

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE
MEXICO.

FACULTAD DE CIENCIAS.

ADAPTACION DE ORBITALES ATOMICOS Y SU APLICACION EN
FISICA ATOMICA Y MOLECULAR.

T E S I S.

Que para obtener el titulo de

F I S I C O.

PRESENTA

David Gandhi Nahmad Molinari.

Mexico D.F. 1987.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE.

Introduccion	i.
Capitulo I.	1.
1.a Metodo variacional y teoria de perturbaciones.	2.
1.b El modelo de particulas independientes.	13.
1.c Metodo del Campo Autoconsistente de Hartree-Fock.	15.
Capitulo II.	21.
2.a Orbitales Tipo Slater (OTS).	22.
2.b Orbitales Tipo Gaussiano (OTG).	23.
2.c Metodos para optimizar los OTG.	28.
Capitulo III.	32.
3.a Optimizacion de OTG a partir de OTS.	33.
3.b El metodo SIMPLEX.	38.
3.c Orbitales obtenidos.	42.
3.d Patrones de convergencia.	48.
Conclusiones.	61.
Apendice A.	64.
Apendice B.	87.

Hay que renunciar a la idea de una ciencia neutra cuyo progreso podría proseguirse independientemente de las grandes sacudidas de la civilización. Hay que aceptar la idea de que la ciencia no es únicamente unas fórmulas ciertas, unas leyes exactas, unas demostraciones rigurosas, sino también la práctica real de hombres pertenecientes a una sociedad de clases, desgarrados por una lucha que no respeta nada.

Jean Marc Levy-Leblond.

INTRODUCCION.

Hasta el advenimiento de las computadoras electrónicas la utilización efectiva de la mecánica cuántica y la estadística para resolver sistemas atómicos y moleculares *ab initio* era muy limitada. En principio las características cualitativas y cuantitativas de los procesos químicos se pueden obtener a partir de las masas y de las cargas de los núcleos y electrones participantes usando las leyes de la mecánica cuántica.

El cálculo molecular más significativo hasta el año de 1933 fue el de James y Coolidge⁽¹⁾ para la molécula de hidrógeno y no fue sino hasta principios de los 70's que los efectos de la revolución ocasionada por las computadoras en la solución de problemas químicos fueron visibles. Los sistemas de estudio fueron cada vez mas complicados, se crearon nuevas especialidades como el análisis conformacional lo que permitió resolver problemas en áreas como la bioquímica y la farmacología.

Para calcular las propiedades de sistemas atómicos y moleculares es necesario resolver la ecuación de Schrodinger no relativista :

$$H \Psi = E \Psi .$$

Para obtener una aproximación de la función de onda Ψ existen varios métodos como el método variacional, la teoría de perturbaciones, el modelo de partículas independientes y el método del campo autoconsistente de Hartree-Fock, entre otros, los cuales se exponen en el primer capítulo.

Un tipo de aproximación de la función de onda *de muchos electrones* es un producto de funciones de onda de un electrón. Estas funciones a su vez son productos de una función de espín y otra que depende de las coordenadas

espaciales del electrón, esta última se denomina orbital y en átomos es generalmente expresada como un producto de una parte radial y otra angular que consiste de un armónico esférico. Las funciones radiales pueden ser expresadas analíticamente como combinaciones lineales de funciones de una clase dada, conocidas como funciones de base. Existen dos clases de funciones base que son las más utilizadas, las de tipo Slater y las de tipo Gaussiano.

Para cálculos moleculares se introduce una aproximación que consiste en construir los orbitales moleculares como combinaciones lineales de orbitales atómicos. En este tipo de cálculos las integrales de interacción entre los electrones son muy difíciles de evaluar si los orbitales están expresados en funciones de base de Slater y se pueden evaluar fácilmente si las funciones de base son de tipo Gaussiano; las características y los métodos de optimización de estas funciones de base son discutidos en el capítulo dos.

En este trabajo proponemos un nuevo método basado en la optimización Simplex⁽²⁾ para obtener orbitales tipo Gaussiano a partir de orbitales tipo Slater. El método también puede ser usado para obtener expresiones compactas de funciones dadas en términos de expresiones muy largas. Por último se discuten los patrones de convergencia de la energía electrónica de un estado atómico en función del número de funciones base utilizado para aproximar cada orbital; esto nos ayuda en la elección de estos números antes de realizar cálculos con una precisión prefijada lo cual implica un ahorro considerable en tiempo y dinero.

- (1) H. M. James and A. S. Coolidge, J. Chem. Phys. 1,825 (1933)
- (2) Spendley, W., Hext, G. R., and Himsworth, F. R. (1962).
"Sequential Applications of Simplex Designs in Optimization and Evolutionary Operation," Technometrics, Vol. 4, p.441.

Pero la cultura, la cultura util, no ha de ser destruida
(.....) No es por azar que la humanidad, en su esclavitud,
ha realizado tan grandes progresos en cuestiones
técnicas. Solamente si se comprende que no hemos de
sacrificar la vida de nuestros hermanos a nuestro propio
placer sera posible aplicar las mejores técnicas sin
destruir vidas humanas.

Tolstoy.

CAPITULO I.

Aquí recapitularemos algunos métodos para resolver la ecuación de Schrodinger utilizando aproximaciones para los casos en que el Hamiltoniano del sistema no permite encontrar la función de onda exacta de manera analítica.

a) Método variacional y teoría de perturbaciones.

Consideremos la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo :

$$H \Psi = E \Psi , \quad 1.a.1$$

donde Ψ y E son la función propia y la energía exacta para el operador Hamiltoniano H del sistema. Para átomos de más de un electrón la forma de este operador es tal que la ecuación (1.a.1) no es separable en ningún sistema de coordenadas, de manera que no podemos encontrar la expresión analítica exacta de Ψ .

Analicemos ahora las propiedades de la siguiente funcional :

$$I(\xi) = \frac{\langle \xi | H | \xi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle} , \quad 1.a.2$$

donde H es el operador Hamiltoniano de (1.a.1) y ξ es una función arbitraria del sistema de coordenadas y esta normalizada en el espacio de configuraciones del sistema. Si tomamos

$$\xi = \Psi \quad 1.a.3$$

la funcional $I(\xi)$ toma el valor de la energía. Consideremos ahora a ξ como una aproximación de Ψ de manera que ξ difiera de Ψ en una variación de primer orden dada por:

$$\xi = \Psi + \delta\Psi \quad 1.a.4$$

y calculemos el valor de expectación del operador $H - E$ con respecto a la función ξ , i.e. :

$$\langle H - E \rangle_{av} = \frac{\langle \xi | H - E | \xi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle} \quad 1.a.5$$

Veamos como actúa este operador sobre la función de prueba :

$$(H - E) \xi = (H - E) (\Psi + \delta\Psi) = (H - E) \delta\Psi . \quad 1.a.6$$

de esta manera podemos desarrollar (1.a.4) de la siguiente forma :

$$\begin{aligned} \langle H - E \rangle_{av} &= \frac{\langle \xi | H - E | \delta\Psi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle} = \frac{\langle (H - E) \xi | \delta\Psi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle} = \\ &= \frac{\langle (H - E) \delta\Psi | \delta\Psi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle} = \frac{\langle \delta\Psi | H - E | \delta\Psi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle} , \quad 1.a.7 \end{aligned}$$

donde $I(\xi)$ toma la forma :

$$I(\xi) = \langle H \rangle_{av} = E + \frac{\langle \delta\Psi | H - E | \delta\Psi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle} . \quad 1.a.8$$

La funcional $I(\xi)$ es entonces una aproximación de la energía exacta E a segundo orden en $\delta\Psi$.

Por otro lado si escribimos:

$$\delta I(\xi) = \delta \langle H \rangle_{av} = 0 \quad 1.a.9$$

obtenemos un enunciado del principio variacional y se puede ver que (1.a.9) nos lleva a la ecuación de Schroedinger donde ξ es una función propia de H .

El problema variacional se puede expresar en forma más conveniente si consideramos la funcional $L(\xi)$ dada por:

$$L(\xi) = J(\xi) - \lambda K(\xi) \quad 1.a.10$$

donde $J(\xi) = \langle \xi | H | \xi \rangle$ y $K(\xi) = \langle \xi | \xi \rangle - 1$.

El problema es encontrar a las funciones ξ que hagan que la funcional $L(\xi)$ sea estacionaria; aquí no se impone ninguna restricción ya que la normalización de la función ξ está implícita en la forma en que se construyó la funcional $L(\xi)$.

La variación a primer orden de $L(\xi)$ es :

$$\delta L(\xi) = \langle \delta\xi | H | \xi \rangle + \langle \xi | H | \delta\xi \rangle - \lambda \langle \delta\xi | \xi \rangle - \lambda \langle \xi | \delta\xi \rangle - \delta\lambda K(\xi) .$$

Definiendo $Q = \langle \delta\xi | H | \xi \rangle - \lambda \langle \delta\xi | \xi \rangle$ entonces

$$\delta L(\xi) = Q + Q^* - \delta\lambda K(\xi) . \quad 1.a.11$$

Ahora si $\langle \xi | \xi \rangle = 1$ tenemos que el coeficiente de λ es cero y la función será estacionaria si Q , y Q^* , son iguales a cero, i.e. :

$$\langle \delta\xi | H | \xi \rangle - \lambda \langle \delta\xi | \xi \rangle = 0 . \quad 1.a.12$$

Para cualquier variación $\delta\xi$ de ξ , entonces

$$H\xi - \lambda\xi = 0 , \quad 1.a.13$$

que es la ecuación de Schrodinger con ξ y λ la función y energía propios del operador H del sistema.

Hasta ahora con el teorema variacional no hemos encontrado una forma útil para resolver la ecuación de Schrodinger, pero lo podemos usar para este fin. Considerese un conjunto completo ortonormal de funciones propias $\{\Psi_i\}$ del operador Hamiltoniano H y sean $\{E_i\}$ sus correspondientes valores propios. Aunque no conozcamos explícitamente a $\{\Psi_i\}$ podemos tomar a la función de prueba ξ como una expansión en términos de $\{\Psi_i\}$, i.e. :

$$\xi = \sum_i^{\infty} C_i \Psi_i . \quad 1.a.14$$

Reemplazando (1.a.14) en (1.a.2) se tiene:

$$I(\xi) = \frac{\langle \xi | H | \xi \rangle}{\langle \xi | \xi \rangle} = \frac{\sum_i^{\infty} \sum_j^{\infty} C_i^* C_j H_{ij}}{\sum_i^{\infty} \sum_j^{\infty} C_i^* C_j \Delta_{ij}} , \quad 1.a.15$$

donde los elementos de matriz de H_{ij} y Δ_{ij} estan dados por:

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle \quad \text{y} \quad \Delta_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle . \quad 1.a.16$$

Como $\{ \Psi_i \}$ es un conjunto ortonormal entonces $\Delta_{ij} = \delta_{ij}$ y la ecuación (1.a.15) se reduce a:

$$I = \frac{\sum_i^{\infty} |C_i|^2 E_i}{\sum_i^{\infty} |C_i|^2} . \quad 1.a.17$$

Si la función de prueba esta normalizada entonces

$$\sum_i^{\infty} |C_i|^2 = 1 \quad 1.a.18$$

y reemplazando (1.a.18) en (1.a.17) obtenemos:

$$I(\xi) = \sum_i^{\infty} |C_i|^2 E_i . \quad 1.a.19$$

Si E_0 es la energía del estado base, y si la restamos a ambos lados de la ecuación (1.a.19) tendremos :

$$I - E_0 = \sum |C_i|^2 (E_i - E_0) > 0 \quad , \quad 1.a.20$$

lo cual nos lleva a que $I \geq E_0$.

Esto es, hemos hallado una cota superior para la energía del estado base: uno puede entonces escoger la función de onda de prueba y modificarla de manera que la energía sea la mas pequeña.

Como no podemos hacer una expansión infinita de términos tomemos ahora una función de prueba ξ_k que se expanda a partir de una base $\{ \phi_i \}$ pero la truncamos en el n -ésimo término, i.e. :

$$\xi_k = \sum_i^n \phi_i C_{ik} \quad 1.a.21$$

donde las ϕ_i 's son linealmente independientes pero no tienen que ser ortonormales.

Entonces podemos definir las siguientes matrices:

$$\phi = [|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots, |\phi_n\rangle] \quad \Delta = \phi^\dagger \phi \quad H = \phi^\dagger H \phi$$

$$C_k = \begin{bmatrix} C_{1k} \\ C_{2k} \\ \vdots \\ C_{nk} \end{bmatrix} \quad 1.a.22$$

y la energía estará dada por:

$$\epsilon = \frac{C_k^\dagger H C_k}{C_k^\dagger \Delta C_k} \quad 1.a.23$$

Aplicando el teorema variacional tenemos :

$$\delta \epsilon = 0 = \delta \frac{C_k^\dagger H C_k}{C_k^\dagger \Delta C_k} \quad 1.a.24$$

entonces :

$$0 = \frac{1}{C_k^\dagger \Delta C_k} (\delta C_k^\dagger H C_k - \epsilon \delta C_k^\dagger H C_k) + \text{complejo conjugado.} \quad 1.a.25$$

de donde $\delta C_k^\dagger (H C_k - \epsilon \Delta C_k) = 0$ para cualquier variación δC_k

$$\therefore (H - \epsilon \Delta) C_k = 0. \quad 1.a.26$$

Vemos que las soluciones a esta ecuación están dadas por las n raíces del determinante :

$$| H - \epsilon \Delta | = 0 \quad 1.a.27$$

Si $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$ las n raíces y C_1, C_2, \dots, C_n los vectores propios asociados y si definimos las matrices :

$$C = [C_1, C_2, \dots, C_n] \quad \text{y} \quad (\epsilon)_{ij} = \delta_{ij} \epsilon_i \quad 1.a.28$$

Llegamos a la ecuación de Schrodinger en forma matricial :

$$H C = \Delta C \epsilon. \quad 1.a.29$$

Si $\{\phi_i\}$ es ortonormal entonces $\Delta = 1|$ y (1.a.29) toma la forma :

$$H C = C \epsilon. \quad 1.a.30$$

De esta manera obtenemos n funciones de prueba diferentes :

$$\xi = \phi C \quad \text{donde} \quad \xi = [\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n] \quad 1.a.31$$

y si ϵ_1 es el valor propio mas bajo tenemos como consecuencia del principio variacional que $\epsilon_1 \geq E_0$ donde E_0 es la energía del estado base.

Se ha demostrado⁽¹⁾ que si uno extiende el conjunto a $n+1$ funciones tendremos que las $n+1$ raíces ($\epsilon'_1, \epsilon'_2, \dots, \epsilon'_{n+1}$) serán menores o iguales que las primeras, i.e. :

$$\begin{aligned} E_0 &\leq \epsilon'_1 \leq \epsilon_1 \\ E_1 &\leq \epsilon'_2 \leq \epsilon_2 \\ &\dots\dots\dots \\ E_{n-1} &\leq \epsilon'_n \leq \epsilon_n \end{aligned} \quad 1.a.32$$

Asi vemos que la i -ésima raíz es una cota superior de la energía del i -ésimo estado y que esta será más aproximada al valor real entre más grande sea el número n de la serie .

El cálculo variacional de una aproximación ξ_n se reduce a formar y resolver la ecuación secular (1.a.27) para n muy grande, lo cual se consigue mediante el uso de computadoras. Para que la convergencia sea satisfactoria el conjunto $\{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n\}$ debe optimizarse de alguna manera.

En el método de la teoría de las perturbaciones⁽²⁾ se parte de un Hamiltoniano H cuya ecuación de Schrodinger no podemos resolver y que tiene la forma :

$$H = H^0 + \lambda V \quad 1.a.33$$

donde H^0 es un operador cuya ecuación de Schrodinger si podemos resolver, V es un operador Hermitiano independiente del tiempo y λ un parametro real. Decimos entonces que λV es una perturbación del

operador H^0 y el objetivo entonces será relacionar funciones y valores propios del sistema no perturbado con los del sistema perturbado.

Tenemos dos ecuaciones :

$$H^0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0 \quad 1.a.34$$

$$H \Psi_n = E_n \Psi_n \quad 1.a.35$$

donde conocemos la solución de (1.a.34). Como el Hamiltoniano H depende de λ entonces la función propia y la energía también

$$\Psi_n = \Psi_n(\lambda, q) \quad 1.a.36$$

$$E_n = E_n(\lambda) \quad 1.a.37$$

donde q son las coordenadas espaciales y de espín. Desarrollando Ψ y E en serie de Taylor tenemos:

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots = \sum_k \lambda^k \Psi_n^{(k)} \quad 1.a.38$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots = \sum_k \lambda^k E_n^{(k)} \quad 1.a.39$$

donde:

$$\Psi_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k \Psi_n}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0} \quad 1.a.40$$

$$E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0}$$

son las correcciones de orden k a la función de onda y a la energía, respectivamente.

Sustituyendo (1.a.38) y (1.a.39) en (1.a.35) y agrupando en potencias de λ^k hasta orden cero obtenemos:

$$H^0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad 1.a.41$$

y para primer orden:

$$(H^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - V) \Psi_n^{(0)} \quad 1.a.42$$

La ecuación (1.a.41) es la ecuación de Schrodinger que sabemos resolver i.e. la ecuación no perturbada; como el conjunto de funciones propias del sistema sin perturbar es un conjunto completo podemos desarrollar $\Psi^{(1)}$ en terminos de $\Psi^{(0)}$ de manera que:

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_j^{\infty} a_j \Psi_j^{(0)}, \quad 1.a.43$$

que al sustituir en (1.a.42) nos lleva a:

$$\sum_j^{\infty} a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \Psi_j^{(0)} = (E_n^{(1)} - V) \Psi_n^{(0)}. \quad 1.a.44$$

Multiplicando por $\Psi_m^{*(0)}$ e integrando sobre todo el espacio se obtiene:

$$\sum_j^{\infty} a_j \int \Psi_m^{*(0)} (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \Psi_j^{(0)} dV = \int \Psi_m^{*(0)} (E_n^{(1)} - V) \Psi_n^{(1)} dV \quad 1.a.45$$

de donde

$$\sum_j^{\infty} a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{mj} = E_n^{(1)} \delta_{mn} - \langle \Psi_m^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle. \quad 1.a.46$$

Corriendo los indices en j tenemos:

$$a_n (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(1)} \delta_{mn} - \langle \Psi_m^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad 1.a.47$$

En (1.a.47) tenemos dos resultados: uno para m igual a n y otro para m distinto de n .

Para $m=n$:

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad m = n \quad 1.a.48$$

Esta es la corrección a primer orden en la energía y es el promedio de la perturbación con la función de onda de la ecuación no perturbada i.e. a primer orden tenemos, para $\lambda=1$ (perturbación total), la energía total como:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad 1.a.49$$

Cuando m es diferente de n tenemos:

$$a_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = - \langle \Psi_m^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad 1.a.50$$

que nos da los coeficientes a_m de la expansión (1.a.43):

$$a_m = \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad 1.a.51$$

De (1.a.38) y (1.a.43) y (1.a.51) tenemos entonces la aproximación de la función de onda como:

$$\Psi_n \approx \Psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \Psi_m^{(0)} \quad 1.a.52$$

Podemos repetir el procedimiento pero ahora sustituyendo en las series (1.a.38) y (1.a.39) en (1.a.35) hasta segundo orden en λ tenemos:

$$(H^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - V) \Psi_n^{(1)}, \quad 1.a.53$$

y como antes, podemos tomar:

$$\Psi_n^{(2)} = \sum_i^{\infty} b_i \Psi_i^{(0)}. \quad 1.a.54$$

Sustituyendo (1.a.54) en (1.a.53), multiplicando ambos lados por $\Psi_m^{*(0)}$ e integrando sobre todo el espacio:

$$\sum_i^{\infty} b_i \int \Psi_m^{*(0)} (H^0 - E_n^{(0)}) \Psi_i^{(0)} dv = E_n^{(2)} \delta_{mn} + E_n^{(1)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle - \langle \Psi_m^{(0)} | V | \Psi_n^{(1)} \rangle, \quad 1.a.55$$

y corriendo en i tenemos:

$$b_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(2)} \delta_{mn} + E_n^{(1)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle - \langle \Psi_m^{(0)} | V | \Psi_n^{(1)} \rangle \quad 1.a.56$$

y nuevamente hay dos resultados. Primero:

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_m^{(0)} | V | \Psi_m^{(1)} \rangle - E_n^{(1)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_m^{(1)} \rangle \quad \text{para } m = n. \quad 1.a.57$$

De (1.a.53) tenemos que:

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_k \frac{H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \Psi_k^{(0)} \quad 1.a.58$$

donde

$$H'_{kn} = \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_k^{(0)} \rangle$$

ademas como los H'_{kn} son constantes y la sumatoria no considera a $k = n = m$ tenemos:

$$\langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{k \neq n}^{\infty} \frac{H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_k^{(0)} \rangle = 0 \quad 1.a.59$$

de donde

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_m^{(0)} | V | \Psi_m^{(1)} \rangle = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \int \Psi_m^{(0)*} V \Psi_k^{(0)} d\tau \quad 1.a.60$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn} H'_{nk}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \Psi_k^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \quad 1.a.61$$

siendo entonces la aproximación a segundo orden para la energía:

$$E_n \approx E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{nk}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \quad 1.a.62$$

Para evaluar esta aproximación hay que calcular las integrales que están en la ecuación con métodos numéricos y con ayuda de computadoras. Las ecuaciones (1.a.58) y (1.a.62) también sirven de guía para cálculos variacionales, ya que a primer orden en Ψ solo estarán funciones ξ_i que tengan elementos de matriz $\langle \xi_i | H | \Psi_n^{(0)} \rangle$ no nulos.

b) El modelo de partículas independientes.

El problema con la ecuación de Schrodinger para un átomo de N electrones es que el término de interacción Coulombiana entre los electrones hace que la ecuación no sea separable. Una primera aproximación de la solución consiste en ignorar esta interacción, lo que a primera vista parece que no aporta buenos resultados, pero luego pueden encontrarse formas más efectivas para refinar dicha aproximación.

Si ignoramos la repulsión electrónica en el Hamiltoniano ~~entonces~~ ~~entonces~~ tendremos que la ecuación de Schrodinger es separable i.e.:

$$H \Psi = E \Psi$$

con $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n) \stackrel{\text{simetría}}{=} \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \dots \psi_n(q_n)$ 1. b.1

1. b.2

de manera que tendremos n ecuaciones separadas:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}\right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$
1. b.3

donde ϵ_i es la energía del i-esimo electrón. La ecuación 1.6.3 es la misma que la del átomo de hidrógeno pero con carga Z, entonces:

$$\epsilon_i = -\frac{Z^2}{2n_i^2}$$
1. b.4

y la energía total estará dada como:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$$
1. b.5

Además las funciones de onda para un electrón (orbitales) ~~serán~~ las hidrogenoides:

$$\psi_{n_i, l_i, m_i}(r_i, \theta_i, \phi_i) = R_{n_i, l_i}(r_i) Y_{l_i, m_i}(\theta_i, \phi_i)$$
1. b.6

Para encontrar la energía mas baja Ψ debe obedecer el principio de exclusión de Pauli : no debe haber más de dos electrones en ~~una~~ capa ns, no más de seis en una np, y no más de diez en una nd.

Si el modelo se usa tal cual, se llega a unos resultados ~~peores~~: un cálculo para el estado base del helio usando este modelo nos da una energía de -4.0 u.a. y el valor experimental de la energía es de -2.905 u.a.. Para átomos mas pesados el error es mas grande ~~en~~.

