексатриен 53 X
 Трифенилметил 635 C
 Фенантрен 476, 617, 618 X
 542, 629 C
 Флюорантен 634 C
 Циклобутадиеи 230 X
 Циклопентадиенил 338, 348, 349, 458, 459, 463—465 X
 622 C
 Этилбензол 466 X
 Этилбензол (—H) 468 X Атом H оторван от группы CH₃
 469 X Атом H оторван от группы
 CH₂
 CH₂ = CH—CH₂—CH₂ 658 C
 CH₂ = C (CH₂) — CH₂—CH₃ 659 C
 CH₂ = C(CH₃)—CH—CH₃ 660 C
 CH₂ = C(CH₃)—CH₂—CH₂ 661 C
 (CH₃)₂C = CH—CH₂ 662 C
 CH₂ = CH—CH(CH₂)—CH₃ 668 C
 CH₂ = CH—CH₂—CH₂—CH₂ 665 C
 CH₂ = CH—CH—CH₂—CH₃ 663 C
 CH₂ = CH—CH₂—CH—CH₃ 664 C
 CH₃—CH = CH—CH₂—CH₂ 667 C
 CH₃—CH = CH—CH—CH₃ 666 C

Производные бензола

Монозамещенные бензола

Анилин 178 X
 Бензиловый спирт 315—318 X
 Бензонитрил 160 X
 Винилбензоат 611 X
 781 C
 Метилбензоат 780 C
 793 X
 Нитробензол 30 X

Феноксил 17, 17а, 17б, 173 X
Фторбензол 737 X
Хлорбензол 736 X

Дизамещенные бензола

n-Аминонитробензол 29, 179 X
n-Ацетилнитробензол 35 X
n-Бромнитробензол 32 X
Винил-*m*-нитробензоат 613, 788 X
787 С
Винил-*m*-хлорбензоат 616 X
784 С
Винил-*n*-метоксибензоат 606, 794 X
785 С
Винил-*n*-нитробензоат 612 X
786 С
Винил-*n*-фторбензоат 614 X
782 С
Винил-*n*-хлорбензоат 615 X
783 С
n-Гидроксибензил 16 X
n-Динитробензол 34 X
Метилвый эфир *o*-оксибензойной
кислоты 323, 325 X
324 X С учетом Н-связи
n-Метилфеноксил 15, 174 X
n-Нитроанизол 37 X
n-Нитробензальдегид 33 X
n-Нитробензойная кислота 36 X
n-Нитротолуол 38 X
n-Формилфеноксил 18 X
n-Фторнитробензол 28 X
o-Фтортолуол 487 X
552 С
m-Фтортолуол 488 X
553 С
n-Фтортолуол 489 X
554 С
o-Фторхлорбензол 490 X
555 С

m-Фторхлорбензол 491 X
556 C
n-Фторхлорбензол 492 X
557 C
n-Хлорнитробензол 31 X

Тризамещенные бензола

o, n-Диметилфеноксил 20 X

Метилзамещенные бензола

Толуол 501—511 X
o-Ксилол 484, 512, 513 X
549 C
m-Ксилол 485, 514, 515 X
550 C
n-Ксилол 486, 516, 517 X
551 C
Гемимеллитол (1, 2, 3) 520, 521 X
Псевдокумол (1, 2, 4) 518, 519 X
1, 3, 5-Триметилбензол 522, 523 X
Пренитол (1, 2, 3, 4) 524, 525 X
Изодурол (1, 2, 3, 5) 528, 529 X
Дурол (1, 2, 4, 5) 526, 527 X
Пентаметилбензол 530, 531 X
Гексаметилбензол 532, 533 X

Оксизамещенные бензола

Фенол 1, 321, 322 X
Пирокатехин 2 X
Резорцин 3 X
Гидрохинон 4 X
Пирогаллол 5, 5а X
Оксигидрохинон 6 X
Флороглюцин 7 X
1, 2, 3, 4-Тетраоксибензол 8 X
1, 2, 3, 5-Тетраоксибензол 9 X

1, 2, 4, 5-Тетраоксибензол 10 X
Пентаоксибензол 11 X
Гексаоксибензол 12 X

Метилзамещенные стирола

α -Метилстирол 258 X
4-Метилстирол 129 X
2, 4-Диметилстирол 130 X
3, 5-Диметил- α -метилстирол 259 X
2, 4, 5-Триметилстирол 257 X
2, 4, 6-Триметилстирол 131 X
2, 3, 4, 5-Тетраметилстирол 133 X
2, 3, 5, 6-Тетраметилстирол 132 X

