

## Tesis de Posgrado

# Estudio teórico del estado de energía más bajo de simetría 'Sumatoria(+ u) de la molécula de hidrógeno

Batana, Alicia

1963

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Batana, Alicia. (1963). Estudio teórico del estado de energía más bajo de simetría 'Sumatoria(+ u) de la molécula de hidrógeno. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1166\\_Batana.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1166_Batana.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Batana, Alicia. "Estudio teórico del estado de energía más bajo de simetría 'Sumatoria(+ u) de la molécula de hidrógeno". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1963. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1166\\_Batana.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1166_Batana.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES.

ESTUDIO TEORICO DEL ESTADO DE ENERGIA MAS BAJO DE SIMITRIA  $\Sigma^+$   
DE LA MOLECULA DE HIDROGENO.

Alicia BATANA

TESIS: 11 0

Tesis presentada para optar al título de Doctora en Química, Orientación  
Química Física.

1 9 6 3

**AGRADEZCO**

a la Dra. Norah V. Cohan, quien sugirió el tema de tesis  
y dirigió mi trabajo.

a la Lic. María T. Fernandez, quien alentó mi trabajo  
con sus discusiones.

NOMENCLATURA

Página

CAPITULO I

Introducción..... 1

CAPITULO II

Método de ligaduras de valencia..... 8

Factor de normalización y cálculo de la energía..... 9

Valores de los parámetros usados..... 10

Cálculo de las integrales..... 11

Resultados y conclusiones..... 12

CAPITULO III

Método de orbitales moleculares..... 18

Factor de normalización..... 19

Cálculo de la energía..... 20

Valores de los parámetros usados..... 22

Cálculo de las integrales..... 23

Resultados y conclusiones..... 23

CAPITULO IV

Orbitales naturales de spin (N S O )..... 30

Desarrollo de las distintas funciones como  
interacción de configuraciones de N S O..... 32

1)  $\Psi_c'$  de Tschudi y Cohan. (2)..... 32

2)  $\Psi(\alpha_2=\alpha)$  de Tschudi y Cohan (2)..... 36

3)  $\Psi(\alpha_2+\alpha)$  de Tschudi y Cohan (2)..... 38

4)  $\Psi_c$  ..... 44

Valores de los parámetros usados..... 45

Resultados y conclusiones..... 45

CAPITULO V

Aproximaciones de Moffit y Hurley al método  
de "átomos en moléculas"..... 50

Método de Moffit..... 50

Expresiones de la energía y valores de los  
parámetros usados..... 51

Método de Hurley..... 52

Elementos de matriz corregidos..... 54

Cálculo de la energía y parámetros usados..... 54

Cálculo de peso de las funciones en ambos métodos... 55

Análisis sobre el valor de la energía  
obtenido con el método de Hurley..... 56

Resultados y conclusiones..... 57

RESUMEN GENERAL..... 67

REFERENCIAS..... 69

APENDICE..... 70

## NOMENCLATURA

R	distancia internuclear
$R_e$	distancia de equilibrio, $R_e = 2.4433$ u.a.
$p_m(j)$	orbital atómico 2p de Slater con carga nuclear efectiva $z$ , asociado al núcleo $m(a,b)$ y al electrón $j(1,2)$
$(\alpha, \beta)$	integral de recubrimiento
$(\alpha   \beta, r_m)$	integral monoeléctronica, $m$ : núcleo $a$ ó $b$
$\langle \alpha   \beta   \gamma \delta \rangle$	integral de dos electrones, $\alpha$ y $\beta$ asociados a un electrón $\gamma$ y $\delta$ al otro.
$E_{p.d.}$	energía de los productos de disociación del estado considerado, $H_{1s} + H_{2s,2p}$ .
$E_d = E_{p.d.} - E$	energía de disociación

### Método de ligaduras de valencia:

$m$	núcleo $a$ ó $b$
$j$	electrón 1 ó 2
$z_c$	carga nuclear efectiva de la función $1s$
$s_m^c(j)$	orbital atómico $1s$ de tipo Slater con carga nuclear efectiva $z_c$ , asociada al núcleo $m$ y al electrón $j$
$2s_m^c(j)$	orbital atómico $2s$ de tipo Slater con carga nuclear efectiva $z$ , asociado al núcleo $m$ y al electrón $j$
$\varphi_{2m}(j)$	orbital atómico de tipo Slater $2s$ ortogonalizado respecto del $s_m^c(j)$ , asociado al núcleo $m$ y al electrón $j$
$\Psi_c$	función de onda covalente construida con orbitales $1s$ y $2s$ ortogonalizados respecto del $1s$
$N_c$	factor de normalización de $\Psi_c$
$E_c$	energía correspondiente a $\Psi_c$
$Q', Q''$	integrales coulombicas
$J', J''$	integrales de intercambio

### Método de orbitales moleculares:

$m$	núcleo $a$ ó $b$
$j$	electrón 1 ó 2
$s_m^k(j)$	orbital atómico de tipo Slater asociado al núcleo $m$ y al electrón $j$ , con carga nuclear efectiva $z_k$
$g_L$	$L=1,2$ , orbital molecular gerade
$u_L$	$L=1,2$ , orbital molecular ungerade
$\Psi_{g,u_2}$	función de onda correspondiente a una configuración de orbitales moleculares

## NOMENCLATURA (continuación)

E Energía obtenida con  $\Psi_{g,u_2}$

### Orbitales naturales de spin:

m,n 0 ó 1

i gerade o ungerade.

$\chi_m^i$  Orbital natural de spin.

$C_{mn}^i$  Coeficiente del orbital molecular en la expresión de  $\chi_m^i$

$D_{mn}^i$  Coeficiente de  $\chi_m^i$  en la expresión del o.m.  $g_L$  o  $u_L$ .

$\lambda_L^2$  (L=0 ó 1) Número de ocupación.

### Método de Moffitt

$\tilde{\Psi}$  Función de onda total usada.

$\Psi_c$  Función covalente.

$\Psi_i$  Función iónica.

$\tilde{\mathcal{H}}_{kl}$  (k,l = c,i) Elemento de matriz corregido.

$\tilde{M}_{kl}$  Recubrimiento entre las funciones  $\tilde{\Psi}_k$  y  $\tilde{\Psi}_l$ .

$\tilde{V}_{kl}$  Integrales de los términos de interacción.

$\tilde{E}$  Energía obtenida con este método.

$\lambda_k$  Coeficiente de la función  $\tilde{\Psi}_k$  en la función  $\tilde{\Psi}$

### Método de Hurley

$\Psi$  Función de onda total usada.

$\Psi_c$  Función covalente.

$\Psi_i$  Función iónica.

$H_{kl}$  (k,l = c,i) Elemento de matriz corregido.

$\tilde{H}_{kl}$  Elemento de matriz calculado con  $\Psi_k$  y  $\Psi_l$

$\tilde{M}_{kl}$  Recubrimiento entre las funciones  $\Psi_k$  y  $\Psi_l$

$\lambda_k$  Coeficiente de la función  $\Psi_k$  en la función  $\Psi$

W Valor exacto de la energía para átomos separados.

$\tilde{W}$  Valor de la energía calculada con la función aproximada con z óptimos para átomos separados.

Los valores de la distancia internuclear y de la energía se dan en unidades atómicas. La energía de disociación se da en eV.

Unidad atómica de longitud  $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$

Unidad atómica de energía  $e^2/a_0 = 27.206 \text{ eV}$ .

CAPITULO I.INTRODUCCION

En Mecánica Cuántica interesa obtener una buena función de onda que represente el sistema en estudio. En primer lugar se suele utilizar la aproximación de Born-Oppenheimer que considera que los movimientos vibracionales y rotacionales de una molécula son efectivamente bastante alejados de los electrónicos. O sea que cuando se calcula la energía de los electrones se pueden tratar los núcleos como si estuvieran fijos. Nosotros calculamos, por lo tanto, funciones de onda electrónicas pues usamos esa aproximación.

Debido a la imposibilidad de resolver exactamente la ecuación de Schrödinger para otro sistema que no sea el átomo de hidrógeno, se deben usar métodos aproximados para hallar la función de onda. En el caso de moléculas, uno de los métodos que se siguen es construir una función aproximada y calcular con ella el valor medio de cualquier propiedad que se haya determinado experimentalmente. Se dice que es mejor aquella función de onda que dé un valor de la propiedad más próximo al exacto. Hay que tener en cuenta que dicha función será buena con respecto a esa propiedad <sup>y no a otra</sup> cualquiera del sistema. En particular, se suele usar como propiedad la energía del sistema porque tiene la ventaja que si se usa el método variacional<sup>o</sup> sea que se minimiza el valor medio del hamiltoniano con respecto a ciertos parámetros - el valor de la energía obtenido da siempre una cota superior de la energía es decir, es siempre un límite superior con respecto al valor exacto. Esto se puede demostrar.

En este trabajo se hizo un estudio del estado de energía más baja de simetría  $\Sigma^+$  de la molécula de hidrógeno desde el punto de vista energético con el doble fin siguiente

a) tratar de hallar una función de onda simple, o sea con el menor número de parámetros posible, pero que reproduzca bastante bien la curva experimental de energía potencial.

b) hacer un estudio crítico de ciertos métodos de cálculo. La razón por la cual se estudian, en principio, sistemas tan sencillos como la molécula de hidrógeno, es que el cálculo en estos casos no presenta grandes dificultades y permite sacar ciertas conclusiones acerca de la construcción de las funciones de onda y de los métodos aplicados. En base a esto se trata luego de estudiar casos más complejos.

Para llevar a cabo el primer fin se han usado los métodos de ligaduras de valencia y orbitales moleculares para la construcción de la función de onda aproximada, con la cual se utiliza el método variacional para calcular la energía. Luego se han desarrollado dos de las funciones de onda aproximadas en función de los orbitales naturales de spin. Finalmente, con el fin de estudiar dos aproximaciones del método de "átomos en moléculas", la de Moffitt y la de Hurley, se las ha aplicado al sistema en estudio usando como función de onda la función covalente hallado por Tschudi y Cohan (2).

Todos estos métodos se describirán un poco más adelante. El valor experimental de la energía para nuestro caso, con el cual se comparan los resultados obtenidos, está dado en el artículo de Phillipson y Mulliken (1).

Cuando se aplica el método variacional para calcular la energía, se hace lo siguiente. Las funciones de onda se construyen como función de ciertos parámetros que se calculan en cada caso minimizando el valor medio del hamiltoniano respecto de ellos. Si el método es estrictamente variacional y si se usa la simetría adecuada para la función de ensayo, el valor más bajo de energía que se encuentra por minimización da siempre por encima del experimental. Nosotros tomamos como parámetros los coeficientes exponenciales en los orbitales de Slater usados y las distancias internucleares  $R$ .

El método de ligaduras de valencia considera para la construcción de la función de onda la idea de que la molécula se forma por el acercamiento de los átomos como tal, y que luego interactúan. A cada uno de los electrones de los átomos separados se le asigna una función de onda. La función de onda total para los átomos separados sería el producto de las funciones atómicas, pero cuando se acercan se debe considerar la indistinguibilidad de los electrones. También hay que tener en cuenta que por el principio de exclusión de Pauli si la función corresponde a un estado que sea singlete la función de onda orbital debe ser simétrica para el intercambio de electrones, de tal manera que la función total sea antisimétrica. El describe es en principio el método de Heitler y London al que luego se le introdujeron mejoras. Son las siguientes: 1) agregar un parámetro a fijar en el exponente de los orbitales atómicos usados, para considerar el hecho de la contracción de los mismos cuando los átomos se acercan. 2) Rosen supuso que la presencia de un átomo frente a otro lo polariza y por lo tanto reemplazó los orbitales esféricamente simétricos por orbitales polari-



ados. 3) Heitbaum introduce la función iónica teniendo en cuenta que dos electrones pueden encontrarse simultáneamente sobre un mismo átomo. Toma como función de onda la combinación lineal de esta función iónica con la anterior, llamada covalente. 4) Finalmente, James y Coolidge introdujeron en la función de onda un término de correlación  $r_{12}$  que es la distancia entre dos electrones. Con esto mejoraron mucho el valor de la energía obtenido, aunque los cálculos se hacen mucho más engorrosos.

Anteriormente se consideraba al estado de simetría  $\Sigma^+$  de la molécula de hidrógeno como si fuera iónico pues, como se trataba de construir la función de onda con los orbitales atómicos de energía más baja, en este caso usando orbitales atómicos de Slater 1s sólo se puede obtener una función iónica que tenga la simetría  $\Sigma^+$ . Tschudi C.S. y Cohan H.F. (2) muestran que a pesar de ello se obtiene un resultado mucho mejor de la energía si se usa una función covalente construida con orbitales atómicos de Slater 1s y  $2p_z$ . Usaron también una función de onda aproximada, combinación lineal de esta función covalente y la función iónica, y obtuvieron un valor mejor aún de la energía, pero el peso de la función iónica era muy pequeño respecto del de la función covalente.

En nuestro trabajo se construyó para el estado considerado una función de onda por el método de ligaduras de valencia usando los orbitales atómicos de Slater 1s y 2s ortogonalizado respecto del 1s. La razón por la cual se eligieron esos orbitales atómicos es que como Tschudi y Cohan (2) obtuvieron un resultado muy bueno de la energía con una función covalente construida con orbitales 1s y  $2p_z$ , parecía interesante ver si la mejora era debida a haber introducido una función covalente en lugar de la iónica, o al hecho de haber usado orbitales más excitados, como los  $2p_z$ . En vista de que los orbitales 2s y 2p son degenerados con respecto a la energía para el átomo de hidrógeno, se pensó que si se usara también una función covalente pero con orbitales atómicos 2s en lugar de 2p, los resultados obtenidos nos darían una idea de qué era lo importante, el efecto del orbital  $2p_z$  o el de la función covalente - cualquiera fuera el orbital usado. Para calcular la energía se usó el método variacional, siendo el parámetro de variación la carga nuclear efectiva de los orbitales 1s de Slater.

El método de orbitales moleculares es otro método aproximado para construir funciones de onda. Históricamente fué posterior al método de ligaduras de valencia. Se construyen orbitales moleculares  $\Psi$  donde cada uno representa la órbita de un electrón en la molécula. Estos orbitales son policéntricos. Cada uno de ellos está

definido por ciertos números cuánticos que determinan su energía y forma y a cada uno está asociado un valor definido de la energía que representa aproximadamente la energía necesaria para sacar ese electrón de la molécula por ionización. La energía total de la molécula es igual a la suma de las energías de los orbitales moleculares a los cuales están asociados sus electrones, pero corregidas por ciertos términos de interacción entre los mismos. Para construir la función de onda total hay que tener en cuenta el principio de exclusión de Pauli, o sea que sólo dos electrones pueden estar asociados al mismo orbital molecular y ellos deben tener spins opuestos.

En nuestro caso los orbitales moleculares de la molécula de hidrógeno son de dos centros. Para construirlos se usó el método de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) que consiste en construirlo como combinación lineal de orbitales atómicos correspondientes a cada uno de los núcleos. Para que los orbitales atómicos elegidos se combinen de manera apreciable deben cumplir ciertas condiciones, a saber: i) las energías de ambos deben ser comparables, ii) el recubrimiento entre ellos debe ser lo más grande posible, iii) ambos deben tener la misma simetría respecto al eje internuclear. La energía se calcula aplicando el método variacional y es usual hacer la minimización <sup>respecto</sup> de las cargas nucleares efectivas de los orbitales de Slater usados, y de los coeficientes de las distintas configuraciones cuando se aplica interacción de configuraciones.

En el trabajo de Phillipson y Mulliken (1) se aplica este método al estado  $\Sigma_g^+$  de la molécula de hidrógeno, usando orbitales atómicos de Slater 1s. Llegan a la conclusión de que se obtienen mejores resultados tomando las cargas nucleares efectivas como variables y distintas según que correspondan al orbital molecular gerade - simétrica para la inversión de los electrones en el centro de simetría - o ungerade.

Otro trabajo posterior de Phillipson y Mulliken (3) analiza la situación para este mismo estado pero considera la posibilidad de introducir configuraciones 1s 2s y 1s 2p, pero consideran que éstas sólo tienen peso para distancias internucleares (R) grandes. Para R pequeños llegan a la conclusión que la función que tiene más peso es aquella formada con orbitales atómicos de Slater 1s, pero cuando estos tienen las mismas cargas nucleares efectivas, tanto para el orbital gerade como el ungerade. Si se desarrolla esta función se ve que es igual a la función iónica de ligaduras de valencia.

En vista de que Tschudi y Cohan (2) obtuvieron un resultado muy bueno en el método de ligaduras de valencia usando orbitales  $1s$  y  $2p_z$ , nosotros entonces usamos orbitales  $1s$  y  $2p_z$  en el método de orbitales moleculares, con una sola configuración. Esto no estaría de acuerdo con Phillipson y Mulliken (3), pues ellos consideran que la configuración  $1s2p$  para orbitales moleculares tendría un peso muy pequeño para distancias internucleares cercanas a la de equilibrio.

Ahora veremos las aproximaciones al método de átomos en moléculas. Moffitt hizo ciertas correcciones al método de ligaduras de valencia u orbitales moleculares para el cálculo de la energía como se puede ver en el artículo de Moffitt (4), en vista del error que se introduce en los cálculos a) al usar el mismo valor de las cargas nucleares efectivas  $z$  para los átomos neutros y las moléculas, b) debido al error de correlación del movimiento de los electrones. Considera que al hallar la energía de un estado de una molécula aparecen en el desarrollo términos inter- e intra- atómicos. Debido a que los últimos son los que contribuyen más al valor de la energía, los reemplaza por datos espectroscópicos o por los valores más exactos que se tengan, evitando introducir errores debido a haber usado una función de onda aproximada. Usa esta función sólo para el cálculo de los términos interatómicos. Aplicó su técnica a dos casos, Moffitt W. (5) y Moffitt W. and Scanlan J. (6), para electrones  $\pi$  para los cuales los cálculos muy estrictos son difíciles. También lo aplicó a la molécula de oxígeno (7). Esta aproximación es la llamada segunda aproximación al método de átomos en moléculas de Moffitt.

En la primera aproximación Moffitt corrige los elementos de matriz de la energía en una cantidad que es lo que se desvía el valor de la energía para distancia internuclear infinita obtenido con la función de onda aproximada usada, del valor exacto de la energía para distancia internuclear infinita. Hurley A.C. (8) interpreta esta corrección como suma de dos correcciones, una debida a no haber usado el valor óptimo de la constante de pantalla  $z$  para los orbitales atómicos - o sea, al usar una función de onda que da una nube electrónica de tamaño no adecuado, y otra debida a no considerar la correlación de los electrones en los átomos separados. Hurley separó estos dos errores e introdujo la llamada "corrección de correlación intra-atómica" que corrige sólo el error debido a no considerar la correlación del movimiento de los electrones.

Como se menciona en el artículo de Stewart, E.T. (9), Hurley aplicó su método a cálculos para el estado fundamental (sólo para  $R = R_{\text{equilibrio}}$ ) de las moléculas -

las diatómicas  $N_2$ , LiH, BH, CH, NH, OH y FH y también para los estados excitados más bajos de la serie desde FH hasta FH, obteniendo en estos casos mejoras en la energía de unión y de excitación.

En nuestro trabajo se llamará método de Moffitt a la segunda aproximación de Moffitt.

Stewart, E. T. (2) aplicó ambos métodos, el de Moffitt y el de Purley, al estado  $^1\Sigma^+$  de la molécula de hidrógeno usando la función iónica con orbitales de Slater  $1s$ , y al estado fundamental de la misma molécula estudiando la función de onda combinación lineal de las funciones covalente e iónica. Vió que estos métodos daban un valor más bajo de la energía dejando de ser estrictamente variacionales, pero que resultaba dudoso que con ellos se pudiera mejorar la función de onda.

En la tesis de la Dra. C.S. Tschudi (10) figuran los resultados de la aplicación del método de Moffitt para el estado  $^1\Sigma^+$  usando una combinación lineal de la función covalente - con orbitales atómicos de Slater  $1s$  y  $2p_z$  - y la función iónica - con orbitales atómicos de Slater  $1s$ . Fueron calculados los valores sólo para distancia internuclear de equilibrio  $R_e = 2.4433$ .

En nuestro trabajo aplicamos los dos métodos, el de Moffitt y el de Purley, al estado estudiado con el fin de analizar ambos métodos. Se usaron como funciones de onda también la combinación lineal de la función covalente con orbitales de Slater  $1s$  y  $2p_z$  y la función iónica construida con orbitales de Slater  $1s$ .

Por último se hizo un estudio de orbitales naturales de spin (NSO). Estos son orbitales correspondientes a un electrón. Surgieron debido a la siguiente razón, cuando se expresa una función de onda arbitraria como interacción de configuraciones, o sea como suma de determinantes de Slater con coeficientes que se obtienen por el método variacional de Ritz, surge el problema de la convergencia de dicha sumatoria. Si el conjunto de base de orbitales atómicos usado no es adecuado la convergencia puede ser muy lenta. Se encontró que hay un conjunto de orbitales de un electrón que forman un conjunto completo ortogonal tal que diagonalizan la matriz densidad de primer orden. Si se desarrolla la función de onda en función de este conjunto se ve que la convergencia de la serie es máxima. Este conjunto ortogonal es el de los orbitales naturales de spin.

Harrison Shull (11) analizó una serie de funciones aproximadas existentes ya para el estado fundamental de la molécula de hidrógeno en base a NSO. Observó que desarrollados de esta forma había gran semejanza entre distintas funciones aproxi-

ondas, como por ejemplo entre las funciones de onda obtenidas por el método de orbitales moleculares y de ligaduras de valencia.

Eliason y Hirschfelder (12) hicieron un estudio llevando a orbitales naturales de spin a las funciones de Hirschfelder - Linnet para los estados fundamental  $^1\Sigma_g^+$  y excitado  $^3\Sigma_g^+$  de la molécula de hidrógeno.

Nosotros llevamos a NSO a las dos funciones de onda covalentes aproximadas para el estado en estudio, aquella construida con los orbitales de Slater 1s y 2p y la otra con 1s y 2s ortogonalizado respecto del 1s que probamos con el método de ligaduras de valencia. La primera era una buena aproximación, pero la segunda vimos que no. Resulta de interés ver qué forma toman los NSO y el valor de los coeficientes de cada configuración.

CAPITULO II.METODO DE LIGADURAS DE VALENCIA.Introducción.

Como mencionamos antes éste es un método para construir funciones de onda aproximadas con orbitales atómicos. La energía resulta entonces el valor medio del Hamiltoniano usando la función de onda así construida, o si hay parámetros a fijar se usa el método variacional.

Aquí lo aplicamos para construir una función covalente a partir de los orbitales atómicos de tipo Slater 1s y 2s ortogonalizado respecto de 1s:

$$s_m^c(j) = z_c^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-z_c r_{mj}}$$

y

$$\varphi_{2m}(j) = N (2s_m^c - l s_m^c)$$

donde

$$N = (1 - l^2)^{-1/2} ; \quad l = (s_m^c, 2s_m^c)$$

$$2s_m^c(j) = \frac{1}{4} z_c^{5/2} (6\pi)^{-1/2} r_{mj} e^{-\frac{z_c}{2} r_{mj}}$$

La función de onda orbital que cumple con las condiciones de simetría del sistema es la siguiente

$$\Psi_c = N_c \left\{ s_a^c(1) \varphi_{2b}(2) + \varphi_{2b}(1) s_a^c(2) - s_b^c(1) \varphi_{2a}(2) - \varphi_{2a}(1) s_b^c(2) \right\}$$

siendo las condiciones de simetría

- 1) suma de los momentos angulares totales según el eje internuclear es nula, pues es  $\Sigma$ .
- 2) corresponde a un singulete pues la función orbital es simétrica para el intercambio de electrones. Es  $^1\Sigma$ .
- 3) es antisimétrica respecto de la inversión de los electrones en el centro de simetría: es ungerade.
- 4) no cambia de signo por inversión de todas las partículas en el centro de simetría es +.

Para calcular la energía se aplica el método variacional, tomando como parámetros las cargas nucleares efectivas  $z_c$  de los orbitales tipo Slater 1s y la distancia internuclear R. Para el orbital 2s se toma  $z = 1$  en todos los cálculos.

El tratamiento que se sigue es semejante al usado por Tschumi (10) así que no se lo repetirá, se dará el camino seguido y los resultados. Usaremos la misma notación que la usada allí.

Factor de normalización y cálculo de la energía.

Se normalizó la función de onda de manera que  $\int \psi_c^2 d\tau = 1$ , de allí despejamos el factor de normalización que tiene esta forma

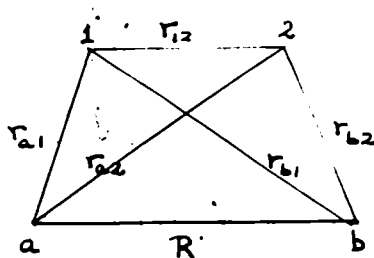
$$N_c = \frac{1}{2 \sqrt{1 + (s_a^c \varphi_{2b})^2 - (s_a^c s_b^c)(\varphi_{2a} \varphi_{2b})}}$$

La energía se obtuvo usando la expresión

$$E_c = \frac{\int \psi_c H \psi_c d\tau}{\int \psi_c^2 d\tau}$$

donde  $\psi_c$  es la función construida anteriormente y  $H$  es el hamiltoniano del sistema expresado en unidades atómicas

$$H = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$



$R$  está dado también en unidades atómicas (u.a.).