Una segunda aproximación sería considerar la carga del núcleo apantallada por los electrones de las capas internas. Se introduce una

Si ignoramos la repulsión electrónica en el Hamiltoniano entonces tendremos que la ecuación de Schrodinger es separable i.e.:

$$H \Psi = E \Psi \quad 1.b.1$$

con $\Psi (q_1, q_2, \dots, q_n) = \overset{\text{simetría}}{\psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \dots \psi_n(q_n)} \quad 1.b.2$

de manera que tendremos n ecuaciones separadas:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}\right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad 1.b.3$$

donde ϵ_i es la energía del i-esimo electrón. La ecuación 1.b.3 es la misma que la del átomo de hidrógeno pero con carga Z, entonces:

$$\epsilon_i = -\frac{Z^2}{2n_i^2} \quad 1.b.4$$

y la energía total estará dada como:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad 1.b.5$$

Además las funciones de onda para un electrón (orbitales) serán las hidrogenoides:

$$\psi_{n_i, l_i, m_i}(r_i, \theta_i, \phi_i) = R_{n_i, l_i}(r_i) Y_{l_i, m_i}(\theta_i, \phi_i) \quad 1.b.6$$

Para encontrar la energía mas baja Ψ debe obedecer el principio de exclusión de Pauli : no debe haber más de dos electrones en una capa ns, no más de seis en una np, y no más de diez en una nd.

Si el modelo se usa tal cual, se llega a unos resultados pésimos: un cálculo para el estado base del helio usando este modelo nos da una energía de -4.0 u.a. y el valor experimental de la energía es de -2.905u.a.. Para átomos mas pesados el error es mas grande aún.

Una segunda aproximación sería considerar la carga del núcleo apantallada por los electrones de las capas internas. Se introduce una

carga nuclear modificada:

$$\eta = Z - s \quad 1.b.7$$

para cada orbital, donde s es la constante de apantallamiento que se encuentra haciendo coincidir la energía experimental con la energía del modelo; aún así el modelo es cualitativamente defectuoso.

Una tercera aproximación es considerar el término de interacción electrónica en el Hamiltoniano y usar las funciones de onda hidrogenoides como soluciones para calcular la energía i.e.:

$$E = \sum_i^N \epsilon_i + \sum_{i,j}^N \frac{\langle \Psi | (r_{ij})^{-1} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad 1.b.8$$

Esta aproximación da resultados cuantitativamente pobres pero cualitativamente útiles para ayudar en la comprensión de la tabla periódica. El resultado coincide con el de una perturbación a primer orden.

c) Método del Campo Autoconsistente de Hartree-Fock.³

En 1922 Bohr propuso el movimiento de los electrones en órbitas y que el campo dentro del cual se movían podía ser representado por una distribución estática de carga producida por el núcleo y por los otros electrones. Esto ayudo a entender el comportamiento periódico de los átomos polielectrónicos. Una buena parte de la espectroscopia atómica de la época pudo ser explicada cualitativamente suponiendo que los niveles de energía eran producidos por electrones independientes que se movían en un campo central producido por el núcleo y los electrones restantes. Basado en esta suposición Hartree desarrolló un método para

incluir la repulsión electrónica en la ecuación de Schrodinger; este método mantuvo algunas características del modelo de partículas independientes e introdujo la interacción entre los electrones de una manera sistemática.

El Hamiltoniano correcto no-relativista para un átomo de N electrones y masa nuclear infinita está dado por:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i,j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{1.c.1}$$

donde el primer término es el de la energía cinética, el segundo es el de la energía potencial en el campo del núcleo y el último es el potencial Coulombiano de interacción entre los electrones; es claro que este último término es el que impide la separación de la ecuación de Schrodinger en ecuaciones para cada electrón.

Al suponer que los electrones se mueven cada uno en un campo central formado por el núcleo y los promedios de carga esférica de los electrones restantes, podemos considerar que la función de onda es separable en un producto de orbitales de un electrón como en el modelo de partículas independientes, i.e.:

$$\Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2, \dots, r_N, \theta_N, \phi_N) = \psi_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \psi_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots \psi_N(r_N, \theta_N, \phi_N) \quad \text{1.c.2}$$

Como queremos que la interacción del i -ésimo electrón con el j -ésimo sea la del primero con una distribución de carga esférica de densidad de carga constante, se considera entonces al j -ésimo electrón como una nube de carga $-e$ en forma de un cascarón esférico de radio r_j

y de anchura infinitesimal dr_j de manera que la interacción estaría dada como:

$$\int \psi_j^* (r_{ij})^{-1} \psi_j dv_j = \langle \psi_j | (r_{ij})^{-1} | \psi_j \rangle \quad 1.c.3$$

con ψ_j de manera que satisfaga la condición anterior (formar un campo de simetría esférica) y que hasta ahora desconocemos.

Así la interacción del i -ésimo electrón con los $N-1$ restantes formando un campo central será:

$$V_i = \sum_{j=1}^N J_j(i) \quad 1.c.4$$

donde

$$J_j(i) = \langle \psi_j | (r_{ij})^{-1} | \psi_j \rangle$$

es el operador Coulombiano. Si definimos el operador f_i de un electrón como:

$$f_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad 1.c.5$$

El Hamiltoniano modelo queda definido por:

$$H = \sum_i f_i + \sum_{i,j} J_j(i) \quad 1.c.6$$

De esta manera podemos separar la ecuación de Schrodinger en N ecuaciones, una para cada orbital, de la forma:

$$\left(f_i + \sum_{j=1}^N J_j(i) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad 1.c.7$$

Estas son las ecuaciones de Hartree; dada la forma de los operadores vemos que estas ecuaciones son integrodiferenciales.

Si estamos considerando que los electrones se mueven cada uno en

un campo central entonces las funciones de onda ψ_i serán como las hidrogenoides en su parte angular y el problema será encontrar la forma de las partes radiales. Entonces tenemos:

$$\psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i) = R(r_i) Y_{l_i, m_i}(\theta_i, \phi_i) \quad . \quad 1.c.8$$

Hartree encontró un método de aproximaciones sucesivas para las partes radiales; las soluciones convergían después de un número de iteraciones. El método consiste en proponer un primer conjunto de orbitales $\{\psi_j^{(0)}\}$ para obtener así un primer grupo de operadores Coulombianos $\{J_j^{(0)}\}$ dados por:

$$J_j^{(0)}(i) = \langle \psi_j^{(0)} | (r_{ij})^{-1} | \psi_j^{(0)} \rangle \quad 1.c.9$$

que al ser sustituido en el Hamiltoniano (1.c.6) como una primera aproximación nos da:

$$H_i^{(1)} = f_i + \sum J_j^{(0)}(i) \quad , \quad 1.c.10$$

y así se obtienen las primeras N ecuaciones de Hartree:

$$H_i^{(1)} \psi_i^{(1)} = \epsilon_i^{(1)} \psi_i^{(1)} \quad 1.c.11$$

Como son ecuaciones integrodiferenciales se resuelven utilizando métodos numéricos. Luego de obtener el primer conjunto de funciones propias $\{\psi_i^{(1)}\}$ se lo utiliza para formar un nuevo conjunto de operadores Coulombianos $\{J_j^{(1)}\}$:

$$J_j^{(1)}(i) = \langle \psi_j^{(1)} | (r_{ij})^{-1} | \psi_j^{(1)} \rangle \quad 1.c.12$$

que nos da un nuevo conjunto de operadores Hamiltonianos $\{H_i^{(2)}\}$ y N nuevas ecuaciones de Hartree que al ser resueltas dan el conjunto de funciones $\{\psi_i^{(2)}\}$. Este proceso se repite hasta obtener un conjunto de funciones solución tales que:

$$|\psi_i^{(n)} - \psi_i^{(n+1)}| = \Delta\psi_i \quad \text{con} \quad \Delta\psi_i \leq \delta_i. \quad 1.c.13$$

donde δ_i es una cota de error prefijada para cada orbital ψ_i .

Esto quiere decir que los orbitales $\{\psi_i\}$ producen un campo tal que el movimiento de los electrones esta descrito por los mismos $\{\psi_i\}$, este es el principio de autoconsistencia. Este último conjunto de orbitales $\{\psi_i\}$ se conoce como orbitales atómicos del campo autoconsistente (SCF AO's).

Es importante hacer notar, como se marco en las ecuaciones (1.c.1) y (1.c.6), que la sumatoria sobre pares cuenta una sola vez la interacción entre dos electrones cualesquiera, pero al calcular las ϵ_i en cada ecuación de Hartree se considera la interacción del i-esimo electrón con los N-1 restantes y, por lo tanto sería un error considerar que la energía total del átomo fuera la suma de las N ϵ_i 's. Esta energía se calcula resolviendo la siguiente integral:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad 1.c.14$$

con el Hamiltoniano (1.c.6) y con lo SCF AO's obtenidos en el proceso iterativo. La ecuación (1.c.14) es lo mismo que:

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \sum_i^N \sum_j^i \iint |\psi_i|^2 (r_{ij})^{-1} |\psi_j|^2 dv_i dv_j \quad 1.c.15$$

Otro aspecto importante es que la función de onda solución de la forma de la ecuación (1.c.2) puede tener problemas pues no se ha considerado el espín del electrón, entonces los orbitales no deben ser espaciales sino espín-orbitales, i.e.:

$$u_i = \psi_i w(\sigma) \quad 1.c.16$$

donde $w(\sigma)$ es una función de espín.

Como los electrones son indistinguibles entre sí un intercambio en las coordenadas (incluyendo el espín) en la solución solo debe traducirse en un cambio de signo, i.e. la función de onda solución debe ser antisimétrica. Slater se dio cuenta de esto en 1929 y propuso la utilización de una combinación lineal antisimétrica de productos de espín-orbitales, la cual se puede expresar como un determinante:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) & \dots & u_1(N) \\ u_2(1) & u_2(2) & \dots & u_2(N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ u_n(1) & u_n(2) & \dots & u_n(N) \end{vmatrix} \quad \text{1.c.17}$$

El cálculo que utiliza el método del Campo Autoconsistente (SCF) y una solución en forma de determinante de Slater es el cálculo conocido como cálculo SCF de Hartree-Fock.

Referencias:

- 1) J. K L MacDonald, Physical Review 43, 830 (1933)
- 2) F.L.Pilar, Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill 1968.
- 3) John C.Slater, Quantum Theory of Atomic Structure. Vol.I, McGraw-Hill 1960.

La rebeldia es la vida, la sumision es la muerte. ¿ Hay rebeldes en un pueblo? la vida esta asegurada y asegurados estan tambien el arte, la ciencia y la industria.

Desde Prometeo hasta Kropotkin, los rebeldes han hecho avanzar a la humanidad.

Ricardo Flores Magon.

CAPITULO II.

En este capítulo se presentan algunas de las funciones que aproximan a los orbitales atómicos, algunos de los métodos para optimizarlas, ciertas de sus propiedades así como ventajas y desventajas en su uso en cálculos atómicos y moleculares.

.....

a) Orbitales Tipo Slater (OTS).

Hemos visto que para resolver las ecuaciones de Hartree es posible utilizar métodos numéricos; de esta manera los orbitales obtenidos serán tablas de valores $R(r)$ para diferentes valores de r . En 1930 Slater propuso funciones analíticas que aproximaban a los OA's SCF. Estas funciones conocidas como Orbitales Tipo Slater (OTS) son funciones de un electrón moviéndose en un campo central con una energía potencial dada por:

$$V(r) = - \frac{Z_{nl}}{r} + \frac{n^* (n^* - 1)}{2 r^2}, \quad 2.a.1$$

donde n^* y Z_{nl} son un número cuántico y una carga nuclear efectiva respectivamente. Estas dos cantidades son parámetros empíricos; así para las capas K, L, y M tenemos que $n = n^*$ y para las capas N, O, y P n^* toma los valores 3.7, 4.0, y 4.2 respectivamente. La carga efectiva Z_{nl} esta dada por:

$$Z_{nl} = Z - S_{nl}, \quad 2.a.2$$

donde S_{nl} es un parámetro empírico llamado constante de apantallamiento y que depende del orbital ψ_{nl} de que se trate. Pueden obtenerse valores numéricos mediante ciertas reglas empíricas o por medio del principio variacional optimizando la energía.

La forma de los OTS normalizados es:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad 2.a.3$$

$$R_{nl}(r) = [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} (2 Z_{nl} n^*)^{n+\frac{1}{2}} r^{n-1} \exp [-(Z/n) r]$$

cuando n es entero y donde los Y_l^m son los armónicos esféricos.

Los OTS forman un conjunto completo de funciones conocidas como funciones base y los orbitales atómicos pueden representarse como combinaciones lineales de las funciones base. La parte radial de un orbital ϕ_{nl} puede representarse en terminos de OTS:

$$\phi_{nl} = \sum_i C_{in} R_{nl}(r) \quad . \quad 2.a.4$$

Para tener el orbital exacto hay que extender la suma hasta infinito. En la práctica se toman solo algunos OTS; para átomos hasta el Ne cinco o seis dan resultados muy precisos. Aun las bases conocidas como *unizeta* y *doblezeta*, que utilizan k y $2k$ OTS para k orbitales, dan aproximaciones muy buenas. Los OTS, a pesar de ser funciones base muy precisas y que han sido utilizadas ampliamente para cálculos de átomos y moléculas diatómicas, presentan serios problemas al ser utilizados en moléculas poliatómicas grandes, con tres o cuatro átomos no colineales, pues en estos casos la evaluación de las integrales de interacción electrónica se hace muy complicada.

b) Orbitales Tipo Gaussiano (OTG).

La introducción por Boys⁽¹⁾, en 1950, de un nuevo tipo de funciones base conocidas como Orbitales Tipo Gaussiano (OTG) ha aligerado mucho el problema de las integrales de muchos centros.

La clase completa de funciones Gaussianas consiste de todas las combinaciones lineales de funciones del tipo:

$$x^l y^m z^n \exp(-a r_\alpha^2) \quad , \quad 2.b.1$$

donde l , m y n toman cualquier valor entero, a es un real positivo y r_α^2 se define como :

$$r_{\alpha}^2 = X_{\alpha}^2 + Y_{\alpha}^2 + Z_{\alpha}^2, \quad 2.b.2$$

$$y \quad X_{\alpha} = x - \alpha_x,$$

$$Y_{\alpha} = y - \alpha_y \quad 2.b.3$$

$$Z_{\alpha} = z - \alpha_z.$$

α_x , α_y y α_z representan las coordenadas donde está centrada la función.

En cálculos moleculares es necesario evaluar integrales de interacción entre orbitales, como por ejemplo:

$$\langle g(r_{\alpha 1}, a) | g(r_{\beta 2}, b) \rangle, \quad \langle g(r_{\alpha 1}, a) | -\frac{1}{r_{12}} | g(r_{\beta 2}, b) \rangle,$$

$$\langle g(r_{\alpha 1}, a) g(r_{\beta 1}, b) | (r_{12})^{-1} | g(r_{\gamma 2}, c) g(r_{\delta 2}, d) \rangle, \text{ etc.} \quad 2.b.4$$

donde las g son funciones gaussianas. Aún si evaluamos las integrales con g del tipo $\exp(-a r_{\alpha}^2)$, las cuales forman una subclase de gaussianas esféricas podemos encontrar la formulación para la clase completa mediante derivación de los parámetros y una combinación lineal apropiada. Así podemos obtener cualquier función de la clase completa a partir de funciones de la subclase y de la misma manera evaluar las integrales.

Calculemos, como ejemplo, la integral de cuatro centros como la mostrada en (2.b.4), donde a , b , c y d son los centros, $1/r_{12}$ es la interacción electrostática entre las partículas 1 y 2 y las funciones g son gaussianas esféricas. Sea I la integral:

$$I = \langle g(r_{\alpha 1}, a) g(r_{\beta 1}, b) | (r_{12})^{-1} | g(r_{\gamma 2}, c) g(r_{\delta 2}, d) \rangle \quad 2.b.5$$

en donde $g(r_{\alpha 1}, a) = \exp(-a r_{\alpha 1}^2)$ es la función de la partícula 1 centrada en α , y las otras funciones son análogas.

La forma explícita de la integral será:

$$I = \iint (r_{12})^{-1} \exp \{-(a r_{\alpha 1}^2 + b r_{\beta 1}^2 + c r_{\gamma 2}^2 + d r_{\delta 2}^2)\} dv_1 dv_2$$

2.b.6

Si P es un punto cuyas coordenadas son :

$$P_i = \frac{a \alpha_i + b \beta_i}{a + b} \quad i = x, y, z.$$

2.b.7

se tiene que:

$$g(r_{\alpha 1}, a) g(r_{\beta 1}, b) = \exp\left(\frac{-ab}{a+b} R_{ab}^2\right) g(r_{p1}, a+b)$$

2.b.8

y

$$g(r_{p1}, a+b) = \exp[-(a+b) r_{p1}^2]$$

2.b.9

que es un nuevo OTG centrado en el punto P. Podemos hacer algo similar con los otros dos centros y un punto Q, de manera que:

$$Q_i = \frac{c \gamma_i + d \delta_i}{c + d} \quad i = x, y, z.$$

2.b.10

$$g(r_{\gamma 2}, c) g(r_{\delta 2}, d) = \exp\left(\frac{-cd}{c+d} R_{cd}^2\right) \phi(R_{q2}, c+d)$$

2.b.11

$$g(R_{q2}, c+d) = \exp[-(c+d) r_{q2}^2]$$

2.b.12

La integral I se transforma en una integral de dos centros cuando sustituimos (2.b.8), (2.b.9), (2.b.11) y (2.b.12) en 2.b.6:

$$I = \exp\left(\frac{-ab}{a+b} R_{ab}^2 - \frac{cd}{c+d} R_{cd}^2\right) \iint \frac{g(r_{p1}, a+b) g(r_{q2}, c+d)}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

2.b.13

la cual tiene solución analítica.

En átomos los OTG son utilizados en forma esférica y no en forma cartesiana, su expresión normalizada es de la forma:

$$\chi_g = N_g R_{ng} Y_m^l(\theta, \phi)$$

$$R_{ng} = r^{ng-1} \exp[-(\zeta_g r^2)]$$

$$N_g = \left[\frac{2^{2ng+3}}{(2ng-1)!! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \zeta_g^{(2ng+1)} \quad 2.b.14$$

donde los Y_m^l son los armónicos esféricos y ng es el número cuántico principal.

El problema principal con el uso de los OTG es que para obtener resultados con la misma precisión que con OTS el número de OTG's tiene que ser cuatro o cinco veces el número de OTS; la razón es que los orbitales Gaussianos dan una mala aproximación de la función de onda cerca del núcleo, pues tienen derivada igual a cero en $r = 0$ (propiedad de cúspide) lo que no pasa con los OTS. En regiones intermedias se comportan tan bien como los OTS, y en regiones lejanas al núcleo caen demasiado rápido y por lo tanto no son adecuadas para describir fuerzas de largo alcance (Van der Waals).

Para mejorar las aproximaciones con OTG se han utilizado algunos métodos que ayudan a corregir el comportamiento cerca del núcleo. En 1964 Bishop⁽²⁾ propuso incluir una función χ de r sumada a cada OTG; esta función es:

$$\begin{aligned} \chi(r) &= (\rho - r) && \text{para } r \leq \rho \\ \chi(r) &= 0 && \text{para } r > \rho. \end{aligned} \quad 2.b.15$$

χ es una función esférica lineal en r que es cero fuera de la esfera de radio ρ . Con esta aproximación Bishop encontró mejores resultados para H , H_2^+ y H_2 .

En 1968 Bishop⁽³⁾ cambio la forma de la función $\chi(r)$ por:

$$\begin{aligned} \chi(r) &= (\rho - r)^l && \text{para } r \leq \rho \\ \chi(r) &= 0 && \text{para } r > \rho. \end{aligned} \quad 2.b.16$$

de manera que sus orbitales son:

$$\phi^n = \sum_i^n a_i \exp(-\alpha_i r^2) + b_i \chi(r) \quad 2.b.17$$

La forma de obtener este tipo de funciones de base es: optimizar los coeficientes y exponentes de los OTG sin la función χ , de manera que una vez optimizados se dejan fijos los exponentes $\{\alpha_i\}$, y con el método variacional se optimizan los parámetros nuevos $\{a_i\}$, $\{b_i\}$, $\{\rho_i\}$ y $\{l_i\}$ sin restricciones. El problema fundamental con el uso de este tipo de orbitales en cálculos moleculares es casi el mismo que con los orbitales OTS pues la función ρ contiene a r la cual se descompone como $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ y el manejo de las integrales se complica mucho pues hay que hacerlas en coordenadas cartesianas.

Se han propuesto otros tipos de orbitales como los OTG restringidos de Ditchfield et. al.⁽⁴⁾ que son OTG que comparten los mismos exponentes dentro de una misma simetría. Así por ejemplo los exponentes del orbital 2s son los mismos que los del orbital 1s de manera que las integrales moleculares se reducen en número pues se evalúan una sola vez para ambos orbitales, reduciéndose así el tiempo de

maquina de manera significativa y sin afectar la precisión en las energías calculadas.

Otro tipo de funciones base son los OTS's generalizados de Bulhoes⁽⁵⁾ los cuales son de la forma :

$$\chi_{gs} = N_{gs} (r + a)^p \exp [-\alpha (r + b)^q] \quad 2.b.18$$

donde N_{gs} es un factor de normalización y los parametros: α , q , p , a y b son optimizados con respecto a un orbital atómico.

c) Métodos para optimizar los OTG.

Hasta hoy se han desarrollado muchos métodos para optimizar los coeficientes y los exponentes de los orbitales tipo Gaussiano dada su importancia en los cálculos moleculares; algunos de estos métodos se describen brevemente aquí.

Huzinaga⁽⁶⁾ modificó el programa hecho por Roothaan et. al.⁽⁷⁾ para calculos SCF Hartree-Fock por el método de expansión en términos de OTS de manera que optimizara directamente los OTG para cada orbital. Este programa consume mucho tiempo de maquina y utiliza el método variacional, de manera que en la optimización existen múltiples mínimos por lo que no se sabe si esa es la mejor optimización.

Muchos autores han preferido obtener aproximaciones de OTS en términos de OTG y se han propuesto varios métodos como el de McWeeny⁽⁸⁾, con el cual una vez dado el Hamiltoniano H correspondiente a un dado OTS :

$$H_s = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - r^{-1} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{Z}{r} + \frac{n_s (n_s - 1)}{2 r^2}$$

2.c.1

se obtienen funciones propias aproximadas como combinación lineal de

OTG ϕ_{gi} utilizando el método variacional. Aproximamos a los OTS ϕ_s como:

$$\phi_s = \sum_i^n C_i \phi_{gi} \quad 2.c.2$$

y variamos los parámetros de la integral:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \phi_s | H | \phi_s \rangle}{\langle \phi_s | \phi_s \rangle} \quad 2.c.3$$

de manera de obtener un valor mínimo. El problema con este método es que en la práctica se han encontrado múltiples mínimos en número proporcional a la cantidad de parámetros variacionales.

Otro método es la aproximación de mínimos cuadrados de Stewart⁽⁹⁾ en donde se define una función de error ϵ :

$$\epsilon = \int |\phi - \chi|^2 dv + \lambda (1 - \int \chi^* \chi dv) \quad 2.c.4$$

donde ϕ es el orbital OTS, χ es una combinación lineal de OTG's y λ el multiplicador de Lagrange para mantener constante la norma. Para que ϵ sea mínimo con respecto a los parámetros de las gaussianas, una condición necesaria es :

$$\epsilon_j = \frac{\partial \epsilon}{\partial P_j} = 0 \quad \text{con } j = 1, 2, 3, \dots, 2N \quad .4 \quad 2.c.5$$

Los P_j son los parámetros de las gaussianas y N el número de gaussianas por expansión. El multiplicador λ queda determinado por la condición:

$$1 = \int \chi^* \chi dv \quad . \quad 2.c.6$$

Expandiendo ϵ_j en una serie de Taylor con respecto a un conjunto de parámetros aproximados $\{P_j^{(0)}\}$ y manteniendo términos hasta primer

orden en los residuos $\Delta P_j = P_j - P_j^{(0)}$ se llega a una ecuación matricial que es ^{la asociada} un conjunto de ecuaciones lineales inhomogéneas que se resuelve iterativamente hasta que los residuos son muy pequeños satisfaciéndose así la condición de mínimos cuadrados.

En 1973 Raffeneti y Ruedenberg⁽¹⁰⁾ optimizaron los orbitales gaussianos a partir de un conjunto de OA SCF no ortonormalizados y demostraron que los OTG aproximados a partir de este tipo de orbitales son mejores.