Производные нафталина

1, 4-Дибромнафталин 481 X
1, 3-Диметилнафталин 483 X
548 C
4, 8-Диоксинафтохинон-1,5 596 X
597 X C учетом H-связей
1, 4-Дихлорнафталин 547 C
Метилловый эфир α -окси- β -нафтойной
кислоты 326, 328 X
327 X C учетом H-связи
Метилловый эфир 2-окси-3-нафтойной
кислоты 301, 303 X
302 X C учетом H-связи
Нафтазарин 288 X
299 X C учетом H-связей
 β -Нафтол 319, 320 X
1, 4-Нафтохинон 85, 96 X
1-Нитронафталин 482 X
1, 4 5, 8-Тетраоксинафталин 598 X
599,600 X C учетом
двух H-связей

Производные бифенила

2-Аминобифенил 181 X
4-Амино-4'-ацетилбифенил 142, 187 X
4-Ацетилбифенил 138 X

4-Амино-4'-винилбифенил 146 X
4-Амино-4'-метоксибифенил 191 X
4-Бром-4'-ацетилбифенил 139 X
4-Бром-4'-винилбифенил 137 X
4-Винилбифенил 134 X
4,4'-Динитробифенил 27, 27а, 169 X
4-Метил-4'-ацетилбифенил 143 X
4-Метил-4'-винилбифенил 135 X
4-Метокси-4'-ацетилбифенил 141 X
4-Метокси-4'-винилбифенил 140 X
4-Нитробифенил 22, 22а, 162 X
4-Нитро-4'-ацетилбифенил 42, 42а, 167 X
4-Нитро-4'-аминобифенил 21, 21а, 165, 180 X
4-Нитро-4'-бромбифенил 25, 25а, 161 X
4-Нитро-4'-карбоксибифенил 41, 41а, 166 X
4-Нитро-4'-метилбифенил 39, 39а, 168 X
4-Нитро-4'-Метоксибифенил 40, 40а X
4-Нитро-4'-формилбифенил 26, 26а X
4-Нитро-4'-фторбифенил 23, 23а, 164 X
4-Нитро-4'-хлорбифенил 24, 24а, 163 X
4-Нитро-4'-цианобифенил 68 X
4-Фтор-4'-ацетилбифенил 147 X
4-Фтор-4'-винилбифенил 144 X
4-Хлор-4'-ацетилбифенил 145 X
4-Хлор-4'-винилбифенил 136 X

Производные фенантрена

9-Бромфенантрен 477 X
Метилловый эфир 9-оксн-10-фенантрен
карбоновой кислоты 329, 331 X
330 X С учетом Н-связи
10-Оксифенантрен 310, 311 X
9-Хлорфенантрен 543 С

Мостиковые структуры

Замещенные стильбена

4-Аминостильбен 185 X
4-Амино-4'-нитростильбен 151, 177, 177а, 186 X
4,4'-Динитростильбен 152, 176, 176а X
4-Нитростильбен 150, 175, 175а X

Другие молекулы

- 4-Амино-4'-ацетилдифенилсульфид 188 X
 4-Аминодифениламин 190 X
 4-Аминодифенилметан 182 X
 4-Аминодифенилсульфид 193 X
 4-Аминодифенилэтан 184 X
 4-Амино-4'-метоксидифенилсульфид 192 X
 4-Амино-4'-нитродифенилсульфид 194 X
 Бис-*n*-(4-нитростерил)-бензол 242 X
 4,4'-Диоксидифенилметил (радикал Коппингера) 19, 40, 220—228, 377—384 X
 669 C
 4-Нитро-4'-аминодифениламин 189 X
 4-Нитро-4'-аминодифенилметан 183 X
 Пара-динитро-пара-терфенил 243 X

Производные антрахинона

- 1-Аминоантрахинон 125 X
 2-Аминоантрахинон 126 X
 1-Амино-4-оксиантрахинон 298 X
 376 X C учетом двух Н-связей
 Антрахинон 122 X
 1-Бромантрахинон 265 X
 1, 2, 3, 5, 6, 7-Гексаоксиантрахинон 297 X
 374 X C учетом двух Н-связей
 375 X C учетом шести Н-связей
 1, 2, 3, 5, 6, 7-Гексаоксиантрахинон (-4H^+) 474 X 4 протона удалены из ОН в положениях 2, 3, 6, 7; учтены две Н-связи
 1, 5-Динитроантрахинон 92 X
 1, 2-Диоксиантрахинон 93, 289 X
 351 X C учетом Н-связи
 352 X C учетом Н-связей
 1, 2-Диоксиантрахинон ($-\text{H}^+$) 475, 475а X 1 протон удален из ОН в положении 2; учтена одна Н-связь
 1, 4-Диоксиантрахинон (хинизарин) 290 X
 353 X C учетом Н-связей
 1, 5-Диоксиантрахинон 291 X
 354 X C учетом Н-связей
 1, 7-Диоксиантрахинон ($-\text{H}^+$) 473 X Протон удален из ОН в положении 7; учтена одна Н-связь