Reemplazando  $H$  y  $\psi_c$  por sus expresiones en la fórmula de la energía  $E_c$  y, desarrollando se llegó a la siguiente expresión

$$E_c = 4 N_c^2 [ Q' + J' - J'' - Q'' ]$$

donde

$$Q' = \int s_a^c(1) \varphi_{2b}(2) H s_a^c(1) \varphi_{2b}(2) d\tau$$

$$J' = \int s_a^c(1) \varphi_{2b}(2) H \varphi_{2b}(1) s_a^c(2) d\tau$$

$$J'' = \int s_a^c(1) \varphi_{2b}(2) H s_b^c(1) \varphi_{2a}(2) d\tau$$

$$Q'' = \int s_a^c(1) \varphi_{2b}(2) H \varphi_{2a}(1) s_b^c(2) d\tau$$

$Q'$  y  $Q''$  son integrales coulombicas y  $J'$  y  $J''$  son las integrales de intercambio.

la forma de estas integrales es

$$Q' = \left( s_a^c - \frac{\nabla_a^2}{2} s_a^c \right) + \left( \varphi_{2b} - \frac{\nabla_b^2}{2} \varphi_{2b} \right) - \left( s_a^c s_a^c, r_a \right) - \left( \varphi_{2b} \varphi_{2b}, r_a \right) - \\ - \left( s_a^c s_a^c, r_b \right) - \left( \varphi_{2b} \varphi_{2b}, r_b \right) + \frac{1}{R} + \langle s_a^c s_a^c | \varphi_{2b} \varphi_{2b} \rangle$$

$$J' = 2 \left( s_a^c \varphi_{2b} \right) \left( s_a^c - \frac{\nabla_a^2}{2} \varphi_{2b} \right) - 2 \left( s_a^c \varphi_{2b} \right) \left[ \left( s_a^c \varphi_{2b}, r_a \right) + \left( s_a^c \varphi_{2b}, r_b \right) \right] + \\ + \frac{1}{R} \left( s_a^c \varphi_{2b} \right)^2 + \langle s_a^c \varphi_{2b} | \varphi_{2b} s_a^c \rangle$$

$$J'' = \left( s_a^c - \frac{\nabla_a^2}{2} s_b^c \right) \left( \varphi_{2a} \varphi_{2b} \right) + \left( \varphi_{2b} - \frac{\nabla_b^2}{2} \varphi_{2a} \right) \left( s_a^c s_b^c \right) - 2 \left( \varphi_{2a} \varphi_{2b} \right) \left( s_a^c s_b^c, r_a \right) - \\ - 2 \left( s_a^c s_b^c \right) \left( \varphi_{2b} \varphi_{2a}, r_a \right) + \frac{1}{R} \left( s_a^c s_b^c \right) \left( \varphi_{2a} \varphi_{2b} \right) + \langle s_a^c s_b^c | \varphi_{2b} \varphi_{2a} \rangle$$

$$Q'' = \langle s_a^c \varphi_{2a} | \varphi_{2b} s_b^c \rangle$$

Las integrales que aparecen pueden clasificarse en monoeléctricas y bielectrónicas. Las monoeléctricas son:

a) las de recubrimiento  $\langle \alpha | \beta \rangle = \int \alpha(j) \beta(j) d\tau_j$

b) del tipo  $\langle \alpha | \beta, r_m \rangle = \int \frac{\alpha(j) \beta(j)}{r_{mj}} d\tau_j$

c) las de energía cinética  $\langle \alpha - \frac{\nabla_j^2}{2} | \beta \rangle = \int \alpha(j) - \frac{\nabla_j^2}{2} \beta(j) d\tau_j$

Las bielectrónicas son  $\langle \alpha \beta | \gamma \delta \rangle = \int \frac{\alpha(j) \beta(j) \gamma(i) \delta(i)}{r_{ij}} d\tau_{ij}$

$\alpha$  y  $\beta$  son dos orbitales que pueden o no estar ubicados en centros distintos y  $r_{mj}$  es la distancia entre el centro  $m$  y el electrón  $j$ .

Valores para los cuales se ha hecho el cálculo :

$E_c$  resulta ser una función de  $R$  y  $Z_c$ , pues  $Z = 1$  como dijimos anteriormente.

Primeramente se hicieron los cálculos para  $Z_c = 1.0$ . Los valores de  $R$  para los cuales se calculó fueron  $R = 2.1 ; 2.4433$  ( $R_e = R_{\text{equilibrio}}$ );  $3.1 ; 5.0 ; 6.0 ; 7.0$  u.a.

Luego se calculó para  $Z_c = 0.7 ; 1.3$ ; entonces con estos dos valores y los



calculados para  $Z_c = 1.0$ , se obtuvieron los  $Z_c$  óptimos. El método que se aplicó es el mismo que el que usó Tschudi (10) que consiste en representar  $E_c$  en función de  $Z_c$  para cada  $R$ . Por los tres puntos representados para cada caso se hace pasar una parábola de la forma  $E_c = aZ_c^2 + bZ_c + c$  y se calculan  $a$ ,  $b$ ,  $c$  por el sistema lineal de tres ecuaciones con 3 incógnitas

$$E_{c1} = a z_{c1}^2 + b z_{c1} + c$$

$$E_{c2} = a z_{c2}^2 + b z_{c2} + c$$

$$E_{c3} = a z_{c3}^2 + b z_{c3} + c$$

Luego se obtiene  $E_c$  mínimo haciendo  $\frac{\partial E_c}{\partial z_c} = 0 = 2az_c + b$ , con lo cual obtenemos  $Z_{c \text{ mínimo}} = -b/2a$ ; con este valor se va a la fórmula de la parábola y se calcula  $E_{c \text{ mínimo}}$  que corresponde a ese  $Z_{c \text{ mínimo}}$  que es el llamado  $Z_c$  óptimo. Este cálculo se hizo para los siguientes valores de la distancia internuclear:  $R = 2.1$ ;  $2.4433$ ;  $3.1$ . Para  $R = 5.0$ ;  $6.0$ ;  $7.0$  no se calculó pues  $Z_{c \text{ óptimo}}$  se iba acercando a  $Z_c = 1.0$  y no se creyó necesario hacerlo.

#### Cálculo de las integrales usadas.

Todas las integrales monoeléctricas y las coulómicas fueron calculadas por interpolación de Lagrange de 4 puntos, a partir de las tablas [13]

Las integrales de intercambio para  $R = 2.1$ ,  $R_e$ ,  $3.1$  fueron calculadas por IBM de Inglaterra, con computadoras electrónicas usando el programa de Corbato F.J. y Switendick, A.C. (14). Las mismas para  $R = 5.0$ ;  $6.0$ ;  $7.0$  las calculamos teniendo en cuenta la aproximación de Mulliken (19) que dice que si  $\varphi_a$  y  $\varphi_b$  son dos orbitales correspondientes al mismo electrón pero a distintos centros, se cumple

$$\varphi_a(i) \varphi_b(i) \cong \frac{(\varphi_a \varphi_b)}{2} \left[ \varphi_a(i) \varphi_a(i) + \varphi_b(i) \varphi_b(i) \right]$$

Si reemplazamos esto en las integrales de intercambio, éstas se reducen a una suma de integrales coulómicas que se calcularon por interpolación de cuatro puntos de Lagrange usando las tablas anteriormente mencionadas (13).

Los valores obtenidos de todas estas integrales se dan en el Apéndice.

### Resultados y conclusiones.

El valor de las integrales  $Q'$ ,  $Q''$ ,  $J'$ ,  $J''$  se dan en la tabla A1 y en la tabla A2 tenemos tabulados los valores de  $Z_0$  y  $E_0$  respectivos.

En el gráfico A1 se han representado los valores de  $E_0$  y la curva experimental [4]. Los valores obtenidos muestran que la función usada es una mala aproximación a la función de onda correcta. Además se ve que los valores de energía obtenidos son mayores que los correspondientes a los productos de disociación,  $E_{pd}$ , salvo ración desde  $R \sim 5.0$  u.a. en donde se produce un pequeño mínimo. También se observa, por lo tanto, que da una distancia internuclear de equilibrio muy grande.

Hay que tener en cuenta que en las integrales coulombicas calculadas con la aproximación de Mulliken - o sea para  $R = 5.0$ ;  $6.0$ ;  $7.0$  - se asegura sólo hasta la segunda o tercera cifra decimal, mientras que para las calculadas por IBM - para  $R = 2.1$ ,  $R_0$ ,  $3.1$  - se asegura hasta la séptima cifra decimal.

El hecho de que la función de onda  $\Psi_c$  usada sea una aproximación tan mala es difícil de explicar por ser semejante en forma a la usada por Tschudi (10). Claro que en esta última se usaron orbitales  $2p_z$  que son más dirigidos que los  $2s$ , pero esto no parecería explicar la gran diferencia en las energías obtenidas con ambas funciones.

Se podría intentar una explicación de este hecho de la siguiente forma. Se llamará  $\Psi_c$  a nuestra función covalente y  $\Psi_c'$  a la de Tschudi. En esta última consideramos la convención de signos opuesta a la que consideró Tschudi, o sea que por inversión en el centro de simetría el orbital  $2p_a$  se transforma en  $2p_b$  en lugar de transformarse en  $-2p_b$ . Hacemos esto pues como el orbital que usamos nosotros  $\Psi_2$  también cumple  $\Psi_{2a} \rightarrow \Psi_{2b}$  por inversión, entonces nos resulta más fácil la comparación con ambas funciones.

$$\Psi_c = N_c \left\{ s_a^c(1) \varphi_{2b}(2) + \varphi_{2b}(1) s_a^c(2) - s_b^c(1) \varphi_{2a}(2) - \varphi_{2a}(1) s_b^c(2) \right\}$$

$$\Psi_c' = N_c' \left\{ s_a^c(1) p_b(2) + p_b(1) s_a^c(2) - s_b^c(1) p_a(2) - p_a(1) s_b^c(2) \right\}$$

La fórmula para la energía que se obtiene con ambas se puede expresar así

$E_c \propto Q' + J' - Q'' - J''$ , como ya vimos para el caso que estamos tratando. Como se ve de la tabla A-1 los valores de  $Q'$  y  $Q''$  son bastante similares para ambas funciones. La integral de intercambio  $J'$  es negativa en ambos casos, pero menor en valor absoluto para  $\Psi_c$  que para  $\Psi_c'$ , contribuyendo de esta manera a la diferencia de energía

obtenida con ambas funciones. Pero el efecto principal proviene de  $J''$ , que es grande y positivo para  $\psi_c'$  y también grande pero negativo para  $\psi_c$ . Como se había visto  $J''_{\psi_c} = \langle s_a^c s_b^c | H | \varphi_{2a} \varphi_{2b} \rangle$  y  $J''_{\psi_c'} = \langle s_a^c s_b^c | H | 2p_{2a} 2p_{2b} \rangle$ . Definimos ahora los recubrimientos  $S_{J'' \psi_c} = \langle s_a^c s_b^c | \varphi_{2a} \varphi_{2b} \rangle$  y  $S_{J'' \psi_c'} = \langle s_a^c s_b^c | 2p_{2a} 2p_{2b} \rangle$ . En el estudio de moléculas orgánicas, a veces se supone que las integrales de intercambio son proporcionales a los recubrimientos, como sugirió Mulliken en la aproximación de Pauling y Wheland (16). Estos recubrimientos son generalmente pequeños, mientras que en nuestros cálculos son grandes. Sin embargo, nosotros supondremos que  $J'' \propto -S''$ . Aceptamos entonces esa relación y vemos además que es obvio que  $S_{J'' \psi_c} > 0$  y  $S_{J'' \psi_c'} < 0$  para distancias internucleares pequeñas como en nuestro caso. Por lo tanto, se debe cumplir que  $J''_{\psi_c} < 0$  y  $J''_{\psi_c'} > 0$  y quedaría explicada así la diferencia de signo obtenida para ambos casos.

Se ha hecho el mismo tratamiento construyendo la función covalente con orbitales de Slater  $1s$  y  $2s$  sin ortogonalizar. El desarrollo difiere del anterior en que aparecen las integrales de recubrimiento entre estos orbitales que antes eran nulos - pues los orbitales  $1s$  y  $\varphi_2$  de Slater son ortogonales - pero los resultados finales son los mismos, como era de esperar.

Podemos ahora comparar nuestros resultados con los de Tschudi y Cohan (2) y los de Phillipson y Mulliken (3). Estos últimos consideran que para  $R < 10$  u.a. la función iónica tiene más peso que las dos funciones covalentes con orbitales  $1s$   $2s$  y  $1s$   $2p$ . Vemos que esto parecería no cumplirse indistintamente según que se usen orbitales  $2s$  o  $2p$ , pues la función covalente  $\psi_c'$  de Tschudi y Cohan (2) - que contiene  $2p$  - da un mejor valor de la energía que la función iónica, en cambio nuestra función  $\psi_c$  - con orbitales  $2s$  - da un valor peor.

Algo que parecería interesante observar es que la función iónica sólo no da buen resultado para la energía de la molécula - Tschudi (10) - pero tampoco tiende a un valor correcto de los productos de disociación, pues tiende a la energía de  $H^+ + H^-$ , y se vió - Stewart (9) - que la molécula disocia en  $H(1s) + H(2s, 2p)$ . En cambio ambas funciones de onda covalentes - con orbitales  $1s, 2p$  y con  $1s, 2s$  - son buenas para  $R \rightarrow \infty$ .

Como la función covalente  $\psi_c'$  de Tschudi y Cohan (2) es una aproximación mejor que la función iónica y además disocia mejor que ésta, parecería que es condición necesaria encontrar funciones que sean buenas aproximaciones también para distancia internuclear infinita. Pero luego observamos que la función co-

valente  $\Psi_c$  - con orbitales atómicos 1s y 2s - que disocia bien, da valores muy altos de la energía, entonces suponemos que aquella condición es necesaria pero no suficiente.

Es conveniente considerar también la importancia de la elección de los orbitales atómicos que se van a usar. Tschudi (10) obtuvo muy buen resultado de la energía usando la función covalente con orbitales 1s y 2p, con lo cual mostró la importancia de introducir orbitales excitados en la función de onda correspondiente a estados moleculares excitados. Pero nosotros observamos que usando una función covalente con orbitales 2s en lugar de 2p - aún cuando ambos son degenerados respecto de la energía para el átomo de hidrógeno - se obtienen valores malos de la energía, lo que indicaría que hay que tener cuidado en la elección de los orbitales atómicos que se usan.

Una guía para elegir los orbitales atómicos podría ser la siguiente. En el tratamiento que se ha hecho, la diferencia fundamental cuando se usaron orbitales 2s o 2p residía en el valor de las integrales de intercambio  $J''$ . Si esto se pudiera extrapolar a otros casos, sería interesante entonces calcular en primer término estas integrales con distintos orbitales atómicos elegidos y poder tener entonces una idea de antemano sobre cuál de ellos convendría usar.

Sugerencia : sería interesante usar orbitales híbridos en lugar de orbitales atómicos de tipo Slater 2s ó 2p; como estos orbitales serían más dirigidos que los 2s ó 2p se podría ver qué influencia tiene esto sobre los resultados.

TABLA A 1

inción ada	R(u.a.)	Z <sub>c</sub>	Q'(u.a.)	Q''(u.a.)	J'(u.a.)	J''(u.a.)
$\psi_c$	2.1	1.0	-0.60197707	0.00639930	-0.00322683	-0.38010653
	2.1	1.3	-0.56832333	0.00167659	-0.03142625	-0.36756140
	(R <sub>e</sub> )2.4433	1.0	-0.61305416	0.00338388	-0.02327073	-0.31260847
	2.4433	1.3	-0.57336416	0.00035396	-0.04677965	-0.28243708
	3.1	1.0	-0.62146329	0.00022265	-0.05416709	-0.20311424
	3.1	1.3	-0.57629331	-0.00056290	-0.06362301	-0.15986877
	5.0	1.0	-0.62277609	-0.00070039	-0.06807408	-0.04933999
	6.0	1.0	-0.62142379	-0.00035337	-0.04750790	-0.02178305
	7.0	1.0	-0.62041822	-0.00014810	-0.02891388	-0.00910380
$\psi_c'$	2.1	1.0	-0.62614158	-0.00400892	-0.14719493	0.33353992
	2.4433	1.0	-0.63773757	-0.00228154	-0.17685982	0.25538937
	3.1	1.0	-0.64350013	0.00032937	-0.20504731	0.13344393
	7.0	1.0	-0.62793573	0.00245850	-0.05633803	-0.00406963

TABLA A 2

R(u.a.)	Zc	Ec(u.a.)	Zc	Ec	Zc	Ec	Zc ópt.	Ec mínima
2.1	0.7	-0.38976699	1.0	-0.39542075	1.3	-0.33589979	0.88	-0.40099008
(Re)2.4433	0.7	-0.46109926	1.0	-0.47475820	1.3	-0.42640476	0.92	-0.47718454
3.1	0.7	-0.54084906	1.0	-0.56122264	1.3	-0.52175404	0.95	-0.56198428
5.0			1.0	-0.63075154				
6.0			1.0	-0.63059734				
7.0			1.0	-0.62710810				

R(u.a.)	Eexp.(u.a.)	Ed exp.(e.v.)
1.40	-0.70586452	2.2
1.93	-0.75364809	3.5
2.4433	-0.76099941	3.7
3.31	-0.74997243	3.4
4.72	-0.71689149	2.5
7.56	-0.66543226	1.1

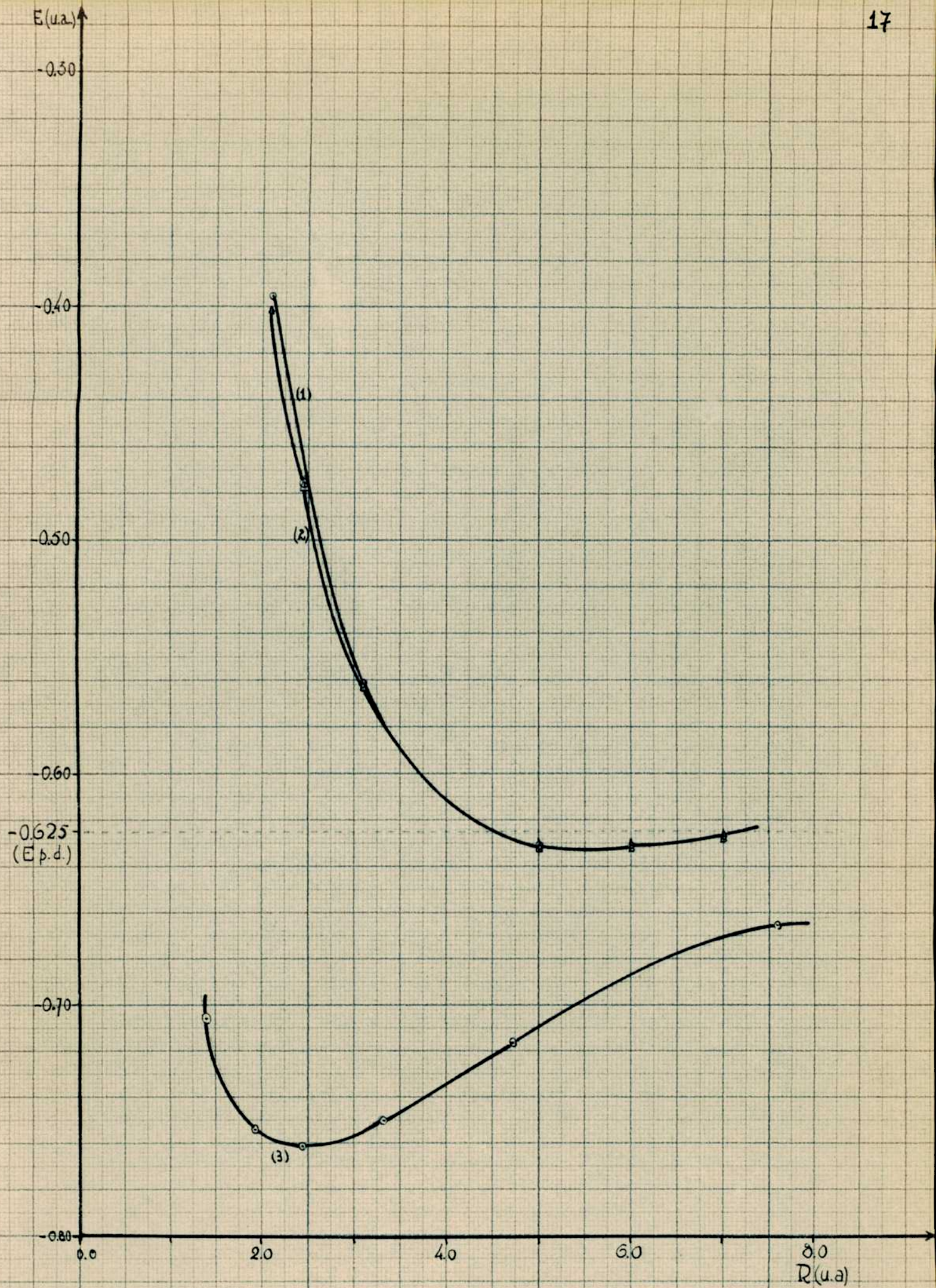


GRAFICO A-1 — (1)  $E_c$  para  $Z_c = 1.0$   
 (2)  $E_c$  para  $Z_c$  óptimo  
 (3)  $E$  experimental [1]

### CAPITULO III.

#### METODO DE ORBITALES MOLECULARES.

##### Introducción.

Como dijimos anteriormente con el método de orbitales moleculares se construyen funciones de onda aproximadas. En este caso las construiremos usando la aproximación de combinación lineal de orbitales atómicos (L.C.A.O.) para obtener los orbitales moleculares que necesitamos. La energía se calcula como valor medio del hamiltoniano usando dicha función de onda.

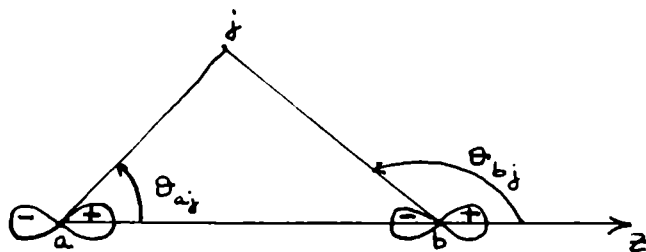
Los orbitales atómicos usados, como dijimos anteriormente, son los  $1s$  y  $2p_z$  de tipo Slater

$$1s : S_m^k(j) = Z_k^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-Z_k r_{mj}}$$

$$2p_z : P_m(j) = (32\pi)^{-1/2} Z^{5/2} r_{mj} \cos \theta_{mj} e^{-\frac{Z}{2} r_{mj}}$$

donde  $m$  se refiere al centro:  $a$  ó  $b$ , y  $j$  indica el electrón considerado.

La función  $2p$  se definió de la misma forma que Tschudi (10).



Como la función orbital debe ser antisimétrica para la inversión de los electrones en el centro de simetría (ungerade), debe construirse como producto de un orbital molecular gerade por otro ungerade. A partir de los orbitales atómicos usados se pueden construir dos orbitales moleculares gerade y dos ungerade, a saber

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_1 &= N_1 (s_a^k + s_b^k) \\ \epsilon_2 &= N_2' (p_a - p_b) \end{aligned} \right\} \text{gerade, donde} \quad \left. \begin{aligned} \Gamma_1 &= \left\{ 2 [1 + (s_a^k s_b^k)] \right\}^{-1/2} \\ \Gamma_2' &= \left\{ 2 [1 - (p_a p_b)] \right\}^{-1/2} \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} u_1 &= N_1' (s_a^k - s_b^k) \\ u_2 &= N_2 (p_a + p_b) \end{aligned} \right\} \text{ungerade, donde} \quad \left. \begin{aligned} \Gamma_1' &= \left\{ 2 [1 - (s_a^k s_b^k)] \right\}^{-1/2} \\ \Gamma_2 &= \left\{ 2 [1 + (p_a p_b)] \right\}^{-1/2} \end{aligned} \right\}$$

Con estos cuatro orbitales moleculares se pueden obtener cuatro configuraciones distintas, correspondientes a un estado con la simetría  ${}^1\Sigma_u^+$ , son  $\epsilon_1\Gamma_1$  ;



$\mathcal{E}_2 u_2$ ;  $\mathcal{E}_1 u_2$ ;  $\mathcal{E}_2 u_1$ . No usamos  $\mathcal{E}_1 u_1$  pues corresponde a la función iónica de ligaduras de valencia que se sabe que no es una buena aproximación; tampoco  $\mathcal{E}_2 u_2$ , pues corresponde a una función construida sólo con orbitales excitados - los 2p - y suponemos que dará un valor alto de la energía. De las dos configuraciones restantes elegimos  $\mathcal{E}_1 u_2$ , y resultó ser una buena aproximación, como se verá más adelante, entonces no usamos  $\mathcal{E}_2 u_1$ . La forma que toma la función de onda es la siguiente

$$\begin{aligned} \Psi_{g,u_2} = \Psi &= N \left\{ g_1(1) u_2(2) + u_2(1) g_1(2) \right\} = \\ &= N N_1 N_2 \left\{ (s_a^k + s_b^k)_1 (p_a + p_b)_2 + (p_a + p_b)_1 (s_a^k + s_b^k)_2 \right\} \end{aligned}$$

Vemos que tiene la simetría adecuada:

- Es  $\Sigma$  pues la suma de los momentos angulares totales según el eje internuclear es nula.
- Es ungerade como vimos antes.
- Es singlete pues la función orbital - que es la considerada - es simétrica para el intercambio de electrones.
- Por inversión de todas las partículas en el centro de simetría no cambia de signo, es por lo tanto +.

Para el cálculo de la energía se utiliza el método variacional, tomando como variables la distancia internuclear  $R$  y las cargas nucleares efectivas  $Z_k$  de los orbitales 1s de tipo Slater. Para los orbitales 2p de Slater tomamos  $Z = 1$  en todos los cálculos por la misma razón que Tschudi (10).

#### Cálculo del factor de normalización.

Se calcula el factor de normalización  $N$  de la función de onda  $\Psi$  teniendo en cuenta que se debe cumplir  $\int \Psi^2 d\tau = 1$ . En forma más general habría que considerar  $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$ , pero como nuestra función es real esta última integral resulta igual a la primera.

Si desarrollamos con nuestra función de onda, se obtiene lo siguiente

$$\begin{aligned} \int \Psi^2 d\tau &= N^2 \int [g_1(1) u_2(2) + u_2(1) g_1(2)] [g_1(1) u_2(2) + u_2(1) g_1(2)] d\tau = \\ &= N^2 (1+1) = 1 \end{aligned}$$

porque  $g_1$  y  $u_2$  son ortogonales,

entonces,  $N = \frac{1}{\sqrt{2}}$

Cálculo de la energía.

La energía se calcula como valor medio del hamiltoniano del sistema

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi d\tau}{\int \Psi^2 d\tau} \quad (1)$$

donde  $H$  es el hamiltoniano ya definido en el capítulo II.

