



## A ESTRUTURA DO RADICAL ALILO E SEUS IÕES

### 1 — INTRODUÇÃO

Num artigo anterior [1] estudou-se o problema da separabilidade  $\sigma$ - $\pi$  para o caso da ligação dupla do etileno, por meio de um cálculo com interacção de configurações para os quatro electrões da ligação carbono-carbono, com o fim de verificar até que ponto constitui uma boa aproximação tratar as funções de onda para os vários estados como o produto de uma função  $\sigma$  e de uma função  $\pi$ .

Em outro local [2,3] o estudo foi generalizado para o radical alilo; neste artigo retoma-se o problema do radical alilo e completa-se com a aplicação ao catião e ao anião, considerados respectivamente como sistemas de 3, 2 e 4 electrões  $\pi$  e, naturalmente, de 4 electrões  $\sigma$ . São calculadas algumas quantidades mensuráveis como as energias de transições electrónicas, o potencial de ionização e a afinidade electrónica do radical alilo e as densidades atómicas de spin.

Finalmente, estuda-se a possibilidade de representar os estados fundamentais e os estados excitados de menor energia das várias espécies por meio de estruturas MO, VB e NPSO simples.

### 2 — MÉTODO DE CÁLCULO

A geometria usada para o cálculo [3] é consistente com uma analogia com a molécula do benzeno e é dada na fig 1. Isto parece razoável tendo em consideração os dados de complexos metálicos; por exemplo, no complexo  $(C_3H_3PdCl)_2$  [4], o ângulo das ligações carbono-carbono é  $119,8^\circ \pm 0,91^\circ$  e as distâncias carbono-carbono mais próximos são  $1,357 \pm 0,0153\text{\AA}$  e  $1,395 \pm 0,0153\text{\AA}$ .

Foi utilizado um conjunto mínimo de orbitais atómicas tipo Slater com expoente  $\zeta = 1,625$ , i.e. orbitais  $2p\pi$  e orbitais híbridas localizadas  $sp^2$  nos três centros e dirigidas para o carbono vizinho (Tabela 1).

As orbitais atómicas  $2p\pi$  foram combinadas em orbitais moleculares  $\phi'$  e as orbitais híbridas  $sp^2$  foram combinadas em orbitais moleculares  $\theta'$ , segundo as representações irredutíveis do grupo de simetria  $C_{2v}$  do radical alilo. Como os integrais de sobreposição são considerados explicitamente, as orbitais moleculares  $\phi'$  e  $\theta'$ , embora mutuamente ortogonais, não são ortogonais entre si; para se obterem orbitais moleculares ortogonais usou-se o processo de ortogonalização simétrica de LOWDIN [5],

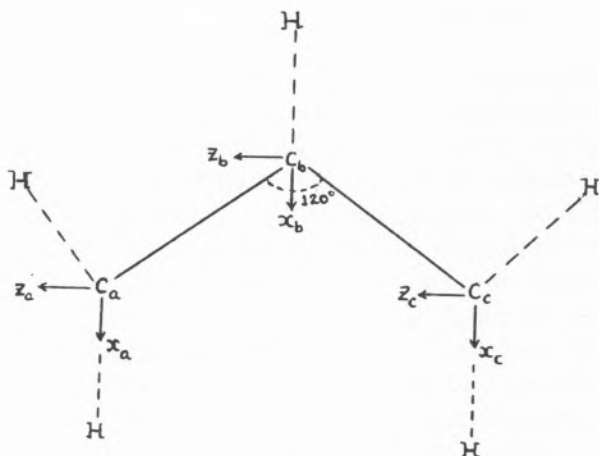


Fig. 1

Geometria do radical alilo usada para o cálculo

utilizada sobre as orbitais híbridas  $sp^2$  e não sobre as orbitais atômicas, uma vez que este processo parece minimizar os erros [8].

Os integrais de penetração tricêntricos são calculados do mesmo modo:

$$\langle u_k | \phi_i \phi_j \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \{ \langle u_k | \phi_i \phi_i \rangle + \langle u_k | \phi_j \phi_j \rangle \}$$

Em todo o cálculo foi usada a aproximação de GOEP- PERT-MAYER e SKLAR [9] para os integrais de cerne monocêntricos.