En el capítulo siguiente se expondrá un nuevo método para aproximar OTG a partir de OTS y se mostraran los resultados comparandolos con los de otros autores.

Referencias:

- 1) S.F.Boys, Proc. Roy. Soc. A200,542 (1950).
- 2) D.M.Bishop, J. Chem. Phys., 40, 1322 (1964).
- 3) D.M.Bishop, J. Chem. Phys., 48, 291 (1968).
- 4) R.Ditchfield, W.J.Herhe and J.A.Pople, J. Chem. Phys., 52, 5001 (1970).
- 5) L.G.Bulhoes, Tesis Maestria, Universidad de Sao Paulo, 1975.
- 6) S. Huzinaga, J. chem. Phys., 42, 1293 (1964)
- 7) C. C. J. Roothan and P.S. Bagus, Methods in Computational Physics (Academic Press Inc. New York, 1963) Vol.2, p.47.
- 8) R. McWeeny, Acta Cryst. 6, 631 (1953).
- 9) R. F. Stewart, J. Chem. Phys. 50, 2485 (1969).
- 10) R. C. Raffaneti and K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. 59, 5950 (1973).

Cuanto más cosas arrancamos a la naturaleza gracias a la organización del trabajo, a los grandes descubrimientos e inventos, más caemos, diría yo, en la inseguridad de la existencia. Parece que no somos nosotros quienes dominamos las cosas, sino las cosas las que nos dominan. Ahora bien, esta apariencia subsiste porque algunos hombres, a través de las cosas, dominan a los restantes hombres (....) Si queremos aprovecharnos en tanto que hombres de nuestro conocimiento de la naturaleza, hay que añadir a nuestro conocimiento de la naturaleza, el conocimiento de la sociedad humana.

Bertolt Brecht.

CAPITULO III.

Aquí se expondrá el método utilizado para optimizar los orbitales tipo gaussiano a partir de los orbitales Slater utilizando el método simplex en la optimización de los exponentes. Se presenta también la forma contraída de los orbitales para una simetría dada y se discuten los patrones de convergencia de las energías atómicas en términos del número de funciones de base con las que se aproxima cada orbital.

3.a) Optimización de OTG a partir de OTS .

Una parte del trabajo de esta tesis fue el optimizar una base mínima de orbitales tipo Gaussiano a partir de una base de orbitales tipo Slater; para esto se elaboro un programa que utiliza el método de optimización Simplex⁽¹⁾ que permite obtener los parámetros de los orbitales en un tiempo de máquina relativamente corto.

Se hicieron los cálculos para átomos en el estado base del primer renglón de la tabla periódica los cuales se exponen aquí y se comparan con algunos de la bibliografía. Todos los resultados fueron obtenidos con un programa cuyo listado aparece en el apéndice.

El método consiste en aproximar orbitales de Hartree-Fock ψ_{li} expresados en OTS como:

$$\psi_i = \sum_j^{nf} C_{ji} F_j(r, \alpha_j) \quad 3.a.1$$

donde

$$F_{jl}(r, \alpha_j) = N_{jl} r^{n-1} \exp(-\alpha_{jl} r).$$

o por otro ϕ_{li} formados a partir de funciones de base tipo Gaussiano :

$$\phi_i = \sum_j^n CA_{ji} G_j \quad 3.a.2$$

donde

$$G_j = NR_j r^l \exp(-z_j r^2).$$

de manera que $\psi_{li} \approx \phi_{li}$ lo cual lo podremos hacer si la funcional $H_i(CA_i, G_i)$ definida como:

$$H_i(CA_i, G_j) = \int_0^{\infty} |\psi_i - \phi_i|^2 w(r) r^2 dr. \quad 3.a.3$$

toma un valor lo más próximo a cero como sea posible. Para esto es necesario optimizar los coeficientes CA_{ji} y los exponentes z_j de (3.a.2). El término $w(r)$ en la integral (3.a.3) es un factor de peso de la forma:

$$w(r) = r^i \quad \text{con } i = -2, -1, 0 \text{ y } 1 \quad 3.a.4$$

el cual permite encontrar una aproximación más conveniente según el orbital de que se trate.

La funcional (3.a.3) viene dada explícitamente como:

$$H_i(CA, G_i) = \int_0^{\infty} \psi_i^2 w(r) r^2 dr - 2 \int_0^{\infty} \psi_i \phi_i w(r) dr + \int_0^{\infty} \phi_i^2 w(r) dr. \quad 3.a.5$$

de manera que podemos definir tres arreglos para la funcional dentro del programa:

$$SF_k(i, j) = \sum_i^{nf} \sum_j^{nf} C_{ik} C_{jk} \int_0^{\infty} F_i F_j w(r) r^2 dr,$$

$$SG_k(i, j) = \sum_i^{ng} \sum_j^{ng} CA_{ik} CA_{jk} \int_0^{\infty} G_i G_j w(r) r^2 dr,$$

$$SFG_k(i, j) = \sum_i^{nf} \sum_j^{ng} C_{ik} CA_{jk} \int_0^{\infty} F_i G_j w(r) r^2 dr.$$

los cuales involucran integrales de la forma :

$$\int_0^{\infty} r^p \exp(-\alpha r) dr,$$

$$\int_0^{\infty} r^p \exp(-\beta r^2) dr,$$

$$\int_0^{\infty} r^p \exp(-(r + \gamma r^2)) dr.$$

Las primeras dos tienen solución analítica, pero la tercera es mas complicada y se tiene que evaluar numéricamente. Para esto se elaboró una subrutina que emplea un método propuesto por O-Ohata et. al.⁽²⁾ y que consiste en proponer la función $G_n(\alpha)$ como:

$$G_n(\alpha) = \int_0^{\infty} r^n \exp(-r - \alpha r^2) dr, \quad 3.a.7$$

en donde completamos el cuadrado, y haciendo el cambio de variable:

$$x = 2\alpha r + 1 \quad 3.a.8$$

tenemos:

$$G_n(\alpha) = \frac{\exp(\frac{1}{4}\alpha)}{(2\alpha)^{n+1}} \int_1^{\infty} (x-1)^n \exp(-x^2/4\alpha) dx. \quad 3.a.9$$

$$\text{y como: } (x-1)^n = [(-1)(1-x)]^n = (-1)^n \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^{-k} \binom{n}{k} x^k,$$

(3.a.9) se puede reescribir como:

$$G_n(\alpha) = \left[\sum_{k=0}^{\infty} (-1)^{n-k} \binom{n}{k} \phi_k(1/4\alpha) \right] / (2\alpha)^n \quad 3.a.10$$

donde

$$\phi_k(t) = 2t \exp(t) \int_1^{\infty} x^k \exp(-tx^2) dx. \quad 3.a.11$$

La ecuación (3.a.11) puede evaluarse analíticamente si k es impar ($k = 2m+1$). En este caso tenemos:

$$\phi_{2m+1}(t) = 1 + [m/t] + [m(m-1)/t^2] + \dots + [m!/t^m]. \quad 3.a.12$$

Si k es par ($k = 2m$) la función ϕ_{2m} puede expresarse en términos de la función gamma incompleta⁽³⁾, i.e.:

$$\phi_{2m}(t) = 2t \exp(t) \left[\left(\Gamma(m+\frac{1}{2}) / 2t^{m+\frac{1}{2}} \right) - F_m(t) \right], \quad 3.a.13$$

y

$$F_m(t) = \int_0^1 u^{2m} \exp(-tu^2) du \quad 3.a.14$$

Además las funciones ϕ_{2m} tienen una fórmula de recurrencia dada por:

$$\phi_{2m}(t) = \left[(2m-1) \phi_{2m-2}(t) / 2t \right] + 1. \quad 3.a.15$$

De esta forma podemos partir del valor de ϕ_0 para encontrar el valor de ϕ_{2m} , para cualquier m y sin perder precisión. Una aproximación con más de ocho cifras significativas, para una $\alpha \geq 0.25$ de ϕ_0 es:

$$\phi_0(t) = \sqrt{\pi t} e^{-\alpha t} - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(2t)^k}{(2k-1)!!} \cdot \quad \text{que va de 2} \quad 3.a.16$$

Para valores muy chicos de α ($\alpha \leq 10^{-3}$) podemos expandir la ecuación (3.a.7) como:

$$G_n(\alpha) = \sum_{k=0}^{(n)} (-1)^k \frac{(n+2k)!}{k!} \alpha^k. \quad 3.a.17$$

donde (n) significa que la sumatoria se trunca cuando el valor del k -ésimo término es más chico que un cierto umbral prefijado que es igual a la precisión requerida para $G_n(\alpha)$.

Para valores de α intermedios ($0.25 > \alpha \geq 10^{-3}$) se utilizó una cuadratura de Gauss-Laguerre. Haciendo el cambio de variable $x = t + \alpha t^2$ en la ecuación (3.a.7) tenemos:

$$G_n(\alpha) = \int \left[\frac{(-1 + \sqrt{1+4\alpha x})}{2\alpha} \right]^n \exp(-x) / \sqrt{1+4\alpha x} dx \quad 3.a.18$$

$$G_n(\alpha) = \sum_{i=1}^p w_i^{(p)} \left[\frac{(-1 + \sqrt{1+4\alpha x_i^{(p)}})}{2\alpha} \right]^n / \sqrt{1+4\alpha x_i^{(p)}}.$$

Los $w_i^{(p)}$ son factores de peso bien determinados y los $x_i^{(p)}$ son los ceros del p -ésimo polinomio de Laguerre⁽⁴⁾; en este caso se utilizó $p = 24$ obteniéndose una aproximación muy buena. De esta manera cuando es necesario evaluar una integral como la (3.a.7) se llama a la subrutina INOHATA (ver apéndice A) la cual según el valor de α calcula $G_n(\alpha)$.

Para calcular los coeficientes CA's de la ecuación (3.a.2) utilizamos el hecho de que estamos haciendo la aproximación:

$$\sum_{j=1}^{ng} CA_{ji} G_j \approx \sum_{j=1}^{nf} C_{ji} F_j \quad 3.a.19$$

Multiplicando ambos lados de (3.a.19) por G_k , para los ng valores de k , e integrando sobre todo r tenemos:

$$SG'(i,j) CA(i) = SFG'(i,j) C(i) \quad 3.a.20$$

donde SG' y SFG' vienen dados como:

$$SG'(j,k) = \int_0^{\infty} G_j G_k r^2 dr, \quad 3.a.21$$

$$SFG'(j,k) = \int_0^{\infty} F_j G_k r^2 dr.$$

La ecuación (3.a.20) es una ecuación matricial del tipo $Ax = b$ donde A es una matriz, b es un vector conocido y x es el vector incógnita; esta ecuación se resuelve con la subrutina ELIM (ver apéndice A). De esta manera solamente los exponentes z_j de la ecuación (3.a.2) tienen que ser optimizados para que la funcional (3.a.3) sea mínima y esto se logra con la utilización del método simplex.

3.b) El método SIMPLEX.

El método simplex de optimización permite optimizar n parámetros (x_1, x_2, \dots, x_n) de una función $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ de manera que ésta alcance un máximo (o mínimo); estos n parámetros están sujetos a un número m de constricciones dadas como:

$$g_k \leq y_k \leq h_k, \quad \text{con } k = 1, 2, \dots, m. \quad 3.b.1$$

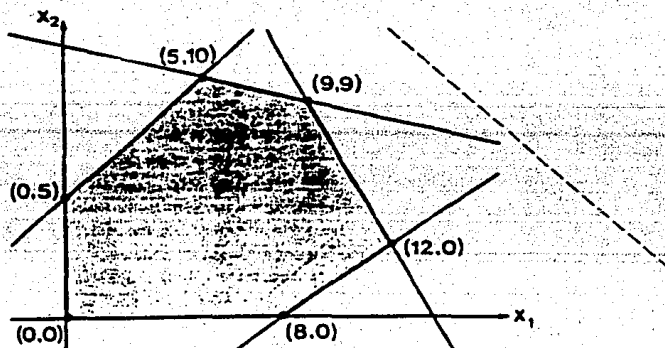
en donde las y_k 's son funciones de los parámetros x_i 's y los límites superiores e inferiores g_k y h_k pueden ser constantes o funciones también de los x_i 's; se supone también que se conoce un punto inicial solución $(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$ que satisface todas las constricciones, y a partir del cual cada parametro es optimizado independientemente.

A partir de un ejemplo bidimensional de programación lineal es fácil visualizar geoméricamente en que consiste este método.

Consideremos la función $F(x_1, x_2) = x_1 + x_2$ y queremos encontrar un valor máximo de la función sujeta a las siguientes constricciones :

$$\begin{aligned} x_1 + 4x_2 &\leq 45 \\ 2x_1 + x_2 &\leq 27 \\ 3x_1 - 4x_2 &\leq 24 \\ x_1, x_2 &\geq 0. \\ -x_1 + x_2 &\leq 5 \end{aligned}$$

el cual corresponde al siguiente diagrama:



Los puntos dentro de la región sombreada satisfacen todas las constricciones: es la región de los puntos solución y se conoce como el simplex del problema. En problemas lineales esta región siempre es convexa y la solución que maximiza el problema se encuentra en el

perímetro del simplex; para casos lineales la solución está en alguno de los vértices del simplex de manera que se puede construir un algoritmo que busque en los vértices (casos lineales) o en la hipersuperficie del simplex. En el ejemplo que estamos tratando la interpretación geométrica de la función es una línea recta de pendiente menos uno la cual podemos mover desde infinito hasta que choque con uno de los vértices del simplex. Este punto será la solución del problema, en este caso $x_1 = x_2 = 9$.

Un algoritmo que permite buscar de vértice en vértice del simplex es el usado en problemas lineales en los cuales se asocia una matriz al problema y se hace el *pivoting* como en la eliminación Gaussiana. Se definen entonces los parámetros flojos del sistema o parámetros de restricción de manera que las desigualdades que teníamos se transforman en igualdades y el problema se puede enunciar ahora como:

Maximizar $F(x_1, x_2) = x_1 + x_2$ sujeto a:

$$-x_1 + x_2 + y_1 = 5$$

$$x_1 + 4x_2 + y_2 = 45$$

$$2x_1 + x_2 + y_3 = 27$$

$$3x_1 - 4x_2 + y_4 = 24$$

$$x_1, x_2, y_1, y_2, y_3, y_4 \geq 0.$$

3.b.3

Si se diera el caso de que alguna variable tuviera la restricción de ser menor que cero entonces la cambiamos por otra variable positiva, por ejemplo si $x_3 \leq -1$ entonces ponemos $x_3' = -1 - x_3$ en lugar de x_3 y ahora la restricción es que x_3' debe de ser mayor o igual a cero.

La formulación (3.b.3) es claramente una formulación de ecuaciones simultáneas: tenemos N ecuaciones con M variables desconocidas y $M \geq N$

lo que significa que existen muchas soluciones posibles.

Para este ejemplo la solución trivial $x_1^0 = x_2^0 = 0$ la podemos tomar como punto inicial ya que pertenece al simplex, y en la matriz asociada al problema encontramos otra solución con el método de eliminación de Gauss. Para nuestro problema podemos asociar la matriz:

$$M = \begin{pmatrix} -1.0, -1.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0 \\ -1.0, 1.0, 1.0, 0.0, 0.0, 0.0, 5.0 \\ 1.0, 4.0, 0.0, 1.0, 0.0, 0.0, 45.0 \\ 2.0, 1.0, 0.0, 0.0, 1.0, 0.0, 27.0 \\ 3.0, -4.0, 0.0, 0.0, 0.0, 1.0, 24.0 \end{pmatrix} \quad 3.b.4$$

En el renglón cero están los coeficientes de la función con el signo cambiado. Hagamos cero la columna 1 menos en el renglón 4 donde dejamos un uno mediante la eliminación Gaussiana así obtenemos:

$$M = \begin{pmatrix} 0.0, -2.3, 0.0, 0.0, 0.0, 0.3, 8.0 \\ 0.0, -0.3, 1.0, 0.0, 0.0, 0.3, 13.0 \\ 0.0, 5.3, 0.0, 1.0, 0.0, -0.3, 37.0 \\ 0.0, 3.7, 0.0, 0.0, 1.0, -0.7, 11.0 \\ 1.0, -1.3, 0.0, 0.0, 0.0, 0.3, 8.0 \end{pmatrix} \quad 3.b.5$$

que representa la solución $x_1 = 8$, $x_2 = 0$ ya que la primera columna es cero por una sola entrada y en la segunda todas las entradas son distintas de cero. ¿Como escogemos el renglón y la columna sobre los cuales efectuar la eliminación para que la función crezca? El renglón cero tiene esta información ya que si alguna entrada de este renglón es menor que cero y hacemos la eliminación en algún renglón mayor que cero entonces tendremos un incremento ya que esta variable pasa de un valor cero a un valor mayor que cero.

Ahora podemos actuar sobre la segunda columna y el renglón dos o tres, de tal manera que podemos repetir este proceso hasta que en el

renglón cero todas las entradas sean mayores o iguales a cero, en este momento nos encontraremos con una solución que maximiza la función ya que no podremos hacer otro paso para que la función crezca.

Como hemos visto en este ejemplo, lineal y bidimensional, el principio geométrico del simplex es sencillo; ahora bien cuando la función no es lineal y tenemos n variables, el simplex del sistema se complica estando formado por hipersuperficies de $n-1$ dimensiones y el algoritmo no será el mismo. Tendremos ahora un proceso de búsqueda sobre la superficie del simplex variando los parámetros alrededor del punto solución inicial $(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$ de manera que cambiemos a puntos que satisfagan las restricciones y que la función en dicho punto sea mayor que la del punto anterior. De esta manera se encuentra un máximo que puede ser local; esto se puede prevenir de alguna manera ampliando el perímetro de búsqueda de las variables en un primer intento y tomar el punto final de esta búsqueda para inicializar una siguiente con un perímetro más pequeño.

3.c) Orbitales obtenidos.

Uno de nuestros objetivos, como se explico en la sección (3.a) es la aproximación de orbitales SCF ψ_i , expresados en OTS, por orbitales ϕ_i , expresados en OTG; i.e.:

$$\psi_i \approx \phi_i \quad 3.c.1$$

Nuestra primera tarea será investigar la forma mas conveniente del factor de peso $w(r)$ de la ecuación (3.a.3) . Comenzamos por asignar el mismo factor de peso a los tres orbitales $1s$, $2s$ y $2p$ del estado $1s^2 2s^2 2p^2 {}^3P$ del átomo de carbono. En la Tabla 1 comparamos energías SCF obtenidas utilizando factores de peso r , 1 , $1/r$ y $1/r^2$

expresando cada orbital por medio de cuatro funciones gaussianas. La energía más cercana a la energía de Hartree-Fock⁽⁵⁾ es la obtenida con un factor de peso 1/r.

Carbono 1s(2) 2s(2) 2p(2); ³P 4 funciones por orbital distinto w(r)

w(r)	CA's 1s	α 's	CA's 2s	α 's	CA's 2p	α 's	Energía total H.F. U.A.
r	1.655996(-1)	2.005331(+6)	9.299471(-1)	1.205273(-1)	1.729309(+1)	8.231230(-2)	-37.319874
	9.934990(-1)	3.713472(+0)	6.662701(-1)	9.129267(-1)	4.747503(+1)	2.382677(-1)	
	3.660926(-1)	1.845769(+1)	-2.395889(-1)	5.490813(+0)	4.166307(-1)	7.426634(-1)	
	1.195314(-1)	8.341266(+1)	-2.695455(-2)	2.750130(+1)	1.635217(-1)	2.865999(+0)	
VF	1.586263(-5)		3.910464(-4)		2.816539(-4)		—
1	2.701096(+1)	2.987155(+0)	4.489969(-1)	1.399348(-1)	2.582860(-1)	9.985936(-2)	-37.504890
	5.393580(+1)	7.77758(+0)	6.461783(+1)	1.255197(-1)	5.247000(-1)	3.138131(-1)	
	2.815939(-1)	2.885169(+1)	-2.495034(-1)	5.557906(+0)	3.541479(-1)	1.065059(+0)	
	6.499698(+2)	1.597983(+2)	-8.723754(-2)	3.222671(+1)	9.870069(+2)	4.653218(+0)	
VF	6.238743(-5)		1.819830(-4)		1.256752(-4)		—
1/r	4.171225(-1)	3.180031(+0)	9.029407(-1)	1.271937(-1)	3.779150(-1)	1.255867(-1)	-37.571428
	5.294960(+1)	1.158997(+1)	6.908569(-1)	3.979580(-1)	5.428734(+1)	4.396797(+1)	
	1.923023(-1)	5.182727(+1)	-2.605096(-1)	6.555977(+0)	2.643672(-1)	1.637795(+0)	
	2.683858(+2)	3.824114(+2)	-6.373629(-2)	5.067924(+2)	5.004657(+2)	2.375795(+0)	
VF	3.964883(-4)		7.309094(-4)		1.596513(-4)		—
1/r ²	6.429051(+3)	1.492565(+4)	-4.107327(+3)	5.636194(+2)	1.972351(+2)	1.733272(+1)	-37.530622
	2.506114(+2)	1.229790(+2)	-5.723660(+2)	4.62466(+1)	1.628034(+1)	2.821674(+0)	
	9.340615(+1)	2.013259(+1)	1.016797(+0)	2.812481(-1)	5.109351(+1)	6.632324(-1)	
	6.154139(-1)	9.357199(+0)	-2.449994(-1)	3.227721(+0)	3.305573(-1)	1.653261(+1)	
VF	9.758844(-3)		1.241532(-3)		1.923063(-4)		—

Tabla 1: Coeficientes, exponentes, valor de la funcional (3.a.3) y valor de la energía SCF para una aproximación de la función de onda del carbono ³P con 4 funciones gaussianas para cada orbital y diferentes factores de peso. El número de cifras de los CA's y α 's es el necesario para reproducir las energías SCF con seis decimales en U.A..

Por supuesto, es posible aproximar cada orbital con un factor de peso diferente. Para investigar la efectividad de asignar un w(r) diferente a cada orbital analizamos 34 combinaciones, tal como se

muestra en la Tabla 2.

Carbono $1s(2) 2s(2) 2p(2), ^3P$, 4 funciones base por orbital.

W(r) por orbital			Energía total de Hartree-Fock u.a.	Energía por orbital u.a.		
1S	2S	2P		1s	2s	2p
6TO Clementi			-37.688612	-11.32554	-0.70563	-0.43339
$1/r^2$	$1/r^2$	$1/r^2$	-37.536822	-11.26188	-0.67629	-0.41392
$1/r^2$	$1/r^2$	$1/r$	-37.532129	-11.26380	-0.67751	-0.41915
$1/r^2$	$1/r$	$1/r$	-37.528606	-11.27786	-0.68240	-0.43062
$1/r^2$	$1/r$	$1/r^2$	-37.527371	-11.27594	-0.68122	-0.42942
$1/r$	$1/r^2$	$1/r^2$	-37.574048	-11.27882	-0.67639	-0.41815
$1/r$	$1/r^2$	$1/r$	-37.575391	-11.28076	-0.67761	-0.41940
$1/r$	$1/r$	$1/r^2$	-37.570158	-11.29259	-0.68129	-0.42964
$1/r$	$1/r$	$1/r$	-37.571428	-11.29463	-0.68248	-0.43086
$1/r$	$1/r$	r	-37.595954	-11.30553	-0.68419	-0.42377
$1/r$	$1/r$	1	-37.567065	-11.29635	-0.68282	-0.42881
$1/r$	r	$1/r$	-37.561204	-11.30032	-0.67772	-0.43152
$1/r$	r	r	-37.545680	-11.31732	-0.67941	-0.42441
$1/r$	r	1	-37.596849	-11.30214	-0.67807	-0.42947
$1/r$	1	$1/r$	-37.567198	-11.29650	-0.68027	-0.43072
$1/r$	1	r	-37.551630	-11.30751	-0.68196	-0.42372
$1/r$	1	1	-37.562795	-11.29833	-0.68061	-0.42877
r	$1/r$	$1/r$	-37.588764	-11.19267	-0.68241	-0.43075
r	$1/r$	r	-37.3302949	-11.19367	-0.68414	-0.42367
r	$1/r$	1	-37.341410	-11.18950	-0.68276	-0.42870
r	r	$1/r$	-37.335393	-11.18857	-0.67756	-0.43141
r	r	r	-37.319874	-11.19956	-0.67926	-0.42430
r	r	1	-37.331042	-11.19039	-0.6791	-0.42937
r	1	$1/r$	-37.341518	-11.18471	-0.68019	-0.43071
r	1	r	-37.326006	-11.19571	-0.68190	-0.42361
r	1	1	-37.337165	-11.18654	-0.68054	-0.42867
1	$1/r$	$1/r$	-37.513458	-11.263400	-0.68242	-0.43076
1	$1/r$	r	-37.498000	-11.27441	-0.68414	-0.42368
1	$1/r$	1	-37.509109	-11.26523	-0.68276	-0.42372
1	r	$1/r$	-37.503262	-11.26926	-0.67765	-0.43142
1	r	r	-37.487753	-11.29027	-0.67934	-0.42432
1	r	1	-37.503262	-11.26926	-0.67765	-0.43142
1	1	$1/r$	-37.509240	-11.26642	-0.68021	-0.43072
1	1	r	-37.493739	-11.27642	-0.68191	-0.42362
1	1	1	-37.504990	-11.26724	-0.68056	-0.42868

Tabla 2: Comparación de energías SCF para el estado $1s^2 2s^2 2p^2 ^3P$ del carbono utilizando diferentes combinaciones de factores de peso para cada orbital.