Si reemplazamos en (1)  $\Psi$  por su expresión obtenemos lo siguiente

$$\begin{aligned} \bar{E} = & 4 N^2 N_1^2 N_2^2 \left[ \int s_a^k(1) p_a(2) H s_a^k(1) p_a(2) d\tau + \right. \\ & + 2 \int s_a^k(1) p_a(2) H s_b^k(1) p_a(2) d\tau + 2 \int s_a^k(1) p_a(2) H s_a^k(1) p_b(2) d\tau + \\ & + \int s_a^k(1) p_a(2) H s_b^k(1) p_b(2) d\tau + \int s_a^k(1) p_a(2) H p_a(1) s_a^k(2) d\tau + \\ & + 2 \int s_a^k(1) p_a(2) H p_a(1) s_b^k(2) d\tau + 2 \int s_a^k(1) p_a(2) H p_b(1) s_a^k(2) d\tau + \\ & + \int s_a^k(1) p_a(2) H p_b(1) s_b^k(2) d\tau + \int s_b^k(1) p_a(2) H s_b^k(1) p_a(2) d\tau + \\ & + \int s_b^k(1) p_a(2) H s_a^k(1) p_b(2) d\tau + \int s_b^k(1) p_a(2) H p_a(1) s_b^k(2) d\tau + \\ & \left. + \int s_b^k(1) p_a(2) H p_b(1) s_a^k(2) d\tau \right] \end{aligned}$$

Se obtiene esta expresión considerando la igualdad de ciertas integrales por el intercambio de electrones y núcleos, teniendo en cuenta la indistinguibilidad de ambos electrones y núcleos.

Estas integrales se pueden separar en distintos grupos:

a) Coulómbicas, que son de dos electrones y dos centros

$$Q'_k = \int s_b^k(1) p_a(2) H s_b^k(1) p_a(2) d\tau = \int s_a^k(1) p_b(2) H s_a^k(1) p_b(2) d\tau$$

$$Q''_k = \int s_b^k(1) p_a(2) H p_b(1) s_a^k(2) d\tau = \int s_a^k(1) p_b(2) H p_a(1) s_b^k(2) d\tau$$

b) de intercambio, también correspondientes a dos electrones y dos centros

$$J'_k = \int s_b^k(1) p_a(2) H p_a(1) s_b^k(2) d\tau = \int s_a^k(1) p_b(2) H p_b(1) s_a^k(2) d\tau$$

$$J''_k = \int s_b^k(1) p_a(2) H s_a^k(1) p_b(2) d\tau = \int s_a^k(1) p_b(2) H p_a(2) s_b^k(1) d\tau$$

c) Híbridas, que son aquéllas de dos electrones y dos núcleos pero donde un electrón está asociado a un mismo centro mientras que el otro está asociado a los dos centros. Un ejemplo sería la integral

$$\int s_a^k(1) p_a(2) H p_a(1) s_b^k(2) d\tau$$

d) Por último, las integrales correspondientes a un solo centro y de dos electrones, como por ejemplo,

$$\int s_a^k(1) p_a(2) H s_a^k(1) p_a(2) d\tau$$

Para hacer el cálculo de estas integrales se reemplaza el hamiltoniano por su expresión y se hace el desarrollo teniendo además en cuenta las siguientes expresiones:

$$\left\{ -\frac{\nabla_a^2}{2} - \frac{z_k}{r_{mj}} \right\} s_m^k(j) = -\frac{1}{2} z_k^2 s_m^k(j)$$

$$\left\{ -\frac{\nabla_a^2}{2} - \frac{z}{r_{mj}} \right\} p_m(j) = -\frac{1}{8} z^2 p_m(j)$$

Como en nuestro cálculo tomamos  $Z = 1$  la última expresión se reduce a

$$\left\{ -\frac{\nabla_a^2}{2} - \frac{1}{r_{mj}} \right\} p_m(j) = -\frac{1}{8} p_m(j)$$

Para poder aplicar estas fórmulas que nos simplifican el cálculo, se sumó y restó en ciertos casos un término del tipo  $\frac{z_k}{r_{mj}}$  en el hamiltoniano llevándolo así a la forma requerida. De esta manera no es necesario calcular integrales correspondientes al operador energía cinética.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se llegó a las siguientes expresiones de las integrales:

$$\int s_a^k(1) p_a(2) H s_a^k(1) p_a(2) d\tau = -\frac{1}{2} z_k^2 - \frac{1}{8} + \frac{1}{R} + z_k(z_k - 1) - (s_a^k s_a^k, r_b) - (p_a p_a, r_b) + \langle s_a^k s_a^k | p_a p_a \rangle$$

$$\int s_a^k(1) p_a(2) H s_b^k(1) p_a(2) d\tau = \left[ -\frac{1}{2} z_k^2 - \frac{1}{8} + \frac{1}{R} \right] (s_a^k s_b^k) + (z_k - 2)(s_a^k s_b^k, r_b) - (s_a^k s_b^k)(p_a p_a, r_b) + \langle s_a^k s_b^k | p_a p_a \rangle$$

$$\int s_a^k(1) P_a(2) H s_a^k(1) P_b(2) d\bar{U} = \left[ -\frac{1}{2} z_k^2 - \frac{1}{8} + \frac{1}{R} \right] (P_a P_b) + (z_k - 1) z_k (P_a P_b) - (P_a P_b, r_a) - (s_a^k s_a^k, r_b) (P_a P_b) + \langle s_a^k s_a^k | P_a P_b \rangle$$

$$\int s_a^k(1) P_a(2) H s_b^k(1) P_b(2) d\bar{U} = \left[ -\frac{1}{2} z_k^2 - \frac{1}{8} + \frac{1}{R} \right] (s_a^k s_b^k) (P_a P_b) + (z_k - 1) (s_a^k s_a^k, r_b) (P_a P_b) - (s_a^k s_b^k, r_a) (P_a P_b) - (P_a P_b, r_a) (s_a^k s_b^k) + \langle s_a^k s_b^k | P_a P_b \rangle$$

$$\int s_a^k(1) P_a(2) H P_a(1) s_a^k(2) d\bar{U} = \langle s_a^k P_a | P_a s_a^k \rangle$$

$$\int s_a^k(1) P_a(2) H P_a(1) s_b^k(2) d\bar{U} = (s_a^k P_a, r_b) (s_a^k P_b) + \langle s_a^k P_a | P_a s_b^k \rangle$$

$$\int s_a^k(1) P_a(2) H P_b(1) s_a^k(2) d\bar{U} = - (s_a^k P_b) (s_a^k P_a, r_b) + \langle s_a^k P_b | P_a s_a^k \rangle$$

$$\int s_a^k(1) P_a(2) H P_b(1) s_b^k(2) d\bar{U} = \left[ \frac{1}{8} + \frac{1}{2} z_k^2 - \frac{1}{R} \right] (s_a^k P_b)^2 + (z_k - 1) (s_a^k P_b) (P_a s_b^k, r_b) + (s_a^k P_b) \left[ (s_a^k P_b, r_a) + (s_a^k P_b, r_b) \right] + \langle s_a^k P_b | P_a s_b^k \rangle$$

$$Q_k^I = -\frac{1}{2} z_k^2 - \frac{1}{8} + \frac{1}{R} + (z_k - 1) z_k - (P_b P_b, r_a) - (s_a^k s_a^k, r_b) + \langle s_a^k s_a^k | P_b P_b \rangle$$

$$J_k^I = \left[ -\frac{1}{8} - \frac{1}{2} z_k^2 + \frac{1}{R} \right] (s_a^k P_b)^2 + (z_k - 2) (s_a^k P_b, r_a) (s_a^k P_b) - (s_a^k P_b) (s_a^k P_b, r_b) + \langle s_a^k P_b | P_b s_a^k \rangle$$

$$Q_k^{II} = \langle s_a^k P_a | P_b s_b^k \rangle$$

$$J_k^{II} = \left[ -\frac{1}{2} z_k^2 - \frac{1}{8} + \frac{1}{R} \right] (s_a^k s_b^k) (P_a P_b) + (z_k - 2) (s_a^k s_b^k, r_a) (P_a P_b) - (P_a P_b, r_b) (s_a^k s_b^k) + \langle s_a^k s_b^k | P_b P_a \rangle$$

La notación que se usó aquí es igual a la usada en el método de ligaduras de valencia en el capítulo II.

#### Valores de los parámetros para los cuales se hizo el cálculo.

Los cálculos se hicieron para los valores de las distancias internucleares  $R = 2.1 ; 2.4433 (R_0) ; 2.8 ; 3.1$  u.e., pues intercedía ver qué ocurría cerca de la posición de equilibrio  $R_0$ . Para las cargas nucleares efectivas se to

tres valores,  $Z_k = 0.7 ; 1.0 ; 1.3$ . Con los valores calculados de la energía y usando el método de la parábola descrito en la página 11, se obtuvieron los valores de energía correspondientes a  $Z_k$  óptimo.

### Cálculo de las integrales.

Para todos los valores de las cargas nucleares efectivas  $Z_k$  y de las distancias internucleares  $R$  se calcularon las integrales  $\langle s_a^k s_b^k | p_a p_a \rangle$  ;  $\langle s_a^k p_b | p_a s_b^k \rangle$  ;  $\langle s_a^k s_a^k | p_a p_b \rangle$  ;  $\langle s_a^k p_a | p_a s_b^k \rangle$  ;  $\langle s_a^k p_b | p_a s_a^k \rangle$  ; haciendo uso de la aproximación de Mulliken que ya mencionamos en el cálculo por el método de ligaduras de valencia. O sea, reducimos esas integrales a una suma de integrales coulombicas. Estas se encuentran en la tabla [13] y para nuestros valores hay que aplicar interpolación de cuatro puntos de Lagrange.

Para las integrales restantes que aparecen en el cálculo con  $Z_k = 0.7$  y  $1.0$  se usaron los valores obtenidos por Tschudi (10) y para  $Z_k = 1.3$  se calcularon usando la tabla [13] también por interpolación de cuatro puntos de Lagrange.

El valor de todas las integrales calculadas figura en el Apéndice.

### Resultados y conclusiones.

Los valores de la energía obtenidos para  $Z_k = 1.0$  y  $Z_k$  óptimo se dan en la Tabla B-1. En el gráfico B-1 se han representado estos valores que se pueden comparar con la curva experimental y con la obtenida por Tschudi y Cohan (2) con  $\Psi'_{\text{covalente}}$  - usando orbitales atómicos 1s y 2p.

Se ve que la curva obtenida por orbitales moleculares con una configuración - que es la que usamos nosotros - es una aproximación bastante buena de la curva experimental. Se obtiene una distancia internuclear de equilibrio también bastante buena. Claro que si se compara con la curva de  $\Psi'_2$  de Tschudi se ve que es peor que esta última. Veremos después una posible justificación de esto.

Es de interés ver cómo afectan al valor de la energía obtenido los dos hechos siguientes

- a) el aumento de parámetros variacionales exponenciales
- b) un aumento en el número de configuraciones utilizadas.

Para ver esto nos referiremos también a los valores de la energía - que figuran en la Tabla B-2 para la distancia internuclear de equilibrio - obtenidos con las funciones siguientes

- 1) Energía correspondiente a la función covalente  $\Psi_c'$  de Tschudi y Cohan (2), construida con orbitales atómicos 1s y 2p para  $Z_c = Z = 1.0$  - donde  $Z_c$  es la carga nuclear efectiva del orbital 1s y  $Z$  se refiere al 2p. Se toma  $Z = 1$ .
- 2) Energía obtenida con la misma función covalente pero para  $Z_c$  óptimos.
- 3) Energía obtenida usando la función de onda  $\Psi = N(\Psi_c' + \lambda \Psi_i)$  de Tschudi y Cohan (2) donde  $\Psi_c'$  es la función covalente mencionada en 1) y 2) y  $\Psi_i$  es la función iónica construida con orbitales atómicos 1s.  $Z$  es el exponente del orbital 2p y se toma  $Z = 1$ ;  $Z_c$  corresponde al orbital 1s de la función covalente;  $Z_i$  corresponde al orbital 1s de la función iónica. En este caso se toma un valor fijo de las cargas nucleares efectivas,  $Z_c = Z_i = 1.0$ .
- 4) Energía correspondiente a la misma función  $\Psi$  pero para el valor óptimo de  $Z_c = Z_i$  que es 1.2.
- 5) Energía correspondiente a la misma función  $\Psi$  pero para  $Z_c$  y  $Z_i$  óptimos.
- 6) Energía correspondiente a la función de Phillipson y Mulliken (1) de una configuración de orbitales moleculares usando orbitales atómicos 1s. Los exponentes orbitales de 1s son distintos según que correspondan al orbital molecular gerade o ungerade ( $\xi_g \neq \xi_u$ ).

Las cinco funciones de Tschudi y Cohan (2) mencionadas se pueden expresar como suma de configuraciones de orbitales moleculares (o.m.) con pesos fijos, por lo tanto corresponden a una interacción de configuraciones restringida. Veremos cada una por separado.

La función covalente  $\Psi_c'$  - como se verá en el Capítulo IV - se lleva a una interacción de dos configuraciones de o.m.,  $\Psi_c' = A \varphi_{g, \nu_2} + B \varphi_{g, \nu_1}$ , donde  $A$  y  $B$  son fijos como es de suponer pues  $\Psi_c'$  no tiene ningún coeficiente variacional. Si se hiciera un cálculo variacional respecto de  $B/A$  es posible que el valor obtenido no sea muy distinto del presente valor fijo, pues la función  $\Psi_c'$  - que es la que determina  $A$  y  $B$  - es una buena aproximación de la función de onda. De todos modos no es estrictamente una interacción de configuraciones.

La función  $\Psi = N(\Psi_c' + \lambda \Psi_i)$  es una interacción de dos funciones en el método de ligadura de valencia. Al pasar a o.m. se obtienen una suma de tres configuraciones - como se verá en el Capítulo IV -  $\Psi = A \varphi_{g, \nu_2} + B \varphi_{g, \nu_1} + C \varphi_{g, \nu_1}$ .

Esto tampoco es una interacción de configuraciones total, sino restringida pues los coeficientes  $B/A$  y  $C/A$  no son independientes sino que están ligados entre sí, pues ambos son funciones de  $\lambda$  exclusivamente. Aquí podríamos hacer el mismo razonamiento que antes, como  $\Psi$  es una buena aproximación podemos suponer que

B/A y C/A serán bastante semejantes a los valores óptimos obtenidos por un método variacional.

Ahora nos referiremos a la Tabla B-2. En ella se da entre otros valores el número de configuraciones como si se tratara de una interacción de configuraciones, pero debemos recordar que es una interacción restringida.

Si se compara (I), (II) y (VIII), una configuración con cero parámetros, una con un parámetro y otra con dos, vemos que por el aumento de un parámetro exponencial mejoró el valor de la energía de disociación en 0.32 eV y 0.66 eV respectivamente. El mismo efecto se observa si comparamos (V), (VI) y (VII) que corresponden a tres configuraciones con cero, uno y dos parámetros exponenciales respectivamente; entre (V) y (VI) hay una variación de 0.24 eV y entre (VI) y (VII) 0.04 eV.

Por otro lado si comparamos (I), (III) y (IV), que no tienen parámetro exponencial pero corresponden a una, dos y tres configuraciones respectivamente, vemos que el aumento en el número de configuraciones - con la salvedad de que corresponden a una interacción restringida - también mejora el valor de la energía. Entre (I) y (III) hay una diferencia de 0.77 eV y entre (III) y (IV) 0.24 eV. El mismo efecto se observa si comparamos (II), (V) y (VI), con una diferencia de 0.87 eV entre los primeros dos y de 0.10 eV entre los últimos.

Si observamos los valores de las diferencias de energía producidos por ambos factores - aumento de parámetros exponenciales o de configuraciones utilizadas - vemos que no se puede decidir cuál de ellos influye más, pues diferencias son bastante semejantes. Además no sería correcto hacerlo pues estuvimos tratando con interacción de configuraciones restringida.

Volveremos ahora a la comparación de los resultados obtenidos en este tratamiento con la configuración  $\Psi_{g,u_2}$  y los de Tschudi y Cohan (2) usando  $\Psi_c'$ . Vemos que  $\Psi_c'$  es una mejor aproximación a la función de onda que  $\Psi_{g,u_2}$ , aunque esta última también es buena. Si llevamos  $\Psi_{g,u_2}$  a la forma correspondiente en ligaduras de valencia se obtiene

$$\begin{aligned} \Psi_{g,u_2} &= \frac{1}{2\sqrt{2(1+S_1)(1+S_2)}} \left\{ s_a^k(1) p_b(2) + p_b(1) s_a^k(2) + s_b^k(1) p_a(2) + p_a(1) s_b^k(2) + \right. \\ &\quad \left. + s_a^k(1) p_a(2) + p_a(1) s_a^k(2) + s_b^k(1) p_b(2) + p_b(1) s_b^k(2) \right\} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S_1)(1+S_2)}} \left\{ \sqrt{1+S_1^2+S_2} \Psi_c' + \sqrt{1-S_1^2+S_2} \Psi_1' \right\} \end{aligned}$$

donde  $\Psi_c'$  es la función covalente de Tschudi y Cohan (2) usando la misma notación que en dicho artículo (2), y

$$\Psi_i' = N_i' \left\{ s_a^k(1) p_a(2) + p_a(1) s_a^k(2) + s_b^k(1) p_b(2) + p_b(1) s_b^k(2) \right\}$$

$$\text{donde } N_i' = \left[ 2 \sqrt{1 - s_1^2 + s s_2} \right]^{-1}$$

Vemos que  $\Psi_{g,u_2}$  es una combinación lineal de la función covalente  $\Psi_c'$  y de una función iónica  $\Psi_i'$ . Sabemos que la función iónica con orbitales atómicos ls no es buena y suponemos que  $\Psi_i'$  será peor, pues contiene orbitales excitados y disocia peor que aquélla. Por esta razón parecería lógico que  $\Psi_{g,u_2}$  no sea tan buena como  $\Psi_c'$ , pues tiene un peso fijo de  $\Psi_i'$ .

Podría resultar interesante aplicar el método de orbitales moleculares usando orbitales atómicos 2s en lugar de 2p. Nosotros no lo hicimos por la siguiente razón: Desarrollamos la configuración de orbitales moleculares  $\Psi_{g,u_2}$  - con  $g_1$  y  $u_2$  definidos en el Capítulo IV, que contiene orbitales atómicos 2s en lugar de 2p - como combinación de funciones de ligaduras de valencia, y obtenemos

$$\begin{aligned} \Psi_{g,u_2} &= \frac{1}{2\sqrt{2(1+s)(1-s_2)}} \left\{ -s_a^k(1) \varphi_{2b}(2) - \varphi_{2b}(1) s_a^k(2) + s_b^k(1) \varphi_{2a}(2) + \varphi_{2a}(1) s_b^k(2) + \right. \\ &\quad \left. + s_a^k(1) \varphi_{2a}(2) + \varphi_{2a}(1) s_a^k(2) - s_b^k(1) \varphi_{2b}(2) - \varphi_{2b}(1) s_b^k(2) \right\} = \\ &= \frac{-1}{\sqrt{2(1+s)(1-s_2)}} \left\{ \sqrt{1+s_1^2 - s s_2} \Psi_c + \sqrt{1-s_1^2 - s s_2} \Psi_i'' \right\} \end{aligned}$$

$\Psi_c$  es la función covalente usada en el Capítulo II, y los recubrimientos S están definidos en el caso 4) del capítulo I'.

$$\Psi_i'' = -N_i'' \left\{ s_a^k(1) \varphi_{2a}(2) + \varphi_{2a}(1) s_a^k(2) - s_b^k(1) \varphi_{2b}(2) - \varphi_{2b}(1) s_b^k(2) \right\}$$

$$\text{donde } N_i'' = \left[ 4(1 - s_1^2 - s s_2) \right]^{-1/2}$$

Suponemos, por la misma razón que en el caso anterior, que  $\Psi_i''$  será una mala aproximación. Además sabemos - Capítulo II - que  $\Psi_c$  es mala, entonces parecería que no hay razón para suponer que  $\Psi_{g,u_2}$  sea una buena función de onda aproximada.



Mencionamos en la introducción general, que Phillipson y Mulliken (3) consideraron que las funciones covalentes (1s 2s y 1s 2p) no tendrían gran peso para R del orden de R de equilibrio. Ellos admiten lo dicho por Hurley, que para  $R \rightarrow \infty$  la configuración de orbitales moleculares con orbitales atómicos ls manteniendo los exponentes orbitales  $\xi_u$  y  $\xi_g$  distintos, se transforma en una combinación lineal de la función iónica y las funciones covalentes que vimos arriba. Pero como ellos trabajan con R cercanos a  $R_e$  usan solamente la configuración construida con orbitales ls y llegan a la conclusión de que hay una cierta zona en que el mejor resultado se obtiene para  $\xi_g = \xi_u$ , o sea con la función iónica de ligaduras de valencia. Nuestros resultados están en desacuerdo con esto pues usando una configuración  $\Psi_{g,u_2}$  - con orbitales atómicos ls y 2p - obtuvimos un valor mejor de la energía - para R cercano a  $R_e$  - que el que se obtiene con la función iónica sola.

TABLA B 1

R(u.a.)	Zc	E(u.a.)	Zc	E(u.a.)
2.1	0.7	-0.560899	1.0	-0.673183
Re = 2.4433	0.7	-0.573905	1.0	-0.674482
2.8	0.7	-0.583134	1.0	-0.666251
3.1	0.7	-0.584223	1.0	-0.655653

R(u.a.)	Zc	E(u.a.)	Zc opt.	E mín. (u.a.)
2.1	1.3	-0.614456	1.05	-0.675473
Re = 2.4433	1.3	-0.673336	1.15	-0.686412
2.8	1.3	-0.653101	1.11	-0.672552
3.1	1.3	-0.631448	1.07	-0.658834

TABLA B 2

Función de onda	Número de configuraciones	Número de parámetros exponenciales	E(u.a.)	-E <sub>d</sub> (eV)
(I) $\psi_{3,u_2}(Z_c=1.0)$	1	0	-0.674482	-1.35
(II) $\psi_{3,u_2}(Z_c \text{ opt.})$	1	1	-0.686412	-1.67
(III) $\psi_c'$ de Tschudi ( $Z_c=1.0$ )	2	0	-0.703104	-2.12
(IV) $\psi_c'$ de Tschudi ( $Z_c \text{ opt.}$ )	2	1	-0.718362	-2.54
(V) $\psi$ de Tschudi ( $Z_c=Z_i=1.0$ )	3	0	-0.711717	-2.36
(VI) $\psi$ de Tschudi ( $Z_c=Z_i=1.2$ )	3	1	-0.720438	-2.60
(VII) $\psi$ de Tschudi ( $Z_c, Z_i \text{ opt.}$ )	3	2	-0.722037	-2.64
(VIII) $\psi$ de Phillipson y Mulliken (1)	1	2	-0.722037	-2.33

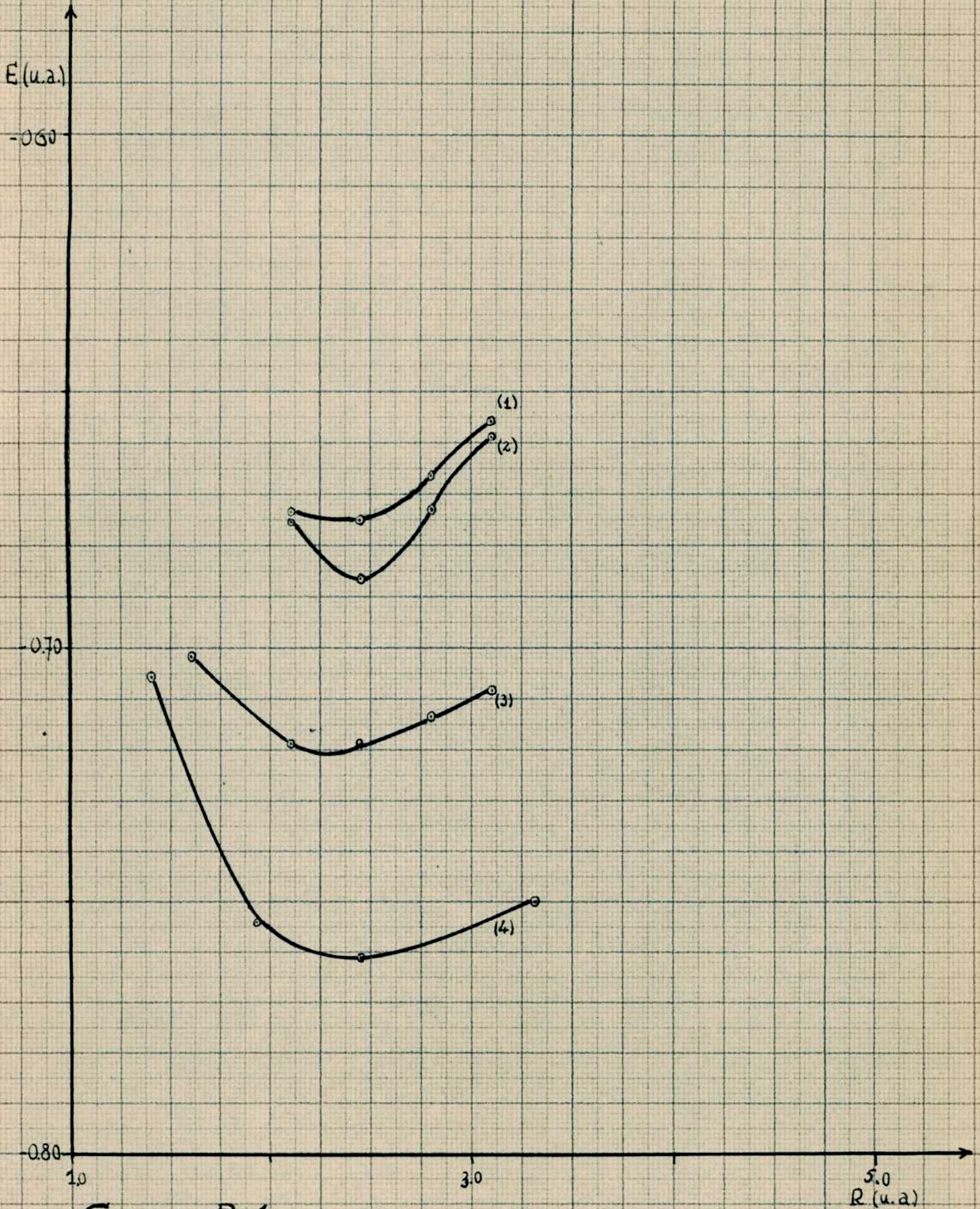


GRAFICO B-1 — (1)  $E$  para  $Z_k = 1.0$   
 (2)  $E$  para  $Z_k$  óptimo  
 (3)  $E_c$  con  $\psi_c'$  [2]  
 (4)  $E$  experimental [1]

CAPITULO IVORBITALES NATURALES DE SPIN.Introducción.