- 1, 8-Диоксиантрахинон 292 X
 355 X С учетом одной Н-связи
 356 X С учетом Н-связей
- 9, 10-Диоксиантрахинон-1,4 592 X
 593 X С учетом Н-связей
- 4, 9-Диоксиантрахинон-1, 10 594 X
 595 X С учетом Н-связей
- 1-Иодантрахинон 267 X
 2-Иодантрахинон 268 X
 2-Карбоксиантрахинон 124 X
 2-Метилантрахинон 157 X
 1-Метоксиантрахинон 269 X
 2-Метоксиантрахинон 270 X
 1-Нитроантрахинон 128 X
 2-Нитроантрахинон 127 X
 1-Нитро-2-карбоксиантрахинон 91 X
 2-Сульфоантрахинон 95 X
 1, 2, 3, 4-Тетраоксиантрахинон 294 X
 361—364 X С учетом Н-связей
- 1, 2, 5, 8-Тетраоксиантрахинон 94, 295 X
 365—370 X С учетом Н-связей
- 1, 4, 5, 8-Тетраоксиантрахинон 296 X
 371—373 X С учетом Н-связей
- 1, 2, 3-Триоксиантрахинон 293 X
 357—360 X С учетом Н-связей
- 1-Формилантрахинон 271 X
 2-Формилантрахинон 272 X
 2-Фторантрахинон 264 X
 1-Хлорантрахинон 273 X
 2-Хлорантрахинон 274 X

Гетероциклические соединения

Производные α -тиопиколина⁹

- 4'-Амино-4''- α -тиопиколинанилидобифенил 90 X
 α -Тиопиколин-о-анизидид 89 X
 α -Тиопиколин-п-анизидид 88 X

Зейф А. П. и др.— В кн.: Оптика и спектроскопия. «Наука», М., 1967, III, 43.

α -Тиопиколинанилид 87 X
 α -Тиопиколин-N(диметил)-анилид 86 X

Производные феназина

1-Аминофеназин 119 X
2-Аминофеназин 120 X
Анилид феназин-1-карбоновой кислоты 123 X
2-Бромфеназин 114 X
N-Диокись 2-метилфеназина 156, 344 X
N-Диокись 2-метоксифеназина 275, 579 X
N-Диокись 2-метокси-6-фенилфеназина 276, 580 X
N-Диокись-2-нитрофеназина 583 X
N-Диокись феназина 154, 300 X
N-Диокись 1-фенилфеназина 581 X
N-Диокись 2-фенилфеназина 582 X
N-Диокись 2-хлорфеназина 155, 345 X
1, 5-Дихлорфеназин 106 X
1-Иодфеназин 115 X
2-Иодфеназин 116 X
2-Метилнафтофеназин 101 X
2-Метилфеназин 108 X
1-Метоксифеназин 97 X
2-Метоксифеназин 99 X
Нафталид феназин-1-карбоновой кислоты 105 X
2-Нитрилфеназин 109 X
2-Нитрофеназин 111, 677 X
Феназин 98, 670—675 X
621 C
Феназин-1-карбоновая кислота 100 X
Феназин-1-формаид 121 X
2-Фенилфеназин 112 X
2-Формилфеназин 110, 676 X
1-Фторфеназин 117 X
2-Фторфеназин 118 X
2-Хлор-6-метоксифеназин 107 X
1-Хлорфеназин 103 X
2-Хлорфеназин 104 X

Основания нуклеиновых кислот, их производные и пары

Аденин 565, 731 X Амин
732 X Имин

Кругляк Юрий Алексеевич
Квакуш Виталий Семенович
Дядюша Георгий Глебович
Хильченко Валентина Иосифовна

**МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ В КВАНТОВОЙ
ХИМИИ, ВЫП. I**

*Печатается по постановлению ученого совета
Института кибернетики АН УССР*

Редактор Д. И. Попович
Художественный редактор И. П. Антонюк
Оформление художника Д. Д. Грибова
Технический редактор А. М. Лисовец
Корректор Р. С. Борнсова

БФ 03310 Зак. 7-1922. Изд. № 157. Тираж 1900
Бумага № 1, 60×84¹/₁₆. Печ. физ. листов 10,25.
Условн. печ. листов 9,53. Учетно-изд. листов
9,95. Подписано к печати 6. VI 1967. Цена 83 коп.

Издательство «Наукова думка», Киев, Репина, 3.
Отпечатано с матриц Киевской фабрики на-
бора на Типоофсетной фабрике Комитета по
печати при Совете Министров Украинской
ССР. Харьков, ул. Энгельса, 11.