Se puede ver que la mejor aproximación se obtiene optimizando los orbitales 1s y 2p con un factor de peso $1/r$ y el orbital 2s con $w(r) = 1/r^2$. También son adecuados $w(r) = 1/r$ para 1s y $w(r) = 1/r^2$ para 2s y 2p, y $w(r) = 1/r$ para todos los orbitales; las demás combinaciones no arrojan resultados satisfactorios.

Una vez establecidos los factores de peso mas convenientes, i.e., $1/r$ para 1s y 2p y $1/r^2$ para 2s, llevamos a cabo una comparación exhaustiva de nuestros resultados con los de Stewart⁽⁶⁾ y los de Ditchfield et al.⁽⁷⁾ que presentamos en la Tabla 3. Stewart utilizó siempre el factor de peso $w(r) = 1$ y una aproximación por mínimos cuadrados de orbitales OTS. Ditchfield et al. optimizaron directamente la energía, que es una funcional mucho mas complicada que (3.a.3). Tal como se esperaba, nuestros resultados son mejores que los de Stewart, quien no considero diversas posibilidades de factores de peso. Sin embargo nuestras energías obtenidas optimizando (3.a.3) distan aún mucho de los valores de Ditchfield et al. que, en principio, deberían ser inmejorables, aunque hay que tener en cuenta que fueron obtenidos a un gran costo de tiempo de computadora.

En un intento por mejorar nuestros resultados de la Tabla 3, decidimos considerar :

$$\phi_{2s} = \kappa_{1s} \phi_{1s} + \sum_j^{nt} CA_j G_j \quad 3.c.2$$

de manera de incorporar ϕ_{1s} a la representación de ϕ_{2s} . La expresión (3.c.2) puede generalizarse para un orbital ϕ_i :

$$\phi_i = \sum_{n=1}^{i-1} \kappa_n \phi_n + \sum_j^{nt} CA_j G_j \quad 3.c.3$$

En la Tabla 4 se presentan las energías SCF y los nuevos orbitales 2s obtenidos partiendo de (3.c.2) para una variedad de combinaciones en los números de gaussianas por orbital SCF.

Carbono $1s(2)2s(2)2p(2), {}^3P$ Energías SCF: N funciones base por orbital $w(r)=1/r$

N	CA's $1s$	α 's	CA's $2s$	α 's	CA's $2p$	α 's	Este trabajo	Energía Ditchfield	Energía Stewart.
2	0.809025	5.997947	1.002274	0.260664	0.776923	0.257160	-36.141063	-36.576765	-35.950333
	0.206820	46.29118	-0.269773	11.77549	0.389562	1.633401			
VF	2.02693 (-2)		1.23479 (-2)		7.92987 (-3)		—	—	—
3	0.590037	4.125540	0.197959	8.48005(-2)	0.554931	0.169574	-37.143341	-37.453062	-37.039468
	0.465670	19.25949	0.895252	0.306457	0.526506	0.735796			
	8.71768(-2)	143.7117	-0.276528	11.36940	0.137581	3.963764			
VF	2.60795 (-3)		1.08871 (-2)		1.04513 (-3)		—	—	—
4	0.911122	3.180030	0.902941	0.127194	0.377915	0.125581	-37.571928	-37.631716	-37.504728
	0.224496	11.59997	0.680856	0.397958	0.542973	0.439080			
	0.192303	51.82729	-0.260510	6.555477	0.264367	1.639795			
	2.68386(-2)	382.4114	-6.3737(-2)	50.64934	3.0047(-2)	8.379795			
VF	3.96488 (-4)		7.30964 (-4)		1.59851 (-4)		—	—	—
5	9.0832(-3)	921.7430	-1.4824(-2)	176.4863	1.9257(-2)	16.06147	-37.659751	-37.673560	-37.632942
	6.7769(-2)	125.2286	-9.3785(-2)	23.72859	0.117186	3.302983			
	0.265670	28.43355	-0.231693	5.169590	0.348655	0.999429			
	0.521929	8.112752	0.472224	0.139267	6.502208	0.303092			
	0.289561	2.588930	0.625400	0.439942	0.253391	9.9552(-2)			
VF	7.49620 (-5)		3.71994 (-5)		2.74281 (-5)		—	—	—
6	0.197288	2.170038	0.612197	0.451390	0.170839	8.27114(-2)	-37.680399	—	—
	0.483864	6.152211	0.490037	0.142270	0.439237	0.229075			
	0.327852	18.55196	-0.211429	41.661571	0.386968	0.635598			
	0.118342	63.99771	-0.103695	16.98836	5.107062(-2)	6.236682			
	2.590978(-2)	280.9015	-2.66982(-2)	75.75126	7.628489(-2)	29.06623			
	3.73990(-3)	2062.845	-1.6209(-3)	552.5184	0.127473	1.839118			
VF	1.625612 (-5)		2.973739 (-5)		5.174875 (-6)		—	—	—

Tabla 3: Coeficientes, exponentes, valores de la funcional (3.a.3) y energías obtenidas para el estado $1s^2 2s^2 2p^2 {}^3P$ de carbono con un número $N = 2, 3, 4, 5, 6$ de funciones base por orbital y comparación con los resultados obtenidos por Stewart y por Ditchfield et al. .

Carbono 3P Orbitales contraídos, 15 de la tabla 3.

tipo de orbital	n _{1s}		K _{1s}	CA's 2s		Energía total u.a.
	n _{1s}	n _{2s}		α's	α's	
5	n _{1s} +3	3	-0.233232	0.484769 0.626190 -3.506969(-2)	0.140569 0.454249 5.330056	-37.644712
5	n _{1s} +3	4	"	"	"	-37.662271
5	n _{1s} +3	5	"	"	"	-37.666359
5	n _{1s} +3	6	"	"	"	-37.667343
5	n _{1s} +4	3	-0.291751	0.163008 -2.874476(-2) 0.909989 0.553529	9.0065(-2) 4.481236 0.576508 0.222796	-37.644766
5	n _{1s} +4	4	"	"	"	-37.662371
5	n _{1s} +4	5	"	"	"	-37.666463
5	n _{1s} +4	6	"	"	"	-37.667446
6	n _{1s} +3	3	-0.234352	-8.459330(-2) 0.624304 0.487317	5.253371 0.455950 0.141029	-37.658241
6	n _{1s} +3	4	"	"	"	-37.675797
6	n _{1s} +3	5	"	"	"	-37.679885
6	n _{1s} +3	6	"	"	"	-37.680870
6	n _{1s} +4	3	-0.242012	0.550071 0.154101 0.422253 -2.60833(-2)	0.218207 8.82944(-2) 0.567679 4.482705	-37.658213
6	n _{1s} +4	4	"	"	"	-37.675816
6	n _{1s} +4	5	"	"	"	-37.679909
6	n _{1s} +4	6	"	"	"	-37.680891

Tabla 4: Energías para una aproximación con un orbital 2s como el de (3.c.2) y diferentes números de funciones base por orbital.

Se ve que los resultados son mejores que los de la Tabla 3 y en algunos casos se obtuvieron mejores resultados que los de Ditchfield et al. para un mismo número total de funciones de base, pero estos no

deben considerarse inesperados ya que todos ellos se basan en el uso de seis funciones base para representar al orbital $1s$, que es el que converge más lentamente con respecto a la energía, mientras que Ditchfield et al. nunca utilizaron más de 5 gaussianas para el $1s$.

En las aproximaciones que hicimos (Tablas 1, 3 y 4) el orbital $2s$ posee un nodo, y es bien sabido que es mucho más inestable aproximar orbitales ψ_i en (3.a.3) que poseen nodos, que aquellos que no cambian de signo para todos los valores de la coordenada radial. Como la energía es invariante respecto de una transformación lineal de los orbitales SCF es posible encontrar una transformación de manera tal de obtener un orbital:

$$\psi_{2s} = a \psi_{1s} + b \psi_{2s} > 0 \quad \text{para todo } r. \quad 3.c.4$$

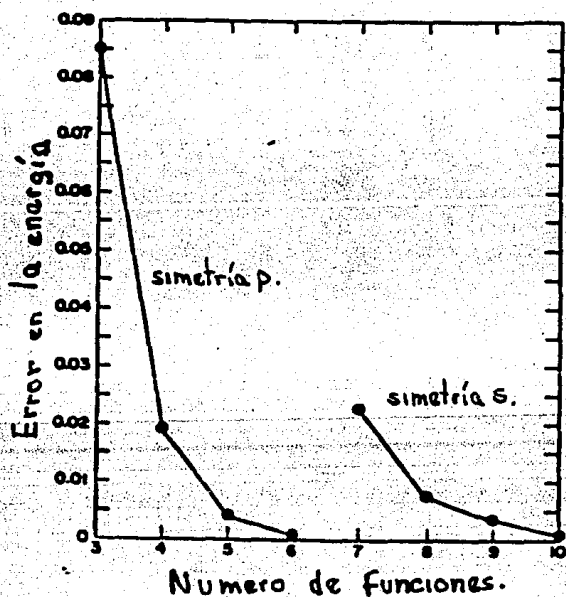
Actualmente estamos trabajando en este tipo de orbitales sin nodos que parecen prometedores, no solamente para aproximar mejor los orbitales SCF sino también para definir pseudopotenciales exactos.

3.d) Patrones de convergencia.

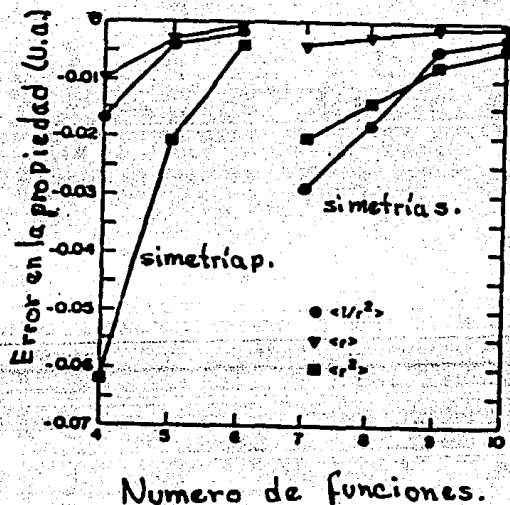
En cálculos atómicos y moleculares *ab initio* siempre es deseable hacer aproximaciones con una exactitud prevista, así por ejemplo al trabajar con una base de OTG para un átomo se puede pedir que con dicha base se calcule cierta propiedad, como la energía, con un error máximo Δp fijado de antemano. Para esto sería necesario saber el número de funciones base con las que tenemos que aproximar cada orbital para tener los resultados con la precisión que queremos; o mediante prueba y error variar el número de funciones base por orbital hasta obtener así la base que satisfaga las condiciones, lo cual resulta extravagante pues

requeriría de un tiempo de máquina muy grande y por lo tanto de un tiempo real también grande. Sería conveniente entonces conocer, dado el número de funciones base para cada orbital, el error ΔP aproximado que obtendríamos al utilizar esta base; esto podría hacerse con un cálculo rápido.

En las figuras 1a y 1b se muestra el error en la energía y en otras propiedades del oxígeno en su estado fundamental para diferentes números de funciones base para cada orbital. Es de interés saber si existe una función que nos dé el comportamiento entre el número de funciones y el error en la propiedad dada.



a)



b)

Figura 1. a) convergencia de la energía de Hartree-Fock del átomo de oxígeno con respecto al número de funciones gaussianas en cada simetría. b) convergencia de las propiedades del átomo de oxígeno con respecto al número de funciones gaussianas en cada simetría⁽⁸⁾.

Hemos estudiado el comportamiento de energías electrónicas atómicas con respecto al número de funciones base por orbital en una base de GTO para los cálculos de Ditchfield et.al. y las que obtuvimos optimizando la funcional (3.a.3).

Supongamos que aproximamos la función de onda de un átomo del primer renglón de la tabla periódica con un cierto número de funciones base N :

$$N = n_{1s} + n_{2s} + n_{2p} \quad 3.d.1$$

donde n_{nl} es el número de funciones base para el orbital nl . Tendremos con esta base una energía total aproximada E_a que depende del número total de funciones y del número por orbital i.e.:

$$E_a = E_a(N) = E_a(n_{1s}, n_{2s}, n_{2p}) \quad 3.d.2$$

Esta energía convergerá a la energía exacta E_e en la medida en que los n_{nl} tiendan a infinito para cada orbital:

$$\lim E_a(n_{1s} \rightarrow \infty, n_{2s} \rightarrow \infty, n_{2p} \rightarrow \infty) = E_e \quad 3.d.3$$

y podemos decir también que:

$$E_e = E_a(n_{1s}, n_{2s}, n_{2p}) + \Delta(n_{1s}, n_{2s}, n_{2p}) \quad 3.d.4$$

Ahora supondremos que $\Delta(n_{1s}, n_{2s}, n_{2p})$ puede expresarse como:

$$\Delta(n_{1s}, n_{2s}, n_{2p}) = \sum_i^{\infty} \delta_{1s}(i) + \sum_j^{\infty} \delta_{2s}(j) + \sum_k^{\infty} \delta_{2p}(k) \quad 3.d.5$$

donde los índices de las sumatorias empiezan en:

$$i = n_{1s} + 1$$

$$j = n_{2s} + 1$$

$$k = n_{2p} + 1$$

Las funciones δ_{nl} nos dan la contribución del número de funciones de cada orbital a la energía total del átomo; si conocemos la forma analítica de estas funciones entonces el problema se resuelve.

Conociendo el valor de las energías para ciertos valores de los n_{nl} tendremos el valor de las funciones δ_{nl} 's en ciertos puntos. Si tenemos el valor de la energía para un número N máximo de funciones en cierto cálculo, y $N = N_{1s} + N_{2s} + N_{2p}$ entonces:

$$E_e = E_a(N_{1s}, N_{2s}, N_{2p}) + \Delta(N_{1s}, N_{2s}, N_{2p}) \quad 3.d.6$$

Tomando ahora la energía aproximada para un número N donde $N = (N_{1s} - 1) + N_{2s} + N_{2p}$ tendremos entonces:

$$E_e = E_a(N_{1s} - 1, N_{2s}, N_{2p}) + \delta_{1s}(N_{1s}) + \Delta(N_{1s}, N_{2s}, N_{2p}) \quad 3.d.7$$

Sustituyendo el valor de E_e de (3.d.6) en (3.d.7):

$$\delta_{1s}(N_{1s}) = E_a(N_{1s}, N_{2s}, N_{2p}) - E_a(N_{1s} - 1, N_{2s}, N_{2p}) \quad 3.d.8$$

Si $N = (N_{1s} - 2) + N_{2s} + N_{2p}$ la energía exacta estará dada por :

$$E_e = E_a(N_{1s} - 2 + N_{2s} + N_{2p}) + \delta_{1s}(N_{1s} - 1) + \delta_{1s}(N_{1s}) + \Delta(N_{1s}, N_{2s}, N_{2p}) \quad 3.d.9$$

De (3.d.8) y (3.d.6) se llega a:

$$\delta_{1s}(N_{1s} - 1) = E_a(N_{1s} - 1, N_{2s}, N_{2p}) - E_a(N_{1s} - 2, N_{2s}, N_{2p}), \quad 3.d.10$$

y en general:

$$\delta_{1s}(i) = E_a(i_{1s}, n_{2s}, n_{2p}) - E_a(i_{1s} - 1, n_{2s}, n_{2p}) \quad 3.d.11$$

lo cual es válido para cualquier orbital. De esta manera es posible obtener los valores $\delta_{nl}(i)$ para distintas i's; esto se hizo para los

cálculos de Ditchfield et al. y para los nuestros. En las figuras 3, 4 y 5 se muestran los valores de las funciones δ_{nl} para los orbitales del Hidrogeno y el Carbono 3P de Ditchfield y el nuestro.

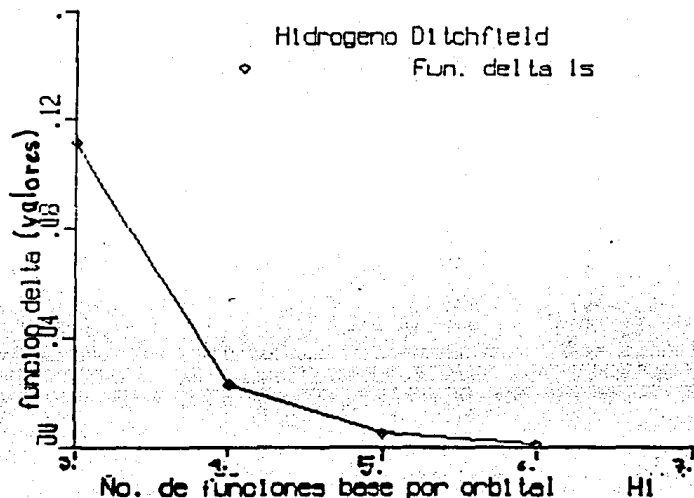


Figura 2) Valores de la función delta de la expresión (3.d.5) para la energía del estado $1s^1 \ ^1S$ del hidrogeno para los resultados de Ditchfield.

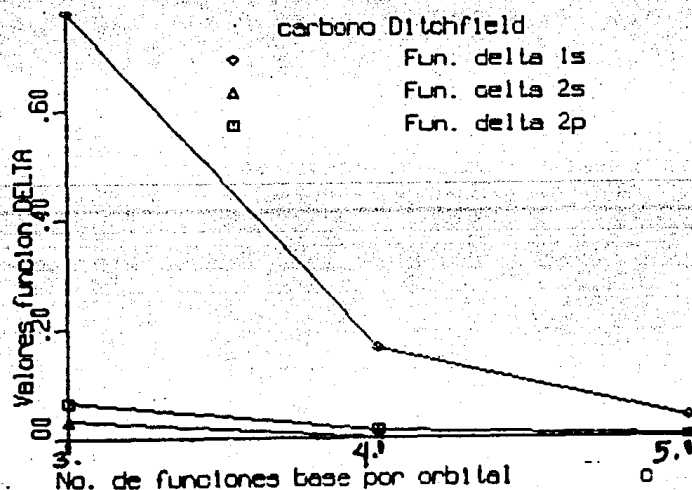


Figura 3) Valores de la función delta de la expresión (3.d.8) para la energía del estado $1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P$ del carbono en función del número de funciones de base por orbital para los resultados de Ditchfield et al..

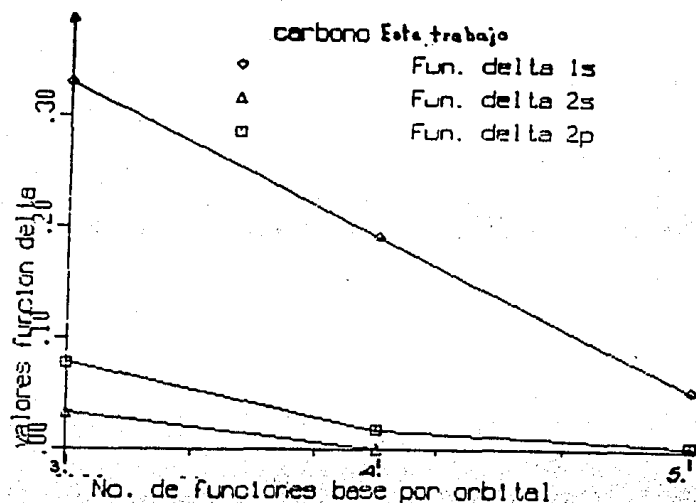


Figura 4) Valores de la función delta de la expresión (3.d.8) para la energía del estado $1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P$ del carbono en función del número de funciones de base por orbital para los resultados de este trabajo.

Para encontrar la forma analítica de las funciones δ_{nl} se tomaron los valores de éstas en algunos puntos, supusimos una expresión analítica, dada y con el método Simplex se minimizó la funcional F:

$$F = \sum_i^{npt} | \delta_{nl}(i) - \delta_{nl}^{ap}(i) |^2 \quad 3.d.12$$

con respecto a los parámetros que caracterizan a una forma analítica dada. En (3.d.12) el índice i corre sobre los puntos en los cuales evaluamos numéricamente a las δ_{nl} 's, y δ_{nl}^{ap} es un valor numérico evaluado a partir de las siguientes expresiones analíticas.

$$\begin{aligned}
 \text{a) } \delta_{nl}^{ap}(n) &= A_a (B_a + n)^{-P} \\
 \text{b) } \delta_{nl}^{ap}(n) &= A_b \exp[-(B_b + n)^P] \\
 \text{c) } \delta_{nl}^{ap}(n) &= A_c \exp[-p(B_c + n)] \\
 \text{d) } \delta_{nl}^{ap}(n) &= A_d \exp[-B_d \sqrt{n}]
 \end{aligned} \quad 3.d.13$$

$$e) \quad \delta_{nl}^{ap}(n) = A_e \exp[-(B_e (n)^p)]$$

En todos los casos al meter las funciones en el Simplex, los parámetros A_i , B_i y p_i son optimizados de manera que la funcional sea mínima.

La función a) fue utilizada por Bunge ⁽⁹⁾ para patrones de convergencia, para las propiedades electrónicas de la serie isoelectrónica del He. La función d) fue utilizada para el hidrógeno ⁽¹⁰⁾, las demás las propusimos nosotros en esta investigación resultando ser la expresión e) la que nos dio mejores resultados, pues a partir de solo tres puntos las funciones resultantes se comportan muy bien. Las funciones δ_{nl} se comportan como:

$$\delta_{nl}(n) = A e^{-[B (n)^p]} \quad 3.d.14$$

o de una forma muy parecida.

Para las energías obtenidas por Ditchfield et.al. del hidrógeno $1s \ ^1S$ sustituidas en la funcional (3.d.12) optimizamos los parámetros de una función δ_{nl} como la de la ecuación (3.d.14) obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 5.

parámetro	H $1s \ ^1S$ Ditchfield
1s A	38.860262
1s B	4.077199
1s p	0.627820

Tabla 5) Parámetros A, B y p optimizados para una función δ_{nl} de la forma (3.d.14) para el hidrógeno $1s \ ^1S$ de Ditchfield et.al..

De las expresiones (3.d.4), (3.d.5) y los valores de la Tabla 5 para (3.d.14) obtenemos la curva que se muestra en la figura 5 que es la extrapolación de la función delta para el Hidrógeno; la Tabla 7 muestra las energías extrapoladas a partir de esta función y la diferencia con la energía exacta.