Como mencionamos anteriormente los orbitales naturales de spin constituyen el conjunto ortogonal de orbitales de un solo electrón que diagonalizan la matriz densidad  $\Gamma(x'_i | x_i)$ . Si se desarrolla una función de onda como combinación lineal de configuraciones de orbitales naturales de spin (NSO) se obtiene una serie que está caracterizada por ser la que presenta mayor convergencia, comparada con el desarrollo en función de otras orbitales cualesquiera - Löwdin (15).

Veremos cómo se pueden introducir los NSO.

Si tenemos una función de onda que es solución de la ecuación de Schrödinger para un sistema de  $N$  electrones, ésta se puede desarrollar en función de determinantes de Slater contruidos a partir de un conjunto ortonormal completo de funciones de un electrón  $\{\varphi_k\}$ . La forma que toma es la siguiente

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \sum_K c_K \Psi_{1K}(x_1, \dots, x_N) \quad (1)$$

donde

$$\Psi_K = (N!)^{-1/2} \det. \{ \varphi_{k_1}, \varphi_{k_2}, \dots, \varphi_{k_N} \}$$

Si el conjunto de base  $\{\varphi_k\}$  no es elegido adecuadamente la convergencia de esta serie puede ser muy lenta. Entonces nos preguntamos si existe algún conjunto base de orbitales de spin  $\{\chi_{1k}\}$  que conduzca a la más rápida convergencia del desarrollo de  $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ .

Para ver esto se consideran las matrices de densidad de primer orden

$$\Gamma(x'_i | x_i) = N \int \Psi^*(x'_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2, \dots, dx_N$$

usando el conjunto completo arbitrario ortogonal  $\{\varphi_{1k}(x)\}$

$$\Gamma(x'_i | x_i) = \sum_{k\ell} \varphi_k^*(x'_i) \varphi_\ell(x_i) \gamma_{k\ell} \quad (2)$$

donde los coeficientes  $\gamma_{k\ell}$  forman una matriz hermitica y se puede demostrar por ejemplo que para los elementos diagonales tenemos

$$\gamma_{kk} = \frac{\sum_K^{(k)} |c_K|^2}{\sum_K |c_K|^2} \quad (3)$$

donde la sumatoria  $\sum_K^{(k)}$  se debe llevar sobre todas las configuraciones  $K$  que contengan el índice específico  $k$ .

$$0 \leq \delta_{kk} \leq 1$$

$\delta_{kk} = 1$  sólo si la correspondiente función  $k$  ocurre en todas las configuraciones necesarias para describir el estado en consideración; se tiene además que  $\sum_k \delta_{kk} = N$ . La fórmula <sup>(3)</sup> se puede usar para estudiar las propiedades de convergencia de la serie <sup>(2)</sup> de interacción de configuraciones. Si un número  $\delta_{kk}$  es igual a cero significa que la correspondiente función  $\varphi_k$  no se encuentra en ninguna de las configuraciones  $k$  necesarias para describir el sistema. Todos los spin orbitales  $\varphi_k$  para los cuales el correspondiente  $\delta_{kk}$  es distinto de cero, se llamarán orbitales de spin esenciales. Para encontrar la mejor convergencia posible de <sup>(1)</sup> se trata de obtener el conjunto de base que presente el menor número de orbitales esenciales de spin.

Este problema se resuelve llevando la matriz hermitiana  $\delta(\ell|k)$  a la forma diagonal  $\pi$  con autovalores  $\pi_k$  por medio de una transformación unitaria:  $U \delta U^\dagger = \pi$ . Si se introduce el nuevo conjunto de base  $\chi = \psi U^\dagger$  se obtiene  $\psi = \chi U$  y si se sustituye en <sup>(2)</sup> da

$$\Gamma(x_i | x_j) = \sum_k \pi_k \chi_k^*(x_i) \chi_k(x_j) \quad (4)$$

que muestra que la matriz  $\delta(\ell|k)$  para las funciones  $\chi$  tiene forma diagonal, siendo  $\pi_k$  sus autovalores. Estos se interpretan como números de ocupación pues representan el promedio de número de partículas en cada uno de los NSO -  $0 \leq \pi_k \leq 1$ .

Se demuestra que las funciones  $\chi$  que diagonalizan la matriz densidad de primer orden  $\Gamma(x_i | x_j)$  dan el menor número de orbitales de spin esenciales. Estos han sido llamados orbitales naturales de spin.

Si se reemplaza  $\psi = \chi U$  en <sup>(1)</sup> se obtiene

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \sum_k A_k \det \{ \chi_{k_1}, \chi_{k_2}, \dots, \chi_{k_N} \}$$

que se llama "desarrollo natural".

En el caso de dos electrones, como es el nuestro, la diagonalización de la matriz densidad de primer orden es muy directa. Es sólo necesario diagonalizar la matriz de los coeficientes del desarrollo de la función de onda, siempre que se hayan usado orbitales ortogonales en su construcción.

Nosotros procederemos de la siguiente forma:

llevamos la función de onda a interacción de configuraciones de orbitales mole-

culares. Luego ortogonalizamos los orbitales moleculares y hacemos el desarrollo en función del conjunto ortogonal teniendo en cuenta que la matriz de los coeficientes de las configuraciones sea diagonal.

Desarrollo de las funciones de onda aproximadas como interacción de configuraciones de orbitales naturales de spin (NSO).

Como se mencionó antes, desarrollamos cuatro funciones de onda aproximadas en función de NSO. La manera de hacerlo y la expresión a la que se llega se dará para cada función por separado. Las funciones de onda que estudiamos son, la función covalente con orbitales atómicos 1s y 2p:  $\Psi_c'$ , la función  $\Psi = N(\Psi_c' + \lambda \Psi_i)$  para  $Z_c = Z_i$ ; la función  $\Psi = N(\Psi_c' + \lambda \Psi_i)$  con  $Z_c \neq Z_i$ ; las tres obtenidas por Tschudi y Cohan (2), y finalmente la función covalente aproximada que obtuvimos por el método de ligaduras de valencia usando orbitales atómicos 1s y 2s.

1) Función covalente  $\Psi_c'$  de Tschudi y Cohan (2).

Es de interés desarrollar esta función en NSO pues como es una aproximación buena para este estado, se supone que la forma de los NSO que obtendremos será también una buena aproximación de los verdaderos.

La función covalente  $\Psi_c'$  tiene la siguiente forma - teniendo en cuenta que usamos la misma convención que Tschudi y Cohan para el orbital 2p, o sea que  $2p_a$  por inversión en el centro de simetría pase a  $-2p_b$

$$\Psi_c' = \frac{1}{2\sqrt{1+s_1s_2+s_1^2}} \left\{ s_a^c(1) p_b(2) + p_b(1) s_a^c(2) + s_b^c(1) p_a(2) + p_a(1) s_b^c(2) \right\}$$

Consideraremos, como hasta ahora, solamente la función de onda orbital, que luego habría que multiplicar por la función de spin.

$$\begin{aligned} \text{Llamamos } S &= (s_a^c s_b^c) \\ S_1 &= (s_a^c p_b) = -(s_b^c p_a) \\ S_2 &= (p_a p_b) \end{aligned}$$

El método que se sigue ahora para obtener los NSO es el siguiente. Se expresa primero la función  $\Psi_c'$  como una interacción de configuraciones de orbitales moleculares. Para ello se consideraron las dos configuraciones de orbitales moleculares

$$\Psi_{g_1, u_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ g_1(1) u_2(2) + u_2(1) g_1(2) \right\}$$

$$\Psi_{g_2 u_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ g_1(1) u_2(2) + u_2(1) g_1(2) \right\}$$

donde  $g_1$  &  $g_2$   $u_1$   $u_2$  fueron definidos en el capítulo III.

$\Psi_c'$  se puede expresar como combinación lineal de estas dos configuraciones  $\Psi_{g_1 u_2}$  y  $\Psi_{g_2 u_1}$  y resulta:

$$\Psi_c' = \sqrt{\frac{(1+S)(1+S_2)}{2(1+SS_2+S^2)}} \left\{ \Psi_{g_1 u_2} - \sqrt{\frac{(1-S_2)(1-S)}{(1+S_2)(1+S)}} \Psi_{g_2 u_1} \right\} \quad (5)$$

o sea que  $\Psi_c'$  toma la forma

$$\Psi_c' = A \Psi_{g_1 u_2} + B \Psi_{g_2 u_1}$$

siendo

$$A = \sqrt{\frac{(1+S)(1+S_2)}{2(1+SS_2+S^2)}} \quad B = -\sqrt{\frac{(1-S_2)(1-S)}{2(1+SS_2+S^2)}}$$

Sabemos que estas configuraciones no corresponden a las de NSO pues no son ortogonales entre sí. Las distintas configuraciones de NSO son ortogonales entre sí pues los NSO mismos lo son. En cambio aquí se puede ver que  $(g_1 g_2) \neq 0$  y  $(u_1 u_2) \neq 0$ . Por comodidad llamaremos a estos recubrimientos así

$$I_g = (g_1 g_2) = \frac{-S_1}{\sqrt{(1+S)(1-S_2)}}$$

$$I_u = (u_1 u_2) = \frac{S_1}{\sqrt{(1-S)(1+S_2)}}$$

se puede ver que los demás son ortogonales entre sí

$$(g_1 u_1) = (g_1 u_2) = (g_2 u_1) = (g_2 u_2) = 0$$

Lo que se quiere ahora, es encontrar el conjunto de orbitales ortogonales o sea los NSO. Para ortogonalizar los orbitales se sigue el mismo método que el usado por Eliason M.A. and Hirschfelder J.O. (12). Consiste en construir a partir de estos cuatro orbitales moleculares otro conjunto de cuatro orbitales que cumplan con las condiciones de ortonormalidad. Estos son los orbitales naturales de spin, y los indicaremos como  $\chi_o^g$ ;  $\chi_o^u$ ;  $\chi_1^g$ ;  $\chi_1^u$ ; donde g y u significan que son gerade o ungerade respectivamente. La forma que toman es la siguiente

$$\begin{aligned} \chi_o^g &= C_{o0}^g g_1 + C_{o1}^g g_2 & \chi_o^u &= C_{o0}^u u_1 + C_{o1}^u u_2 \\ \chi_1^g &= C_{10}^g g_1 + C_{11}^g g_2 & \chi_1^u &= C_{10}^u u_1 + C_{11}^u u_2 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\text{donde } C_{00}^i = [1 + 2a_i I_i + a_i^2]^{-1/2}$$

$$C_{01}^i = a_i C_{00}^i$$

$$C_{10}^i = -(a_i + I_i) (1 - I_i^2)^{-1/2} C_{00}^i$$

$$C_{11}^i = (1 + a_i I_i) (1 - I_i^2)^{-1/2} C_{00}^i$$

⑦

i : g ó u

Las condiciones que deben cumplir los orbitales  $\chi_m^i$  - donde m puede ser 0 ó 1 - son las siguientes

$$(\chi_0^g \chi_1^g) = (\chi_0^u \chi_1^u) = 0$$

$$\text{y } (\chi_0^g \chi_0^g) = (\chi_1^g \chi_1^g) = (\chi_0^u \chi_0^u) = (\chi_1^u \chi_1^u) = 1$$

Los coeficientes  $C_{mn}^i$  - m y n toman los valores 0 ó 1 - se construyeron de tal manera que los  $\chi_m^i$  cumplan las condiciones de ortonormalidad, cualquiera sea el valor de  $a_i$ .

Se puede demostrar que los orbitales moleculares expresados en función de los orbitales naturales de spin toman esta forma

$$\begin{aligned} g_1 &= D_{00}^g \chi_0^g + D_{01}^g \chi_1^g & u_1 &= D_{00}^u \chi_0^u + D_{01}^u \chi_1^u \\ g_2 &= D_{10}^g \chi_0^g + D_{11}^g \chi_1^g & u_2 &= D_{10}^u \chi_0^u + D_{11}^u \chi_1^u \end{aligned} \quad \text{⑧}$$

donde

$$\begin{aligned} D_{00}^i &= C_{11}^i (1 - I_i^2)^{1/2} = (1 + a_i I_i) C_{00}^i \\ D_{01}^i &= -C_{01}^i (1 - I_i^2)^{1/2} = -a_i (1 - I_i^2)^{1/2} C_{00}^i \\ D_{10}^i &= -C_{10}^i (1 - I_i^2)^{1/2} = (a_i + I_i) C_{00}^i \\ D_{11}^i &= C_{00}^i (1 - I_i^2)^{1/2} \end{aligned} \quad \text{⑨}$$

Tenemos ahora el conjunto ortogonal de orbitales naturales de spin  $\chi_0^g, \chi_0^u, \chi_1^g, \chi_1^u$ , en base a ellos desarrollaremos la función de onda  $\psi_c^1$  como combinación lineal de configuraciones de NSO. Para ello partimos de  $\psi_c^1$  en función de configuraciones de orbitales moleculares ⑤. Veremos cómo llevamos esta función a la forma

$$\psi_c^1 = \lambda_0 \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_0^g(1) \chi_0^u(2) + \chi_0^u(1) \chi_0^g(2) \right\} + \lambda_1 \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_1^g(1) \chi_1^u(2) + \chi_1^u(1) \chi_1^g(2) \right\} \quad \text{⑩}$$



$\Psi_c'$  debe tener esta expresión pues para que la matriz densidad de primer orden tome la forma (4) no puede haber términos cruzados del tipo

$$\{ \chi_0^g(1) \chi_1^u(2) + \chi_1^u(1) \chi_0^g(2) \}$$

En (5) reemplazamos  $g_1$   $g_2$   $u_1$   $u_2$  por las expresiones dadas en (8) y obtenemos

$$\begin{aligned} \Psi_c' &= \frac{A}{\sqrt{2}} \left\{ (D_{00}^g \chi_0^g + D_{01}^g \chi_1^g)_1, (D_{10}^u \chi_0^u + D_{11}^u \chi_1^u)_2 + \right. \\ &\quad \left. + (D_{10}^u \chi_0^u + D_{11}^u \chi_1^u)_1, (D_{00}^g \chi_0^g + D_{01}^g \chi_1^g)_2 \right\} + \\ &+ \frac{B}{\sqrt{2}} \left\{ (D_{10}^g \chi_0^g + D_{11}^g \chi_1^g)_1, (D_{00}^u \chi_0^u + D_{01}^u \chi_1^u)_2 + (D_{00}^u \chi_0^u + D_{01}^u \chi_1^u)_1, (D_{10}^g \chi_0^g + D_{11}^g \chi_1^g)_2 \right\} = \\ &= \frac{A}{\sqrt{2}} \left\{ D_{00}^g D_{10}^u \left[ \chi_0^g(1) \chi_0^u(2) + \chi_0^u(1) \chi_0^g(2) \right] + D_{01}^g D_{11}^u \left[ \chi_1^g(1) \chi_1^u(2) + \chi_1^u(1) \chi_1^g(2) \right] + \right. \\ &\quad \left. + D_{01}^g D_{10}^u \left[ \chi_1^g(1) \chi_0^u(2) + \chi_0^u(1) \chi_1^g(2) \right] + D_{00}^g D_{11}^u \left[ \chi_0^g(1) \chi_1^u(2) + \chi_1^u(1) \chi_0^g(2) \right] \right\} + \\ &+ \frac{B}{\sqrt{2}} \left\{ D_{10}^g D_{00}^u \left[ \chi_0^g(1) \chi_0^u(2) + \chi_0^u(1) \chi_0^g(2) \right] + D_{11}^g D_{01}^u \left[ \chi_1^g(1) \chi_1^u(2) + \chi_1^u(1) \chi_1^g(2) \right] + \right. \\ &\quad \left. + D_{10}^g D_{01}^u \left[ \chi_0^g(1) \chi_1^u(2) + \chi_1^u(1) \chi_0^g(2) \right] + D_{11}^g D_{00}^u \left[ \chi_1^g(1) \chi_0^u(2) + \chi_0^u(1) \chi_1^g(2) \right] \right\} \end{aligned}$$

Para que este desarrollo tome la forma (10) se deben cumplir estas relaciones

$$A D_{00}^g D_{10}^u + B D_{10}^g D_{00}^u = \lambda_0 \quad (11)$$

$$A D_{01}^g D_{11}^u + B D_{11}^g D_{01}^u = \lambda_1 \quad (12)$$

$$A D_{01}^g D_{10}^u + B D_{11}^g D_{00}^u = 0 \quad (13)$$

$$A D_{00}^g D_{11}^u + B D_{10}^g D_{01}^u = 0 \quad (14)$$

Los coeficientes  $D_{mn}^i$  contienen como parámetros a  $a_g$  y  $a_u$ . Estos los fijamos de tal manera que se cumplan (13) y (14). Tenemos un sistema de dos ecuaciones que resolvemos para hallar  $a_g$  y  $a_u$ . Se reemplazan los  $D_{mn}^i$  en (13) y (14) por sus expresiones dadas en (9), obtenemos de (13)

$$-A a_g (1 - I_g^2)^{1/2} C_{00}^g (a_u + I_u) C_{00}^u + B (1 - I_g^2)^{1/2} C_{00}^g (1 + a_u I_u) C_{00}^u = 0$$

y con la condición que  $C_{00}^g$ ,  $C_{00}^u$ ,  $(1 - I_g^2)$ ,  $(1 - I_u^2)$  no sean nulos se obtiene

$$a_g = \frac{B}{A} \frac{(1+a_u I_u)}{(a_u + I_u)} \quad (15)$$

De (14) y con la condición  $K(a_u + I_u) \neq 0$  se llega a

$$A(1+a_g I_g) C_{oo}^g (1-I_u^2)^{1/2} C_{oo}^u - B(a_g + I_g) C_{oo}^g a_u (1-I_u^2)^{1/2} C_{oo}^u = 0 \quad (16)$$

Ahora reemplazamos en (16)  $a_g$  por su expresión dada en (15) y después de agrupar términos tenemos

$$a_u^2 (B^2 I_u + I_g A B) + a_u (B^2 - A^2) - A^2 I_u - A B I_g = 0 \quad (17)$$

De (17) y (15) podemos obtener  $a_g$  y  $a_u$ . Nos queda entonces encontrar las expresiones para calcular  $\lambda_o$  y  $\lambda_1$ . Reemplazamos en (11) y (12) los coeficientes  $D_{mn}^i$  dados en (9) y obtenemos

$$\begin{aligned} \lambda_o &= A(1+a_g I_g) C_{oo}^g (a_u + I_u) C_{oo}^u + B(a_g + I_g) C_{oo}^g (1+a_u I_u) C_{oo}^u = \\ &= C_{oo}^g C_{oo}^u \left\{ A(1+a_g I_g)(a_u + I_u) + B(a_g + I_g)(1+a_u I_u) \right\} \quad (18) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -A a_g (1-I_g^2)^{1/2} C_{oo}^g (1-I_u^2)^{1/2} C_{oo}^u - B(1-I_g^2)^{1/2} C_{oo}^g a_u (1-I_u^2)^{1/2} C_{oo}^u = \\ &= -(1-I_g^2)^{1/2} (1-I_u^2)^{1/2} C_{oo}^g C_{oo}^u \left\{ A a_g + B a_u \right\} \quad (19) \end{aligned}$$

Con estas dos expresiones podemos calcular los coeficientes  $\lambda_o$  y  $\lambda_1$ .

En resumen, el método de cálculo es el siguiente. Para cada R y  $Z_c$  se calculan  $I_g$ ,  $I_u$ , A, B. Estos valores se utilizan en la ecuación (17) para calcular  $a_u$ , luego usamos (15) para determinar  $a_g$ . Se calculan luego  $C_{oo}^g$  y  $C_{oo}^u$  por las expresiones (7) y tenemos así todos los valores necesarios para calcular los coeficientes  $\lambda_o$  y  $\lambda_1$ , de (18) y (19). Calculamos finalmente los  $C_{mn}^i$  con las expresiones (7) y conocemos entonces la forma de los NSO  $\chi_o^g, \chi_o^u, \chi_1^g, \chi_1^u$  dada en (6).

2) Función de onda  $\Psi = N(\psi_c' + \lambda \psi_i)$  - con cargas nucleares efectivas  $Z_c = Z_i$  - de Tschudi y Cohan (2).

La función  $\Psi$  es combinación lineal de la función covalente  $\psi_c'$  del caso 1) y la función iónica

$$\psi_i = N_i \left\{ s_a^i(1) s_b^i(2) - s_b^i(1) s_a^i(2) \right\}$$

Igual que en el caso anterior tratamos sólo la función orbital que luego se multiplica por la de spin. Usamos el mismo método y la misma notación que en el caso 1) así que daremos solamente los resultados de los pasos intermedios. Se usan los orbitales moleculares  $g_1, g_2, u_1, u_2$  definidos en 1) y también el desarrollo de  $\psi_c$  (5) en función de ellos.

La función iónica  $\psi_i$  corresponde a una sola configuración de orbitales moleculares

$$\psi_i = \psi_{g_1, u_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ g_{1(1)} u_{1(2)} + u_{1(1)} g_{1(2)} \right\}$$

y  $\psi$  toma la forma

$$\psi = N \left\{ \frac{A}{\sqrt{2}} \left[ g_{1(1)} u_{2(2)} + u_{2(1)} g_{1(2)} \right] + \frac{B}{\sqrt{2}} \left[ g_{2(1)} u_{1(2)} + u_{1(1)} g_{2(2)} \right] + \frac{C}{\sqrt{2}} \left[ g_{1(1)} u_{1(2)} + u_{1(1)} g_{1(2)} \right] \right\} \quad (20)$$

$$N = (1 + \lambda^2 + 2\lambda S_{ci})^{-1/2} \quad \text{donde} \quad S_{ci} = \int \psi_c \psi_i d\tau$$

$$A = \sqrt{\frac{(1+S)(1+S_2)}{2(1+SS_2+S^2)}}$$

$$B = -\sqrt{\frac{(1-S_2)(1-S)}{2(1+SS_2+S^2)}}$$

$$C = \lambda$$

Como  $Z_c = Z_i$  entonces  $S_a^0 = S_a^1$  y se pueden tomar los mismos  $g_1, g_2, u_1, u_2$  usados en 1).

Definimos los NSO  $\chi_o^g, \chi_o^u, \chi_i^g, \chi_i^u$ , como en (6) y (7) y la forma de los orbitales moleculares en función de los NSO está dada en (8).

Tenemos cuatro NSO y queremos desarrollar  $\psi$  en función de ellos con la condición de obtener configuraciones ortogonales y que la matriz densidad sea diagonal,  $\psi$  debe tener la forma

$$\psi = \lambda_0 \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_o^g(1) \chi_o^u(2) + \chi_o^u(1) \chi_o^g(2) \right\} + \lambda_1 \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_i^g(1) \chi_i^u(2) + \chi_i^u(1) \chi_i^g(2) \right\} \quad (21)$$

Al reemplazar los valores de  $g_1, g_2, u_1, u_2$  de (8) en (20) e igualar con (21) se obtienen las relaciones que deben cumplir los coeficientes, a saber

$$NA D_{oo}^g D_{io}^u + NB D_{io}^g D_{oo}^u + NC D_{oo}^g D_{oo}^u = \lambda_0 \quad (22)$$

$$NA D_{oi}^g D_{ii}^u + NB D_{ii}^g D_{oi}^u + NC D_{oi}^g D_{oi}^u = \lambda_1 \quad (23)$$

$$NA D_{00}^g D_{11}^u + NB D_{10}^g D_{01}^u + NC D_{00}^g D_{01}^u = 0 \quad (24)$$

$$NA D_{01}^g D_{10}^u + NB D_{11}^g D_{00}^u + NC D_{01}^g D_{00}^u = 0 \quad (25)$$

Reemplazamos los  $D_{mn}^i$  de (9) en (24) y (25) y teniendo en cuenta las condiciones que  $C_{00}^g$ ,  $C_{00}^u$ ,  $(1-I_g^2)^{1/2}$ ,  $(1-I_u^2)^{1/2}$ ,  $N_g$  y  $N_u$  sean no nulos, se obtienen las fórmulas siguientes para hallar  $a_g$  y  $a_u$ ,

$$a_g = \frac{B(1+a_u I_u)}{A(a_u + I_u) + C(1+a_u I_u)}$$

$$a_u^2 \left[ B I_g A + 2B I_g I_u C + B^2 I_u + CA + C^2 I_u \right] + a_u \left[ 2B I_g C + B^2 + C^2 - A^2 \right] - \left[ A^2 I_u + AC + A I_g B \right] = 0$$

Haciendo el reemplazo de los  $D_{mn}^i$  de (9) en (22) y (23) obtenemos las expresiones siguientes para los coeficientes de las configuraciones de NSO

$$\lambda_0 = N C_{00}^g C_{00}^u \left[ A(1+a_g I_g)(a_u + I_u) + B(a_g + I_g)(1+a_u I_u) + C(1+a_g I_g)(1+a_u I_u) \right]$$

$$\lambda_1 = N C_{00}^g C_{00}^u (1-I_g^2)^{1/2} (1-I_u^2)^{1/2} \left[ C a_g a_u - A a_g - B a_u \right]$$

El método a seguir para calcular  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$  y los  $C_{mn}^i$  - para tener la forma de los NSO - es semejante al descrito en 1)

3) Función de onda  $\Psi = N(\Psi_c' + \lambda \Psi_i)$  - con  $Z_c \neq Z_i$  - de Tschudi y Cohan (2).

