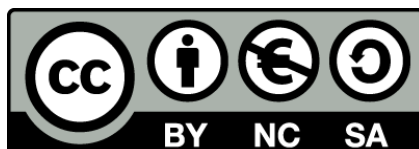




UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Bases mínimas adaptadas al entorno molecular

Fernando Mota Valeri



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – Compartir Igual 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – Compartir Igual 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0. Spain License.**

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

BASES MINIMAS ADAPTADAS AL ENTORNO MOLECULAR

Memoria presentada para  
optar al Grado de Doctor  
en Química por el Licenciado  
Fernando Mota Valeri



Barcelona, Junio de 1986

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700280367

Fernando Mata Perez, Catedrático y  
Director del Departamento de Química Física  
de la Universidad de Barcelona,

CERTIFICA: Que el presente trabajo, titulado  
" BASES MINIMAS ADAPTADAS AL  
ENTORNO MOLECULAR ", ha sido  
realizado en este Departamento  
bajo la Dirección del Prof. Dr.  
Juan José Novoa Vide, y mi revisión  
final. Constituye la memoria de  
Tesis Doctoral del Licenciado en  
Ciencias Químicas D. Fernando Mota  
Valeri, cuya presentación se  
autoriza.



Barcelona, Junio de 1986

A handwritten signature in black ink, appearing to read "F. Mata".

*Doctor Fernando Mata Perez*  
CATEDRÁTICO

Juan José Novoa Vide, Profesor Titular del  
Departamento de Química Física de la Universidad  
de Barcelona,

CERTIFICA: Que el presente trabajo, titulado  
" BASES MINIMAS ADAPTADAS AL  
ENTORNO MOLECULAR ", ha sido  
realizado bajo su dirección por  
el Licenciado en Ciencias Químicas  
D. Fernando Mota Valeri y  
constituye su memoria de Tesis  
Doctoral.

Barcelona, Junio de 1986



Deseo hacer constar mi agradecimiento al Dr. Juan J. Novoa por su gran ayuda y dirección en la realización de la presente tesis, así como por la paciencia y animosidad mostrada en todas nuestras discusiones.

Asimismo, tengo que agradecer a Juan Carlos Paniagua las siempre fructíferas discusiones que me han llevado a clarificar en gran medida algunos puntos oscuros en mis conocimientos de la metodología cuántica, además de por la desinteresada colaboración, así como por la cesión de sus programas, para la realización de los cálculos de localización efectuados en la presente memoria.

Por otro lado, a Albert Solé le agradezco la inestimable ayuda prestada en todos aquellos aspectos de la informática especialmente problemáticos. De él he aprendido una gran parte de mis conocimientos informáticos.

También he de agradecer a mis compañeros de cuarto José María, Jaime y Francesc, y a los de "mi otro cuarto" José, Jaume, Cesc y Eudald, la buena disposición y compañerismo

demostrado a lo largo de la realización de esta tesis.

Por último, agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de la beca CAICYT 0657/81, gracias a la cual se ha dispuesto de un ordenador VAX 11/750 con el que se han realizado parte de los cálculos de la presente memoria.

INDICE

I - INTRODUCCION .....	5
II - FUNDAMENTO TEORICO .....	9
III - CONJUNTOS DE BASE .....	20
1.- Consideraciones generales .....	21
2.- Orbitales atómicos .....	25
2.1.- Notación .....	26
3.- Orbitales de Slater .....	29
4.- Orbitales Gaussianos .....	32
4.1.- Utilización práctica .....	35
4.1.1.- Funciones no centradas en los núcleos .....	36
4.1.2.- Funciones centradas en los núcleos .....	39
4.2.- Optimización de orbitales gaussianos en átomos .....	45
4.2.1.- Optimización directa .....	46
4.2.1.1.- Esquemas de contracción .....	49
4.2.2.- Optimización por ajuste de mínimos cuadrados .....	55
4.3.- Optimización de orbitales gaussianos en moléculas ..	61
4.3.1.- Optimización de exponentes .....	63
4.3.2.- Obtención de la contracción .....	66



IV - METODOLOGIA .....	68
1.- Consideraciones generales .....	69
2.- Estudio comparativo de los esquemas de contracción segmentado y general .....	76
3.- Contracción óptima dentro del esquema general .....	89
3.1.- Optimización de bases "split-valence" .....	90
3.2.- Optimización de bases mínimas .....	92
4.- Relajación de las bases mínimas de contracción optimizada .....	104
5.- Efecto de las funciones de polarización en las bases mínimas de contracción optimizada .....	114
6.- Efecto del factor de escala en los coeficientes de contracción óptimos .....	122
6.1.- Escalado de los átomos de hidrógeno con bases mínimas .....	123
6.2.- Escalado de los átomos centrales con bases mínimas .....	128
7.- Transferibilidad de las bases mínimas de contracción optimizada .....	137
8.- Contracción óptima de orbitales atómicos por localización en el entorno molecular .....	149