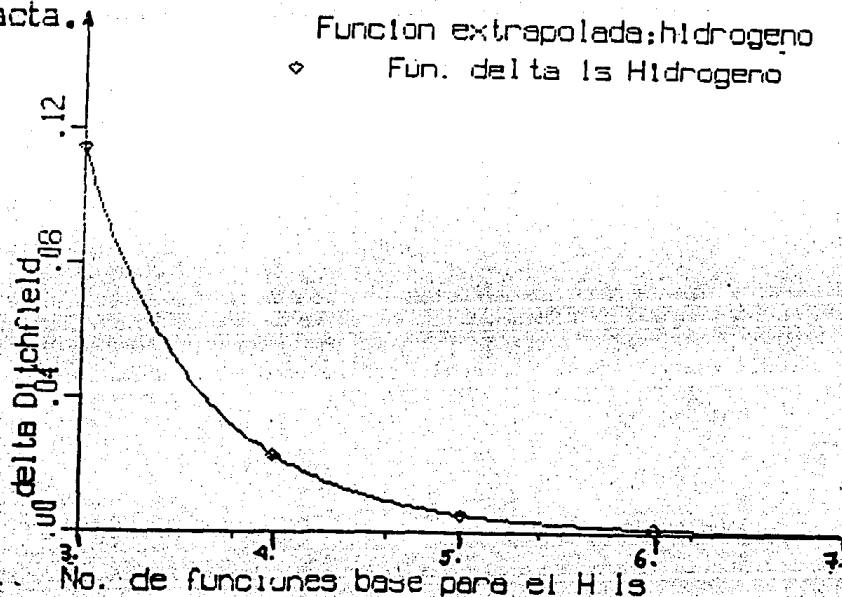


Figura 5) Extrapolación de la función delta del hidrógeno $1s^1 \ 1S$ de Ditchfield de la forma (3.d.14) con los parámetros dados por la Tabla 5.

Hidrógeno $1s^1 \ 2S$		Ditchfield.	
n_b	Energía aproximada	Energía extrapolada	$ E_{exact} - E_{extrapolada} $
2	-0.485813	-0.5003216	3.216 (-4)
3	-0.496979	-0.500001	1.0 (-6)
4	-0.499278	-0.500001	1.0 (-6)
5	-0.499810	-0.500001	1.0 (-6)
6	-0.499946	-0.500000	—
7	-0.499982	-0.500000	—

Tabla 6) Valores de la energía total SCF del hidrógeno $1s^1 \ 1S$ de Ditchfield et al. extrapolados a partir del N° de funciones base y la expresión (3.d.4).

Haciendo el mismo tipo de optimización de los parámetros de la función (3.d.14) para el átomo de carbono 3P con los orbitales de Ditchfield et.al. y los de este trabajo obtuvimos los valores que se muestran en la Tabla 7.

parámetro	Carbono	
	Ditchfield	Nuestro
1s A	1351.6188	0.592160
1s B	3.601427	3.1374e-02
1s p	0.662145	2.633775
2s A	17809.16	1.265798
2s B	5.442223	9.7603e-02
2s p	0.808140	3.292788
2p A	16.74850	19.264714
2p B	2.202374	2.154751
2p p	0.837252	0.849664

Tabla 7) Valores de los parámetros A, B y p para las funciones δ_{1s} , δ_{2s} y δ_{2p} de (3.d.14) para los resultados de Ditchfield et.al. y los de este trabajo.

Cabe hacer notar que las enormes diferencias entre los parámetros que caracterizan los patrones de convergencia de los orbitales 1s y 2s reflejan una notable falta de unicidad de dichos parámetros para representar una misma función con un dado grado de aproximación. Como puede verse en las figuras 6 y 7 la forma de las funciones δ_{nl} extrapoladas con la funcional (3.d.12) con funciones del tipo de (3.d.14)

para los orbitales de Ditchfield et.al. y los de este trabajo en el carbono 3P son casi idénticas.

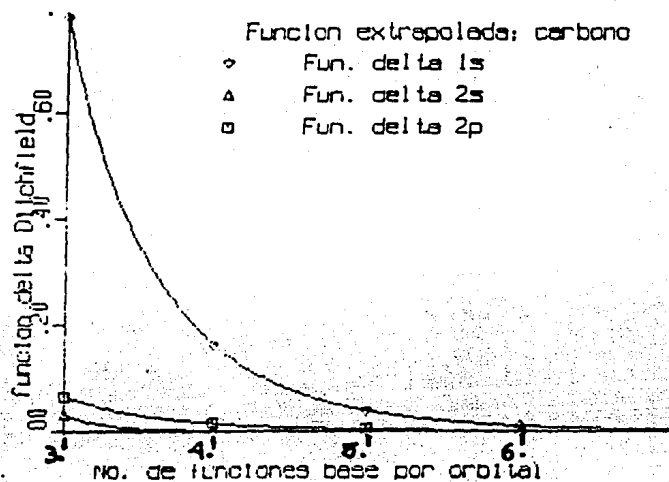


Figura 6) Funciones delta de la expresión 3.d.5 para los orbitales 1s, 2s y 2p del átomo de carbono 3P de la forma de la expresión (3.d.14) y con los valores de la Tabla 7 para Ditchfield et al..

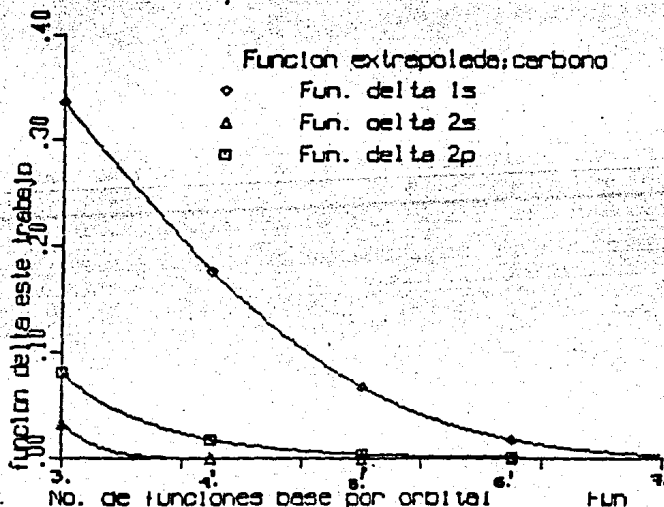


Figura 7) Funciones delta de la expresión (3.d.5) para los orbitales 1s, 2s y 2p del átomo de carbono 3P de la forma de la expresión (3.d.14) y con los valores de la Tabla 7 para nuestros resultados.

A partir de estos resultados y de las expresiones (3.d.4) y (3.d.5) se extrapoló la energía exacta para diferentes combinaciones en el número de funciones por orbital siendo los resultados que se muestran en la Tabla 8 para los orbitales de Ditchfield et.al. y en la Tabla 9 los de este trabajo.

n_{1s}	n_{2s}	n_{2p}	Energía aproximada	Energía extrapolada	$ E_{\text{exacta}} - E_{\text{extrapolada}} $
5	3	5	-37.672045	-37.688577	3.5 (-5)
5	5	5	-37.673560	-37.689045	4.33 (-4)
3	5	5	-37.471105	-37.689326	7.14 (-4)
4	4	4	-37.631716	-37.689695	1.083 (-3)
3	3	3	-37.453062	-37.690645	2.033 (-3)
2	2	2	-36.576765	-37.695897	7.28 (-3)

Tabla 8) Extrapolación de la energía SCF del carbono 3P utilizando las expresiones (4.d.4), (3.d.5) y (3.d.14) con los valores de la Tabla 7 para los orbitales de Ditchfield et.al.

Carbono 3P extrapolación a Nuestro cálculo.

n_{1s}	n_{2s}	n_{2p}	Energía aproximada	Energía extrapolada	$ E_{\text{exacta}} - E_{\text{extrapolada}} $
5	5	5	-37.666377	-37.688677	6.5 (-5)
5	3	3	-37.644712	-37.688875	2.63 (-4)
5	4	3	-37.644766	-37.688763	1.51 (-4)
5	2	5	-37.632967	-37.688766	1.59 (-4)
3	5	5	-37.421735	-37.688135	4.77 (-4)
2	5	5	-37.090420	-37.692875	4.263 (-3)

Tabla 9) Extrapolación de la energía SCF del carbono 3P utilizando las expresiones (4.d.4), (3.d.5) y (3.d.14) con los valores de la Tabla 7 para los orbitales de este trabajo.

Estas aproximaciones analíticas de las funciones δ_{nl} son buenas ya que permiten extrapolar la energía con una precisión de cuatro decimales a partir de una aproximación dada con dos decimales en unidades atómicas. De esta manera se puede calcular el número de funciones base por orbital para trabajar con una función aproximada de precisión prefijada. Esto lo podemos hacer una vez conocidas las funciones δ_{nl} 's que requieren un tiempo de máquina relativamente corto lo que permite agilizar mucho el trabajo.

Es importante hacer notar que la función Δ es más sensible al orbital $1s$ y por esta razón el número de funciones base para este orbital tiene que ser mayor; en segundo término está el orbital $2p$ y el orbital $2s$ es el que converge más rápidamente a la exactitud de la energía.

En el apéndice B se presentan las tablas con los resultados obtenidos para un análisis semejante al del átomo de carbono estudiado en este capítulo para los estados 2P del boro, 4S del nitrógeno, 3P del oxígeno y 2P del fluor.

Referencias:

- 1) W. Spendley, G. R. Hext and F. R. Himsworth, "Sequential Applications of Simplex Designs in Optimization and Evolutionary Operation", Technometrics, Vol.4, 441, (1962).
- 2) K. O-hata, H. Taketa and S. Huzinaga, J. Phys. Soc. Japan 21, 2306 (1966).
- 3) I. Shavitt, Methods in Computational Physics, Academic Press Inc. New York, Vol.2, 1 (1963).
- 4) V. I. Krylov, Approximate Calculation of Integrals, MacMillan New York 1962.
- 5) E. Clementi and C. Roetti, Atomic Data and Nuclear Data Tables 14, 1 (1974).
- 6) R. F. Stewart, J. Chem. Phys. 50, 2485 (1969).
- 7) R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 52, 5001 (1970).
- 8) T. H. Dunning Jr. and P. Jeffrey Hay, Methods of Electronic Structure Theory (Ed. H. F. Schaefer), Plenum Press, New York 1977.
- 9) C. Bunge, Theor. Chem. Act. 16, 126 (1970).
- 10) R. Cachau (Comunicacion personal) 1986.

CONCLUSIONES.

Como se mostro en los resultados del capitulo 3 y del apendice B la optimizacion de OTG a partir de OTS por el metodo Simplex aporta resultados satisfactorios por su precision y por el tiempo tan corto de proceso (≈ 9 min. de CPU para el estado $1s^2 2s^2 2p^5$, 2P del fluor con seis funciones gaussianas para cada orbital), una optimizacion de los parametros de las gaussianas de la funcional energia tomara varias horas de CPU. Ademas hemos visto que aprovechar las caracteristicas de orbitales de una simetria dada para optimizar otros de esta misma simetria de la forma (3.c.3) resulta provechoso pues es posible incrementar la precision de una aproximacion sin aumentar el numero total de funciones de base.

Otro de los resultados de esta investigacion fue el encontrar una aproximacion analitica (expresion (3.d.14)) de la convergencia de la energia electronica con respecto al numero de funciones de base utilizado para aproximar cada orbital. Esta expresion, cuyos parametros son optimizados tambien con el metodo Simplex es sumamente util para conocer el numero de funciones de base por orbital que tendremos que optimizar para tener una precision prefijada: de esta manera se puede decidir de antemano el numero de funciones gaussianas necesario para obtener una funcion de onda adecuada a las necesidades de un problema dado.

Este trabajo es la base de una serie de investigaciones que se realizaran a futuro, y que en primer lugar consisten en obtener orbitales atomicos SCF sin nodos χ_{ij} , como se expuso en la ultima parte de la seccion 3.c, a partir de los cuales podemos obtener una funcion de onda expresada en OTG, tambien sin nodos, la cual nos

permitira obtener un nuevo tipo de pseudopotenciales exactos.

En terminos de los orbitales de Hartree-Fock sin nodos χ_{il} el pseudopotencial V_l^{PS} viene dado por :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - Z / r_1 + V_l^{PS}(1)\right) \chi_{il} = \epsilon_{il} \chi_{il}$$

donde χ_{il} es una combinacion lineal de los orbitales de Hartree-Fock canonicos ψ_{jl}

$$\chi_{il} = \sum_j \psi_{jl} C_{jl}$$

y el eigenvalor ϵ_{il} del pseudo orbital χ_{il} viene dado por:

$$\epsilon_{il} = \sum_j \epsilon_{jl} C_{jl}^2$$

entonces el pseudopotencial se expresa como:

$$V_l^{PS}(1) = \left(\sum_j G(\alpha_j, r_1) v_j \right) |l\rangle \langle l|$$

donde

$$|l\rangle \langle l| Y_{lm} = Y_{lm} \delta_{ll}$$

y las funciones G son gaussianas de la forma:

$$G(v_j, \alpha_j, r_1) = N r_1^{v_j} \exp(-\alpha_j r_1)$$

Para encontrar los parametros que especifican al pseudopotencial $V_l^{PS}(1)$ se minimiza la funcional F:

$$F = \int_0^{\infty} \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - Z / r_1 + V_l^{PS}(1) - \epsilon_{il} \right) \chi_{il}^2 w(r) r^2 dr$$

que difiere en detalles de la funcional (3.a.3) estudiada en este trabajo.

Los pseudopotenciales seran utilizados en atomos como K, Ca, Ga, y algunos iones del Xe para calcular niveles de energia y probabilidades de transicion de las principales lineas espectrales de estos elementos. Tambien se planea utilizar estos pseudopotenciales en el estudio de algunas moleculas de interes biologico y para el diseno y mejoramiento de Laseres.

Empece a comprender la diferencia que existe entre obrar segun el principio del mando y la disciplina y obrar segun el principio del entendimiento comun.(....) Aunque entonces no formule mis obsevaciones en terminos de luchas partidistas, ahora puedo decir que en Siberia perdi toda la fe en la disciplina estatal que habia acariciado antes. Estaba preparado para convertirme en anarquista.

Kropotkin.

APENDICE A.

A continuacion se presenta un listado de los programas OTS_OTG.FOR y OTS_COTG.FOR los cuales se elaboraron durante la investigacion y que optimizan orbitales atomicos a partir de una base de OTS en una de OTG . El primer programa optimiza los OTG con la aproximacion (3.a.19) y el segundo hace los orbitales contraidos (3.c.3) de manera modular y utilizando codigos de FORTRAN 77, ambos programas fueron hechos y utilizados en la computadora VAX-11 del Instituto de Fisica de la UNAM.

PROGRAM OTS_OTG

Proposito: Expresar orbitales dados en una base tipo Slater en orbitales tipo gaussiano.

Resumen: A partir de una expansion de un orbital atomico en terminos de funciones de base tipo Slater, se obtiene una aproximacion de esta en una base de tipo gaussiano. El metodo consiste en minimizar la funcional definida como la integral del cuadrado de la diferencia de los orbitales multiplicado por un factor de peso dado. La forma de optimizar coeficientes y exponentes del orbital aproximado es utilizando el metodo SIMPLEX.

VARIABLES:

NF -- Numero de funciones de base tipo Slater para el orbital exacto.
PQN -- Numero cuantico principal de cada termino de los OTS.
C(*) -- Coeficiente de cada termino de los OTS.
Z(*) -- Exponentes de cada termino de los OTS.
NR(*) -- Factores de normalizacion de los OTS.
NGTO -- Numero de funciones de base tipo gaussiano para el orbital aproximado.
L -- Numero cuantico de la simetria de los OTS.
CA(*) -- Coeficiente de cada termino de los OTS.
ZA(*) -- Exponentes de cada termino de los OTS.
NRA(*) -- Factores de normalizacion de los OTS.
PEQUE, GRAND, FRAC y NITER -- Parametros del SIMPLEX.
SF(*,*) -- 1er. arreglo de la funcional.
SG(*,*) -- 2do. arreglo de la funcional.
SFG(*,*) -- 3er. arreglo de la funcional.
IWF -- Factor de peso.

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

INTEGER D,PQN,PQNA,L

LOGICAL FTIME1

DATA FTIME1/.TRUE./

PARAMETER (D=10, NFACX=30, CERO=0.D0, UNO=1.D0, DOS=2.D0,

* NPX=20, NPVX=20, NAOX=6, NAOXD=NAOX*D)

DOUBLE PRECISION NR, NRA

COMMON NF,NGTO,SF(D,D),C(NAOXD),CA(NAOXD),Z(D),ZA(D),

* NRA(D),PQN(D),L,NR(D),T1,IWF

COMMON/FCTL/FACT(0:NFACX),FACT2(-1:NFACX-1)

COMMON/PARVAL/X(NPX)

COMMON/PARLAB/MASK(NPX)

COMMON/PARRGE/XMIN(NPVX),XMAX(NPVX)

COMMON/PARINC/DELTA(NPVX),DELM1(NPVX)

'ENTRAR PEQUE,GRAND,FRAC,NITER'

READ (5,*) PEQUE,GRAND,FRAC,NITER

'ENTRAR NAO.(0 SI NO HAY MAS ORBITALES POR APROXIMAR) Y L'

DO READ(5,*) NAO,L

IF (NAO .LE. 0) STOP

'ENTRAR NO.DE SUMANDOS DE LA SERIE DE LA FUN. ORIGINAL (NF)'

READ (5,*) NF

'ENTRAR LOS PQN'

READ (5,*) (PQN(J),J=1,NF)

'ENTRAR LOS Zs'

READ (5,*) (Z(J),J=1,NF)

'ENTRAR LOS Cs PARA EL ORBITAL'

```

READ (5,*) (C(J),J=1,NF)
'ENTRAR EL FACTOR DE PESO (1 si W(r)=r, 0 si W(r)=1, -1 si W(r)=1/r,
y -2 si W(r)=1/r**2)'
READ (5,*) IWF
IF (IWF .GT. 1 .OR. IWF .LT. -2) THEN
  WRITE(6,*) 'ERROR EN EL FACTOR DE PESO'
  STOP
END IF
'ENTRAR EL NUMERO DE ELEMENTOS DE LA SERIE DE LA FUN. APROXIMADA'
READ (5,*) NGTO
NPAR= NGTO
'ENTRARLOS ZAs (INICIALES)'
READ (5,*) (ZA(I),I=1,NGTO)
'ENTRAR MASK DESDE 1 HASTA NGTO'
READ (5,*) (MASK(I),I=1,NGTO)
DO I=1,NGTO
  XMIN(I)=PEQUE
  XMAX(I)=GRAND
  DELTA(I)=ABS(FRAC*ZA(I))
  DELMI(I)=FRAC*DELTA(I)
  X(I)=ZA(I)
END DO

CALL TIEMPO (.TRUE.,.TRUE.,ITIME,'COMIENZO',6)

IF (FTIME1) THEN
  FACT(0) = UNO
  DO I = 1,NFACX
    FACT(I)= FLOAT(I) * FACT(I-1)
  END DO

  FACT2(-1) = UNO
  DO I = 1,NFACX-1,2
    FACT2(I) = FLOAT(I) * FACT2(I-2)
  END DO
  FTIME1 = .FALSE.
END IF

Calculo de la matriz SF.

DO I=1,NF
  IPQN = 2 * PQN(I)
  TEMP = FACT(IPQN) / ((DOS*Z(I))**(IPQN+1))
  NR(I)= UNO/SQRT(TEMP)
END DO

IF (IWF .EQ. 1) THEN
  DO I=1,NF
    DO J=1,NF
      IPQN = PQN(I) + PQN(J)
      SF(I,J) = FACT(IPQN+1) / ((Z(I)+Z(J))**(IPQN+2))
    END DO
  END DO
ELSE IF (IWF .EQ. 0) THEN
  DO I=1,NF
    DO J=1,NF
      IPQN = PQN(I) + PQN(J)
      SF(I,J) = FACT(IPQN) / ((Z(I)+Z(J))**(IPQN+1))
    END DO
  END DO
ELSE IF (IWF .EQ. -1) THEN

```

```

DO I=1,NF
  DO J=1,NF
    IPQN = PQN(I) + PQN(J)
    SF(I,J) = FACT(IPQN-1) / ((Z(I)+Z(J))**(IPQN))
  END DO
END DO
ELSE IF(IWF .EQ. -2) THEN
  DO I=1,NF
    DO J=1,NF
      IPQN = PQN(I) + PQN(J)
      SF(I,J) = FACT(IPQN-2) / ((Z(I)+Z(J))**(IPQN-1))
    END DO
  END DO
END IF
DO I=1,NF
  DO J=1,NF
    SF(I,J) = SF(I,J)*NR(I)*NR(J)
  END DO
END DO

T1 = CERO
DO I=1,NF
  DO J=1,NF
    T1 = SF(I,J)*C(I)*C(J) + T1
  END DO
END DO

CALL SIMPLX (NPX,NPVX,NPAR,NITER,NTRAC,VALFUN,NFUN)
WRITE(6,3)IWF
FORMAT(' ', 'Valores parametros finales con el factor',I2)
WRITE(6,12)NGTO
FORMAT(' ', 'para:',I2, 'Funciones gaussianas',/)
WRITE(6,*) ' orbital '
WRITE(6,*) ' CAs Zs '
WRITE(6,*) ' '
DO I = 1,NGTO
  WRITE(6,15)CA(I),ZA(I)
END DO
WRITE(6,*) ' '
FORMAT(' ',1PE15.6,1X,1PE15.6)
WRITE(6,16)VALFUN
FORMAT(' ', 'Vf = ',1X,1PE13.6)
CALL TIEMPO (.TRUE.,.FALSE.,ITIME,'FIN',6)
GO TO 100
END

```

DOUBLE PRECISION FUNCTION FPOPT (NDUM1,NDUM2)

Proposito: Evaluar la funcional a minimizar en el programa principal.

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
INTEGER D,PQN
PARAMETER (D=10,NFACX=30,CERO=0.D0,UNO=1.D0,DOS=2.D0,N1=2,
* N2=6,NPX=20,NAOX=6,NAOXD=NAOX*D,P5=.5D0,
* PI=3.14159265358979D0)
DOUBLE PRECISION NR,NRA
DIMENSION SG(D,D),SFG(D,D),V(NAOX)
COMMON NF,NGTO,SF(D,D),C(NAOXD),CA(NAOXD),Z(D),ZA(D),
* NRA(D),PQN(D),L,NR(D),T1,IWF
COMMON/FCTL/FACT(0:NFACX),FACT2(-1:NFACX-1)

```

COMMON/PARVAL/X(NPX)

67.

```
DO I = 1,NGTO
  ZA(I) = X(I)
END DO
```

Calculo de la matriz SG.

```
DO I = 1,NGTO
  SQP = SQRT(PI/(DOS*ZA(I)))
  TEM = P5*FACT2(2*L+1)*SQP/((4.D0*ZA(I))**(L+1))
  NRA(I) = UNO/SQRT(TEM)
END DO
```

```
IF (IWF .EQ. 1) THEN
  FAL = FACT(L+1)
  DO I=1,NGTO
    DO J=1,NGTO
      SG(I,J) = P5-FAL / ((ZA(I)+ZA(J))**(L+2))
    END DO
  END DO
```

```
ELSE IF(IWF .EQ. 0) THEN
  DO I=1,NGTO
    DO J=1,NGTO
      SQP = SQRT(PI/(ZA(I)+ZA(J)))
      SG(I,J) = P5*FACT2(2*L+1)*SQP/((DOS*(ZA(I)+ZA(J))**(L+1))
    END DO
  END DO
```

```
ELSE IF(IWF .EQ. -1) THEN
  FAL = FACT(L)
  DO I=1,NGTO
    DO J=1,NGTO
      SG(I,J) = P5*FAL / ((ZA(I)+ZA(J))**(L+1))
    END DO
  END DO
```

```
ELSE IF(IWF .EQ. -2) THEN
  DO I=1,NGTO
    DO J=1,NGTO
      SQP = SQRT(PI/(ZA(I)+ZA(J)))
      SG(I,J) = P5*FACT2(2*L-1)*SQP/((DOS*(ZA(I)+ZA(J))**L)
    END DO
  END DO
```

```
END IF
DO I=1,NGTO
  DO J=1,NGTO
    SG(I,J) = NRA(I)*NRA(J)*SG(I,J)
  END DO
END DO
```

Calculo de la matriz SFG.