La función es la misma que en el caso 2) salvo que las cargas nucleares efectivas de  $S_a^k$  y  $S_b^k$  ( $k: c$  ó  $i$ ) son distintas en la función covalente que en la iónica. El tratamiento es semejante a los casos anteriores, indicaremos las expresiones que obtuvimos. La función  $\Psi$  en función de configuraciones de orbitales moleculares resulta

$$\Psi = N \left\{ A \Psi_{g_1^c u_2} + B \Psi_{g_2^c u_1} + C \Psi_{g_1^i u_1^i} \right\} \quad (26) \quad ; \quad C = \lambda$$

donde

$$\Psi_{g_1^c u_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ g_1^c(1) u_2^c(2) + u_2^c(1) g_1^c(2) \right\}$$

$$\Psi_{g_2^c u_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ g_2^c(1) u_1^c(2) + u_1^c(1) g_2^c(2) \right\}$$

$$\Psi_{g_i^c u_i^c} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ g_i^c(1) u_i^c(2) + u_i^c(1) g_i^c(2) \right\}$$

Aquí hubo que distinguir entre  $g_1^c$  y  $g_1^i$  pues contienen a los mismos orbitales atómicos pero con distinta carga nuclear efectiva, según que provengan de la función covalente o iónica.

$$g_1^c = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^c)}} (s_a^c + s_b^c)$$

$$u_1^c = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^c)}} (s_a^c - s_b^c)$$

$$g_2^c = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_2)}} (p_a - p_b)$$

$$u_2^c = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_2)}} (p_a + p_b)$$

$$g_1^i = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^i)}} (s_a^i + s_b^i)$$

$$u_1^i = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^i)}} (s_a^i - s_b^i)$$

$$S^c = (s_a^c s_b^c)$$

$$S_1^c = (s_a^c p_b)$$

$$S^i = (s_a^i s_b^i)$$

$$S_1^i = (s_a^i p_b)$$

$$S_2 = (p_a p_b)$$

$$N = (1 + c^2 + 2c \xi_i)^{-1/2} \quad \text{donde} \quad \xi_i = (\psi_c^i, \psi_i)$$

A, B, C tienen la misma forma que en el caso 1) y 2) pero en A y B el recubrimiento S que aparece es el correspondiente a la función covalente  $S = (s_a^c s_b^c)$ .

Los recubrimientos entre los orbitales moleculares usados son

$$(g_1^c g_2^c) = \frac{-S_1^c}{\sqrt{(1+S^c)(1-S_2)}} = I_g$$

$$(g_1^c g_1^i) = \frac{1}{\sqrt{(1+S^c)(1+S^i)}} \left[ (s_a^c s_a^i) + (s_a^c s_b^i) \right] = I_g'$$

$$(g_2^c g_1^i) = \frac{-S_1^i}{\sqrt{(1-S_2)(1+S^i)}} = I_g''$$

$$(u_1^c u_2^c) = \frac{S_1^c}{\sqrt{(1-S^c)(1+S_2)}} = I_u$$

$$(u_1^c u_1^i) = \frac{1}{\sqrt{(1-S^c)(1-S^i)}} [(s_a^c s_a^i) - (s_a^c s_b^i)] = I_u'$$

$$(u_2^c u_1^i) = \frac{S_1^i}{\sqrt{(1+S_2)(1-S^i)}} = I_u''$$

$$(g_1^c u_1^c) = (g_1^c u_2^c) = (g_1^c u_1^i) = (g_2^c u_1^c) = (g_2^c u_2^c) = 0$$

$$(g_2^c u_1^i) = (g_1^i u_1^c) = (g_1^i u_2^c) = (g_1^i u_1^i) = 0$$

Los orbitales naturales de spin se definieron de la forma siguiente

$$\chi_0^g = C_{00}^g g_1^c + C_{01}^g g_2^c + C_{02}^g g_1^i \quad \chi_0^u = C_{00}^u u_1^c + C_{01}^u u_2^c + C_{02}^u u_1^i$$

$$\chi_1^g = C_{10}^g g_1^c + C_{11}^g g_2^c + C_{12}^g g_1^i \quad \chi_1^u = C_{10}^u u_1^c + C_{11}^u u_2^c + C_{12}^u u_1^i$$

$$\chi_2^g = C_{20}^g g_1^c + C_{21}^g g_2^c + C_{22}^g g_1^i \quad \chi_2^u = C_{20}^u u_1^c + C_{21}^u u_2^c + C_{22}^u u_1^i$$

Los coeficientes  $C_{mn}^j$  se eligen de manera tal que los orbitales  $\chi_{mn}^j$  sean ortonormales.

Los orbitales moleculares toman entonces la forma

$$g_1^c = D_{00}^g \chi_0^g + D_{01}^g \chi_1^g + D_{02}^g \chi_2^g \quad u_1^c = D_{00}^u \chi_0^u + D_{01}^u \chi_1^u + D_{02}^u \chi_2^u$$

$$g_2^c = D_{10}^g \chi_0^g + D_{11}^g \chi_1^g + D_{12}^g \chi_2^g \quad u_2^c = D_{10}^u \chi_0^u + D_{11}^u \chi_1^u + D_{12}^u \chi_2^u \quad (27)$$

$$g_1^i = D_{20}^g \chi_0^g + D_{21}^g \chi_1^g + D_{22}^g \chi_2^g \quad u_1^i = D_{20}^u \chi_0^u + D_{21}^u \chi_1^u + D_{22}^u \chi_2^u$$

Más adelante daremos las relaciones entre estos coeficientes  $D_{mn}^j$  y los  $C_{mn}^j$ .

La forma que toma  $\psi$  en función de configuraciones de FSO es

$$\begin{aligned} \psi = & \lambda_0 \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_0^g(1) \chi_0^u(2) + \chi_0^u(1) \chi_0^g(2) \right\} + \lambda_1 \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_1^g(1) \chi_1^u(2) + \chi_1^u(1) \chi_1^g(2) \right\} + \\ & + \lambda_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_2^g(1) \chi_2^u(2) + \chi_2^u(1) \chi_2^g(2) \right\} \quad (28) \end{aligned}$$

Se reemplazaron en (26) los orbitales moleculares por las expresiones dadas en (27) y se igualó con (28). Las condiciones que surgieron son

$$A D_{00}^g D_{11}^u + B D_{10}^g D_{01}^u + C D_{20}^g D_{21}^u = 0$$

$$A D_{00}^g D_{12}^u + B D_{10}^g D_{02}^u + C D_{20}^g D_{22}^u = 0$$

$$A D_{01}^g D_{10}^u + B D_{11}^g D_{00}^u + C D_{21}^g D_{20}^u = 0 \quad (29)$$

$$A D_{01}^g D_{12}^u + B D_{11}^g D_{02}^u + C D_{21}^g D_{22}^u = 0$$

$$A D_{02}^g D_{10}^u + B D_{12}^g D_{00}^u + C D_{22}^g D_{20}^u = 0$$

$$A D_{02}^g D_{11}^u + B D_{12}^g D_{01}^u + C D_{22}^g D_{21}^u = 0$$

y los coeficientes de las configuraciones de NSO resultan

$$\lambda_0 = N [ A D_{00}^g D_{10}^u + B D_{10}^g D_{00}^u + C D_{20}^g D_{20}^u ]$$

$$\lambda_1 = N [ A D_{01}^g D_{11}^u + B D_{11}^g D_{01}^u + C D_{21}^g D_{21}^u ]$$

$$\lambda_2 = N [ A D_{02}^g D_{12}^u + B D_{12}^g D_{02}^u + C D_{22}^g D_{22}^u ]$$

Para resolver estas ecuaciones tendremos en cuenta las siguientes expresiones

$$D_{00}^j = \frac{C_{11}^j C_{22}^j - C_{21}^j C_{12}^j}{\Gamma_j}$$

$$D_{22}^j = \frac{C_{00}^j C_{11}^j - C_{10}^j C_{01}^j}{\Gamma_j}$$

$$D_{01}^j = \frac{C_{02}^j C_{21}^j - C_{01}^j C_{22}^j}{\Gamma_j}$$

$$D_{10}^j = \frac{C_{12}^j C_{20}^j - C_{10}^j C_{22}^j}{\Gamma_j}$$

$$D_{02}^j = \frac{C_{01}^j C_{12}^j - C_{11}^j C_{02}^j}{\Gamma_j}$$

$$D_{11}^j = \frac{C_{00}^j C_{22}^j - C_{20}^j C_{02}^j}{\Gamma_j}$$

$$D_{20}^j = \frac{1}{\Gamma_j} (C_{10}^j C_{21}^j - C_{20}^j C_{11}^j)$$

$$D_{12}^j = \frac{C_{02}^j C_{10}^j - C_{00}^j C_{12}^j}{\Gamma_j}$$

$$D_{21}^j = \frac{C_{20}^j C_{01}^j - C_{00}^j C_{21}^j}{\Gamma_j}$$

$$\Gamma_j = C_{00}^j C_{11}^j C_{22}^j + C_{01}^j C_{12}^j C_{20}^j + C_{10}^j C_{21}^j C_{02}^j - C_{20}^j C_{11}^j C_{02}^j - C_{10}^j C_{01}^j C_{22}^j - C_{21}^j C_{12}^j C_{00}^j$$

j puede ser g ó u

$$C_{00}^j = [1 + a_j^2 + b_j^2 + 2a_j I_j + 2b_j I_j' + 2a_j b_j I_j'']^{-1/2}$$

$$C_{01}^j = a_j C_{00}^j$$

$$C_{02}^j = b_j C_{00}^j$$

$$C_{10}^j = [1 + d_j^2 + f_j^2 + 2d_j I_j + 2f_j I_j' + 2d_j f_j I_j'']^{-1/2}$$

$$C_{11}^j = d_j C_{10}^j$$

$$C_{12}^j = f_j C_{10}^j$$

$$C_{20}^j = \left[ 1 + \frac{l_j^2}{m_j^2} + \frac{p_j^2}{q_j^2} + 2 \frac{l_j}{m_j} I_j + 2 \frac{p_j}{q_j} I_j' + 2 \frac{l_j p_j}{m_j q_j} I_j'' \right]^{-1/2}$$

$$C_{21}^j = \frac{l_j}{m_j} C_{20}^j$$

$$C_{22}^j = \frac{p_j}{q_j} C_{20}^j$$

donde

$$l_j = \frac{1 + d_j I_j + f_j I_j'}{f_j + I_j' + d_j I_j''} - \frac{1 + a_j I_j + b_j I_j'}{b_j + I_j' + a_j I_j''} \quad (30)$$

$$m_j = \frac{a_j + I_j + b_j I_j''}{b_j + I_j' + a_j I_j''} - \frac{d_j + I_j + f_j I_j''}{f_j + I_j' + d_j I_j''} \quad (31)$$

$$p_j = \frac{1 + d_j I_j + f_j I_j'}{d_j + I_j + f_j I_j''} - \frac{1 + a_j I_j + b_j I_j'}{a_j + I_j + b_j I_j''} \quad (32)$$

$$q_j = \frac{b_j + I_j' + a_j I_j''}{a_j + I_j + b_j I_j''} - \frac{f_j + I_j' + d_j I_j''}{d_j + I_j + f_j I_j''} \quad (33)$$

Además se debe cumplir la siguiente relación obtenida por condiciones de ortogonalidad entre los  $\chi_m^j$

$$(1 + a_j I_j + b_j I_j') + d_j (a_j + I_j + b_j I_j'') + f_j (b_j + I_j' + a_j I_j'') = 0 \quad (34)$$

de los dieciséis parámetros a determinar  $a_j, b_j, d_j, f_j, l_j, m_j, p_j, q_j$  -  $j: g \text{ ó } u$  - sólo seis son independientes. Por ejemplo, si se conocen  $a_j, b_j, d_j$  se pueden



calcular los restantes usando las fórmulas (30), (31), (32), (33) y (34).

Estos parámetros  $a_j$ ,  $b_j$ ,  $d_j$  se determinan resolviendo el sistema de seis ecuaciones con seis incógnitas siguiente que se obtiene al reemplazar los  $D_{mn}^j$  por su expresión en (29)

$$\begin{aligned}
 & A \left[ d_g \frac{P_g}{q_g} \frac{P_u}{q_u} - d_g \frac{P_g}{q_g} b_u - \frac{l_g}{m_g} f_g \frac{P_u}{q_u} + \frac{l_g}{m_g} f_g b_u \right] + \\
 & + B \left[ f_g b_u \frac{l_u}{m_u} - f_g a_u \frac{P_u}{q_u} - \frac{P_g}{q_g} b_u \frac{l_u}{m_u} + \frac{P_g}{q_g} a_u \frac{P_u}{q_u} \right] + \\
 & + C \left[ \frac{l_g}{m_g} a_u - \frac{l_g}{m_g} \frac{l_u}{m_u} - d_g a_u + d_g \frac{l_u}{m_u} \right] = 0 \\
 & A \left[ d_g \frac{P_g}{q_g} b_u - d_g \frac{P_g}{q_g} f_u - \frac{l_g}{m_g} f_g b_u + \frac{l_g}{m_g} f_g f_u \right] + \\
 & + B \left[ f_g a_u f_u - f_g d_u b_u - \frac{P_g}{q_g} a_u f_u + \frac{P_g}{q_g} d_u b_u \right] + \\
 & + C \left[ \frac{l_g}{m_g} d_u - \frac{l_g}{m_g} a_u - d_g d_u + d_g a_u \right] = 0 \\
 & A \left[ b_g \frac{l_g}{m_g} f_u - b_g \frac{l_g}{m_g} \frac{P_u}{q_u} - a_g \frac{P_g}{q_g} f_u + a_g \frac{P_g}{q_g} \frac{P_u}{q_u} \right] + \\
 & + B \left[ \frac{P_g}{q_g} d_u \frac{P_u}{q_u} - \frac{P_g}{q_g} \frac{l_u}{m_u} f_u - b_g d_u \frac{P_u}{q_u} + b_g \frac{l_u}{m_u} f_u \right] + \\
 & + C \left[ a_g \frac{l_u}{m_u} - a_g d_u - \frac{l_g}{m_g} \frac{l_u}{m_u} + \frac{l_g}{m_g} d_u \right] = 0 \\
 & A \left[ b_g \frac{l_g}{m_g} b_u - b_g \frac{l_g}{m_g} f_u - a_g \frac{P_g}{q_g} b_u + a_g \frac{P_g}{q_g} f_u \right] + \\
 & + B \left[ \frac{P_g}{q_g} a_u f_u - \frac{P_g}{q_g} d_u b_u - b_g a_u f_u + b_g d_u b_u \right] + \\
 & + C \left[ a_g d_u - a_g a_u - \frac{l_g}{m_g} d_u + \frac{l_g}{m_g} a_u \right] = 0 \\
 & A \left[ a_g f_g f_u - a_g f_g \frac{P_u}{q_u} - d_g b_g f_u + d_g b_g \frac{P_u}{q_u} \right] + \\
 & + B \left[ b_g d_u \frac{P_u}{q_u} - b_g \frac{l_u}{m_u} f_u - f_g d_u \frac{P_u}{q_u} + f_g \frac{l_u}{m_u} f_u \right] + \\
 & + C \left[ d_g \frac{l_u}{m_u} - d_g d_u - a_g \frac{l_u}{m_u} + a_g d_u \right] = 0 \\
 & A \left[ a_g f_g \frac{P_u}{q_u} - a_g f_g b_u - d_g b_g \frac{P_u}{q_u} + d_g b_g b_u \right] + \\
 & + B \left[ b_g b_u \frac{l_u}{m_u} - b_g a_u \frac{P_u}{q_u} - f_g b_u \frac{l_u}{m_u} + f_g a_u \frac{P_u}{q_u} \right] + \\
 & + C \left[ d_g a_u - d_g \frac{l_u}{m_u} - a_g a_u + a_g \frac{l_u}{m_u} \right] = 0
 \end{aligned}$$

Para resolverlo, como tomamos los  $a_j$ ,  $b_j$ ,  $d_j$  como independientes, debemos reemplazar los demás parámetros en función de ellos usando las expresiones (30), (31), (32), (33) y (34) y obtenemos un sistema de seis ecuaciones no lineales con seis incógnitas ( $a_j$ ,  $b_j$ ,  $d_j$ ). Debido a la dificultad para resolver este sistema no se creyó necesario seguir el desarrollo.

4) Función de onda  $\psi_c$  con orbitales atómicos  $1s$  y  $\varphi_2 = N(2s - 2p_z)$ .

La función de onda es la usada en el capítulo II :

$$\psi_c = N \left\{ s_a^c(1) \varphi_{2b}(2) + \varphi_{2b}(1) s_a^c(2) - s_b^c(1) \varphi_{2a}(2) - \varphi_{2a}(1) s_b^c(2) \right\}$$

donde  $N = \left( 2\sqrt{1+s_1^2 - s s_2} \right)^{-1}$

y usaremos la misma notación que antes. Como se puede ver la forma de la función es semejante a la del caso 1) si se reemplazaran los orbitales  $2p$  por los  $2s$  ortogonalizados:  $\varphi_2$  y también el desarrollo es el mismo así que no lo repetiremos todo.

Los orbitales moleculares tienen ahora la forma

$$\begin{aligned} g_1 &= N_1 (s_a^c + s_b^c) & N_1 &= [2(1+s)]^{-1/2} \\ g_2 &= N_2 (\varphi_{2a} + \varphi_{2b}) & N_2 &= [2(1+s_2)]^{-1/2} \\ u_1 &= N_1' (s_a^c - s_b^c) & N_1' &= [2(1-s)]^{-1/2} \\ u_2 &= N_2' (\varphi_{2a} - \varphi_{2b}) & N_2' &= [2(1-s_2)]^{-1/2} \\ S &= (s_a^c s_b^c) & S_1 &= (s_a^c \varphi_{2b}) & S_2 &= (\varphi_{2a} \varphi_{2b}) \end{aligned}$$

y se cumple

$$(g_1, u_1) = (g_1, u_2) = (g_2, u_1) = (g_2, u_2) = 0$$

$$(g_1, g_2) = 2(s_a^c \varphi_{2b}) N_1 N_2 = I_g$$

$$(u_1, u_2) = -2(s_a^c \varphi_{2b}) N_1' N_2' = I_u$$

Si se desarrolla  $\psi_c$  en función de estos orbitales moleculares, se obtiene

$$\psi_c = A \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ g_1(1) u_2(2) + u_2(1) g_1(2) \right\} + B \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ g_2(1) u_1(2) + u_1(1) g_2(2) \right\}$$

siendo

$$A = - \sqrt{\frac{(1+s)(1-s_2)}{2(1+s_1^2 - s s_2)}} \quad B = \sqrt{\frac{(1+s_2)(1-s)}{2(1+s_1^2 + s s_2)}}$$

Ahora se calculan los orbitales naturales de spin. La forma que toman es la

misma que en 1) y  $\psi_c$  también se puede expresar así

$$\psi_c = \lambda_0 \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_0^g(1) \chi_0^u(2) + \chi_0^u(1) \chi_0^g(2) \right\} + \lambda_1 \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_1^g(1) \chi_1^u(2) + \chi_1^u(1) \chi_1^g(2) \right\}$$

La forma de hallar  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$  y los NSO  $\chi_0^g, \chi_0^u, \chi_1^g, \chi_1^u$ , no se repetirá pues como dijimos es igual a la de 1).

### Valores para los cuales se hicieron los cálculos.

Se consideró la carga nuclear efectiva de los orbitales  $2p_z$  y  $2s$  igual a la unidad, por la misma razón que Tschudi (10).

Daremos los valores para los cuatro casos por separado.

- 1) Se calcularon para  $R = 2.1, 2.4433 (R_0), 2.8, 3.1, 4.0, 7.0$  con los  $Z_c$  óptimos obtenidos por Tschudi (10) pues esta función de onda es buena y entonces posiblemente los orbitales naturales de spin que se obtengan serán también buenas aproximaciones de los verdaderos.
- 2) Para  $R_0 = 2.4433$  y  $Z_c = Z_1 = 1.2$ , este valor de las cargas nucleares efectivas es el óptimo para la función  $\psi$  con  $Z_c = Z_1$ .
- 3) No se hicieron los cálculos.
- 4) Se calculó para  $R = 2.4433, 5.0, 7.0$  con  $Z_c = 1.0$ . Se tomó esta carga nuclear efectiva pues los valores de la energía obtenidos con  $Z_c$  óptimo no difieren mucho de los obtenidos usando  $Z_c = 1.0$ .

### Resultados y conclusiones.

En la Tabla C-1 se dan los valores obtenidos de  $\lambda_0^2, \lambda_1^2, A^2, B^2$  y  $C^2$  para los tres casos y los valores de los coeficientes  $C_{mn}^j$  ( $j = g \text{ ó } u$ ) se dan en la Tabla C-2.

Vimos que para  $\psi_c', \psi (Z_c = Z_1)$  y  $\psi_c$  se obtiene una interacción de dos configuraciones de NSO, mientras que para  $\psi (Z_c \neq Z_1)$  se obtienen tres.

Ahora analizaremos tres hechos importantes

- a) La convergencia del desarrollo en NSO.
  - b) La variación de  $\lambda_0$  y  $\lambda_1$ , con el conjunto de orbitales usado.
  - c) La forma de los NSO.
- a) De los valores de los números de ocupación ( $\lambda_0^2$  y  $\lambda_1^2$ ) dados en la Tabla C1 se ve que estos coeficientes presentan una mayor convergencia que los corres-

pondientes a una interacción de configuraciones de orbitales moleculares. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por Shull (11) para el estado fundamental de la molécula de hidrógeno. La diferencia es que la convergencia en nuestro caso - para la simetría  $\Sigma_u^+$  - no es tan pronunciada como para el estado fundamental. Es de interés ver que los coeficientes  $\lambda_o^2$  y  $\lambda_i^2$  no varían mucho con R en el intervalo estudiado, en cambio  $A^2$ ,  $B^2$  y  $C^2$  varían radicalmente. Entonces si se tomara como función de onda aproximada del sistema una que corresponda a una sola configuración de orbitales moleculares, ésta sería una buena aproximación para R cercanos a  $R_0$ , pero no para R mayores. En cambio si se tomara una sola configuración de NSO, ésta sería una buena aproximación para todo el intervalo considerado. De la Tabla C-2 observamos que al variar R lo que varía es la forma de los NSO, o sea el valor de los coeficientes  $C_{mn}^j$ .

b) En el caso 4) se hizo el desarrollo de la función de onda covalente con orbitales 2s en lugar de 2p, que es una mala aproximación de la función de onda, como vimos en el Capítulo II. La forma de los NSO es la misma que para  $\Psi_c'$  - con orbitales atómicos  $2p_z$  en lugar de 2s y tomando la convención de signos opuesta a la de Tschudi (10) para el orbital  $2p_z$ . En la Tabla C-1 vemos que los coeficientes  $\lambda_o^2$  y  $\lambda_i^2$  para  $\Psi_c$  no son muy distintos de los obtenidos con  $\Psi_c'$ . Esto parecería indicar una vez más - pues fué también mencionado por Shull (11) - que los números de ocupación son prácticamente independientes del sistema de base elegido.

c) Si observamos la Tabla C-2 veremos que la forma de los NSO es la que cambia a pesar de que  $\lambda_o^2$  y  $\lambda_i^2$  se mantengan prácticamente constantes, o sea los coeficientes  $C_{mn}^j$  toman valores distintos. Vemos además que parecería lógico que los coeficientes  $C_{mn}^j$  sean distintos pues los valores de  $A^2$  y  $B^2$  de  $\Psi_c'$  son prácticamente iguales a  $B^2$  y  $A^2$  de  $\Psi_c$  respectivamente, o sea que para  $\Psi_c'$  la configuración que tiene más peso - para  $R \sim R_0$  - es  $\Psi_{g_1, u_2}$ , mientras que para  $\Psi_c$  es  $\Psi_{g_2, u_1}$ . Entonces los orbitales moleculares que forman los NSO - de la configuración de NSO de más peso - deben tener coeficientes distintos, de acuerdo al peso que tengan en  $\Psi_c'$  ó  $\Psi_c$ .

Vimos entonces que la forma de los NSO varía con el conjunto de base elegido y al variar R, mientras que los números de ocupación varían muy poco en ambos casos.

Veremos ahora cómo mejora el valor de la energía obtenido si se aumenta

el número de configuraciones de NSO. Si consideramos la función  $\psi_{\sigma, \sigma_2}$  - con orbitales 2p, definida en el Capítulo III - con  $Z_k$  óptimos - correspondiente a una configuración de orbitales moleculares, vemos que corresponde también a una configuración de NSO y da un valor peor de la energía que  $\psi_c'$  que corresponde a dos configuraciones de NSO. Al pasar de  $\psi_c'$  a  $\psi (Z_c = Z_i)$  se agregó una función iónica de ligaduras de valencia cuyo efecto es sólo cambiar la forma de los NSO, pues el número de configuraciones es el mismo y los valores de  $\lambda_o^2$  y  $\lambda_i^2$  también varían muy poco. Es posible que como  $\psi$  es mejor que  $\psi_c'$  la forma de los NSO para aquella se acerque más a la exacta. El desarrollo de  $\psi (Z_c \neq Z_i)$  da una interacción de tres configuraciones de NSO y vemos que la energía en este caso es mejor que para  $\psi (Z_c = Z_i)$ . Se podría deducir de todo esto que tanto el aumento del número de configuraciones de NSO como el mejorar la forma de los mismos hace que se obtenga un valor más bajo de la energía. Una manera de mejorar la forma de los NSO podría ser considerar el peso de los orbitales moleculares que lo forman como parámetro variacional.

Sería interesante tratar de trabajar directamente con NSO, construyéndolos como combinación lineal de orbitales moleculares (o atómicos correspondientes a ambos núcleos) cuyos coeficientes se podrían determinar por un método variacional.

Tabla C-1

Función de ordenada usada	R(u.a)	$z_c$	$\lambda_0^2$	$\lambda_1^2$	$A^2$	$B^2$	$C^2$
$\Psi_c'$ de Tschudi	2.1	1.22	0.97645049	0.02354951	0.83640592	0.05419337	
$z_c$ ópt.)	2.4433	1.16	0.96671440	0.03328560	0.78608985	0.08035426	
	2.8	1.12	0.95416462	0.04583538	0.73358177	0.11388245	
	3.1	1.09	0.94296692	0.05703308	0.69002398	0.14528989	
	4.0	1.03	0.90431259	0.09568741	0.57234277	0.25389254	
	7.0	1.00	0.77108790	0.22891210	0.35368038	0.58210782	
$\Psi_c$ de Tschudi ( $z_0 = z_1$ )	2.4433	1.2	0.97189760	0.02810240	0.69621817	0.07463120	0.010145212
$\Psi_c$	2.4433	1.0	0.92690354	0.07309644	0.22539982	0.68549880	
	5.0	1.0	0.87312307	0.12687692	0.20601560	0.71951513	
	7.0	1.0	0.79505954	0.20494045	0.24685689	0.72185456	

TABLE C-2.