No que diz respeito à interacção de configurações podem fazer-se algumas simplificações usando a

Tabela 1

Definição das funções espaciais e de spin

 $C_a - C_b - C_c$ 

$\sigma_a, \sigma_b, \sigma'_b, \sigma_c$  orbitais híbridos (STO)  $sp^2$  nos carbonos a, b, c  
 $\pi_a, \pi_b, \pi_c$  orbitais 2p perpendiculares ao plano da molécula

Funções de spin

$$\begin{aligned}\phi_1 &= 0,42322 (\pi_a + \pi_c) + 0,61371 \pi_b \\ \phi_2 &= 0,71934 (\pi_a - \pi_c) \\ \phi_3 &= 0,60605 (\pi_a + \pi_c) - 0,86777 \pi_b\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\theta_1 &= 0,28312 (\sigma_a + \sigma_c) + 0,43605 (\sigma_b + \sigma'_b) \\ \theta_2 &= 0,47988 (\sigma_a - \sigma_c) + 0,33670 (\sigma_b - \sigma'_b) \\ \theta_3 &= 1,02355 (\sigma_a + \sigma_c) - 1,07594 (\sigma_b + \sigma'_b) \\ \theta_4 &= 0,98419 (\sigma_a - \sigma_c) - 0,92288 (\sigma_b - \sigma'_b)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}S_0 &= (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha) \\ S_1 &= (1/\sqrt{2}) [(\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \alpha, \beta) - (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \beta, \alpha, \alpha)] \\ S_2 &= (1/\sqrt{6}) [(\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \alpha, \beta) - 2(\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha) + (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \beta, \alpha, \alpha)] \\ S_3 &= (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta) \\ S_4 &= (1/\sqrt{2}) [(\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta) - (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \beta, \alpha)] \\ S_5 &= (1/\sqrt{2}) [(\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta) + (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \beta, \alpha)] \\ S_6 &= (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta) \\ S_7 &= (1/\sqrt{2}) [(\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha) - (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \beta, \alpha)] \\ S_8 &= (1/\sqrt{2}) [(\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta) + (\alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \beta, \alpha)]\end{aligned}$$

independentemente sobre as orbitais  $\phi'$  e  $\theta'$ . As orbitais moleculares finais,  $\phi$  e  $\theta$ , ortogonais e normalizadas, são dadas na Tabela 1.

Os integrais de penetração bicêntricos de Coulomb e híbridos foram calculados por fórmulas deduzidas pelo autor [6]; os integrais bielectrônicos tricêntricos foram calculados pela fórmula de MULLIKEN [7]:

$$\begin{aligned}\langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{r} | \phi_k \phi_l \rangle &= \\ &= \frac{1}{4} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \langle \phi_k | \phi_l \rangle \{ \langle \phi_i \phi_i | \frac{1}{r} | \phi_k \phi_k \rangle + \\ &+ \langle \phi_i \phi_i | \frac{1}{r} | \phi_l \phi_l \rangle + \\ &+ \langle \phi_j \phi_j | \frac{1}{r} | \phi_k \phi_k \rangle + \langle \phi_j \phi_j | \frac{1}{r} | \phi_l \phi_l \rangle \}\end{aligned}$$

teoria dos grupos. No caso do radical alilo o estado fundamental tem simetria  $A_2$ , e as transições electrónicas conhecidas correspondem a configurações que pertencem a  $B_1$  [10]. Portanto, não é preciso considerar configurações com um número par de electrões  $\pi$  e um número ímpar de electrões  $\sigma$ , uma vez que as orbitais moleculares  $\pi$  pertencem a  $B_1$  ou  $A_2$ , enquanto que as orbitais moleculares  $\sigma$  pertencem a  $A_1$  ou  $B_2$ :

$$\left. \begin{array}{l} \pi \text{ par } A_2 \text{ ou } B_1 \\ \sigma \text{ ímpar } A_1 \text{ ou } B_2 \end{array} \right\} \sigma \times \pi \rightarrow A_1 \text{ ou } B_2$$

Portanto, bastará considerar configurações com 1, 3 ou 5 electrões  $\pi$ ; como a interacção de configurações depende das energias relativas das configura-

Tabela 2

Comparação dos valores calculados e experimentais das energias das transições electrónicas para o radical alilo

Transição	Este cálculo	L.-Higgins, Pople	Experimental
$^2A_2 - ^2B_1$	1,823	2,74	—
$^2A_2 - ^2B_1$	9,099	5,29	5,51
$^2A_2 - ^2A_2$	11,489	7,74	—
$^2A_2 - ^4A_2$	3,486	3,97	—

ções, parece razoável desprezar as configurações que correspondem a mais do que uma dupla excitação. Raciocínio idêntico pode fazer-se para o anião e para o catião.