```
IF (IWF .EQ. 1) THEN
  DO I=1,NF
    DO J=1,NGTO
      CALL INOHATA(L+PQN(I)+2,ZA(J),Z(I),SFG(I,J))
      SFG(I,J) = NR(I)*NRA(J)*SFG(I,J)
    END DO
  END DO
```

```
ELSE IF(IWF .EQ. 0)THEN
```

```
DO I=1,NF
```

```
DO J=1,NGTO
```

```
CALL INOHATA(L+PQN(I)+1,ZA(J),Z(I),SFG(I,J))
```

```
SFG(I,J) = NR(I)*NRA(J)*SFG(I,J)
```

```
END DO
```

```
END DO
```

```
ELSE IF (IWF .EQ. -1)THEN
```

```
DO I=1,NF
```

```
DO J=1,NGTO
```

```
CALL INOHATA(L+PQN(I),ZA(J),Z(I),SFG(I,J))
```

```
SFG(I,J) = NR(I)*NRA(J)*SFG(I,J)
```

```
END DO
```

```
END DO
```

```
ELSE IF(IWF .EQ. -2)THEN
```

```
DO I=1,NF
```

```
DO J=1,NGTO
```

```
CALL INOHATA(L+PQN(I)-1,EA(J),Z(I),SFG(I,J))
```

```
SFG(I,J) = NR(I)*NRA(J)*SFG(I,J)
```

```
END DO
```

```
END DO
```

```
END IF
```

Obtencion de los coeficientes CA usando la subrutina ELIM.

```
DO K=1,NGTO
```

```
SUM = CERO
```

```
DO J=1,NF
```

```
SUM = SFG(J,K)*C(J) + SUM
```

```
END DO
```

```
V(K) = SUM
```

```
END DO
```

```
CALL ELIM (D,NGTO,SG,V,CA)
```

```
T2 = CERO
```

```
DO I=1,NGTO
```

```
DO J=1,NGTO
```

```
T2 = SG(I,J)*CA(I)*CA(J) + T2
```

```
END DO
```

```
END DO
```

```
T3 = CERO
```

```
DO I=1,NF
```

```
DO J=1,NGTO
```

```
T3 = SFG(I,J)*C(I)*CA(J) + T3
```

```
END DO
```

```
END DO
```

```
SUM = CERO
```

```
SUM = T1 + T2 - DOS*T3
```

```
FPOPT = SUM
```

```
RETURN
```

```
END
```

```
-----  
SUBROUTINE ELIM (NAX,N,A,B,X)  
-----
```

Proposito: Resolver la ecuacion matricial $Ax = B$ donde N es la

dimension del problema y NAX es el numero de columnas de la matriz A.

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
PARAMETER (NX=10, CERO=0.D0, UNO=1.D0, SMALL=1.D-12)

DIMENSION AA(NX,NX+1),A(NAX,NAX),B(*),X(*)

IF (N-1) 10,20,30
WRITE(6,*) 'N .LE.0 IN SUBROUTINE ELIM'
STOP
X(1) = B(1)/A(1,1)
RETURN
CONTINUE

threshold calculation

DO 40 J=1,N
AA(J,N+1) = B(J)

DO 50 I=1,N
DO 50 J=1,N
AA(J,I) = A(J,I)

TOL = CERO
DO 60 I=1,N+1
DO 60 J=1,N
TOL = AA(J,I)**2 + TOL
TOL = SQRT(TOL) * SMALL

Encuentra el elemento mas grande de la columna e intercambia renglones.

DO L=1,N-1
DO I=L+1,N
AUX = ABS(AA(L,L))-ABS(AA(I,L))
IF (AUX .LT.CERO) THEN
DO JX=L,N+1
TEMP = AA(L,JX)
AA(L,JX) = AA(I,JX)
AA(I,JX) = TEMP
END DO
END IF
END DO

Division of pivot-row by pivot PIV=AA(L,L)

PIVI = UNO/AA(L,L)
DO JX=L,N+1
AA(L,JX) = AA(L,JX)*PIVI
END DO

Reduccion a la matriz triangular de Gauss.

DO I=L+1,N
M = 0
DIVA = AA(I,L)
DO J=L,N+1
AA(I,J) = AA(I,J) - DIVA*AA(L,J)
END DO
END DO
END DO
AA(N,N+1) = AA(N,N+1)/AA(N,N)
AA(N,N) = UNO

```

DO I=1,N-1
DO K=I+1,N
  DIUB = AA(I,K)
DO J=K,N+1
  AA(I,J) = AA(I,J) - DIUB*AA(K,J)
END DO
END DO
END DO

DO J=1,N
  X(J) = AA(J,N+1)
END DO
RETURN
END

```

SUBROUTINE INOHATA (IA,B,C,VINT)

Purpose: Integrar una funcion gaussiana de la forma:
 $x^{**A} \exp(-(B*x^{**2}+C*x))$ from zero to infinite
 utilizando el procedimiento de Oohata.

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
PARAMETER (CERO=0.DO, UNO=1.DO, DOS=2.DO)

IF (C .EQ. CERO) THEN
  ALFA = B
ELSE
  ALFA = B / (C**2)
END IF
N1 = IA
IF (ALFA .GE. 0.25D0) THEN
  CALL SERME (ALFA,N1,VINT)
ELSE IF (ALFA .LT. 0.25D0 .AND. ALFA .GE. 1.D-03) THEN
  CALL GLAQ (ALFA,N1,VINT)
ELSE
  CALL SMSE (ALFA,N1,VINT)
END IF
IF (C .NE. CERO) VINT = VINT / (C**(IA+1))
RETURN
END

```

SUBROUTINE SERME (AL,N,VALINT)

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
PARAMETER (CERO=0.DO, UNO=1.DO, DOS=2.DO, PI=3.14159265358979D0,
* NFACT=30)
DIMENSION FIP(0:10)
COMMON/FCTL/FACT(0:NFACT),FACT2(-1:NFACT-1)

FN = FACT(N)
TE = UNO / (4.DO*AL)
VNON = CERO
IF (N .EQ. 1 )THEN
  NK = N
  F1 = UNO
  VNON1 = FLOAT(N)
END IF
IF (MOD(N,2) .NE. 0) THEN

```

```

NK = N
F1 = UNO
VNON1 = FLOAT(N)
ELSE
NK = N-1
F1 = -UNO
VNON1 = -FLOAT(N)
END IF
DO K = 3,NK,2
FNKI = UNO / (FACT(K)*FACT(N-K))
BIN = FN * FNKI
ME = (K-1) / 2
PME = FLOAT(ME)
TEI = 4.DO * AL
TEI1 = TEI
FIN = CERO
DO I = 1,ME
FIN = (PME * TEI) + FIN
PME = PME * FLOAT(ME-I)
TEI = TEI * TEI1
END DO
FIN = FIN + UNO
VNON = (FIN*BIN) + VNON
END DO
VNON = F1 * VNON
VNON = VNON + VNON1

```

Calculo de VPAR.

```

VPAR = CERO
FIP01 = SQRT(PI*TE)*EXP(TE)
FI = CERO
DO I = 1,15
FI = (((DOS*TE)**I) / FACT2((2*I)-1)) + FI
END DO
FIP01 = FIP01 - FI
FIP(0) = FIP01

```

```

IF (MOD(N,2) .EQ. 0) THEN

```

```

NK = N
VPAR1 = FIP(0)
F1 = UNO

```

```

ELSE

```

```

NK = N-1
VPAR1 = -FIP(0)
F1 = -UNO

```

```

END IF

```

```

DO K = 2,NK,2

```

```

FNKI = UNO / (FACT(K)*FACT(N-K))
BIN = FN * FNKI
FIP(K) = (FLOAT(K-1) * FIP(K-2) / (DOS * TE)) + UNO
VPAR = (F1 * BIN * FIP(K)) + VPAR

```

```

END DO

```

```

VPAR = VPAR + VPAR1

```

```

VALINT = (VNON + VPAR) / (((DOS*AL)**N))

```

```

RETURN

```

```

END

```

```

-----
SUBROUTINE GLAQ (AL,N,VALINT)
-----

```


72.
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
PARAMETER (CERO=0.D0, UNO=1.D0, DOS=2.D0, NVACX=24)
LOGICAL FTIME
DIMENSION XK(NVACX),WK(NVACX)
DATA FTIME/.TRUE./
SAVE FTIME

IF(FTIME)THEN

XK(1) = 0.0590198521815079770
XK(2) = 0.311239146198483727
XK(3) = 0.766096905545936646
XK(4) = 1.42559759080361309
XK(5) = 2.29256205863219029
XK(6) = 3.37077426420899772
XK(7) = 4.66508370346717079
XK(8) = 6.18153511873676541
XK(9) = 7.92753924717215218
XK(10) = 9.91209801507770602
XK(11) = 12.1461027117297656
XK(12) = 14.6427322895966743
XK(13) = 17.4179926465089787
XK(14) = 20.4914600826164247
XK(15) = 23.8873298481697332
XK(16) = 27.6359371743327174
XK(17) = 31.7760413523747233
XK(18) = 36.3584058016516217
XK(19) = 41.4517204848707670
XK(20) = 47.1531064451563230
XK(21) = 53.6085745446950698
XK(22) = 61.0585314472187616
XK(23) = 69.9622400351050304
XK(24) = 81.4982792339488854

WK(1) = 0.142811973334781851
WK(2) = 0.258774107517423903
WK(3) = 0.258806707272896802
WK(4) = 0.183322688977778025
WK(5) = 0.981662726299138922D-01
WK(6) = 0.407324781514086460D-01
WK(7) = 0.132260194051201567D-01
WK(8) = 0.336934905847830355D-02
WK(9) = 0.672162564093547890D-03
WK(10) = 0.104461214659275180D-03
WK(11) = 0.125447219779933332D-04
WK(12) = 0.115131581273727992D-05
WK(13) = 0.796081295913363026D-07
WK(14) = 0.407285898754999966D-08
WK(15) = 0.150700822629258492D-09
WK(16) = 0.391773651505845138D-11
WK(17) = 0.689418105295808569D-13
WK(18) = 0.781980038245944847D-15
WK(19) = 0.535018881301003760D-17
WK(20) = 0.201051746455550347D-19
WK(21) = 0.360576586455295904D-22
WK(22) = 0.245181884587840269D-25
WK(23) = 0.408830159368065782D-29
WK(24) = 0.557534578832835675D-33

FTIME = .FALSE.

END IF

VALINT = CERO
DO I = 1,NVACX

```

FAC1 = SQRT(UNO+(4.D0*AL*XK(I)))
FAC2 = ((FAC1-UNO) / (2*AL))*N
VALINT = (WK(I)*FAC2 / FAC1) + VALINT
END DO

```

```

RETURN
END

```

```

-----
SUBROUTINE SMSE (AL,N,VALINT)
-----

```

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
PARAMETER (UNO = 1.D0, NFACX = 30)
COMMON/FCTL/FACT(0:NFACX),FACT2(-1:NFACX-1)

```

```

F0 = FACT(N)
F1 = -FACT(N+2)*AL
VALINT = F0 + F1
SIGN = UNO
K = 2
IF (ABS(F1) .GE. 1.D-16) THEN
  FN2 = FACT(N+2*K)
  FAIK = UNO / FACT(K)
  F1 = SIGN * FN2 * (AL**K) * FAIK
  VALINT = VALINT + F1
  SIGN = -SIGN
  K = K + 1
  GO TO 100

```

```

END IF
RETURN
END

```

```

-----
SUBROUTINE TIEMPO (PRTIME,START,ITIME,LABEL,IW)
-----

```

```

LOGICAL PRTIME,START
CHARACTER*(*) LABEL

```

```

IF (.NOT. PRTIME) RETURN
*****
IF (START) THEN
  ITIME = 0
  IF (.NOT. LIB$INIT_TIMER(ITIME)) STOP 'ERROR INIT TIME'
ELSE
  IF (.NOT. LIB$INIT_TIMER(ITIME)) STOP 'ERROR SHOW TIME'
END IF
WRITE (IW,*)LABEL
END

```

---SUBROUTINE SIMPLX (NPARX,NVPARX,NPAR,NITER,NTRAC,CHISO,NF)

QCPE 66.2 (1)

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
PARAMETER (NPX=20, NVPX=20, NCOMP=5,
*          CERO=0.D0, P01=0.01D0, P5=0.5D0,
*          P999=0.999D0, UNO=1.D0, DOS=2.D0,
*          COLIN=0.99D0, RATIO=10.D0,
*          SIGNI=1.D7, HUGE=1.D37)
COMMON /PARVAL/ X(NPX)
COMMON /PARLAB/ MASK(NPX)
COMMON /PARRGE/ XMIN(NVPX), XMAX(NVPX)
COMMON /PARINC/ DELTA(NVPX), DELMI(NVPX)
DIMENSION VEC(NVPX), TRIAL(NVPX), OLDVEC(NVPX)
*          , SALVO(NVPX), XSAVE(NVPX), DX(NVPX)
*          , CHI(NVPX), CHIOS(NVPX), JFLAT(NVPX)
*          , XOSC(NVPX, NVPX), ERR(NVPX, NVPX)
*          , SECON(2,2)
IF (NPARX .NE. NPX)
*   STOP 'CHECK NPX IN SUBROUTINE SIMPLX'
IF (NVPARX .NE. NVPX)
*   STOP 'CHECK NVPX IN SUBROUTINE SIMPLX'
IF (NPAR .LE. 0)
*   STOP 'DO NOT ENTER SUBROUTINE SIMPLX IF NPAR .LE. 0'
JVARY=0
NFLAG=1
MOSQU=NVPX
ACK = DOS
NACTI=0
CONTINUE
DO 20 I=1,NPAR
IF (MASK(I) .EQ. 0) GO TO 20
NACTI=NACTI+1
IF (SIGNI*ABS(DELTA(I))-ABS(X(I)) .LE. CERO) THEN
  IF (X(I) .EQ. CERO) THEN
    DELTA(I)=P01
  ELSE
    DELTA(I)=P01*X(I)
  END IF
END IF
IF (DELMI(I) .EQ. CERO) DELMI(I)=DELTA(I)/SIGNI
IF (XMAX(I) .LE. XMIN(I)) THEN
  XMAX(I)= HUGE
  XMIN(I)=-HUGE
END IF
X(I)=DMAX1(XMIN(I), DMIN1(XMAX(I), X(I)))
CONTINUE
COMPA=CERO
IF (NACTI .GE. 1) GO TO 40
DO 30 I=1,NPAR
MASK(I)=1
GO TO 10
IF (NACTI .GT. 1) THEN
  A =NACTI
  SUB=DOS/(A-UNO)
  P =DOS*(UNO/(SQRT(A)*(UNO-P5**SUB))-UNO)
  XAUX=ABS((UNO-(UNO-COLIN)**SUB)
*          *(UNO+P*(UNO-COLIN)))
*   COMPA=DMIN1(P999, XAUX)

```

```

END IF
IF (NTRAC .GE. 0) CALL OUTSIM(1)
CHISQ = FPOPT (NACTI,NF)
  NF =1
  JOCK=1
IF (NTRAC .GT. 0) CALL OUTSIM(2)
DO 50 I=1,NPAR
  DX(I)=DELTA(I)
VEC(I)=CERO
DO 50 J=1,NPAR
ERR(J,I)=CERO
CHIOL=CHISQ
NOSC =0
NCIRC=0
NZIP =0

```

MAIN LOOP FOR CYCLING THROUGH THE VARIABLES.
FIRST TRIAL STEP WITH EACH VARIABLE IS SEPARATE.

```

NACK=0
DO 490 I=1,NPAR
OLDVEC(I)=VEC(I)
  VEC(I)=CERO
  TRIAL(I)=CERO
IF (MASK(I) .EQ. 0) THEN
  VEC(I)=-CERO
  JFLAT(I)=1
  GO TO 490
END IF
NACK=NACK+1
SAVE=X(I)
IF (SIGNI*ABS(DX(I))-ABS(X(I)) .LE. CERO) GO TO 140
X(I)=SAVE+DX(I)
JVARY=0
IF (JOCK .GT. 0) THEN
  JOCK =0
  JVARY=I
END IF
NFLAG=1
IF (X(I) .LT. XMIN(I) .OR. X(I) .GT. XMAX(I)) THEN
  NFLAG=NFLAG+3
  GO TO 80
END IF
CHISQ = FPOPT (NACTI,NF)
NF=NF+1
JVARY=I
CHIME=CHISQ
IF (CHISQ .EQ. CHIOL) NFLAG=NFLAG+1
IF (CHISQ .LT. CHIOL) GO TO 90
X(I)=SAVE-DX(I)
IF (X(I) .LT. XMIN(I) .OR. X(I) .GT. XMAX(I)) GO TO 150
CHISQ = FPOPT (NACTI,NF)
NF=NF+1
JVARY=I
IF (CHISQ .EQ. CHIOL) NFLAG=NFLAG+1
IF (CHISQ .GE. CHIOL) GO TO 120
DX(I)=-DX(I)

```

A LOWER VALUE HAS BEEN FOUND,
HENCE THIS VARIABLE WILL CHANGE.

NCIRC=0

```

DEL =DX(I)
CHIME=CHIOL
CHIOL=CHISQ
VEC(I)= VEC(I)+DEL/ABS(DX(I))
JFLAT(I)=0
TRIAL(I)=TRIAL(I)+DEL
DEL = ACK*DEL
SAVE=X(I)
X(I)=SAVE+DEL
IF (X(I) .LT. XMIN(I) .OR. X(I) .GT. XMAX(I)) GO TO 110
CHISQ = FPOPT (NACTI,NF)
NF=NF+1
IF (CHISQ .LT. CHIOL) GO TO 100
CINDE=(P5/ACK)*(CHIME*ACK**2-(ACK**2-UNO)*CHIOL-CHISQ)
* /((CHIME*ACK -(ACK +UNO)*CHIOL+CHISQ)
X(I)=SAVE+CINDE*DEL
CHISQ = FPOPT (NACTI,NF)
NF=NF+1
IF (CHISQ .LT. CHIOL) THEN
CHIOL=CHISQ
TRIAL(I)=TRIAL(I)+CINDE*DEL
VEC(I)= VEC(I)+CINDE/ABS(DX(I))
GO TO 170
END IF
X(I)=SAVE
GO TO 170

IF (NFLAG .GE. 3) GO TO 140
IF ( CHISQ .EQ. CHIME .OR.
* CHIME+CHISQ .EQ. DOS*CHIOL) GO TO 150
TRIAL(I)=P5*DX(I)*(CHISQ-CHIME)
* /((CHIME+CHISQ-DOS*CHIOL)
VEC(I)=TRIAL(I)/ABS(DX(I))
X(I)=TRIAL(I)+SAVE
JFLAT(I)=0
CHISQ = FPOPT (NACTI,NF)
NF=NF+1
IF (CHISQ .LT. CHIOL) THEN
CHIOL=CHISQ
JOCK = 1
GO TO 160
END IF
TRIAL(I)=CERO
VEC(I)=CERO
GO TO 150
IF (NFLAG .EQ. 3) THEN
VEC(I)=-CERO
JFLAT(I)=1
END IF
X(I)=SAVE
NCIRC=NCIRC+1
IF (NCIRC .GE. NACTI) GO TO 500
IF (NZIP .LE. 0 ) GO TO 480
IF (ABS(VEC(I))-ACK .GE. CERO) THEN
DX(I)=ACK*ABS(DX(I))
VEC(I)= VEC(I)/ACK
OLDVEC(I)=OLDVEC(I)/ACK
DO 180 J=1,MOSQU
ERR(I,J)=ERR(I,J)/ACK
IF (NTRAC .GT. 0) CALL OUTSIM(3)
END IF
SUMO=CERO

```

```

SUMV=CERO
DO 190 J=1,NPAR
SUMO=SUMO+OLDVEC(J)**2
SUMV=SUMV+ VEC(J)**2
IF (SUMO*SUMV .LE. CERO) GO TO 480
SUMO=SQRT(SUMO)
SUMV=SQRT(SUMV)
COSIN=CERO
DO 200 J=1,NPAR
COSIN=COSIN+(OLDVEC(J)/SUMO)*(VEC(J)/SUMV)
IF (NZIP - 1 ) 480,210,220
IF (NACK - NACTI) 480,240,240
IF (NACK - NACTI) 240,230,230
IF (NZIP - NCOMP) 240,250,250
IF (COSIN- COMPA) 480,250,250

```

SIMON SAYS: TAKE AS MANY GIANT STEPS AS POSSIBLE ...

```

IF (NTRAC .GT. 0) CALL OUTSIM(4)
NGIAN=0
NTRY =0
NRETR=0
KL =1
NOSC =NOSC+1
IF (NOSC .GT. MOSQU) THEN
  NOSC=MOSQU
  DO 260 K=2,MOSQU
  CHIOS(K-1)=CHIOS(K)
  DO 260 J=1,NPAR
  XOSC(J,K-1)=XOSC(J,K)
  ERR(J,K-1)= ERR(J,K)
END IF
DO 270 J=1,NPAR
XOSC(J,NOSC)= X(J)
ERR(J,NOSC)=VEC(J)/SUMV
CHIOS(NOSC)=CHIOL
IF (NOSC .GE. 3) THEN

```

SEARCH FOR PREVIOUS SUCCESSFUL GIANT STEP
IN A DIRECTION NEARLY PARALLEL TO THE DIRECTION
OF THE STEP PROPOSED BEFORE THE PRESENT ONE.