Función de onda	$R(u.s.)$	$Z_c$	$c_{00}^c$	$c_{01}^c$	$c_{10}^c$	$c_{11}^c$	$c_{00}^u$	$c_{01}^u$	$c_{10}^u$	$c_{11}^u$
$\psi_c$ de Tschudi	2.1	1.22	0.91503985	0.12815208	-0.89410299	1.27290814	0.16464501	-0.92085990	1.08501354	0.59697522
$Z_c$ óptimo)	$R_0$	1.16	0.88626340	0.17148061	-0.89682817	1.24914290	0.20508096	-0.89337305	1.09219416	0.66093183
	2.8	1.12	0.85485314	0.22030212	-0.88996301	1.21419727	0.24915300	-0.86273871	1.09193533	0.71420020
	3.1	1.09	0.82720123	0.26342347	-0.88616753	1.18328475	0.28694087	-0.83498803	1.08911205	0.75584068
	4.0	1.03	0.74300002	0.39778406	-0.87414691	1.07608071	0.40373105	-0.74620080	1.05494166	0.84798882
	7.0	1.00	0.45454216	0.79241704	-0.92146086	0.65404429	0.77921387	-0.43111259	0.70545857	0.95863861
$\psi$ de Tschudi ( $Z_c = Z_1$ )	$R_0$	1.2	0.88129453	0.18012266	-0.88848067	1.23839968	0.29784478	-0.83756123	1.06115170	0.71641164
$\psi_c$	$R_0$	1.0	0.41992630	0.84570526	0.92061384	-0.55556327	-0.78242299	0.27075162	1.27088528	1.46766096
	7.0	1.0	0.25234561	0.93198532	0.97851521	-0.39060683	-0.92266387	0.21538405	0.46865976	1.01220566

CAPITULO V.APROXIMACIONES DE MOFFITT Y DE HURLEY AL METODO DE "Átomos en Moléculas".

Se han aplicado estos dos métodos al estado  $1\Sigma^+$  en estudio con el fin de sacar ciertas conclusiones acerca del alcance de estas aproximaciones. Describiremos cada uno de ellos por separado.

Método de Moffitt.Introducción.

Recordamos nuevamente que este método es el conocido comúnmente como segunda aproximación de Moffitt al método de átomos en moléculas. Este método ha sido descrito por Tschudi (10) en su trabajo de tesis, y es esencialmente un método de perturbaciones donde los términos perturbados son los interatómicos y los no perturbados los intra-atómicos. Los términos intra-atómicos se obtienen de **datos experimentales** o de cálculos muy precisos y los interatómicos por un método variacional siendo las cargas nucleares efectivas los parámetros de variación. Usaremos la notación de Tschudi (10).

Se usó como función de onda aproximada para calcular los términos interatómicos

$$\tilde{\Psi} = \tilde{N}_c \tilde{\Psi}_c + \tilde{N}_i \tilde{\Psi}_i \quad (1)$$

donde

$$\tilde{\Psi}_c = N_c \left\{ s_a^c(1) p_b(2) + p_b(1) s_a^c(2) + s_b^c(1) p_a(2) + p_a(1) s_b^c(2) \right\}$$

$$\tilde{\Psi}_i = N_i \left\{ s_a^i(1) s_a^i(2) - s_b^i(1) s_b^i(2) \right\}$$

En la notación de Moffitt el signo  $\sim$  indica que las funciones usadas no son las autofunciones, sino funciones aproximadas.

Para calcular la energía se resuelve el determinante secular

$$\begin{vmatrix} \tilde{\mathcal{H}}_{cc} - \tilde{E} & \tilde{\mathcal{H}}_{ci} - \tilde{E} \tilde{M}_{ci} \\ \tilde{\mathcal{H}}_{ic} - \tilde{E} \tilde{M}_{ic} & \tilde{\mathcal{H}}_{ii} - \tilde{E} \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

No se obtiene un valor mínimo de la energía pues no es un método estrictamente variacional. Los elementos de matriz se definen así

$$\tilde{\mathcal{H}}_{ke} = \tilde{\mathcal{H}}_{ek} = \frac{1}{2} \left( \tilde{M}_{ke} \tilde{E} + \tilde{E} \tilde{M}_{ek} \right) + \frac{1}{2} \left( \tilde{V}_{ke} + \tilde{V}_{ek} \right) \quad (3)$$



$$\tilde{M}_{kl} = \tilde{M}_{lk} = \int \tilde{\Psi}_k \tilde{\Psi}_l d\tau$$

$\tilde{V}_{kl}$  y  $\tilde{V}_{lk}$  son las integrales de los términos de interacción. La expresión (3) proviene de dividir el hamiltoniano en  $H = H^0 + V$  donde  $H^0$  es la parte correspondiente al sistema no perturbado - a los átomos que componen la molécula a distancia internuclear infinita - y  $V$  contiene los términos de interacción.

Para calcular los elementos de matriz se utilizan las expresiones de Tschudi (10). Los valores de los elementos de matriz corregidos figuran en el apéndice.

### Expresiones de la energía usadas y valores de los parámetros.

Se aplicó este método a cuatro casos:

- a) A la función iónica  $\tilde{\Psi}_i$ . Se calcularon los valores de  $\tilde{V}_{ii}$  y  $\tilde{\mathcal{E}}_{ii} = \tilde{E}_i$  para  $R = 1.6 ; 2.1 ; 2.4433 ; 3.1 ; 4.0 ; 7.0$  y para los valores de las cargas nucleares efectivas  $Z_1 = 0.7 ; 0.8 ; 0.9 ; 1.0 ; 1.2$ .
- b) A la función  $\tilde{\Psi} = \tilde{\Gamma}_c \tilde{\Psi}_c + \tilde{\Gamma}_i \tilde{\Psi}_i$  y se aplicó la fórmula (2) para calcular la energía, o sea que se hizo una minimización respecto de  $\tilde{\Gamma}_c$  y  $\tilde{\Gamma}_i$ . Por comodidad llamaremos  $\tilde{\Gamma}_c = \lambda_c$  y  $\tilde{\Gamma}_i = \lambda_i$ . Se calculó para  $R = 2.1 ; 2.4433(R_e) ; 2.8 ; 3.1 ; 4.0 ; 7.0$  y con los parámetros de Slater  $Z_c = 1.0$  y  $Z_1 = 0.7$ .
- c) Se utilizó la misma función y la misma expresión <sup>de la energía</sup> que en b) pero los cálculos se hicieron para  $R = 2.1 ; 2.4433 ; 2.8 ; 3.1 ; 4.0 ; 7.0$  usando  $Z_c$  y  $Z_1$  óptimos obtenidos por Tschudi (10) con el método de ligaduras de valencia.
- d) Con la función de onda  $\tilde{\Psi} = \lambda_c \tilde{\Psi}_c + \lambda_i \tilde{\Psi}_i$ , pero en vez de hacer una minimización respecto de los coeficientes  $\lambda_c$  y  $\lambda_i$ , se usaron los óptimos obtenidos por Tschudi (10) con el método de ligaduras de valencia aplicando un cálculo variacional para la energía. El cálculo se hizo para  $R = 2.1 ; 2.4433 ; 2.8 ; 3.1 ; 4.0 ; 7.0$  y con  $Z_c$  y  $Z_1$  óptimos también de Tschudi (10). La expresión de la energía en este caso no se obtiene de (2) sino que se usa

$$\tilde{E} = \frac{\lambda_c^2 \tilde{\mathcal{E}}_{cc} + \lambda_i^2 \tilde{\mathcal{E}}_{ii} + 2 \lambda_c \lambda_i \tilde{\mathcal{E}}_{ci}}{\lambda_c^2 \tilde{M}_{cc} + \lambda_i^2 \tilde{M}_{ii} + 2 \lambda_c \lambda_i \tilde{M}_{ci}} \quad (4)$$

donde se han reemplazado los elementos de matriz de ligaduras de valencia por los corregidos con el método de Moffitt  $\tilde{\mathcal{H}}_{mn}$ .

Los resultados de a) se dan en la tabla D-1 ; los de b) c) y d) en la Tabla D-2. En el gráfico D-2 se representan los valores de  $\tilde{E}$  en función de R para distintos casos y en D-3 los valores de  $\tilde{V}_{ii}$  en función de R para distintos valores de  $Z_1$ .

### Cálculo de las integrales.

Las integrales coulombicas  $\langle s_a^c s_a^c | p_b p_b \rangle$  y  $\langle s_a^c p_a | s_b^c p_b \rangle$  para  $Z_0$  y  $Z_1$  óptimos se calcularon con las tablas de Roothaan (18).

Las integrales de intercambio  $\langle s_a^c p_b | s_a^c p_b \rangle$  y  $\langle s_a^c s_b^c | p_a p_b \rangle$  para  $Z_0$  y  $Z_1$  óptimos se calcularon por interpolación de cuatro puntos de Lagrange usando las integrales calculadas por la Universidad de Chicago y que figuran en la Cátedra de Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, calculadas para la tesis de Tschudi (10).

Las integrales restantes para  $Z_0$  y  $Z_1$  óptimos fueron calculadas con las fórmulas que figuran en la tesis de Tschudi (10) y las demás integrales necesarias ya estaban calculadas en dicho trabajo. El valor de las integrales que calculamos figura en el apéndice.

### Método de Hurley

#### Introducción

Como mencionamos en la introducción general este método corrige sólo el error debido a no considerar la correlación del movimiento de los electrones.

En su forma más general - como se puede ver en el artículo de Hurley (8) - corrige los elementos de matriz de manera que la matriz de energía resulta ser

$$H = \tilde{H} + \frac{1}{2} \left[ \tilde{M} (W - \tilde{W}') + (W - \tilde{W}') \tilde{M} \right] \quad (5)$$

donde  $\tilde{H}$  y  $\tilde{M}$  son las matrices de energía y recubrimiento con respecto a un conjunto de funciones analíticas aproximadas y  $H$  es la matriz de energía corregida.  $W$  es el valor exacto de la energía para átomos separados.  $\tilde{W}'$  se obtiene de  $\tilde{H}$  haciendo tender todas las distancias internucleares a infinito y luego minimizando cada elemento diagonal con respecto a las constantes de pantalla de las funciones aproximadas usadas  $\tilde{\Psi}_1, \tilde{\Psi}_2, \dots$ . Este cálculo es difícil de realizar para moléculas que contienen átomos complejos.

Se ve que un cálculo usando la ecuación (5) se aproxima a uno usando un conjunto de funciones de onda  $\Psi_1 \dots \Psi_n$ , donde  $\Psi_i$  ( $i=1 \dots n$ ) da la misma densidad de carga total que  $\tilde{\Psi}_i$  para separación internuclear infinita pero tiene en cuenta la correlación del movimiento de los electrones en cada uno de los átomos separados. Por eso se llama "corrección de correlación intra-atómica" (ICC).

En cambio, si usáramos los mismos valores de las constantes de pantalla en  $\tilde{\Psi}_1 \dots \tilde{\Psi}_n$  que en la determinación de  $\tilde{W}'$  la ecuación (5) se transformaría en la primera corrección de átomos en moléculas de Moffitt

$$H = \tilde{H} + \frac{1}{2} \left[ \tilde{M} (W - \tilde{W}) + (W - \tilde{W}) \tilde{M} \right]$$

donde  $\tilde{W}$  es el valor aproximado de la energía para átomos separados usando las funciones de onda aproximadas  $\{\tilde{\Psi}_i\}$ .

Como Hurley supuso que el valor de la "corrección de correlación intra-atómica" es independiente de las constantes de pantalla que figuran en las funciones de onda, no es necesario usar para  $R \rightarrow \infty$  los mismos valores de los parámetros de las funciones  $\tilde{\Psi}_i$ . O sea, que la ecuación (5) vale para cualquier elección de los parámetros de  $\tilde{\Psi}_1 \dots \tilde{\Psi}_n$ . Es posible entonces minimizar la energía respecto de las constantes de pantalla,  $Z_i$ . Hurley [8] lo aplicó al estado fundamental del hidrógeno y no obtuvo valores muy distintos a los  $Z$  óptimos de ligaduras de valencia. Nosotros no haremos esta minimización, como se verá más adelante.

En nuestro caso aplicamos el método de Hurley al estado en estudio, usando como función de onda la de Tschudi y Cohan (2) - definida en el Capítulo IV -

$$\Psi = \lambda_c \Psi_c + \lambda_i \Psi_i$$

donde  $\Psi_c$  y  $\Psi_i$  fueron definidas también en el método de Moffitt como  $\tilde{\Psi}_c$  y  $\tilde{\Psi}_i$ .

### Elementos de matriz corregidos

Teniendo en cuenta que la función de onda usada es combinación lineal de  $\Psi_c$  y  $\Psi_i$ , la forma de la matriz corregida por Hurley (5) sería

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} H_{cc} & H_{ci} \\ H_{ic} & H_{ii} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \tilde{H}_{cc} & \tilde{H}_{ci} \\ \tilde{H}_{ic} & \tilde{H}_{ii} \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \left[ \begin{pmatrix} \tilde{M}_{cc} & \tilde{M}_{ci} \\ \tilde{M}_{ic} & \tilde{M}_{ii} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & W_{ii} - \tilde{W}_{ii} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & W_{ii} - \tilde{W}_{ii} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{M}_{cc} & \tilde{M}_{ci} \\ \tilde{M}_{ic} & \tilde{M}_{ii} \end{pmatrix} \right] = \\ &= \begin{pmatrix} \tilde{H}_{cc} & \tilde{H}_{ci} \\ \tilde{H}_{ic} & \tilde{H}_{ii} \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \left[ \begin{pmatrix} 0 & \tilde{M}_{ci} \Delta W \\ 0 & \tilde{M}_{ii} \Delta W \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \tilde{M}_{ic} \Delta W & \tilde{M}_{ii} \Delta W \end{pmatrix} \right] = \\ &= \begin{pmatrix} \tilde{H}_{cc} & \tilde{H}_{ci} + \frac{1}{2} \tilde{M}_{ci} \Delta W \\ \tilde{H}_{ic} + \frac{1}{2} \tilde{M}_{ic} \Delta W & \tilde{H}_{ii} + \tilde{M}_{ii} \Delta W \end{pmatrix} \end{aligned}$$

donde  $H_{mn}$  son los elementos de matriz de la energía corregidos.

$\tilde{H}_{mn}$  son los calculados usando las funciones

$\Psi_c$  y  $\Psi_i$  definidas antes.

$\tilde{M}_{mn}$  son los recubrimientos usando  $\Psi_c$  y  $\Psi_i$ .

$\Delta W = W_{ii} - \tilde{W}_{ii} = -1.5 \text{ eV} = -0.0549 \text{ u.e.}$  es la diferencia entre el mejor valor de la energía para  $H^-$  calculado con mucha exactitud

(Chandrasekhars (17)) y el valor obtenido con la función iónica para  $Z_1$  óptimo = 0.6875.

Entonces las expresiones de los elementos de matriz corregidos son

$$H_{cc} = \tilde{H}_{cc}$$

$$H_{ci} = H_{ic} = \tilde{H}_{ci} - 0.02745 \tilde{M}_{ci} \quad \tilde{H}_{ci} = \tilde{M}_{ic}$$

$$H_{ii} = \tilde{H}_{ii} - 0.0549 \tilde{M}_{ii} \quad \tilde{M}_{ii} = 1 \text{ pues la función } \Psi_i \text{ está normalizada.}$$

$\tilde{H}_{cc}$ ,  $\tilde{H}_{ii}$ ,  $\tilde{H}_{ci}$ ,  $\tilde{M}_{ci}$ , son los elementos de matriz calculados por el método de ligaduras de valencia. Las fórmulas e integrales necesarias están dadas en Tschudi (10). El valor de los elementos de matriz corregidos figuran en el Apéndice.

### Cálculo de la energía y valores para los cuales se hizo el cálculo.

Se consideraron cuatro casos

a) Usando la función iónica solamente. La energía es entonces,

$$E_i = H_{ii} = \tilde{H}_{ii} - 0.0549 \tilde{M}_{ii}$$

Se calculó usando los  $Z_1$  óptimos de Tschudi, para  $R = 2.1 ; 2.4433 ; 2.8 ; 3.1 ; 4.0 ; 7.0$ . Este cálculo fue hecho ya por Stewart (9).

b) Usando la función  $\Psi = \lambda_c \Psi_c + \lambda_i \Psi_i$  con los parámetros de Slater  $Z_c = 1.0$ ,  $Z_1 = 0.7$  para  $R = 2.1 ; 2.4433 ; 2.8 ; 3.1 ; 4.0 ; 7.0$ . Para el cálculo de la energía se utiliza el determinante secular (2) previo reemplazo de los  $\tilde{\mathcal{H}}_{mn}$  por los elementos de matriz  $H_{mn}$  corregidos con la aproximación de Hurley.

c) Usando  $\Psi = \lambda_c \Psi_c + \lambda_i \Psi_i$  con los  $Z_0$  y  $Z_1$  óptimos del método de ligaduras de valencia - Tschudi (10) - para los mismos valores de  $R$  que en los casos anteriores. La energía se determina con el determinante secular (2) como en b).

d) Se usó  $\Psi = \lambda_c \Psi_c + \lambda_i \Psi_i$  para los mismos  $R$ ,  $Z_c$  y  $Z_1$  que en el caso c), pero manteniendo  $\lambda_c$  y  $\lambda_i$  fijos e iguales a los óptimos del método de ligaduras de valencia - Tschudi (10) - . Para calcular la energía se utiliza la expresión (4) reemplazando los  $\tilde{\mathcal{H}}_{mn}$  por los elementos de matriz corregidos por <sup>el método de</sup> Hurley  $H_{mn}$ .

En la Tabla D-3 se dan los resultados de los cuatro casos. La representación gráfica de los mismos figura en el gráfico D-1 .

#### Cálculo del peso de las funciones en ambos métodos.

En un método variacional (respecto de  $\lambda_i/\lambda_c$ ) - Tschudi (10) - con la función  $\Psi$  de ligaduras de valencia se calculan los coeficientes  $\lambda_i$  y  $\lambda_c$ , - una vez calculada la energía - usando las ecuaciones

$$\lambda_c (\tilde{H}_{cc} - E) + \lambda_i (\tilde{H}_{ci} - E \tilde{M}_{ci}) = 0 \quad (6)$$

$$\lambda_c (\tilde{H}_{ic} - E \tilde{M}_{ic}) + \lambda_i (\tilde{H}_{ii} - E) = 0$$

y la condición de normalidad  $\lambda_c^2 + \lambda_i^2 + 2 \lambda_c \lambda_i \tilde{M}_{ci} = 1$

De éstas se deduce

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_i} = - \frac{\tilde{H}_{ci} - E \tilde{M}_{ci}}{\tilde{H}_{cc} - E} = - \frac{\tilde{H}_{ci} - E}{\tilde{H}_{ic} - E \tilde{M}_{ci}} \quad (7)$$

con la cual calculamos  $\lambda_c/\lambda_i$ .

Luego escribimos la última expresión de (6)

$$\lambda_i^2 \left[ \frac{\lambda_c^2}{\lambda_i^2} + 1 + 2 \frac{\lambda_c}{\lambda_i} \tilde{M}_{ci} \right] = 1$$

con la cual obtenemos  $\lambda_i$  y  $\lambda_c$ .

Para calcular  $\lambda_c$  y  $\lambda_i$  de los casos b) y c) de ambos métodos usamos las expresiones (7) reemplazando los elementos de matriz  $\tilde{H}_{mn}$  por los corregidos por el método de Moffitt  $\tilde{H}_{mn}^M$  y por el método de Hurley  $H_{mn}$  respectivamente. Los valores de  $\lambda_i$ ,  $\lambda_c$  y  $\frac{\lambda_i}{\lambda_c}$  obtenidos con ambos métodos y para ligaduras de valencia se dan en la Tabla D-4.

### Análisis sobre el valor de la energía obtenido con el método de Hurley.

Interesa ver si el método de Hurley produce siempre una mejora en la energía con respecto al método de ligaduras de valencia.

Se hizo el desarrollo de E en función de la corrección  $\Delta W$  introducida en Hurley. Escribimos el determinante (2) <sup>este método</sup> para en la forma

$$\begin{vmatrix} \tilde{H}_{cc} - E & \tilde{H}_{ci} - \frac{\Delta W}{2} \tilde{M}_{ci} - E \tilde{M}_{ci} \\ \tilde{H}_{ic} - \frac{\Delta W}{2} \tilde{M}_{ic} - E \tilde{M}_{ic} & \tilde{H}_{ii} - \Delta W - E \end{vmatrix} = 0$$

de aquí se despeja la energía

$$E = \frac{1}{2(1 - \tilde{M}_{ci}^2)} \left\{ \tilde{H}_{cc} + \tilde{H}_{ii} - 2 \tilde{H}_{ci} \tilde{M}_{ci} - \Delta W (1 - \tilde{M}_{ci}^2) \pm \left[ (\tilde{H}_{cc} - \tilde{H}_{ii})^2 - 4 \tilde{H}_{ci} \tilde{M}_{ci} (\tilde{H}_{cc} + \tilde{H}_{ii}) + 4 \tilde{H}_{ci}^2 + 4 \tilde{H}_{cc} \tilde{H}_{ii} \tilde{M}_{ci}^2 + \Delta W^2 (1 - \tilde{M}_{ci}^2) + 2 \Delta W (1 - \tilde{M}_{ci}^2) (\tilde{H}_{cc} - \tilde{H}_{ii}) \right]^{1/2} \right\}$$

Por los resultados que obtuvimos para  $R \geq 2.1$  u.a. - Tabla D-3 - parecería que la aproximación de Hurley da siempre un valor de la energía más bajo que por el método de ligaduras de valencia - figura en Tschudi (10). Pero observando la fórmula se <sup>puede</sup> ver que esto no siempre es cierto: Como  $\Delta W$  y  $(1 - \tilde{M}_{ci}^2)$  son cantidades positivas, los términos  $-\Delta W(1 - \tilde{M}_{ci}^2)$  y  $\Delta W^2(1 - \tilde{M}_{ci}^2)$  bajo el signo radical producen siempre una disminución de la energía. Sin embargo, si se observa el término  $2 \Delta W(1 - \tilde{M}_{ci}^2)(\tilde{H}_{cc} - \tilde{H}_{ii})$  se ve que si  $|\tilde{H}_{ii}| > |\tilde{H}_{cc}|$  entonces contribuirá también a disminuir la energía, pero si  $|\tilde{H}_{ii}| < |\tilde{H}_{cc}|$  hay una posibilidad de obtener un valor de E mayor que el obtenido por el método de ligaduras de valencia en que  $\Delta W = 0$ .

### Resultados y Conclusiones.

Como se ve en el gráfico D-1 el método de Hurley en nuestro caso da siempre valores más bajos de la energía para distancias internucleares  $R \geq 2.1$  u.a., aunque esto no tiene por qué cumplirse en todos los casos, por lo que vimos arriba. Si observamos la curva para  $Z_c = 1.0$  y  $Z_1 = 0.7$  vemos que para  $R < 2.1$  u.a. posiblemente cruzaría la curva obtenida por el método de ligaduras de valencia.

Si observamos los valores de  $\lambda$  de la Tabla D-4 vemos que los correspondientes a Hurley son mayores que los obtenidos por el método de ligaduras de valencia. Esto resulta lógico pues como se mejoró principalmente el elemento de matriz  $\tilde{H}_{ii}$  es de esperar que ahora la función iónica correspondiente tenga más peso que antes.

Si se desprecia la función covalente, como fué hecho por Stewart (9), se ve que aún con la corrección de Hurley las energías para las distancias internucleares cercanas a la de equilibrio  $R_e$  son peores que las obtenidas con la función covalente sola. Sin embargo, para  $R$  mayores la curva iónica corregida da por debajo de la covalente. Claro que para  $R$  suficientemente grandes se deben cruzar nuevamente debido a la naturaleza de los productos de disociación, pues el estado correspondiente a  $H^-$  tiene energía mayor que el correspondiente a  $H(1s) + H(2s,2p)$  que es al que disocia la función covalente  $\psi_c'$ .

Se debe mencionar también que con la aproximación de Hurley todas las funciones usadas tienen la desventaja de dar un valor muy grande de la distancia internuclear de equilibrio. Esto también se puede ver en el gráfico D-1.

La forma de las curvas de energía en función de  $R$  obtenidas con el método de Moffitt figuran en el gráfico D-2.

Para el caso b) de Moffitt -  $\psi$  con  $Z_c \hat{=} 1.0$ ;  $Z_1 = 0.7$  y  $\lambda$  variable - se obtienen valores siempre menores que los calculados por el método de ligaduras de valencia para  $R \geq R_e$  (2.4433 u.a.) y se obtiene un valor muy grande de la distancia internuclear de equilibrio.

En el caso c) -  $\psi$  con  $Z_c, Z_1$  óptimos y  $\lambda$  variable - se obtienen siempre valores menores de la energía que por el método de ligaduras de valencia, pero presenta la particularidad de no dar un mínimo y que la curva está muy por debajo de la experimental sobre todo en la zona cerca del equilibrio  $R_e$ . Esto se explicaría así: como fué mencionado por Stewart (9) y como se puede ver en el gráfico D-3 el valor absoluto de la parte perturbada  $|\tilde{V}_{ij}|$  del elemento de matriz corregido  $\tilde{\mathcal{H}}_{ii} = E_i + \tilde{V}_{ii}$  ( $E_1 = -0.52756$  u.a.) aumenta con  $Z_1$ . También el mínimo de  $\tilde{\mathcal{H}}_{ii}$  se corre hacia valores menores de  $R$  cuando  $Z_1$  aumenta. Como

para distancia internuclear  $R \rightarrow 0$  los valores óptimos de  $Z_i$  aumentan - Tschudi

[10] - la perturbación también crece en valor absoluto y el mínimo de energía se corre hacia valores menores de  $R$ . Por lo tanto, aún para el valor pequeño  $R = 1.1$  u. a. no se encuentra un mínimo. Además los valores de  $\lambda = \frac{\lambda_i}{\lambda_c}$  - Tabla D-1 - son muy grandes y todo el resultado resulta absurdo. El aumento de  $\lambda$  resultaría justificable por la misma razón que para Hurley, pues lo que se ha hecho es mejorar fundamentalmente  $\tilde{H}_{ii}$  entonces  $\psi_c$  debe tener más peso en la función de onda.

El gráfico XIII de Tschudi (10) muestra que para un dado  $R$  con la aproximación de Moffitt resultaría imposible seleccionar valores óptimos de  $Z_c$  y  $Z_i$  pues todas las curvas, incluyendo la que corresponde a una función iónica pura, cruzan el valor experimental de la energía. Además un procedimiento de minimización no resulta adecuado pues las curvas no presentan un mínimo.