### 3 — ALGUMAS PROPRIEDADES MENSURÁVEIS

#### 3.1 — TRANSIÇÕES ELECTRÓNICAS DO RADICAL ALILO

Os resultados obtidos neste cálculo são comparados na Tabela 2 com os de LONGUET-HIGGINS e POPLE [11], usando integrais semi-empíricos e incluindo apenas electrões  $\pi$ , e com os resultados experimentais de CALLEAR e LEE [10].

A banda de absorção experimental referida na literatura pode identificar-se com a segunda transição calculada  $^2A_2 - ^2B_1$  ( $\psi_0\psi_2$ ) que se prevê ser forte, uma vez que a primeira transição  $^2A_2 - ^2A_1$  ( $\psi_0\psi_1$ ) deve ser fraca, como decorre imediatamente do cálculo dos momentos de transição.

CALLEAR e LEE [10] referem uma progressão vibracional que associam com a vibração  $\alpha(\text{C-H})$ ; reparando na análise populacional dada na Tabela 3, vê-se que para o estado excitado  $\psi_2$  há uma acumulação de carga positiva nos carbonos terminais e de carga

negativa no carbono central; os electrões das ligações (C-H) tenderão assim a mover-se no sentido dos carbonos terminais, o que será acompanhado por uma variação do comprimento da ligação (C-H).

O valor calculado para a energia da transição  $^2A_2 - ^2B_1$  é 9,099 eV sendo o valor experimental 5,51 eV e o valor semi-empírico 5,22 eV.

#### 3.2 — O POTENCIAL DE IONIZAÇÃO E A AFINIDADE ELECTRÓNICA

A partir do cálculo com interacção de configurações, obtem-se os seguintes valores para o potencial de ionização e para a afinidade electrónica do radical alilo:

$$\begin{aligned} \text{P.I.} &= 10,10 \text{ eV} \\ \text{A.E.} &= -1,51 \text{ eV} \end{aligned}$$

Se os cálculos forem repetidos sem interacção de configurações obtem-se:

$$\begin{aligned} \text{P.I.} &= 9,91 \text{ eV} \\ \text{A.E.} &= -1,68 \text{ eV} \end{aligned}$$

Tabela 3

Análise populacional para o estado fundamental e os dois estados excitados de menor energia para o sistema do radical alilo

Estado	População atómica		População de sobreposição		População atómica global	
	$C_a = C_c$	$C_b$	(ab) = (bc)	(ac)	$C_a = C_c$	$C_b$
$\psi_0$	0,898	0,797	0,208	-0,009	0,997	1,005
$\psi_1$	1,015	0,963	0,006	-0,006	1,015	0,969
$\psi_2$	0,923	1,107	0,018	0,010	0,937	1,125

O resultado obtido para o potencial de ionização é bastante bom quando comparado com os valores experimentais 8,16 [13], 8,4 [13] e 9,05 eV [13].

Porém, o valor previsto para a afinidade electrónica parece ter o sinal errado.

### 3.3 — A MATRIZ DENSIDADE DE SPIN PARA O RADICAL ALILO

A função de onda para o estado fundamental do radical alilo pode ser usada para determinar as matrizes de densidade de spin atômica e molecular, definidas por Mc CONNELL [14].

A matriz de densidade de spin molecular é:

$$\bar{q} = \begin{bmatrix} 0,0520 & 0 & 0,2009 \\ 0 & 0,9373 & 0 \\ 0,2009 & 0 & 0,0106 \end{bmatrix}$$

e a matriz de densidade de spin atômico é

$$q = \begin{bmatrix} 0,6012 & 0,0089 & -0,3687 \\ 0,0089 & -0,1864 & 0,0089 \\ -0,3687 & 0,0089 & 0,6012 \end{bmatrix}$$

Isto corresponde a uma concentração total de momento angular de spin nos átomos a, b, c igual a 1,0160 e a uma concentração de  $-0,0160$  na região

de sobreposição. A região de sobreposição a-c corresponde a  $-0,0248$  e cada uma das regiões a-b e a-c corresponde a  $0,0043$ .