```

COXCO=CERO
DO 280 J=1,NPAR
COXCO=COXCO+ERR(J,NOSC)*ERR(J,NOSC-1)
NAH =NOSC-2
NTRY=0
DO 310 K=KL,NAH
NRETR=NAH-K
COSIN=CERO
DO 300 J=1,NPAR
COSIN=COSIN+ERR(J,NOSC)*ERR(J,K)
IF (COSIN .GT. COXCO) GO TO 330
CONTINUE
END IF
CHIBA=CHI(I)
GO TO 350
NTRY=1
KL=K+1
IF (NTRAC .GT. 0) THEN
  NT=NOSC-K
  CALL OUTSIM(5)

```

```

END IF
DO 340 J=1,NPAR
SALVO(J)=TRIAL(J)
0 TRIAL(J)=(X(J)-XOSC(J,K))/ACK
0 CHIBA=CHIOL+(CHIOS(K)-CHIOL)/ACK
CONTINUE
DO 360 J=1,NPAR
XSAVE(J)=X(J)
TRIAL(J)=ACK*TRIAL(J)
IF (MASK(J) .EQ. 0) GO TO 360
X(J)=DMAX1(DMIN1(X(J)+TRIAL(J),XMAX(J)),XMIN(J))
) CONTINUE
JOCK =0
JVARY=0
CHISQ = FPOPT (NACTI,NF)
NF=NF+1
IF (CHISQ .LT. CHIOL) THEN
  CHIBA=CHIOL
  CHIOL=CHISQ
  NGIAN=NGIAN+1
  IF (NTRAC .GT. 0) CALL OUTSIM(6)
GO TO 350
END IF
IF (NRETR .LE. 0) GO TO 370
IF (NGIAN .LE. 0) GO TO 395
CINDE=(P5/ACK)*(CHIBA*ACK**2-CHIOL*(ACK**2-UNO)-CHISQ)
* /((CHIBA*ACK -CHIOL*(ACK +UNO))+CHISQ)
DO 380 J=1,NPAR
IF (MASK(J) .EQ. 0) GO TO 380
X(J)=DMAX1(DMIN1(XSAVE(J)+CINDE*TRIAL(J),XMAX(J))
* ,XMIN(J))
CONTINUE
JOCK =0
JVARY=0
CHISQ = FPOPT (NACTI,NF)
NF=NF+1
IF (CHISQ .LT. CHIOL) GO TO 430
IF (NGIAN .NE. 0 .AND. NTRY .EQ. 0) GO TO 400
CONTINUE
DO 390 J=1,NPAR
TRIAL(J)=SALVO(J)
X(J)=XSAVE(J)
GO TO 420
CONTINUE
DO 410 J=1,NPAR
TRIAL(J)=TRIAL(J)/ACK
X(J)=XSAVE(J)
IF (NTRAC .GT. 0) CALL OUTSIM(7)
IF (NGIAN .GT. 0) GO TO 440
IF (NRETR .GT. 0) GO TO 290
IF (NTRY .EQ. 0) GO TO 470
NTRY=0
GO TO 320
CHIOL=CHISQ
JOCK=1
IF (NTRAC .GT. 0) THEN
  STEPS=DFLOAT(NGIAN)+CINDE
  CALL OUTSIM(8)
END IF
IF (NTRY .EQ. 0) GO TO 60
NOSC=0
GO TO 60

```


NOSC=MAX0(NOSC-1,0)
CHI(I)=CHIOL
CONTINUE

79

IF (NTRAC .GT. 0) CALL OUTSIM(9)
IF (NZIP .EQ. 0 .AND. NTRAC .GT. 0)
* CALL OUTSIM(10)
NZIP=NZIP+1
GO TO 70

A MINIMUM HAS BEEN FOUND. PRINT THE REMAINING TRACES.

IF (NTRAC .GT. 0) CALL OUTSIM(11)
IF (NTRAC .GT. 0) CALL OUTSIM(12)

DECREASE THE SIZE OF THE STEPS FOR ALL VARIABLES:

NOSC =0
NGATE=1
DO 520 J=1,NPAR
IF (MASK(J) .EQ. 0) GO TO 520
IF (ABS(DX(J))-ABS(DELM(J)) .LE. CERO) GO TO 520
NGATE=0
DX(J)=DX(J)/RATIO
IF (NGATE .LE. 0) GO TO 530
IF (NTRAC .GE. 0) CALL OUTSIM(13)
GO TO 570
IF (NFLAG .LE. 0) GO TO 550
DO 540 J=1,NPAR
IF (MASK(J) .EQ. 0) GO TO 540
IF (JFLAT(J) .LE. 0) GO TO 550
CONTINUE
IF (NTRAC .LT. 0) GO TO 570
CALL OUTSIM(14)
GO TO 570
IF (NF .LE. NITER) GO TO 560
CALL OUTSIM(15)
GO TO 570
IF (NTRAC .GT. 0) CALL OUTSIM(16)
GO TO 60
CHISQ=CHIOL
IF (NTRAC .GT. 0) CALL OUTSIM(17)
RETURN
END

SUBROUTINE OUTSIM (I,NPARX,NVPARX)

PARAMETER (NPX=20)
COMMON /PARVAL/ X(NPX)
RETURN
END

PROGRAM OTS...COTG

Proposito: Expresar orbitales dados en una base tipo Slater en orbitales tipo gaussiano.

Resumen: A partir de una expansion de un orbital atomico en terminos de funciones de base tipo Slater, se obtiene una aproximacion de esta en una base de tipo gaussiano la cual esta formada de un numero NCG de bases formadas por series de OTG fijos y de la misma simetria y un numero de OTG por calcular optimizando los coeficientes y los exponentes con el metodo SIMPLEX de manera que la funcional definida como el cuadrado de la diferencia entre la serie por aproximar y la serie de OTS para este orbital, sea minima.

VARIABLES:

NF -- Numero de funciones de base tipo Slater para el orbital exacto.
 PQN -- Numero cuantico principal de cada termino de los OTS.
 C(*) -- Coeficiente de cada termino de los OTS.
 Z(*) -- Exponentes de cada termino de los OTS.
 NR(*) -- Factores de normalizacion de los OTS.
 NCT -- Numero de terminos contrados.
 NTT -- Numero total de terminos.
 NGT(*) -- Numero de terminos por orbital contraido.
 L -- Numero cuantico de la simetria del orbital.
 CA(*) -- Coeficiente de cada termino de los OTS.
 ZA(*) -- Exponentes de cada termino de los OTS.
 NRA(*) -- Factores de normalizacion de los OTS.
 PEQUE, GRAND, FRAC y NITER -- Parametros del SIMPLEX.
 SF(*,*) -- 1er. arreglo de la funcional.
 SG(*,*) -- 2do. arreglo de la funcional o en forma contraida (CSG).
 SFG(*,*) -- 3er. arreglo de la funcional o en forma contraida (CSFG).

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

INTEGER D,PQN

LOGICAL FTIME1

PARAMETER (D=10, NFACX=30, CERO=0.D0, UNO=1.D0, DOS=2.D0,

* NPX=20, NPVX=20, NAOX=2, NAOXD=NAOX*D)

DOUBLE PRECISION NR,NRA

DATA FTIME1/.TRUE./

COMMON/FCTL/FACT(0:NFACX),FACT2(-1:NFACX-1)

COMMON/GEN/C(D),CA(NAOXD),CAINP(NAOXD),T1,

* ICN,JPAR,L,N(D),NCT,NF,NGT(D),

* NR(D),NRA(NAOXD),NTER,NTT,PQN(D),SF(D,D),Z(D),

* ZA(NAOXD)

COMMON/PARVAL/X(NPX)

COMMON/PARLAB/MASK(NPX)

COMMON/PARRGE/XMIN(NPVX),XMAX(NPVX)

COMMON/PARINC/DELTA(NPVX),DELM1(NPVX)

'ENTRAR PEQUE,GRAND,FRAC,No. de iter.'

READ (5,*) PEQUE,GRAND,FRAC,NII

'ENTRAR EL NUMERO L'

READ (5,*) L

'ENTRAR NO.DE SUMANDOS DE LA SERIE DE LA FUNCION ORIGINAL'

READ (5,*) NF

'ENTRAR LOS PQN'

READ (5,*) (PQN(J),J=1,NF)

'ENTRAR LOS Zs'

READ (5,*) (Z(J),J=1,NF)

```

'ENTRAR LOS Cis '
READ (5,*) (C(I),I=1,NF)
'ENTRAR EL No. DE GAUSSIANAS CONTRAIDAS '
READ(5,*) NCG
ICN = NCG+1
JPAR = ICN
NCT = 0
DO I = 1,NCG
  'ENTRAR EL No. DE TERMINOS DE LA G.C. No.:',I
  READ(5,*) NGT(I)
  NCT = NGT(I) + NCT
END DO
'ENTRAR EL No. DE GTOs ADICIONALES PARA ESTE ORBITAL'
READ(5,*) NGT(ICN)
NTER = NCT + NGT(ICN)
N(1) = 1
DO I = 2,ICN
  N(I) = N(I-1) + NGT(I-1)
END DO
DO I = 1,NCG
  'ENTRAR LOS CAINP DE LA G.C. NO.:',I
  READ(5,*) (CAINP(J),J = N(I),N(I+1)-1)
  'ENTRAR LO ZAs DE LA G.C. NO.:',I
  READ(5,*) (ZA(J),J = N(I),N(I+1)-1)
END DO
'ENTRAR LOS ZAs INICIALES DE LOS GTOs NUEVOS'
READ(5,*) (ZA(I),I = NCT+1,NTER)
NTT = NCG + NGT(ICN)
NPAR = NTER
DO I = 1,NCT
  MASK(I) = 0
END DO
DO I = NCT+1,NTER
  MASK(I) = 1
END DO
DO I=1,NTER
  XMIN(I)=PEQUE
  XMAX(I)=GRAND
  DELTA(I)=ABS(FRAC*ZA(I))
  DELMI(I)=FRAC*DELTA(I)
  X(I)=ZA(I)
END DO
CALL TIEMPO (.TRUE.,.TRUE.,ITIME,'COMIENZO',6)
IF (FTIME1)THEN
  FACT2(-1) = UNO
  DO I = 1,NFACX-1,2
    FACT2(I) = FACT2(I-2) * FLOAT(I)
  END DO
  FACT(0)= UNO
  DO I=1,NFACX
    FACT(I)= FACT(I-1) * FLOAT(I)
  END DO
END IF
Calculo de la matriz SF.
DO J=1,NF
  DO I=1,NF
    IPQN = PQN(I) + PQN(J)
    SF(I,J)=FACT(IPQN)/((Z(I)+Z(J))**(IPQN+1))
  END DO

```

```
END DO
```

```
DO I=1,NF
  NR(I)= UNO/SQRT(SF(I,I))
END DO
```

```
T1=CERO
DO J=1,NF
  DO I=1,NF
    SF(I,J)= SF(I,J)*NR(I)*NR(J)
    T1= SF(I,J)*C(I)*C(J) + T1
  END DO
END DO
```

```
CALL SIMPLX (NPX,NPVX,NPAR,NITER,NTRAC,VALFUN,NFUN,NII)
WRITE(6,*) 'Valores parametros finales factor de peso l'
WRITE(6,*) '      para los orbitales contraidos'
write(6,*) '
WRITE(6,*) '      Ks          CAs          Zs
write(6,*) '
DO I = 1, NCG
  WRITE(6,11) CA(I)
END DO
FORMAT(' ',1PE15.6)
DO I = NCG + 1, NTT
  KT = I - NCG + NCT
  WRITE(6,12) CA(I), ZA(KT)
END DO
FORMAT(' ',18X,1PE15.6,1X,1PE15.6)
WRITE(6,*) '
WRITE(6,13) VALFUN, NFUN
FORMAT(' ', 'VF = ', 1PE15.6, 'EN', I4, 'ITERACIONES')
CALL TIEMPO (.TRUE., .FALSE., ITIME, 'FIN', 6)

STOP
END
```

DOUBLE PRECISION FUNCTION FPOPT (NDUM1,NDUM2)

Purpose: To evaluate a functional to be minimized. In this case the functional expresses the square difference between a STO and a GTO.

```
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DOUBLE PRECISION NR,NRA
INTEGER D,PQN,PQNA
PARAMETER (D=10,NFACX=30,CERO=0.D0,UNO=1.D0,DOS=2.D0,N1=4,
*          N2=5,NPX=20,NAOX=2,NAOXD=NAOX*D,P5=.5D0,
*          PI=3.141592654D0)
DIMENSION SG(D,D),SFG(D,D),V(D),CV(D),CSG(D,D)
COMMON/FCTL/FACT(0:NFACX),FACT2(-1:NFACX-1)
COMMON/GEN/C(D),CA(NAOXD),CAINP(NAOXD),T1,
*          ICN,JPAR,L,N(D),NCT,NF,NGT(D),
*          NR(D),NRA(NAOXD),NTER,NTT,PQN(D),SF(D,D),Z(D),
*          ZA(NAOXD)
COMMON/PARVAL/X(NPX)

DO I = 1,NTER
  ZA(I) = X(I)
END DO
```

Calculo de la matriz SG.

Calculo de la parte de SG que solo se calcula una vez.

```

FLA = FACT2(2*L+1)
IF (JPAR .EQ. ICN) THEN
  DO J = 1,NCT
    DO I = 1,J
      ZZ = ZA(I) + ZA(J)
      SG(I,J) = P5*FLA*SQRT(PI/ZZ)/((DOS*ZZ)**(L+1))
    END DO
    NRA(J) = UNO / SQRT(SG(J,J))
  END DO

  DO J = 1,NCT
    DO I = 1,J
      SG(I,J) = NRA(I)*NRA(J)*SG(I,J)
      SG(J,I) = SG(I,J)
    END DO
  END DO

  IF (ICN .EQ. 1) GO TO 10

  DO I = 1,NCT
    DO J = 1,NCT
      SG(I,J) = CAINP(I)*CAINP(J)*SG(I,J)
    END DO
  END DO
END IF

```

Calculo de la parte de SG que se calcula a cada paso.

```

DO J = NCT+1,NTER
  DO I = 1,NTER
    ZZ = ZA(I) + ZA(J)
    SG(I,J) = P5*FLA*SQRT(PI/ZZ)/((DOS*ZZ)**(L+1))
  END DO
END DO

DO I = NCT+1,NTER
  NRA(I) = UNO / SQRT(SG(I,I))
END DO

DO J = NCT+1,NTER
  DO I = 1,NCT
    SG(I,J) = NRA(I)*NRA(J)*SG(I,J)
    SG(J,I) = SG(I,J)
  END DO
END DO

DO J = NCT+1,NTER
  DO I = NCT+1,NTER
    SG(I,J) = NRA(I)*NRA(J)*SG(I,J)
  END DO
END DO

DO J = N(ICN),NTER
  DO I = 1,NCT
    SG(I,J) = CAINP(I) * SG(I,J)
    SG(J,I) = SG(I,J)
  END DO

```

END DO

Calculo de CSG a partir de SG.

Parte de CSG que solo se calcula una vez.

IF (JPAR .EQ. ICN) THEN
Calculo de los elementos diagonales de CSG.

```
DO I = 1, ICN-1
  SUM = CERO
  DO J = N(I), N(I+1)-1
    DO K = N(I), N(I+1)-1
      SUM = SG(J, K) + SUM
    END DO
  END DO
  CSG(I, I) = SUM
END DO
```

Calculo de los elementos cruzados de CSG.

```
IF (ICN .EQ. 2) GO TO 5
DO I = 1, ICN-2
  DO J = I+1, ICN-1
    SUM = CERO
    DO LL = N(J), N(J+1)-1
      DO K = N(I), N(I+1)-1
        SUM = SG(K, LL) + SUM
      END DO
    END DO
    CSG(I, J) = SUM
    CSG(J, I) = SUM
  END DO
END DO
```

END IF

Parte de CSG que se calcula a cada paso.

Reordenamiento de los terminos restantes de CSG.

CONTINUE

```
DO J = 1, ICN-1
  DO I = ICN, NTT
    MIND = I - ICN + NCT + 1
    SUM = CERO
    DO K = N(J), N(J+1)-1
      SUM = SG(MIND, K) + SUM
    END DO
    CSG(I, J) = SUM
    CSG(J, I) = SUM
  END DO
END DO
```

```
DO J = ICN, NTT
  DO I = ICN, NTT
    K = I - ICN + NCT + 1
    LL = J - ICN + NCT + 1
    CSG(I, J) = SG(K, LL)
  END DO
END DO
CONTINUE
```

Calculo de la matriz SFG.

IF (JPAR .EQ. ICN) THEN

Parte de SFG que solo se calcula una vez.

DO J=1,NCT

DO I=1,NF

CALL INOHATA (L+PQN(I)+1,ZA(J),Z(I),SFG(I,J))

SFG(I,J) = NR(I)*NRA(J)*SFG(I,J)

END DO

END DO

IF (ICN .NE. 1) THEN

DO J = 1,NCT

DO I = 1,NF

SFG(I,J) = SFG(I,J) * CAINP(J)

END DO

END DO

END IF

END IF

Parte de SFG que se calcula a cada paso.

DO J = NCT+1,NTER

DO I = 1,NF

CALL INOHATA (L+PQN(I)+1,ZA(J),Z(I),SFG(I,J))

SFG(I,J) = NR(I)*NRA(J)*SFG(I,J)

END DO

END DO

Calculo del vector $V = SFG * C$.

DO K=1,NTER

SUM = CERO

DO J=1,NF

SUM = SFG(J,K)*C(J) + SUM

END DO

V(K) = SUM

END DO

Calculo del vector contraido CV.

IF (JPAR .EQ. ICN) THEN

DO I = 1,ICN-1

CV(I) = CERO

DO J = N(I),N(I+1)-1

CV(I) = V(J) + CV(I)

END DO

END DO

END IF

DO I = ICN,NTT

K = I-ICN+NCT+1

CV(I) = V(K)

END DO

Calculo de los CA's por la subrutina ELIM.

IF (ICN .EQ. 1) THEN

CALL ELIM (D,NGT(1),SG,V,CA)

ELSE

CALL ELIM (D,NTT,CSG,CV,CA)

END IF

Suma de los terminos que forman la funcional.

T2=CERO

DO J=1,NTT

DO I=1,NTT