En el caso d) -  $\psi$  con  $Z_c$  y  $Z_i$  óptimos y  $\lambda$  fijo - se obtienen valores menores que los calculados por el método de ligaduras de valencia. El valor de la distancia internuclear de equilibrio obtenida es bastante grande.

En ambos métodos, el de Hurley y el de Moffitt, se usó la condición de minimización  $\frac{\partial E}{\partial \lambda} = 0$ . Este procedimiento ha sido muy usado a pesar de que no debe ser confundido en estos tratamientos con un procedimiento variacional, como se recalca a menudo. Por lo tanto las curvas calculadas de esta manera pueden cruzar la curva experimental - como en el método de Hurley para  $\psi$  con  $Z_c$  y  $Z_i$  óptimos - o pueden encontrarse debajo de ella - como en el de Moffitt para  $\psi$  con  $Z_c$  y  $Z_i$  óptimos.

Fue mencionado por Stewart (9) que la corrección intra-atómica de Hurley resulta más segura como método de corrección que el de Moffitt. En nuestro caso, la razón sería la siguiente : la corrección principal en ambos procedimientos reside en  $\tilde{H}_{ii}$  ; para el método de Hurley la corrección es una constante ( $-\Delta W$ ) y la curva de  $H_{ii}$  obtenida se encuentra por encima de la experimental, mientras que en el método de Moffitt la corrección varía considerablemente con  $Z_i$ . Por lo tanto en el primer caso se puede tener una idea de antemano sobre lo que va a pasar con la energía calculada con la función  $\psi$  cuando se aplica esta corrección, mientras que en el de Moffitt esto es imposible si no se hacen los cálculos explícitos.

Si, por otro lado, aplicamos la corrección intra-atómica de Hurley y la



corrección de Moffitt para mejorar los elementos de matriz pero se usan los valores óptimos de  $Z_c$ ,  $Z_i$  y  $\lambda$  obtenidos por el método de ligaduras de valencia vimos que se obtiene una pequeña mejora respecto del método de ligaduras de valencia y  $R_e$  resultaba todavía muy grande. Como el efecto de la corrección reside principalmente en la corrección de  $\tilde{H}_{cc}$ , y como  $\lambda$  es pequeño, la mejora de  $E$  resulta también pequeña.

Se puede estar tentado de suponer que los valores de  $\lambda$  obtenidos con la condición de minimización  $\partial E / \partial \lambda = 0$  - que llamaremos  $\lambda'$  - podrían dar una mejor función si se introdujeran en la función de onda  $\Psi = N(\psi_c + \lambda \psi_i)$ . Pero esta conclusión parece incorrecta por la siguiente razón: En ambos métodos lo que se hace es corregir los elementos de matriz y cuando se corrige  $\mathcal{H}_{ii}$  se hace algo equivalente a usar una función iónica diferente  $\psi_i'$  que no se conoce, en realidad. Si ahora con la nueva función  $\Psi = N(\psi_c + \lambda' \psi_i')$  se pudiera obtener, usando el procedimiento standard para calcular energías, una curva similar a la obtenida con los elementos de matriz corregidos, entonces se podría decir que  $\lambda'$  corresponde a la función  $\Psi = N(\psi_c + \lambda' \psi_i')$  y se podría tratar de usar esta función para calcular otras propiedades. Pero por supuesto este procedimiento no se puede aplicar pues no se conoce  $\psi_i'$ . Si, por otro lado, se usa  $\Psi = N(\psi_c + \lambda' \psi_i)$  y se determina la energía, se obtiene por supuesto un resultado peor que con la función  $\Psi = N(\psi_c + \lambda \psi_i)$  - con  $\lambda$  obtenido por el método variacional de ligaduras de valencia. Como la función  $\Psi = N(\psi_c + \lambda' \psi_i)$  da resultados peores para la energía, parece no haber razón para esperar que dé mejores valores de otras propiedades. Es bien sabido que una función de onda de ensayo puede dar peores valores de  $E$  pero mejores valores de otras propiedades, pero en el caso de estas dos correcciones, la de Hurley y la de Moffitt, se encara el problema precisamente desde un punto de vista energético donde se mejora la energía sin mejorar realmente la función de onda.

La conclusión a que se llega es que se cree que estas dos correcciones deben ser usadas solamente para mejorar los cálculos energéticos y, en este caso, parecería más seguro usar una función de onda fija donde los parámetros, tales como  $Z_c$ ,  $Z_i$  y  $\lambda$  en nuestro caso, sean determinados previamente, ya sea por un procedimiento estrictamente variacional o por alguna regla semi-empírica.

Tabla D-1

Valores de la energía  $\tilde{\mathcal{E}}_{ii}$  y de la perturbación  $\tilde{V}_{ii}$  usando el método de Moffitt.

R(u.a)	$Z_i$	$\tilde{\mathcal{E}}_{ii}$ (u.a.)	$\tilde{V}_{ii}$ (u.a.)
1.6	1.2	- 0.77016522	- 0.24260522
2.1	0.7	- 0.58132406	- 0.05376406
"	0.3	- 0.64706482	- 0.11950482
"	0.9	-0.70478680	- 0.17722680
"	1.0	- 0.75493726	- 0.22737726
	1.2	- 0.83494718	- 0.30738718
2.4433( $R_e$ )	0.7	- 0.63785269	- 0.11029269
"	0.3	- 0.69382449	- 0.16626449
"	0.9	- 0.74118965	- 0.21362965
"	1.0	- 0.78078189	- 0.25322189
"	1.2	- 0.84026725	- 0.31270725
3.1	0.7	- 0.69184175	- 0.16428175
"	0.3	- 0.73134579	- 0.20378579
	1.0	- 0.78614479	- 0.25858479
"	1.2	- 0.81760089	- 0.29004089
4.0	0.7	- 0.71016441	- 0.18260441
	0.8	- 0.73291766	- 0.20535766
	1.0	- 0.75931324	- 0.23175324
	1.2	- 0.77072424	- 0.24316424
7.0	0.7	- 0.66698126	- 0.13942126
"	0.8	- 0.66905966	- 0.14149966
"	1.0	- 0.67023208	- 0.14267208

Tabla D-2.

Valores de la energía obtenidos con el método de Moffitt.

Longitud de onda usada.	R(u.a.)	$Z_c$	$Z_i$	$\lambda_c$ fijo	$\lambda_i$ fijo	$\tilde{E}$ (u.a.)
$Z_c=1.0;$ $Z_i=0.7$	2.1	1.0	0.7	-	-	-0.69230465
	2.4433( $R_e$ )	"	"	-	-	-0.70347943
	2.8	"	"	-	-	-0.70952689
	3.1	"	"	-	-	-0.71313219
	4.0	"	"	-	-	-0.71619312
	7.0	"	"	-	-	-0.67171408
( $Z_i$ ópt.)	2.1	1.22	1.15	-	-	-0.81857256
	$R_e$	1.15	1.04	-	-	-0.79507163
	2.8	1.12	1.00	-	-	-0.78860039
	3.1	1.10	0.91	-	-	-0.76500000
	4.0	1.06	0.84	-	-	-0.74053952
	7.0	1.00	0.76	-	-	-0.67319789
( $Z_i$ óptimos $\lambda_i$ fijos)	2.1	1.22	1.15	-0.958489	0.072206	-0.71866134
	$R_e$	1.15	1.04	-0.900418	0.151533	-0.72127307
	2.8	1.12	1.00	-0.845311	0.220245	-0.72802320
	3.1	1.10	0.91	-0.773394	0.297770	-0.72782907
	4.0	1.06	0.84	-0.667513	0.415966	-0.71943715
	7.0	1.00	0.76	-0.762190	0.382519	-0.66172805

Tabla D-3.

Valores de la energía obtenidos con el método de Hurley.

Condición de onda prox. usada.	R(u.e.)	$Z_0$	$Z_1$	$\lambda_c$ fijo	$\lambda_i$ fijo	E(u.e.)
$Z_1$ ópt. del método (ligadura de va- riación).	2.1		1.15	-	-	-0.52717384
	$R_e$		1.04	-	-	-0.63097042
	2.8		1.00	-	-	-0.66687317
	3.1		0.91	-	-	-0.70606535
	4.0		0.84	-	-	-0.71586215
	7.0		0.76	-	-	-0.66342033
$\lambda_c = 1.0$ ; $\lambda_i = 0.7$	2.1	1.0	0.7	-	-	-0.69417082
	$R_e$	"	"	-	-	-0.71266335
	2.8			-	-	-0.72501731
	3.1		"	-	-	-0.73094229
	4.0	"	"	-	-	-0.73066561
	7.0		"	-	-	-0.67932582
$Z_0$ y $Z_1$ ópt.)	2.1	1.22	1.15	-	-	-0.72323026
	2.4433	1.15	1.04	-	-	-0.73102905
	2.8	1.12	1.00	-	-	-0.73424845
	3.1	1.10	0.91	-	-	-0.73818029
	4.0	1.06	0.84	-	-	-0.73232651
	7.0	1.00	0.76	-	-	-0.67012135
$Z_0, Z_1$ ópt. y $\lambda_c, \lambda_i$ fijos)	2.1	1.22	1.15	-0.958489	0.072206	-0.72249517
	2.4433	1.15	1.04	-0.900418	0.251533	-0.72806377
	2.8	1.12	1.00	-0.845311	0.220245	-0.73008436
	3.1	1.10	0.91	-0.773894	0.297770	-0.73173276
	4.0	1.06	0.84	-0.667513	0.415966	-0.72462243
	7.0	1.00	0.76	-0.763190	0.382519	-0.66951668

Tabla D-4.

Valores de  $\lambda_c$ ,  $\lambda_i$  y  $\lambda = \frac{\lambda_i}{\lambda_c}$  de la función  $\Psi$  para los distintos métodos, en función de R.

Método	R(u.a.)	$Z_c$	$Z_i$	$\lambda_c$	$\lambda_i$	$\lambda$
Moffitt	2.1	1.0	0.7	-	-	0.063960
	$R_e$	"	"	-	-	-0.075653
	2.8	"	"	-	-	-0.335244
	3.1	"	"	-	-	-0.669824
	4.0	"	"	-	-	-2.116857
	7.0	"	"	-	-	-2.480049
Moffitt	2.1	1.22	1.15	0.116627	1.059347	9.08322
	$R_e$	1.15	1.04	0.073247	1.042944	14.23875
	2.8	1.12	1.00	0.058980	1.036496	17.57375
	3.1	1.10	0.91	-0.014109	0.990382	-70.19500
	4.0	1.06	0.84	-0.096954	0.930926	-9.60171
	7.0	1.00	0.76	-0.319741	0.810548	-2.53501
Hurley	2.1	1.0	0.7	-	-	-0.21436
	$R_e$	"	"	-	-	-0.59591
	2.8	"	"	-	-	-1.13801
	3.1	"	"	-	-	-1.62086
	4.0	"	"	-	-	-2.54718
	7.0	"	"	-	-	-1.75562
Hurley	2.1	1.22	1.15	-0.911606	0.147039	-0.161136
	$R_e$	1.15	1.04	-0.798770	0.287141	-0.359480
	2.8	1.12	1.00	-0.704727	0.390876	-0.554647
	3.1	1.10	0.91	-0.555948	0.535802	-0.963744
	4.0	1.06	0.84	-0.409067	0.673828	-1.647219
	7.0	1.00	0.76	-	-	-1.525613
Ligaduras de valencia de Tschudi(10).	$R_e = 2.4433$	1.0	0.7			-0.034215
	$R_e$	1.15	1.04			-0.168292

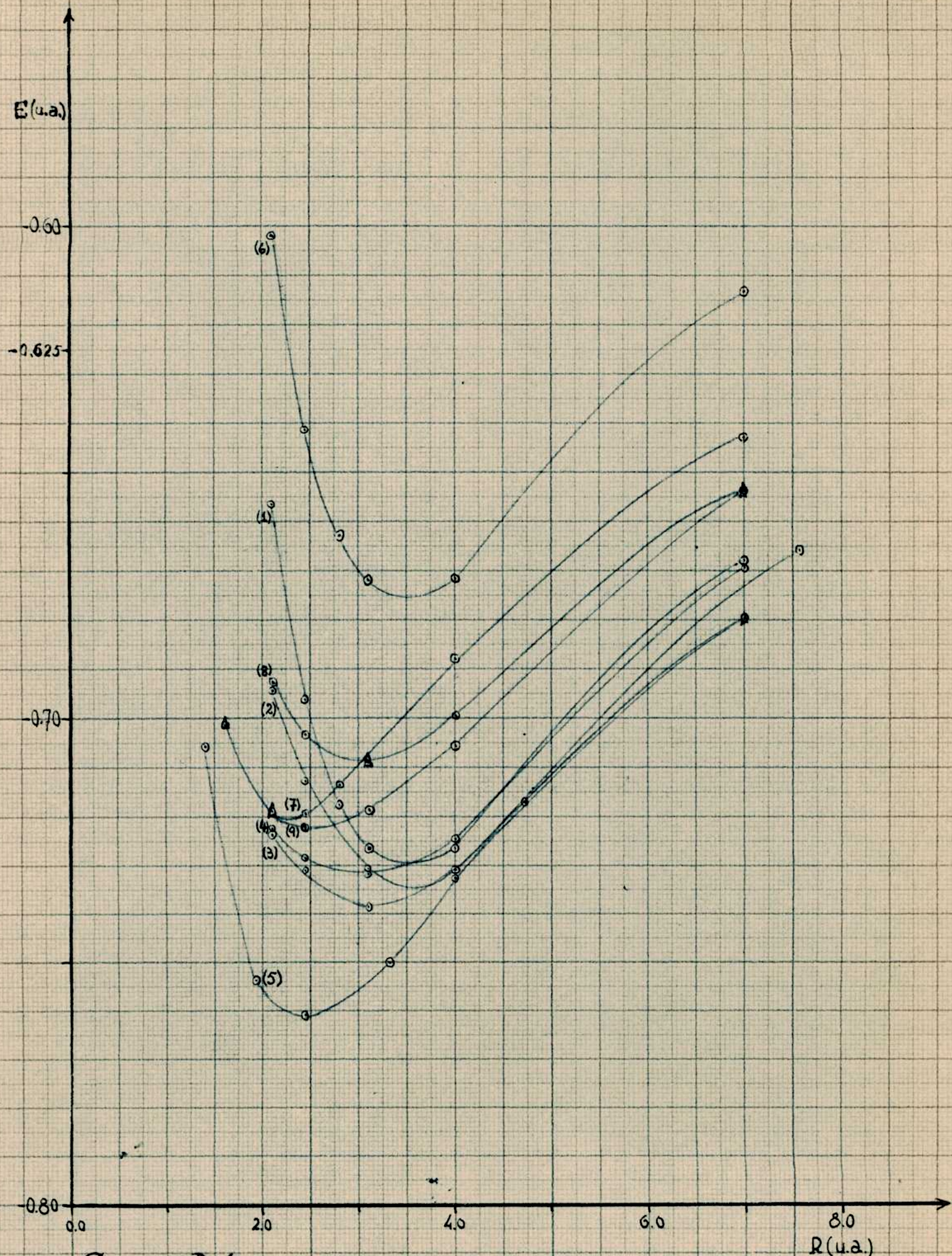


GRAFICO D-1

- (1). Metodo de Hurley,  $\psi_c$  con  $Z_c$  ópt.
- (2). Idem,  $\psi$  con  $Z_c=1.0$  y  $Z_i=0.7$
- (3). Idem,  $\psi$  con  $Z_c$  y  $Z_i$  óptimos
- (4). Idem,  $\psi$  con  $Z_c, Z_i$  y  $\lambda$  óptimos
- (5). Experimental [1]
- (6). Metodo de ligaduras de valencia
- (7) Idem  $\psi_c$  con  $Z_c$  óptimo
- (8) Idem  $\psi$  con  $Z_c=1.0$  y  $Z_i=0.7$
- (9) Idem  $\psi$  con  $Z_c$  y  $Z_i$  óptimos

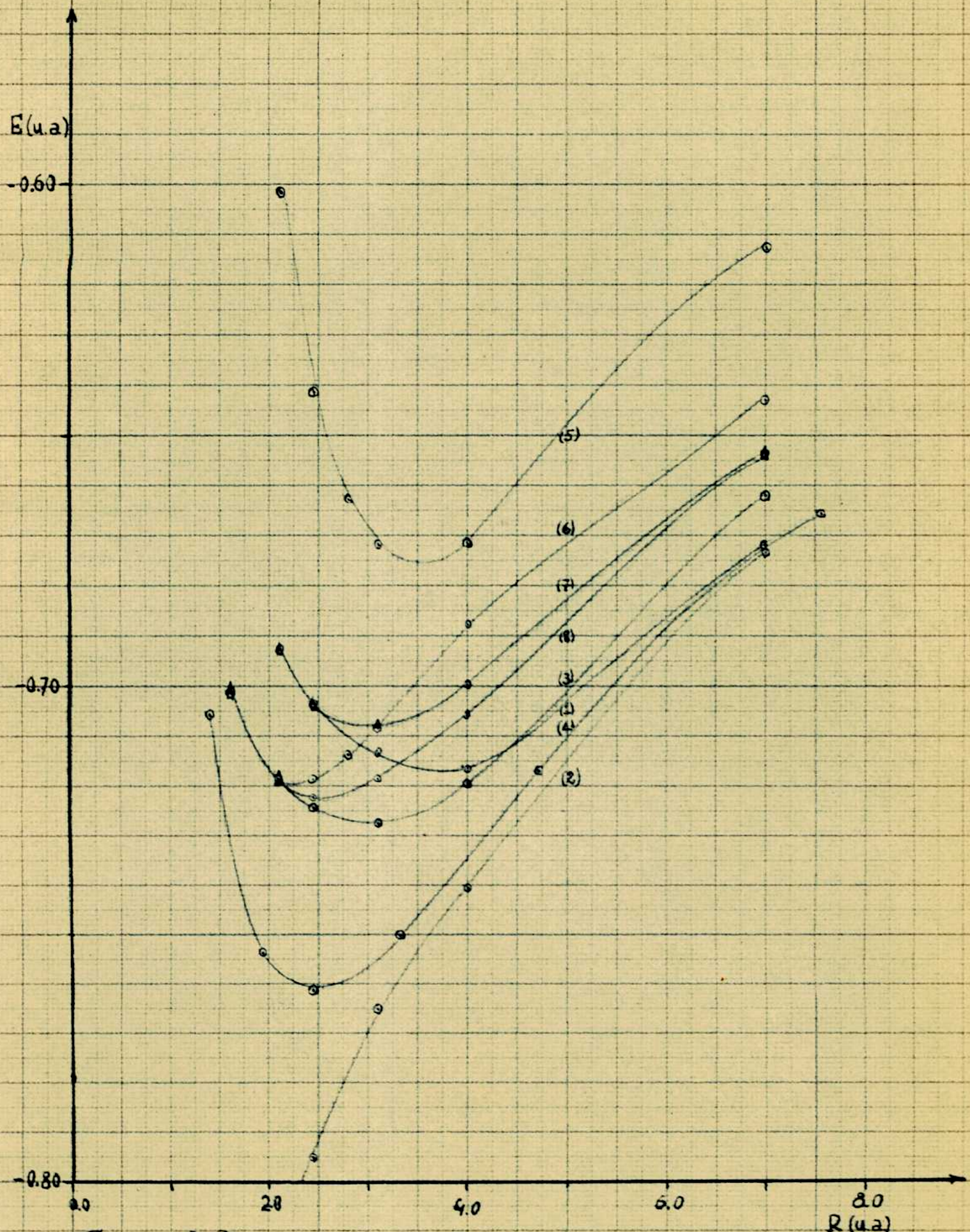


GRAFICO D-2 (1) Metodo de Moffatt,  $\psi$  con  $Z_c=1.4$ ,  $Z_i=0.7$  (5) Metodo de ligaduras de valencia (2)  
 (2) Idem  $\psi$  con  $Z_c$  y  $Z_i$  optimos  $\psi_c$  con  $Z_c$  optima  
 (3) Idem con  $Z_c$  y  $Z_i$  y  $\lambda$  optimos (6) Idem  $\psi_c$  con  $Z_c$  optima  
 (4) Experimental [1] (7) Idem  $\psi$  con  $Z_c=1.4$  y  $Z_i=0.7$   
 (8) Idem  $\psi$  con  $Z_c$  y  $Z_i$  optimos

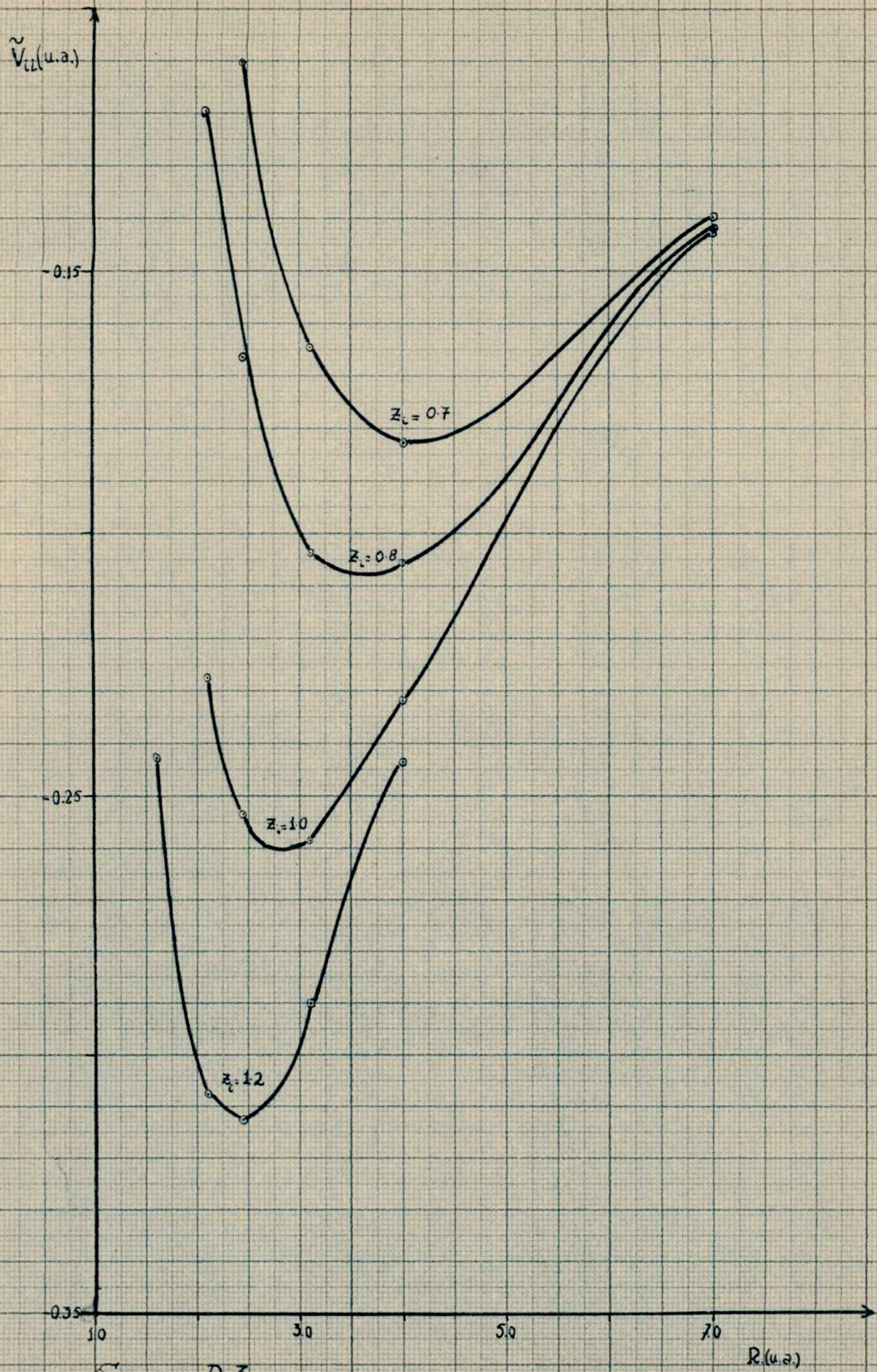


GRAFICO D-3



RESUMEN GENERAL.

Las conclusiones obtenidas del estudio del estado de energía más baja de simetría  ${}^1\Sigma_u^+$  de la molécula de hidrógeno pueden separarse en dos grupos, las relacionadas con la construcción de la función de onda aproximada y las correspondientes al estudio de las dos aproximaciones al método de átomos en moléculas, la de Moffitt y la de Hurley.

En la construcción de la función de onda aproximada vimos que es condición necesaria pero no suficiente que ésta sea una buena aproximación para distancia internuclear infinita. Comprobamos nuevamente - ya demostrado por Tschudi y Cohan (2) - la importancia de usar orbitales atómicos excitados para estados excitados, cuando introducimos orbitales 2p con el método de orbitales moleculares. Pero vimos que además es muy importante que la elección de estos orbitales atómicos sea adecuada y suponemos que una forma de hacerlo es calcular en primer término la integral de intercambio  $J''$  la que nos puede dar una idea sobre el orbital usado. Creemos que sería interesante aplicar el método de ligaduras de valencia a este mismo estado usando una función covalente construida con orbitales atómicos 1s y el híbrido  $(2s + \lambda 2p)$  y ver cómo influye el hecho de usar orbitales atómicos muy dirigidos.

Del tratamiento de orbitales moleculares vimos la importancia que tiene en el valor de la energía, el aumento en el número de configuraciones y en el número de parámetros exponenciales. Nosotros supusimos que este cálculo con orbitales atómicos 1s y 2s no daría una buena aproximación, pero podría ser interesante hacerlo como confirmación de que el introducir orbitales 2s en lugar de 2p empeora mucho la función de onda.

Se observó más adelante la conveniencia de construir las funciones de onda aproximadas como interacción de configuraciones de orbitales naturales de spin. Son los orbitales que dan la mayor convergencia de la serie, por lo tanto, si se los elige adecuadamente es posible trabajar con pocos términos y obtener una buena función de onda. Además parecería conveniente introducir parámetros variacionales en los orbitales naturales de spin (NSO). Sería de interés trabajar directamente con NSO, por ejemplo de la manera siguiente. Construir una función de onda aproximada como interacción de dos configuraciones de NSO y

construir estos como combinación lineal de los orbitales moleculares correspondientes - los mismos que obtuvimos cuando desarrollamos la función  $\Psi_c'$  con orbitales 1s y 2p; luego, aplicar un método variacional para el cálculo de la energía tomando como parámetros variables los coeficientes de los orbitales moleculares y el peso de las configuraciones. Interesaría ver si de esta manera se obtiene un valor mejor de la energía.