Os valores experimentais são  $q_{aa} = q_{cc} = 0,589$  e  $q_{bb} = -0,178$  [15]; portanto, este cálculo reproduz bem a densidade de spin negativa no átomo de carbono central.

### 3.4 — COMENTÁRIOS AOS RESULTADOS OBTIDOS

O valor calculado para a energia da transição  ${}^2A_2 - {}^2B_1$  é 9,099 eV sendo o valor experimental 5,51 eV e o valor semi-empírico 5,22 eV.

O valor calculado para a diferença de energia entre os dois estados  ${}^2B_1$  ( $\psi_1$  e  $\psi_2$ ) é de 7,276 eV, estando o estado  ${}^2B_1$  de menor energia 1,823 eV acima do estado fundamental. O cálculo semi-empírico dá para estas separações de energia 2,55 e 2,74 eV, respectivamente. Portanto, a razão principal para o valor demasiado elevado previsto para a transição observada deriva da separação de energias demasiado elevada obtida para os dois estados  ${}^2B_1$ . Esta separação de energia é devida, fundamentalmente, ao integral bielectrónico  $\langle \phi_1 \phi_2 | \frac{1}{r} | \phi_3 \phi_4 \rangle$  o qual é certamente reduzido em cálculos semi-empíricos, como acontece com o de Longuet-Higgins e Pople.

Tabela 4  
Desenvolvimento das orbitais moleculares  $\pi$  em termos das orbitais atômicas para os estados fundamentais do radical alilo, anião e catião

Catião								
aa.S	bb.S	cc.S	ab.S	ac.S	ba.S	bc.S	ca.S	cb.S
0,009	0,258	0,009	0,310	0,194	0,310	0,310	0,194	0,310
Radical								
aab.S'	aac.S'	bba.S'	bbc.S'	cca.S'	ccb.S'	acb.S'	abc.S'	bca.S'
-0,105	-0,108	0,207	-0,207	0,108	0,105	0,299	-0,586	0,299
Anião								
aabb.S''	aacc.S''	bbcc.S''	aabc.S''	aacb.S''	bbac.S''	bbca.S''	ccab.S''	ccba.S''
0,061	0,150	0,061	0,308	-0,308	-0,356	0,356	0,308	-0,308

S = ( $\alpha, \beta$ )

S' = ( $\alpha, \beta, \alpha$ )

S'' = ( $\alpha, \beta, \alpha, \beta$ )

**Tabela 5**  
*Desenvolvimento das orbitais moleculares  $\pi$  em termos das orbitais atômicas para os estados excitados de menor energia do radical alilo, anião e catião*

Catião									
aa.S	bb.S	cc.S	ab.S	ac.S	ba.S	bc.S	ca.S	cb.S	
0,072	—	−0,072	0,489	—	0,489	−0,489	—	−0,489	<sup>1</sup> B <sub>2</sub>
—	—	—	−0,253	0,348	0,253	−0,253	−0,348	0,253	<sup>3</sup> B <sub>2</sub>
Radical									
aab.S′	aac.S′	bba.S′	bbc.S′	cca.S′	ccb.S′	acb.S′	abc.S′	bca.S′	
−0,040	0,052	0,133	0,133	0,052	−0,040	0,650	—	−0,650	<sup>2</sup> B <sub>1</sub>
0,312	0,259	−0,492	−0,492	0,259	0,312	0,087	—	−0,087	<sup>2</sup> B <sub>1</sub>
Anião									
aabb.S″	aacc.S″	bbcc.S″	aabc.S″	aacb.S″	bbac.S″	bbca.S″	ccab.S″	ccba.S″	
0,140	—	−0,140	0,480	−0,480	—	—	−0,480	0,480	<sup>1</sup> B <sub>2</sub>
—	—	—	−0,272	−0,272	0,521	0,521	−0,272	−0,272	<sup>3</sup> B <sub>2</sub>

S = ( $\alpha, \beta$ )  
 S' = ( $\alpha, \beta, \alpha$ )  
 S'' = ( $\alpha, \beta, \alpha, \beta$ )

Portanto, um método semi-empírico corrige artificialmente o erro de correlação permitindo obter para algumas propriedades valores melhores do que os obtidos por meio de cálculos mais complexos. Porém, as funções de onda semi-empíricas não são necessariamente de “melhor qualidade” no sentido em que os valores que serão obtidos para propriedades diferentes das que dependem de uma diferença de energias podem ser extremamente grosseiros. Por exemplo, os resultados obtidos neste artigo conduzem correctamente a uma densidade de spin negativa no carbono C<sub>2</sub> do radical alilo, ao contrário do que seria obtido com um cálculo semi-empírico simples.