```

      T2 = CSG(I,J)*CA(I)*CA(J)+T2
    END DO
  END DO
  T3 = CERO
  DO J = 1,NF
    DO I = 1,ICN-1
      DO K = N(I),N(I+1)-1
        T3 = C(J)*CA(I)*SFG(J,K) + T3
      END DO
    END DO
  END DO
  DO J = ICN,NTT
    DO I = 1,NF
      K = J - ICN + NTER - NGT(ICN) + 1
      T3 = C(I)*CA(J)*SFG(I,K) + T3
    END DO
  END DO
  IF (JPAR .EQ. ICN) THEN
  END IF
  SUM = T1 + T2 - DOS*T3
  FPOPT = SUM
  JPAR = JPAR + 1
  RETURN
  END

```

 SUBROUTINE ELIM (NAX,N,A,B,X)

Proposito: Resolver la ecuacion matricial $Ax = B$ donde N es la dimension del problema y NAX es el numero de columnas

(1) David Chandler, Quantum Chemistry Program Exchange, Department of Chemistry Indiana University, Bloomington Indiana, U.S.A.

APENDICE B.

Aquí se presentan los resultados obtenidos en un estudio similar al del carbono $3P$ del capítulo 3 para los átomos: boro $2P$, nitrógeno $4S$, oxígeno $3P$ y fluor $2P$.

Las Tablas 1.a, 1.b, 1.c y 1.d muestran los coeficientes y exponentes para los OTG sin contracción, también los valores de la funcional (3.a.3) y las energías obtenidas con estos resultados así como una comparación con los resultados de Ditchfield et.al. y Stewart.

BORO 1s ² 2s(2)2p(1), ² P Valores parámetros finales con el factor 1/r para: Funciones gaussianas									
N	orbital 1s		orbital 2s		orbital 2p		Energía este trabajo	Energía Ditchfield et al.	Energía Stewart
	CA's	Zs	CA's	Zs	CA's	Zs			
2	3.071701E-01 8.094331E-01	3.209634E+01 4.068963E+00	-2.605867E-01 1.002731E+00	7.761166E+00 1.683316E-01	3.784019E-01 7.841627E-01	9.872398E-01 1.575582E-01	-23.514801	-23.799512	-23.385076
VF	= 1.700174E-02		= 9.741004E-03		= 5.772192E-03				
3	8.749353E-02 4.641080E-01 5.922071E-01	9.850824E+01 1.316786E+01 2.801189E+00	-2.668325E-01 8.558485E-01 1.886140E-01	7.501500E+00 1.961191E-01 5.461843E-02	1.301175E-01 5.186156E-01 5.840612E-01	2.450120E+00 4.492409E-01 1.059083E-01	-24.173565	-24.379007	-24.106191
VF	= 2.087648E-01		= 8.674871E-01		= 7.800873E-04				
4	4.216469E-01 5.213844E-01 1.819485E-01 2.691031E-02	2.166810E+00 7.930002E+00 3.58231E+01 2.626902E+02	-3.970593E-01 8.844017E-01 -2.311603E-01 8.263679E-02	8.283982E-02 2.561288E-01 4.267433E+00 3.350817E+01	3.927960E-01 3.423319E-01 2.467579E-01 5.569788E-02	8.041018E-02 2.757344E-01 1.031286E+00 5.371138E+00	-24.452036	-24.491268	-24.108519
VF	= 3.388570E-04		= 8.916051E-04		= 1.131108E-04				
5	3.072641E-01 6.754345E-02 2.632250E-01 5.182572E-01 2.560141E-01	6.354516E+02 8.632244E+01 1.958076E+01 5.866478E+00 1.774732E+00	-8.275761E-02 -2.711253E-01 4.050660E-01 7.108514E-03	3.344938E+01 4.260182E+00 2.565809E-01 1.783103E-02	1.744852E-02 1.050208E+01 5.289956E-01 2.731811E-01	1.050208E+01 2.122002E+00 6.034099E-01 1.950588E-01 6.552413E-02	-24.985669	-24.519014	-24.992836
VF	= 6.170419E-04		= 5.904914E-04		= 1.839325E-05				
6	3.314530E-03 2.568865E-02 1.150469E-01 3.233491E-01 4.823999E-01 2.094751E-01	1.429762E+03 1.943488E+02 4.431180E+01 1.283755E+01 4.243466E+00 1.501349E+00	-1.525821E-02 -9.447302E-02 -2.230890E-01 5.386125E-01 4.978194E-01 8.468228E-02	1.126855E+02 1.509406E+01 3.254989E+00 3.027740E-01 1.121267E-01 4.420726E-02	6.514469E-02 6.872633E-03 1.690376E-01 3.730289E-01 4.484562E-01 1.917035E-01	4.083798E+00 1.923477E+01 1.190357E+00 4.089448E-01 1.498009E-01 5.585210E-02	-24.519066		
VF	= 1.319753E-05		= 6.059392E-05		= 1.505086E-06				
∞							-24.629050	-24.529050	-24.629050

Tabla 1.a: Coeficientes, exponentes, valores de la funcional (3.a.3) y energías obtenidas para el estado $1s^2 2s^2 2p^1, ^2P$ del boro con un número $N = 2, 3, 4, 5$ y 6 de funciones base por orbital y comparación con los resultados obtenidos por Ditchfield et.al. y Stewart.

Nitrogeno 1s(2)2s(2)2p(3), 4S Valores parametros finales con el factor 1/r para: N Funciones gaussianas									
N	orbital 1s		orbital 2s		orbital 2p		Energía este trabajo	Energía Ditchfield et al.	Energía Stewart.
	CA's	Zs	CA's	Zs	CA's	Zs			
2	3.067101E-01 8.086533E-01	6.444613E+01 8.293841E+00	2.754940E-01 1.001832E+00	1.659831E+01 3.712367E-01	3.973914E-01 7.717221E-01	2.415647E+00 3.769094E-01	-52.180874	-52.803260	-51.897462
VF	2.357715E-02		1.492862E-02		9.926615E-03				
3	8.705114E-02 4.671305E-01 5.881490E-01	1.972338E+02 2.647292E+01 5.697141E+00	2.826073E-01 8.432585E-01 2.044544E-01	1.601179E+01 4.393226E-01 1.202148E-01	1.425792E-01 5.325801E-01 5.483384E-01	5.783486E+00 1.081076E+00 2.448801E-01	-53.619117	-54.062880	-53.461128
VF	2.925124E-03		1.303594E-02		1.310066E-03				
4	2.682650E-02 1.827565E-01 5.270500E-01 4.135876E-01	5.239546E+02 7.103420E+01 1.592100E+01 4.377910E+00	6.439610E-02 2.662332E-01 6.822122E-01 4.032677E-01	7.115411E+01 9.314114E+00 5.693356E-01 1.784977E-01	5.264105E-02 2.730468E-01 5.408745E-01 3.735524E-01	1.200051E+01 2.386288E+00 6.411341E-01 1.802504E-01	-54.233620	-54.319469	-54.138160
VF	4.643512E-04		8.670517E-04		2.000333E-04				
5	5.237506E-01 2.848036E-01 2.673496E-01 6.798562E-02 9.099666E-02	1.112727E+01 3.548627E+00 3.890232E+01 1.712287E+02 1.260238E+03	4.689803E-01 9.485290E-02 6.301796E-01 2.369115E-01 -1.478253E-02	1.949626E-01 3.358493E+01 6.259467E-01 7.381524E+00 2.492195E+02	1.689539E-01 4.297382E-01 3.574717E-01 1.230656E-01 2.022818E-02	1.179349E-01 4.388780E-01 1.378261E+00 4.769953E+00 2.280917E+01	-54.359812	-54.379474	-54.321899
VF	8.827120E-05		1.053469E-04		3.429314E-05				
6	1.917825E-01 2.606530E-02 4.846501E-01 3.309949E-01 1.172432E-01 3.358129E-03	2.957122E+00 3.822276E+02 8.415585E+00 2.531755E+01 8.718985E+01 2.811800E+03	4.855491E-01 2.680554E-01 -2.166544E-01 -1.047895E-01 -2.650313E-02 -3.567616E-03	1.989883E-01 6.426811E-01 6.688027E+00 2.423212E+01 1.078146E+02 7.946860E+02	1.689539E-01 4.297382E-01 3.915139E-01 1.959307E-01 5.427965E-02 7.961568E-02	1.179349E-01 3.294766E-01 9.213552E-01 2.655692E+00 8.917583E+00 4.112029E+01	-54.389200		
VF	1.928963E-05		3.825636E-05		6.445261E-06				
∞							-54.400910	-54.400910	-54.400910

Oxigeno 1s(2)2s(2)2p(4), 3P Valores parametros finales con el factor 1/r para: O Funciones gaussianas									
N	orbital 1s		orbital 2s		orbital 2p		Energía este trabajo	Energía Ditchfield et al.	Energía Stewart.
	CA's	Zs	CA's	Zs	CA's	Zs			
2	3.066587E-01 8.086533E-01	6.477126E+01 1.026113E+01	3.223020E+03 3.223881E+03	2.437605E-01 2.437883E-01	4.088198E-01 7.654959E-01	3.249266E+00 4.883947E-01	-74.903097	-72.602382	-71.397610
VF	2.692794E-02		5.238177E-01		1.290046E-02				
3	5.615512E-02 4.684780E-01 5.865085E-01	2.892509E+02 3.481937E+01 7.518887E+00	2.888814E-01 8.431658E-01 2.055115E-01	2.184328E+01 5.99028E-01 1.614574E-01	1.536382E-01 5.397372E-01 5.413512E-01	7.577031E+00 1.417916E+00 3.074780E-01	-73.729500	-74.339560	-73.819160
VF	3.339491E-03		1.530549E-02		1.753177E-03				
4	2.676927E-02 1.827650E-01 5.288496E-01 6.114474E-01	6.890055E+02 9.341259E+01 2.096910E+01 5.770635E+00	-6.504784E-02 -2.719017E-01 6.883561E-01 3.984423E-01	9.528643E+01 1.256401E+01 7.737274E-01 2.389278E-01	5.894470E-02 2.926234E-01 5.383737E-01 3.635334E-01	1.525454E+01 3.073536E+00 8.130361E-01 2.196850E-01	-74.578197	-74.696249	-74.446134
VF	5.293322E-04		1.009850E-03		2.798216E-04				
5	9.256544E-03 6.908103E-02 2.718032E-01 2.258671E-01 7.781631E-01	1.632290E+03 2.217982E+02 5.043622E+01 1.449374E+01 4.632893E+00	-6.527493E-02 -2.721733E-01 6.671465E-01 4.083075E-01 1.396746E-02	9.499081E+01 1.252788E+01 7.861591E-01 2.351387E-01 6.883495E-02	2.317826E-02 1.383389E-01 3.758627E-01 6.857186E-01 2.364466E-01	2.840092E+01 6.011373E+00 1.737049E+00 5.389962E-01 1.676933E-01	-74.68069	-74.779711	-74.699568
VF	1.004554E-04		1.005464E-03		8.983194E-05				
6	3.318662E-01 1.169485E-01 3.342519E-03 2.895524E-02 4.845658E-01 1.917424E-01	3.337424E+01 1.148811E+02 3.704294E+03 5.039499E+02 1.112612E+01 3.902370E+00	-1.547780E-02 -9.840153E-02 4.858005E-01 -2.421188E-01 5.338504E-01 8.026250E-02	3.228151E+02 4.356930E+01 3.429254E-01 9.696088E+00 9.314058E-01 1.355833E-01	7.346180E-02 4.045316E-01 2.374077E-01 1.109474E-02 1.375568E-01 3.989019E-01	9.849833E+00 1.038233E+00 2.975418E+00 4.516681E+01 1.277953E-01 3.687700E-01	-74.79890		
VF	2.213367E-05		1.010271E-04		1.022995E-05				
∞							-74.809360	-74.809360	-74.809360

Tablas 1.b y 1.c: Coeficientes, exponentes, valores de la funcional (3.a.3) y energías obtenidas para los estados $1s^2 2s^2 2p^3, 4S$ del nitrógeno y $1s^2 2s^2 2p^4, 3P$ del oxígeno con un número $N = 2, 3, 4, 5$ y 6 de funciones base por orbital y comparación con los resultados obtenidos por Ditchfield et al. y Stewart.

Fluor 1s ² 2s(2)2p ⁵ , ² P									
Valores paramétricos finales con el factor 1/r para N Funciones gaussianas									
N	orbital 1s		orbital 1s		orbital 2p		Energía este trabajo	Energía Ditchfield et al.	Energía Stewart.
	CA _s	Z _s	CA _s	Z _s	CA _s	Z _s			
2	3.066360E-01 3.080940E-01	1.078765E+02 1.395549E+01	-1.486240E+03 1.487098E+03	3.149989E-01 3.150771E-01	4.168939E-01 7.614675E-01	4.242694E+00 6.267035E-01	-95.495600	-96.449075	-94.732160
VF	3.020000E-02		6.099665E-01		1.561542E-02				
3	0.687951E-02 4.691239E-01 5.856025E-01	3.296265E+02 4.432272E+01 9.596495E+00	-2.923913E-01 8.421427E-01 2.069244E-01	2.765176E+01 7.808964E-01 2.095819E-01	1.599443E-01 5.444477E-01 5.362575E-01	9.744425E+00 1.825054E+00 3.868586E-01	-97.975796	-98.777363	-95.897714
VF	3.755028E-03		1.751334E-02		2.150250E-03				
4	2.677354E-02 1.831343E-01 5.301487E-01 4.094380E-01	8.747049E+02 1.186332E+02 2.667060E+01 7.350816E+00	-6.535876E-02 -2.757801E-01 6.872926E-01 4.000541E-01	1.230262E+02 1.629181E+01 1.009897E+00 3.105816E-01	6.228618E-02 3.027061E-01 5.169161E-01 3.586046E-01	1.937696E+01 3.32581E+00 2.208492E+00 2.724476E-01	-99.1017561	-99.257259	-98.921809
VF	5.976030E-04		1.148937E-03		3.476159E-04				
5	9.088571E-03 6.803728E-02 2.688531E-01 5.261928E-01 2.800974E-01	2.101732E+03 2.855872E+02 6.493782E+01 1.864110E+01 5.937373E+00	-6.563111E-02 -2.761064E-01 6.621538E-01 4.115430E-01 1.666442E-02	1.225723E+02 1.623654E+01 1.029333E+00 3.356335E-01 8.964476E-02	2.460707E-02 1.467187E-01 3.836050E-01 4.799926E-01 2.327047E-01	3.585973E+01 7.638638E+00 2.208492E+00 6.767738E-01 2.057836E-01	-99.240511	-99.369582	-99.261874
VF	1.140880E-04		1.142254E-03		6.224179E-05				
6	3.363158E-03 1.178490E-01 2.612747E-02 3.339955E-01 4.850469E-01 1.869865E-01	4.678349E+03 1.450986E+02 6.359756E+02 4.219165E+01 1.407658E+01 4.925582E+00	-2.761055E-01 6.623141E-01 -6.563247E-02 4.131273E-01 4.814909E+04 -6.814908E+04	1.623441E+01 1.029284E+00 1.225691E+02 3.347756E-01 5.501249E-02 5.501248E-02	9.847349E-03 6.769983E-02 2.273651E-01 4.037107E-01 4.095927E-01 1.520848E-01	6.356026E+01 1.392535E+01 4.195271E+00 1.439007E+00 4.938911E-01 1.642956E-01			
VF	2.520332E-05		1.142107E-03		1.216030E-05				
∞							-99.401285	-99.401285	-99.401285

Tabla 1.d: Coeficientes, exponentes, valores de la funcional (3.a.3) y energías obtenidas para el estado 1s² 2s² 2p⁵,²P del fluor con un número N = 2, 3, 4, 5 y 6 de funciones base por orbital y comparación con los resultados obtenidos por Ditchfield et al. y Stewart.

En las tablas 2.a, 2.b, 2.c y 2.d se presentan los coeficientes, exponentes y los coeficientes K_{1s} de los orbitales contraídos de la forma (3.c.2) utilizando los coeficientes y exponentes de los orbitales 1s que aparecen en las Tablas 1.a, 1.b, 1.c y 1.d respectivamente. También aparece la energía SCF para estos resultados.

Boro $1s(2) 2s(2) 2p(1), ^2P$ Orbitales contraídos $1s$ de la Tabla

tipo de orbital			K_{1s}	CAS	$\sum s$	Energía.
n_{1s}	n_{2s}	n_{2p}				
5	$n_{1s}+3$	3	-2.212952E-01	-8.559879E-02 6.276044E-01 4.784038E-01	3.381330E+00 2.882443E-01 9.143116E-02	-24.508079
))))	4))))))	-24.513278
))))	5))))))	-24.514470
5	$n_{1s}+4$	3	-1.780511E-01	-2.005752E-02 -1.128489E-01 6.261651E-01 4.782786E-01	1.772161E+01 3.326296E+00 2.875951E-01 9.146822E-02	-24.507932
))))	4))))))	-24.513134
))))	5))))))	-24.514325
6	$n_{1s}+3$	3	-2.218948E-01	-8.520496E-02 6.294055E-01 4.771342E-01	3.360164E+00 2.878516E-01 9.129352E-02	-24.516125
))))	4))))))	-24.521323
))))	5))))))	-24.522516
6	$n_{1s}+4$	3	-1.852269E-01	-1.774417E-02 -1.079640E-01 6.257448E-01 4.798156E-01	1.694773E+01 3.280429E+00 2.884196E-01 9.163270E-02	-24.516111
))))	4))))))	-24.521312
))))	5))))))	-24.522509

Tabla 2.a: Energías para una aproximación con un orbital $2s$ como el de (3.c.2) y diferentes números de funciones base por orbital para el átomo de boro 2P .

Nitrogeno 1s(2) 2s(2) 2p(3), 4S Orbitales contraidos 1s de la Tabla

tipo de orbital			K _{1s}	CAS	Zs	Energía.
n _{1s}	n _{2s}	n _{2p}				
5	n _{1s} +3	3	-2.403690E-01	-8.452931E-02 6.321315E-01 4.817229E-01	7.792674E+00 6.490589E-01 1.968165E-01	-54.319647
))))	4))))))	-54.359634
))))	5))))))	-54.368883
5	n _{1s} +4	3	-1.717051E-01	-2.728441E-02 -1.301318E-01 6.363659E-01 4.726950E-01	4.234559E+01 7.721138E+00 6.378846E-01 1.947753E-01	-54.316851
))))	4))))))	-54.356871
))))	5))))))	-54.366109
6	n _{1s} +3	3	-2.408606E-01	-8.405420E-02 6.343484E-01 4.798270E-01	7.774552E+00 6.474011E-01 1.963613E-01	-54.337289
))))	4))))))	-54.318265
))))	5))))))	-54.387516
6	n _{1s} +4	3	-1.789999E-01	-2.467714E-02 -1.250493E-01 6.375523E-01 4.722655E-01	4.200671E+01 7.705632E+00 6.378939E-01 1.946571E-01	-54.336089
))))	4))))))	-54.376099
))))	5))))))	-54.385343

Tabla 2.b: Energías para una aproximación con un orbital 2s como el de (3.c.2) y diferentes números de funciones base por orbital para el átomo de nitrógeno ⁴S.

Fluor 1s(7)2s(2)2p(5), ²P Orbitales contraídos 1s de la Tabla

tipo de orbital			K _{1s}	CAs	Σs	Energía.
n _{1s}	n _{2s}	n _{2p}				
5	n _{1s} +3	3	-2.505888E-01	-8.537898E-02 6.421649E-01 4.756513E-01	1.418052E+01 1.150624E+00 3.420147E-01	-99.181899
''	''	4	''	''	''	-99.316510
''	''	5	''	''	''	-99.348997
5	n _{1s} +4	3	-2.685239E-01	-9.969237E-02 1.827450E-01 6.335286E-01 3.371934E-01	9.762272E+00 2.316237E+00 8.476922E-01 2.878984E-01	-99.179990
''	''	4	''	''	''	-99.315060
''	''	5	''	''	''	-99.347446
6	n _{1s} +3	3	-2.515461E-01	-8.463257E-02 6.432082E-01 4.751419E-01	1.409203E+01 1.149839E+00 3.418366E-01	-99.213230
''	''	4	''	''	''	-99.347837
''	''	5	''	''	''	-99.380328
6	n _{1s} +4	3	-2.647280E-01	-9.516579E-02 2.121051E-01 6.195556E-01 3.137243E-01	1.062876E+01 2.044601E+00 8.016920E-01 2.785847E-01	-99.212281
''	''	4	''	''	''	-99.347372
''	''	5	''	''	''	-99.379749

Tabla 2.c: Energías para una aproximación con un orbital 2s como el de (3.c.2) y diferentes números de funciones base por orbital para el átomo de oxígeno ³P.

Oxígeno 1s(2) 2s(2) 2p(4), 3p Orbitales contraídos; 1s de la Tabla

tipo de orbital			K _{1s}	CAs	Zs	Energía.
n _{1s}	n _{2s}	n _{2p}				
5	n _{1s} +3	3	-2.466562E-01	-8.488454E-02 6.414363E-01 4.749946E-01	1.073739E+01 8.812527E-01 2.634491E-01	-74.666560
''	''	4	''	''	''	-74.745267
''	''	5	''	''	''	-74.764034
5	n _{1s} +4	3	-2.628241E-01	1.718014E-01 -1.005617E-01 6.362306E-01 3.433673E-01	1.815176E+00 7.498772E+00 6.606595E-01 2.240679E-01	-74.665088
''	''	4	''	''	''	-74.749086
''	''	5	''	''	''	-74.762794
6	n _{1s} +3	3	-2.471917E-01	-8.439250E-02 6.430834E-01 4.736674E-01	1.071113E+01 8.796004E-01 2.630326E-01	-74.691679
''	''	4	''	''	''	-74.770389
''	''	5	''	''	''	-74.789159
6	n _{1s} +4	3	-2.634414E-01	-1.022897E-01 1.340942E-01 6.413443E-01 3.781864E-01	7.394899E+00 2.050284E+00 7.120525E-01 2.346386E-01	-74.689769
''	''	4	''	''	''	-74.768737
''	''	5	''	''	''	-74.787445

Tabla 2.d: Energías para una aproximación con un orbital 2s como el de (3.c.2) y diferentes números de funciones base por orbital para el átomo de fluor 2P.

Haciendo un analisis, similar al del carbono del capitulo 3, para la funcion Δ de la expresion (3.d.6) y optimizando los parametros de la expresion (3.d.14) para estos cuatro atomos con los calculos de Ditchfield et.al. y los nuestros obtuvimos los parametros que se muestran en las Tablas 3.a, 3.b, 3.c y 3.d.

Boro $1s(2)2s(2)2p(1), 2P$		
Parametro	Orbitales De Ditchfield	Orbitales Nuestros
1sA	74.79839E-01	74.86510E-01
1sB	39.63068E-01	39.67653E-01
1sp	56.94E14E-02	56.23450E-02
2sA	26.25467E+07	93.45260E+01
2sB	13.37613E+00	55.53699E-01
2sp	50.01214E-02	67.19764E-02
2pA	48.43199E-01	33.64320E+01
2pB	22.38443E-01	33.34004E-01
2pp	33.40513E-02	69.52312E-02

Tabla 3.a: Valores de los parametros A, B y p para las funciones δ_{1s} , δ_{2s} y δ_{2p} de (3.d.14) para el estado $1s^2 2s^2 2p^1, 2P$ del boro con los orbitales de Ditchfield et.al. y para los orbitales obtenidos en este trabajo.

Nitrogeno $1s(2)2s(2)2p(3), 4S$

Parametro	Orbitales De Ditchfield	Orbitales Nuestros
1sA	11.25847E+02	51.30007E+02
1sB	32.10527E-01	43.68585E-01
1sp	70.44162E-02	58.93094E-02
2sA	27.04062E+03	78.54752E-02
2sB	53.80343E-01	12.00037E-04
2sp	81.82040E-02	47.95143E-01
2pA	38.70426E+00	10.06882E+01
2pB	21.93194E-01	27.95316E-01
2pp	84.22904E-02	74.34393E-02

Oxigeno $1s(2)2s(2)2p(4), 3P$

Parametro	Orbitales De Ditchfield	Orbitales Nuestros
1sA	19.51910E+02	15.53265E+02
1sB	34.28149E-01	41.73098E-01
1sp	68.07152E-02	51.01498E-02
2sA	45.28435E+03	61.91253E+02
2sB	59.40367E-01	66.31824E-01
2sp	75.47382E-02	52.64217E-02
2pA	53.46849E+00	53.34713E+00
2pB	19.61347E-01	21.00935E-01
2pp	88.63902E-02	81.76294E-02

Tablas 3.b y 3.c: Valores de los parametros A, B y p para las funciones δ_{1s} , δ_{2s} y δ_{2p} de (3.d.14) para los estados $1s^2 2s^2 2p^3, 4S$ del nitrogeno y $1s^2 2s^2 2p^4, 3P$ del oxigeno con los orbitales de Ditchfield et.al. y para los orbitales obtenidos en este trabajo.

Fluor 1s(2)2s(2)2p(5), 2P		
Parametro	Orbitales De Ditchfield	Orbitales Nuestros
1sA	24.14038E+02	36.12340E+02
1sB	34.07954E-01	41.07673E-01
1sp	68.30219E-02	55.21340E-02
2sA	16.78149E+03	49.89500E+02
2sB	50.67008E-01	52.06973E-01
2sp	81.33618E-02	69.21011E-02
2pA	11.16254E+01	18.06846E+03
2pB	21.07258E-01	61.56251E-01
2pp	85.65529E-02	47.71096E-02

Tabla 3.d: Valores de los parametros A, B y p para las funciones δ_{1s} , δ_{2s} y δ_{2p} de (3.d.14) para el estado $1s^2 2s^2 2p^5, ^2P$ del fluor con los orbitales de Ditchfield et.al. y para los orbitales obtenidos en este trabajo.

A partir de estos resultados y de las expresiones (3.d.4) y (3.d.5) se extrapolo la energia exacta para diferentes combinaciones en el numero de funciones base por orbital siendo los resultados que se muestran en las Tablas 4.a.1, 4.b.1, 4.c.1 y 4.d.1 para los orbitales obtenidos por Ditchfield et.al. y en las Tablas 4.a.2, 4.b.2, 4.c.2 y 4.d.2 para los orbitales obtenidos en este trabajo.

Boro 1s(2)2s(2)2p(1),2P calculos Ditchfield.					
n1s	n2s	n2p	Energia aprox.	Energia extrapol.	E.exac - E.extrap.
5	3	5	-24.51812E+00	-24.52903E+00	15.49000E-06
5	5	5	-24.51901E+00	-24.52927E+00	22.10360E-05
5	5	2	-24.49453E+00	-24.52931E+00	26.01500E-05
4	4	4	-24.49127E+00	-24.52963E+00	58.00000E-05
2	2	2	-23.79451E+00	-24.53569E+00	66.44000E-04

Tabla 4.a.1: Extrapolacion de la energia SCF del boro 2P utilizando las expresiones (3.d.4), (3.d.5) y (3.d.14) con los valores de la Tabla 3.a para los orbitales de Ditchfield et.al..

Boro 1s(2)2s(2)2p(1),2P Calculos nuestros.					
n1s	n2s	n2p	Energia aprox.	Energia extrapol.	E.exac - E.extrap.
6	6	6	-24.51906E+00	-24.52924E+00	18.90000E-05
4	4	4	-24.45204E+00	-24.53260E+00	35.49000E-04
5	5	4	-24.48447E+00	-24.52396E+00	50.91000E-04
4	5	5	-24.45321E+00	-24.52165E+00	73.96000E-04
2	2	2	-23.51480E+00	-24.51638E+00	12.67400E-03

Tabla 4.a.2: Extrapolacion de la energia SCF del boro 2P utilizando las expresiones (3.d.4), (3.d.5) y (3.d.14) con los valores de la Tabla 3.a para los orbitales de este trabajo.

Nitrogeno 1s(2)2s(2)2p(3),4S calculos Ditchfield.					
n1s	n2s	n2p	Energia aprox.	Energia extrapol.	E.exac - E.extrap.
5	5	5	-54.37947E+00	-54.40227E+00	13.56140E-04
5	3	5	-54.37719E+00	-54.40144E+00	53.40000E-05
4	4	4	-54.31947E+00	-54.40606E+00	51.51000E-04
5	5	3	-54.33825E+00	-54.40242E+00	15.10000E-04
2	2	2	-52.80360E+00	-54.46189E+00	60.98000E-03

Tabla 4.b.1: Extrapolacion de la energia SCF del nitrogeno 4S utilizando las expresiones (3.d.4), (3.d.5) y (3.d.14) con los valores de la Tabla 3.b para los orbitales de Ditchfield et.al..

Nitrogeno 1s(2)2s(2)2p(3),4S Calculos nuestros.					
n1s	n2s	n2p	Energia aprox.	Energia extrapol.	E.exac - E.extrap.
6	6	6	-54.38920E+00	-54.39840E+00	25.10000E-04
4	4	4	-54.23362E+00	-54.39212E+00	87.94000E-04
5	5	5	-54.35981E+00	-54.39081E+00	10.10300E-03
3	5	5	-54.03497E+00	-54.39113E+00	97.81000E-04
3	3	3	-53.61912E+00	-54.38923E+00	11.68300E-03

Tabla 4.b.2: Extrapolacion de la energia SCF del nitrogeno 4S utilizando las expresiones (3.d.4), (3.d.5) y (3.d.14) con los valores de la Tabla 3.b para los orbitales de este trabajo.

Oxigeno 1s(2)2s(2)2p(4),3P Calculos Ditchfield.					
n1s	n2s	n2p	Energia aprox.	Energia extrapol.	E.exac - E.extrap.
5	5	5	-74.77971E+00	-74.80928E+00	78.00000E-06
5	5	3	-74.69903E+00	-74.80946E+00	97.41000E-06
5	5	2	-74.40220E+00	-74.80946E+00	97.41000E-06
4	4	4	-74.69625E+00	-74.80987E+00	51.00000E-05
3	3	3	-74.33956E+00	-74.81269E+00	33.32000E-04

Tabla 4.c.1: Extrapolacion de la energia SCF del oxigeno 3P utilizando las expresiones (3.d.4), (3.d.5) y (3.d.14) con los valores de la Tabla 3.c para los orbitales de Ditchfield et.al..

Oxigeno 1s(2)2s(2)2p(4),3P Calculos nuestros.					
n1s	n2s	n2p	Energia aprox.	Energia extrapol.	E.exac - E.extrap.
4	4	4	-74.57820E+00	-74.81201E+00	26.54000E-04
3	5	5	-74.25132E+00	-74.79028E+00	19.08000E-03
6	6	6	-74.77984E+00	-74.82023E+00	10.86800E-03
6	6	5	-74.77550E+00	-74.82188E+00	12.51800E-03
2	2	2	-71.90310E+00	-74.27797E+00	53.13930E-02

Tabla 4.c.2: Extrapolacion de la energia SCF del oxigeno 3P utilizando las expresiones (3.d.4), (3.d.5) y (3.d.14) con los valores de la Tabla 3.c para los orbitales de este trabajo.

 Fluor 1s(2)2s(2)2p(5), 2P Calculos Ditchfield.

n1s	n2s	n2p	Energia aprox.	Energia extrapol.	E.exac - E.extrap.
5	5	5	-99.36958E+00	-99.40930E+00	13.40000E-06
3	5	5	-98.91327E+00	-99.40958E+00	29.79200E-05
5	5	3	-99.23239E+00	-99.40961E+00	32.63010E-05
4	4	4	-99.25726E+00	-99.41013E+00	84.38000E-05
2	2	2	-96.44908E+00	-99.43143E+00	22.14900E-03

Tabla 4.d.1: Extrapolacion de la energia SCF del fluor 2P utilizando las expresiones (3.d.4), (3.d.5) y (3.d.14) con los valores de la Tabla 3.d para los orbitales de Ditchfield et.al..

 Fluor 1s(2)2s(2)2p(5), 2P Calculos nuestros.

n1s	n2s	n2p	Energia aprox.	Energia extrapol.	E.exac - E.extrap.
4	5	5	-99.13414E+00	-99.40863E+00	65.50000E-05
4	4	4	-99.10176E+00	-99.41394E+00	46.56000E-04
5	5	5	-99.24051E+00	-99.37055E+00	38.73700E-03
5	5	4	-99.20803E+00	-99.27376E+00	13.55200E-02
2	2	2	-95.49560E+00	-99.46318E+00	53.89700E-03

Tabla 4.d.2: Extrapolacion de la energia SCF del fluor 2P utilizando las expresiones (3.d.4), (3.d.5) y (3.d.14) con los valores de la Tabla 3.d para los orbitales de este trabajo.

Referencias:

Para calcular todas las energías usadas en este trabajo se utilizo el programa PSATOM de J. P. Daudey.