Finalmente, del análisis de los métodos de Moffitt y Hurley se observó que ambos deben usarse solamente para corregir el valor de la energía - aunque no siempre se mejora - y no tratar de usarlos para obtener una mejor función de onda. Además en el cálculo de la energía resulta conveniente usar una función de onda fija, donde los parámetros - como cargas nucleares efectivas o coeficientes de las configuraciones - se hayan determinado por otros métodos o por reglas semi-empíricas.

En base a este trabajo publicamos el artículo " On the Application of 'Atoms in Molecules' " en Proc. Phys. Soc., 1962 , 79, 279. y ha sido aceptado para su publicación " Approximate Natural Spin Orbitals for the B State of the Hydrogen Molecule " en el Molecular Physics. Una copia de ambos se ha adjuntado al original de este trabajo.

*Alicia Batana*

Norah V. Cohan

Alicia Batana

REFERENCIAS.

- (1) Phillipson, F.E., and Mulliken, R.S., 1958, J.Chem.Phys., 28, 1248.
- (2) Tschudi, G.L. and Cohen N.V., 1961, J.Chem.Phys., 34, 491.
- (3) Phillipson, F.E. and Mulliken, R.S., 1960, J.Chem.Phys., 33, N 2, 615.
- (4) Moffitt, W., 1951, Proc.Roy.Soc., A 210, 224,225.
- (5) Moffitt, W., 1952, Proc.Roy.Soc., 212, 486.
- (6) Moffitt, W. and Gordon, J., 1953, Proc. Roy.Soc., A 213,
- (7) Moffitt, W., 1951, Proc. Roy. Soc., A 211, 206.
- (8) Phillips, A.G., 1951, Proc. Phys. Soc., 40, 41.
- (9) Phillips, A.G., 1952, Proc. Phys. Soc., 41, 410.
- (10) Tschudi, G.L., Thesis, University of Chicago (1959).
- (11) Phillips, A.G., 1959, J. Chem. Phys., 30, 1195.
- (12) Phillips, A.G., Thresholder, 1959, J. Chem. Phys., 31, 1197.
- (13) Derivation and Tabulation of Molecular Integrals by R.C. Sahni and James W. Cooley, New York University (published by N.A.S.A.)
- (14) Cooley, J.W. and Gitterlich, A.G., 1960, N.I.H. Contract Grant, Statistical Molecular Programs (N.I. Dist).
- (15) Phillips, F.C., 1956, Advances in Physics, vol. 1, p. 17.
- (16) Phillips, F.C., Lefebvre y Moser, "Quantum Chemistry", p. 78 (1959).
- (17) Phillips, F.C., 1957, Rev.Mod. Phys., 29, 311.
- (18) Roothaan, C.C.J., 1955, Tables of two-center coulomb integrals between 1s, 2s and 2p orbitals. University of Chicago.
- (19) Daudel, Lefebvre y Moser, "Quantum Chemistry", página 504, (1959).

**A P E N D I C E**

Valores de las integrales calculados para el método de ligaduras de valencia

$R(u.a.)$	$z_c$	$(s_a^c \varphi_{2b})$	$(\varphi_{2a} \varphi_{2b})$	$(s_a^c \varphi_{2b}, r_a)$	$(s_a^c \varphi_{2b}, r_b)$
2.1	0.7	0.19031535	0.77118594	0.00444238	-0.07561512
2.1	1.0	0.21471251	0.82316590	0.08601120	-0.00702840
2.1	1.3	0.21184518	0.86022991	0.13777570	0.03441345
( $R_e$ )2.4433	0.7	0.22912466	0.72265058	0.04616359	-0.04455970
2.4433	1.0	0.24776796	0.78900075	0.12292892	0.01923410
2.4433	1.3	0.23516995	0.83411988	0.16479425	0.05149218
3.1	0.7	0.28952789	0.64183164	0.10400101	0.00009268
3.1	1.0	0.28886040	0.73281505	0.16382522	0.04872790
3.1	1.3	0.25584116	0.78904175	0.18593186	0.06386102
5.0	1.0	0.27505779	0.61826526	0.15509895	0.05273272
6.0	1.0	0.22866559	0.56482790	0.12414450	0.04016662
7.0	1.0	0.17870581	0.50701242	0.09354809	0.02830491

$R(u.a.)$	$z_c$	$(\varphi_{2a} \varphi_{2a}, r_b)$	$(\varphi_{2a} \varphi_{2b}, r_b)$	$\langle s_a^c s_a^c   \varphi_{2b} \varphi_{2b} \rangle$	$\langle s_a^c \varphi_{2a}   \varphi_{2b} s_b^c \rangle$
2.1	0.7	0.22762341	0.15103100	0.21123556	0.01825473
2.1	1.0	0.21935322	0.14512093	0.21441887	0.00639930
2.1	1.3	0.22345233	0.15874448	0.22032569	0.00167660
( $R_e$ )2.4433	0.7	0.21530152	0.11991547	0.20411863	0.01293094
2.4433	1.0	0.21343929	0.12701528	0.20892894	0.00338388
2.4433	1.3	0.21945450	0.14790363	0.21586417	0.00035396
3.1	0.7	0.19915674	0.07798199	0.19173453	0.00551503
3.1	1.0	0.20406052	0.10533784	0.19909221	0.00022261
3.1	1.3	0.21075771	0.13511992	0.20670361	-0.00056290
5.0	1.0	0.17250432	0.08746156	0.16885285	-0.00070039
6.0	1.0	0.15424619	0.08261786	0.15199435	-0.00035337
7.0	1.0	0.13734280	0.07538007	0.13610276	-0.00014810

Valor de las integrales calculados para el método de ligaduras de valencia

$R(u_a)$	$\bar{x}_c$	$(s_a^c - \frac{\nabla_1^2}{2} \varphi_{2b})$	$(\varphi_{2b} - \frac{\nabla_1^2}{2} \varphi_{2a})$	$\langle s_a^c \varphi_{2b}   s_a^c \varphi_{2b} \rangle$	$\langle s_a^c s_b^c   \varphi_{2a} \varphi_{2b} \rangle$
2.1	0.7	-0.04351786	0.05876436		
2.1	1.0	-0.02134503	0.03792637		
2.1	1.3	0.00009924	0.02959968		
( $R_e$ ) 2.4433	0.7	-0.02382109	0.03822950		
2.4433	1.0	0.00095506	0.02474676		
2.4433	1.3	0.01551391	0.02206263		
3.1	0.7	0.00186635	0.01310798		
3.1	1.0	0.01939503	0.01171472		
3.1	1.3	0.02552564	0.01618408		
5.0	1.0	0.01757005	0.01023395	0.02146045	0.00947337
6.0	1.0	0.00981170	0.01162998	0.01443484	0.00411880
7.0	1.0	0.00419518	0.01095890	0.00857614	0.00171487

$\bar{x}_c$	$N^2 = (1 - \rho^2)^{-1}$	$\rho$	$(\varphi_{2b} \varphi_{2b}, r_b)$	$(s_a^c - \frac{\nabla_1^2}{2} \varphi_{2a})$	$(\varphi_{2b} - \frac{\nabla_1^2}{2} \varphi_{2b})$
0.7	1.91800535	0.69182731	0.38770080	-0.20120646	0.24056782
1.0	1.30567164	0.48384982	0.32641789	-0.27643792	0.20723883
1.3	1.13587224	0.34586024	0.29755529	-0.33543381	0.17980348

$\bar{x}_c$	$(s_a^c - \frac{\nabla_1^2}{2} s_a^c)$	$(s_a^c - \frac{\nabla_1^2}{2} 2s_a)$	$(2s_b 2s_b, r_b)$	$(s_b^c s_b^c, r_b)$	$(s_b^c 2s_b, r_b)$	$\langle s_b^c s_b^c   2s_b 2s_b \rangle$
0.7	0.245	0.02421395	0.25	0.7	0.27673092	
1.0	0.5	-0.00000002	0.25	1.0	0.24192493	0.242 79835
1.3	0.845	-0.02248097	0.25	1.3	0.20751614	

$R(u_2)$	$(2s_a, 2s_b)$	$(2s_b 2s_b, r_a)$	$(2s_a 2s_b, r_b)$	$(2s_b - \frac{\nabla_2^2}{2} 2s_b)$	$(2s_a - \frac{\nabla_2^2}{2} 2s_b)$
2.1	0.94330483	0.23924460	0.23346309	0.04166666	0.03433535
2.4433	0.92461870	0.23389800	0.22750741	0.04166666	0.03292407
3.1	0.88291090	0.22131015	0.21392162	0.04166666	0.03012585
5.0	0.7290744	0.1781578	0.16445502	0.04166666	0.02087753
6.0	0.6372745	0.1569582	0.13691443	0.04166666	0.01576589
7.0	0.5448531	0.1385854	0.11103828	0.04166666	0.01105663

Valor de las integrales calculadas para el método de ligaduras de valencia

R(u.z)	$z_c$	$(s_a^c 2s_b)$	$(s_a^c s_b^c, r_a)$	$(s_a^c s_b^c, r_b)$	$(s_a^c 2s_a, r_b)$	$(s_a^c \frac{-r_1^2}{2} 2s_b)$
2.1	0.7	0.64489663	0.27823750	0.22043094	0.23034877	0.03676658
2.1	1.0	0.45868076	0.25894941	0.17752571	0.18346934	0.02960904
2.1	1.3	0.33894589	0.23865075	0.14166739	0.14251323	0.02383670
2.4433	0.7	0.62644127	0.27065420	0.20514627	0.21694776	0.03597983
2.4433	1.0	0.4452127	0.2523164	0.16156778	0.16921996	0.02971005
2.4433	1.3	0.32949517	0.23300129	0.12669154	0.12909309	0.02447825
3.1	0.7	0.58344668	0.25037674	0.17534838	0.19187554	0.03231928
3.1	1.0	0.41198758	0.23273971	0.13201217	0.14458367	0.02674592
3.1	1.3	0.30425374	0.21465532	0.10011796	0.10739697	0.02195751
5.0	1.0	0.28744599	0.15529593	0.06571002	0.09594708	0.01157294
6.0	1.0	0.22290446	0.11704060	0.04354727	0.08043762	0.00558836
7.0	1.0	0.16713079	0.08539842	0.02830079	0.06907120	0.00183303

R(u.z)	$z_c$	$(s_a^c \frac{-r_1^2}{2} s_b^c)$	$\langle s_a^c s_a^c   2s_b 2s_b \rangle$	$\langle s_a^c 2s_a   2s_b s_b^c \rangle$	$\langle s_a^c s_a^c   2s_b s_b^c \rangle$	$\langle s_a^c s_a^c   s_b^c s_b^c \rangle$
2.1	0.7	0.09856392	0.22073056	0.12011519	0.19961986	0.34600638
2.1	1.0	0.09980195	0.22933884	0.07001886	0.16739759	0.4137910
2.1	1.3	0.06865082	0.23312894	0.04063449	0.13414712	0.44837122
2.4433	0.7	0.07686912	0.21621172	0.11653124	0.19139730	0.32392453
2.4433	1.0	0.06313088	0.22439775	0.06697296	0.1571258	0.37447787
2.4433	1.3	0.02868722	0.22801973	0.03828870	0.12342614	0.39625132
3.1	0.7	0.04476791	0.20608090	0.10899071	0.17486719	0.28381399
3.1	1.0	0.02019705	0.21318805	0.06087598	0.13801066	0.3111666
3.1	1.3	-0.00576197	0.21631129	0.03383786	0.10489653	0.31956094
5.0	1.0	-0.00786094	0.17465055	0.04479153	0.09512167	
6.0	1.0	-0.00619688	0.15501003	0.03832853	0.08019048	
7.0	1.0	-0.00379951	0.13757020	0.03321712	0.06900076	

R(u.z)	$z_c$	$\langle s_a^c 2s_b   s_a^c 2s_b \rangle$	$\langle s_a^c s_b^c   s_a^c s_b^c \rangle$	$\langle s_a^c s_b^c   s_a^c 2s_b \rangle$
5.0	1.0	0.02387748	0.00384545	0.00861984
6.0	1.0	0.01387071	0.00087790	0.00312158
7.0	1.0	0.00755427	0.00018903	0.00106453

Valores del cuadrado de los factores de normalización  $N_c^2$   
para el método de ligaduras de valencia.

$Z_c$ R(u.a.)	0.7	1.0	1.3
2.1	0.53131469	0.42703178	0.35907480
2.4433	0.43785889	0.36285602	0.31533153
3.1	0.33944665	0.29679320	0.27203897
5.0		0.24607597	
6.0		0.24373916	
7.0		0.24493340	



Valores de las integrales y factores de normalización para el método de orbitales moleculares.

R(u.a.)	$Z_K$	$\langle s_a^K s_b^K   P_a P_a \rangle$	$\langle s_a^K s_a^K   P_a P_b \rangle$	$\langle s_a^K P_a   P_a s_b^K \rangle$
2.1	0.7	0.17252127	0.16749585	0.01222966
2.1	1.0	0.13830106	0.17599805	0.01144402
2.1	1.3	0.10244741	0.18001661	0.00870832
(R <sub>e</sub> ) 2.4433	0.7	0.15634812	0.14720360	0.01381327
2.4433	1.0	0.11646851	0.15480761	0.01200287
2.4433	1.3	0.07945342	0.15840126	0.00853242
2.8	0.7	0.13949189	0.12496790	0.01478404
2.8	1.0	0.09578846	0.13143371	0.01188726
2.8	1.3	0.05974252	0.13446405	0.00789610
3.1	0.7	0.12564705	0.10591159	0.01508958
3.1	1.0	0.08030097	0.11133463	0.01137462
3.1	1.3	0.04632846	0.11384656	0.00716062

R(u.a.)	$Z_K$	$\langle s_a^K P_b   P_a s_a^K \rangle$	$\langle s_a^K P_b   P_a s_b^K \rangle$	$N_1^2$	$N_2^2$
2.1	0.7	-0.00114880	-0.05598200	0.28842860	0.29202810
2.1	1.0	-0.00045991	-0.05308162	0.32058971	0.29202810
2.1	1.3	-0.00016021	-0.04218937	0.35579785	0.29202810
2.4433	0.7	-0.00177668	-0.06446740	0.30005709	0.30724308
2.4433	1.0	-0.00086375	-0.05806160	0.33967332	0.30724308
2.4433	1.3	-0.00041338	-0.04430139	0.38031802	0.30724308
2.8	0.7	-0.00251656	-0.07052246	0.31302533	0.32570701
2.8	1.0	-0.00133821	-0.06026021	0.35971348	0.32570701
2.8	1.3	-0.00070517	-0.04419854	0.40395707	0.32570701
3.1	0.7	-0.00315961	-0.07338105	0.32443094	0.34336893
3.1	1.0	-0.00173896	-0.06005152	0.37622009	0.34336893
3.1	1.3	-0.00094327	-0.04269408	0.42171722	0.34336893

Valores de las integrales y factores de normalización calculados para el método de orbitales moleculares (continuación).

R(u.a.)	Z <sub>k</sub>	$(s_a^k s_b^k)$	$(s_a^k p_b)$	$(s_a^k s_a^k, r_b)$	$(s_a^k s_b^k, r_b)$
2.1	0.7		-0.47325172		
2.4433	0.7		-0.51419914		
2.1	1.3	0.40529237	-0.38686604	0.46863536	0.31624836
2.4433	1.3	0.31468923	-0.40638591	0.40630455	0.22661509
2.8	1.3	0.23775528	-0.41522390	0.35600079	0.15835409
3.1	1.3	0.18562860	-0.41499867	0.32206804	0.11622631

R(u.a.)	Z <sub>k</sub>	$(s_a^k p_a, r_b)$	$(s_b^k p_a, r_b)$	$(s_a^k p_b, r_b)$	$\langle s_a^k s_b^k   p_a p_b \rangle$
2.1	0.7	0.09068088	0.29716555	-0.15122565	
2.4433	0.7	0.08776098	0.31170467	-0.15648938	
2.1	1.3	0.05773390	0.33206101	-0.15313568	0.05578179
2.4433	1.3	0.05082785	0.33920768	-0.14837214	0.03424584
2.8	1.3	0.04386887	0.33744496	-0.13970897	0.03196954
3.1	1.3	0.03853341	0.33034966	-0.13065550	0.01006048

R(u.a.)	Z <sub>k</sub>	$\langle s_a^k p_a   p_b s_b^k \rangle$	$\langle s_a^k p_b   p_b s_a^k \rangle$	$\langle s_a^k s_a^k   p_a p_a \rangle$	$\langle s_a^k p_a   s_a^k p_a \rangle$
2.1	0.7	0.01151658		0.23367374	0.02791979
2.4433	0.7	0.00783214		0.23367374	0.02791979
2.8	0.7	0.00433996		0.23367374	0.02791979
3.1	0.7	0.00175991		0.23367374	0.02791979
2.1	1.3	0.00050964	0.08449113	0.24636166	0.01046669
2.4433	1.3	-0.00080079	0.09006809	0.24636166	0.01046669
2.8	1.3	-0.00174347	0.06554154	0.24636166	0.01046669
3.1	1.3	-0.00224546	0.08919599	0.24636166	0.01046669

Valores de las integrales y factores de normalización calculados para los métodos de Moffitt y Hurley.

R(u.a.)	$Z_k$	$(s_a^k s_b^k)$	$(s_a^k P_b)$	$(s_a^k s_a^k, r_b)$	$(s_a^k s_b^k, r_a)$
7.0	0.9	0.03769933		0.14285363	0.01072402
2.1	0.7		-0.47324736		
2.4433	0.7		-0.51420310		
2.8	0.7		-0.54478675		
2.1	1.22	0.44361013	-0.40205379	0.46609441	0.33526737
2.4433	1.15	0.38788662	-0.43939252	0.40362841	0.26382806
2.8	1.12	0.32219201	-0.45937284	0.35435342	0.20130338
3.1	1.10	0.27378049	-0.46867450	0.32102761	0.16028286
4.0	1.06	0.16183376	-0.45765521	0.24972805	0.08002553
7.0	1.00	0.02218913	-0.26117929		
2.1	1.15	0.47892627	-0.41527802	0.46320290	0.35096788
2.4433	1.04	0.44854798	-0.46328737	0.40028669	0.29013961
2.8	1.00	0.38999520	-0.48968842		
3.1	0.91	0.38548414	-0.51979992	0.31821016	0.20704927
4.0	0.84	0.28216146	-0.53068810	0.24868492	0.12721441
7.0	0.76	0.07708110	-0.34718212	0.14283556	0.02350088

Valores de las integrales y factores de normalización calculados para los métodos de Moffitt y Hurley (continuación).

R(u.a.)	$Z_k$	$(S_a^k P_b, r_a)$	$(S_a^k P_b, r_b)$	$(S_a^k P_{\omega}, r_b)$
7.0	0.9			
2.1	0.7	-0.29716551	-0.15122617	0.09068084
2.4433	0.7	-0.31170494	-0.15648908	0.08776095
2.8	0.7	-0.31859623	-0.15764294	0.08283669
2.1	1.22	-0.33197967	-0.15606348	
2.4433	1.15	-0.34012343	-0.15551771	
2.8	1.12	-0.34033760	-0.15022085	
3.1	1.10	-0.33516660	-0.14371950	
4.0	1.66	-0.30013951	-0.11824408	
7.0	1.00			
2.1	1.15	-0.33119256	-0.15817860	0.06596868
2.4433	1.04	-0.33857492	-0.15948303	0.06618239
2.8	1.00	-0.33950039	-0.15586723	0.06184561
3.1	0.91	-0.33381229	-0.15352102	0.06229836
4.0	0.84	-0.30330273	-0.13388354	0.05116263
7.0	0.76	-0.15282915	-0.05928173	0.02360644

Valores de las integrales y factores de normalización calculados para los métodos de Moffitt y Hurley (continuación).

	$Z_0$	$Z_1$	$(S_a^0 S_a^1)$	$(S_a^0 S_a^1, r_a)$
	1.22	1.15	0.99869173	1.18344970
	1.15	1.04	0.99621806	1.09085878
	1.12	1.00	0.99519787	1.05490974
	1.10	0.91	0.98662685	0.99155998
	1.06	0.84	0.97995675	0.93095891
	1.00	0.76	0.97223751	0.85556901
R(u.a.)	$Z_c$	$Z_1$	$(S_a^1 S_b^0)$	$(S_a^0 S_a^1, r_b)$
2.1	1.0	0.7	0.62470851	0.41851096
2.4433	1.0	0.7	0.55018725	0.37144986
2.8	1.0	0.7	0.47677783	0.33072959
2.1	1.22	1.15	0.46082906	0.46412905
2.4433	1.15	1.04	0.41697377	0.40062498
2.8	1.12	1.00	0.35460301	0.35170089
3.1	1.10	0.91	0.32554710	0.31568966
4.0	1.06	0.84	0.21623265	0.24440068
7.0	1.00	0.76	0.04434980	0.13888664

Valores de las integrales y factores de normalización calculados para los  
Métodos de Moffitt y Hurley (continuación).

R(u.a.)	$Z_c$	$\langle S_a^c S_a^c   P_b P_b \rangle$	$\langle S_a^c P_a   S_b^c P_b \rangle$
2.1	1.22	0.25752898	0.00189636
2.4433	1.15	0.25522637	0.00121300
2.8	1.12	0.25209454	0.00026295
3.1	1.10	0.24833708	-0.00047955
4.0	1.06	0.23204934	-0.00210979

R(u.a.)	$Z_c$	$\langle S_a^c P_b   S_a^c P_b \rangle$	$\langle S_a^c S_b^c   P_a P_b \rangle$
2.1	1.22	0.08821308	0.06120063
2.4433	1.15	0.09843978	0.04258784
2.8	1.12	0.10308921	0.02591613
3.1	1.10	0.10319649	0.01547646
4.0	1.06	0.09061823	-0.00127042

R(u.a.)	$Z_c$	$Z_i$	$\langle S_a^c S_a^i   S_a^i P_b \rangle$	$\langle S_a^i S_b^c   S_a^i P_a \rangle$
2.1	1.22	1.15	-0.25068345	0.01545562
2.4433	1.15	1.04	-0.25686591	0.01535737
2.8	1.12	1.00	-0.25931001	0.01367813
3.1	1.10	0.91	-0.25642363	0.01377092
4.0	1.06	0.84	-0.23576326	0.00945944
7.0	1.00	0.76	-0.12274383	0.00158556

Valores de las integrales y factores de normalización calculados para los métodos de Moffitt y Hurley (continuación).

R(u.a.)	$Z_c$	$N_c$	$Z_c$	$N_c$
2.1	1.22	0.41133523	1.0	0.39601762
2.4433	1.15	0.41718608	1.0	0.40574582
2.8	1.12	0.42509946	1.0	0.41544381
3.1	1.10	0.43120381	1.0	0.42315559
4.0	1.06	0.44793961	1.0	0.44354684
7.0	1.00	0.48510830	1.0	0.48510830

R(u.a.)	$Z_i$	$N_i$	$Z_i$	$N_i$
2.1	1.15	0.80549371	0.7	1.04038966
2.4433	1.04	0.79116068	0.7	0.94832260
2.8	1.00	0.76791248	0.7	0.88167174
3.1	0.91	0.76633326	0.7	0.84087321
4.0	0.84	0.73705561	0.7	0.76791248
7.0	0.76	0.70921682	0.7	0.71092724

Valores de los elementos de matriz corregidos por el método de Moffitt

R(u.a.)	$Z_c$	$Z_i$	$\tilde{H}_{cc}$	$\tilde{H}_{ci}$	$\tilde{H}_{ii}$
2.1	1.0	0.7	-0.69185066	0.50782937	
2.4433	1.0	0.7	-0.70310383	0.53590605	
2.8	1.0	0.7	-0.70549231	0.55212320	
3.1	1.0	0.7	-0.70357997	0.55791304	
4.0	1.0	0.7	-0.68917838	0.54388755	
7.0	1.0	0.7	-0.64260417	0.34080407	
2.1	1.22	1.15	-0.71160195	0.43815398	-0.81727612
2.4433	1.15	1.04	-0.70977679	0.47847825	-0.79465094
2.8	1.12	1.00	-0.70625035	0.49718683	-0.78842345
3.1	1.10	0.91	-0.70224971	0.51946805	-0.76498733
4.0	1.06	0.84	-0.68650675	0.51422490	-0.73995332
7.0	1.00	0.76	-0.64260417	0.32478449	-0.56843684
R(u.a.)	$Z_c$	$Z_i$	$\frac{1}{2}(\tilde{V}_{ci} + \tilde{V}_{cc})$	$\tilde{M}_{ci}$	
2.1	1.22	1.15	0.12140006	-0.54965281	
2.4433	1.15	1.04	0.12732806	-0.60933954	
2.8	1.12	1.00	0.13047486	-0.63634340	
3.1	1.10	0.91	0.12882245	-0.67787465	
4.0	1.06	0.84	0.11843973	-0.68679318	
7.0	1.00	0.76	0.05708904	-0.46452324	



Valores de los elementos de matriz corregidos por el método de Hurley

$R(u_a)$	$z_c$	$z_i$	$H_{cc}$	$H_{ci}$	$H_{ii}$	$\tilde{M}_{ci}$
2.1	1.0	0.7		0.52713935	-0.64367794	-0.74378773
2.4433	1.0	0.7		0.55391465	-0.68574277	-0.75473610
2.8	1.0	0.7		0.56903677	-0.70994018	-0.76119517
3.1	1.0	0.7		0.57411108	-0.72052698	
4.0	1.0	0.7		0.55888619	-0.72398078	
7.0	1.0	0.7		0.35424178	-0.66774940	
2.1	1.22	1.15	-0.71871392	0.42957538	-0.52717384	
2.4433	1.15	1.04	-0.71809894	0.48141388	-0.63097048	
2.8	1.12	1.00	-0.71352149	0.50460376	-0.66687317	
3.1	1.10	0.91	-0.70835150	0.53134460	-0.70606535	
4.0	1.06	0.84	-0.68768740	0.53003065	-0.71586215	
7.0	1.00	0.76	-0.64260416	0.33938133	-0.66342033	