#### 4 — REPRESENTAÇÕES EM TERMOS DE ESTRUTURAS SIMPLES, MO, VB E NPSO

Um dos objectivos do presente trabalho é avaliar até que ponto é possível utilizar estruturas simples para a representação do estado fundamental e dos estados excitados de espécies orgânicas simples como o radical alilo e os seus iões. Com este fim, as funções de onda obtidas anteriormente por interac-

ção de configurações foram desenvolvidas em termos das orbitais atômicas na parte respeitante às orbitais moleculares  $\pi$  (Tabelas 4 e 5).

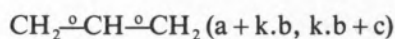
#### 4.1 — OS ESTADOS FUNDAMENTAIS

##### CATIÃO ALILO

Definindo as funções de onda do mesmo modo que HIRST e LINNETT [17] obtem-se uma sobreposição S = 0,998 entre os resultados dos dois cálculos

$$S = \langle \psi(\text{presente cálculo}) | \psi(\text{Hirst e Linnett}) \rangle$$

O facto saliente é o de serem muito pequenos os termos em (a, a) e (c, c). Uma estrutura MO simples não dará uma boa representação por exigir contribuições iguais para os termos (a,a) e (a,c), enquanto que uma estrutura VB não conterà o termo em (a, c). Uma estrutura NPSO da forma:





não conterá os termos (a, a) e (c, c) e corresponde a uma boa representação. Alternativamente, poderá considerar-se um híbrido das estruturas.



com  $k=0,2$  para se obter uma boa sobreposição das funções.

#### ANIÃO ALILO

A sobreposição com o resultado de HIRST e LINNETT [17] é agora  $S=0,994$ .

O facto mais saliente é serem pequenos os termos em (a, a, b, b) e (b, b, c, c). Uma estrutura MO simples dará igual peso aos termos (a, b, b, c) e (a, a, b, b) que são, respectivamente, o maior e o menor. Uma estrutura VB não contém o maior termo (a, b, b, c), mas uma estrutura NPSO



dará uma boa representação por não conter o termo (a, a, b, b).

#### RADICAL ALILO

Obtem-se neste caso uma sobreposição  $S=0,984$  com o resultado de HIRST e LINNETT [17].

Uma estrutura MO simples atribuirá pesos iguais a (a, b, c) e a (a, a, b) que são, de novo, o maior e o menor termos. Uma representação VB a partir dos híbridos:



não conterá o termo (a, a, b) e dará assim uma boa representação. Uma representação NPSO a partir dos híbridos:



dará os termos em proporções determináveis e pode ser ajustada de modo a que (a, a, b) seja o termo menor. Por exemplo,  $(a+k.b, b+k.c, c)$  e  $(a, k.a+b, k.b+c)$  com  $k<1$  dará como termo maior (a, b, c) e como termo menor (a, a, b) com (b, b, c) e (a, c, c) intermédios, o que concorda com os resultados do cálculo completo.

## 4.2 — OS ESTADOS EXCITADOS

### CATIÃO ALILO

A sobreposição entre a função de onda obtida neste cálculo e a referida em [17] é  $S=0,998$  para o estado  $^1\text{B}_2$  e  $S=0,990$  para o estado  $^3\text{B}_2$ .

O estado  $^1\text{B}_2$  pode representar-se por  $(a+k.b)(a+k.b)-(c+k.b)(c+k.b)$  com  $k \approx 6$  que corresponde a híbridos da forma:



enquanto o estado  $^3\text{B}_2$  pode representar-se por  $(a+k.b)(k.b+c)-(c+k.b)(k.b+a)$  com  $k \approx 0,8$  e corresponde a



resultados estes de acordo com LINNETT e SOVERS [16].

### ANIÃO ALILO

As sobreposições são agora  $S=0,498$  para o estado  $^1\text{B}_2$  e  $S=0,996$  para o estado  $^3\text{B}_2$ .

O estado  $^1\text{B}_2$  pode representar-se por  $a(a+k.b)(k.b+c)c-(a+k.b)(a+k.b)cc$  com  $k \approx 1/3$  o que corresponde a estruturas da forma:



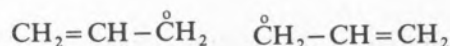
enquanto que o estado  $^3\text{B}_2$  se pode representar por  $a(a+k.b)(k.b+c)c$  com  $k \approx 2$  o que corresponde a:



### RADICAL ALILO

Obtem-se  $S=0,996$  para  $^2\text{B}_1$  e  $S=0,979$  para o segundo estado  $^2\text{B}_1$  de maior energia.

O primeiro estado  $^2\text{B}_1$  pode ser representado a partir dos híbridos:



enquanto que para o segundo estado se usam os híbridos:



## 5 — CONCLUSÃO

Os resultados do cálculo com interacção de configurações mostram que a separabilidade  $\sigma$ - $\pi$  é uma aproximação válida nas presentes condições de cálculo, uma vez que nenhuma configuração correspondendo a uma permuta de electrões entre os sistemas  $\sigma$  e  $\pi$  contribui com coeficientes significativos para uma descrição completa dos sistemas de menor energia.

Por argumentos de simetria demonstra-se que não há interacção possível com configurações que envolvem uma única excitação  $\sigma \rightarrow \pi$ , pelo que as únicas configurações com as quais há interacção são as que correspondem a excitações duplas, mas então terão energia demasiado alta para originarem uma interacção significativa, sendo esta a principal razão para os resultados obtidos.

Porém os valores obtidos para as densidades de spin nos átomos de carbono são melhores do que os obtidos com um cálculo análogo, mas incluindo apenas os electrões  $\pi$ . Isto parece sugerir que embora não contribuindo directamente para as densidades de spin, o sistema  $\sigma$  origina uma alteração das quantidades relativas das diferentes contribuições  $\pi$  do que resultam os melhores valores calculados.

Finalmente, a discussão dos resultados obtidos em termos de estruturas simples mostra que em geral uma representação com estruturas NPSO conduz a melhores resultados que as estruturas MO ou VB.

Recebido 19.Outubro.1981

## REFERÊNCIAS

- [1] A. AMARAL, J. W. LINNETT, C. T. WILLIAMSON, *Theoret. chim. acta*, **16**, 249 (1970).
- [2] A. AMARAL, "XXIX Congresso Luso Espanhol para o Progresso da Ciência", Lisboa, 1970.
- [3] A. AMARAL, *Rev. Port. Quím.*, **12**, 210 (1970).
- [4] A. E. SMITH, *Acta Cryst.*, **18**, 331 (1965).
- [5] P. O. LOWDIN, *J. Chem. Phys.*, **18**, 365 (1950).
- [6] A. AMARAL, "Ph. D. Thesis", Cambridge, 1968.
- [7] R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys. (Paris)*, **46**, 497 (1949).
- [8] R. POLAK, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **31**, 3091 (1966).
- [9] M. GOEPPERT-MAYER, A. L. SKLAR, *J. Chem. Phys.*, **6**, 645 (1938).
- [10] A. B. CALLEAR, H. K. LEE, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 308 (1968).
- [11] H. C. LONGUET-HIGGINS, J. A. POPLE, *Proc. Phys. Soc.*, **68**, 591 (1955).
- [12] J. FRANKLIN, H. E. LUMPKIN, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1073 (1971).
- [13] F. P. LOSSING, K. U. INGOLD, I. H. S. HENDERSON, *J. Chem. Phys.*, **22**, 621 (1954).
- [14] H. M. MC CONNELL, *J. Chem. Phys.*, **28**, 1188 (1958).
- [15] A. T. AMOS, S. G. DAVISON, *Mol. Phys.*, **10**, 261 (1966).
- [16] J. W. LINNETT, O. SOVERS, *Disc. Faraday Soc.*, **35**, 58 (1963).
- [17] D. M. HIRST, J. W. LINNETT, *J. Chem. Soc.*, 1035 (1962).

## ABSTRACT

A configuration interaction treatment has been carried out for the 4 $\sigma$  electrons of the bonds of the allyl radical, anion and cation, using a minimal Slater type orbital basis set. Alternative formulations in terms of simple VB, MO and NPSO structures are discussed and the validity of the  $\sigma$ - $\pi$  separability approximation is examined. The values obtained for the energies of the electronic transitions, for the ionization potential and the electron affinity and for the atomic spin densities are compared with the experimental values and discussed.