V	- APLICACIONES .....	159
	1.- Consideraciones generales .....	160
	2.- Cálculo de barreras de rotación interna .....	165
	3.- Cálculo de hidruros de boro .....	174
	4.- Cálculo de energías de interacción molecular .....	188
	4.1.- Sistemas polares .....	192
	4.2.- Sistemas apolares .....	207
	4.3.- Sistemas iónicos .....	213
VI	- CONCLUSIONES .....	221
VII	- BIBLIOGRAFIA .....	228
VIII	- APENDICES .....	237
	1.- Apéndice A .....	238
	2.- Apéndice B .....	245

I - INTRODUCCION

Una de las principales dificultades que presenta, aún hoy en día, la utilización de los métodos "ab initio" en la química cuántica es la de elegir un conjunto de funciones de base con el que poder transformar las ecuaciones integro-diferenciales, difíciles de resolver, a ecuaciones de tipo matricial mucho más sencillas de resolver numéricamente. La dificultad proviene de que los conjuntos de base no pueden ser nunca completos, ya que serían de dimensión infinita, teniéndose, por lo tanto, que truncar arbitrariamente dichos conjuntos de base. Según el grado de truncación de la base, los resultados podrán ser de mejor o peor calidad. Evidentemente, la elección de una base no sólo depende de la calidad de resultados que se quieran obtener, sino que también dependen de los medios reales de cálculo de que se dispone, siendo éste, de hecho, el factor que más suele pesar a la hora de la elección de la base. Es evidente que, para unos medios de cálculo dados, siempre existirá alguna molécula, de un tamaño tal que sea imposible el uso de bases adecuadamente grandes, viéndonos forzados a la utilización de bases pequeñas que suelen producir resultados de calidad limitada en mayor o

menor grado. En este contexto se enmarca la finalidad de la presente tesis, que no es más que la de estudiar una posible forma de mejorar la calidad de lo que se denomina normalmente conjuntos de base mínima. Dicha mejora se ha buscado de dos formas: a través del uso del esquema de contracción general, y por medio de la optimización de la contracción, adecuándola al entorno molecular.

La presente memoria se ha organizado de la siguiente forma. En el capítulo II, "Fundamento Teórico", se hace una breve descripción de los sucesivos pasos que se siguen en la metodología cuántica hasta llegar al problema de la base. En el capítulo III, "Conjuntos de Base", se lleva a cabo una descripción del "estado de la cuestión" en lo referente a conjunto de bases. Dicha descripción no es, en absoluto, exhaustiva, pretendiéndose únicamente poder dejar lo más claro posible en qué lugar, dentro de la gran cantidad de trabajos existentes hoy en día en la bibliografía sobre bases, podemos enmarcar los conjuntos de base con que trabajaremos en la tesis. En el capítulo IV, "Metodología", se lleva a cabo el estudio, propiamente dicho, de la contracción de bases mínimas adaptadas al entorno molecular. Por último, en el capítulo V, "Aplicaciones", se lleva a cabo la aplicación de las bases mínimas desarrolladas en el capítulo anterior a una serie de problemas en los que, dentro de la bibliografía existente, se emplean usualmente bases mínimas por necesidades de cálculo. Dicho estudio se enfoca desde el punto de vista de la base, y no de la metodología o técnica

empleadas en la descripción del problema a tratar, lo que queda fuera del ámbito de esta tesis.

II - FUNDAMENTO TEORICO

Desde que en 1925 Werner Heisenberg, Erwin Schrodinger, Paul A. Dirac, Wolfgang Pauli y Niels Bohr formularon las bases de la mecánica cuántica, las fuerzas de tipo químico se convirtieron en una consecuencia directa de ella, y la Química se convirtió en parte de la Física /1/. Cuando los métodos de la mecánica cuántica son aplicados a sistemas de interes químico o a la resolución de problemas de tipo químico se suele decir que se están utilizando los métodos de la química cuántica, aunque ésta es una pura cuestión semántica.

Si bien el formalismo de la teoría cuántica está bien establecido, su utilización práctica presenta serios problemas, sobre todo cuando los sistemas a estudio se agrandan, incluyendo gran número de partículas. Al no ser la teoría, debido a la gran complejidad del problema, capaz de dar unos resultados se ha de proceder a la imposición de restricciones, simplificaciones o modelos. La primera suposición es que los efectos relativistas no tienen influencia en los resultados de interes químico, con lo que nos restringiremos a la química cuántica no relativista.

Según la mecánica cuántica no relativista, la máxima información acerca de un sistema se obtiene hallando la



función de onda,  $\psi$ , que es propia de un conjunto completo de observables que conmutan /2/. El módulo al cuadrado de esta función puede depender o no depender del tiempo, en cuyo caso se dice que el estado es no estacionario o estacionario. En la mayoría de los sistemas que trata la química cuántica, la función de onda corresponde a estados estacionarios.

En la práctica, la resolución de las ecuaciones diferenciales obtenidas al aplicar los operadores asociados a los observables sobre la función de onda no es factible, con lo que se ha de proceder a la utilización de métodos aproximados. Entre dichos métodos, el más ampliamente utilizado es el método variacional /3/, el cual está basado en el principio variacional, que establece que el valor esperado de la energía, obtenido con una función de prueba aproximada, es siempre mayor o igual al valor exacto de la energía para el estado fundamental:

$$\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0.$$

siendo  $\hat{H}$  el hamiltoniano del sistema. El hecho de tener una cota inferior a este funcional de la energía nos permite optimizarlo de forma que su valor sea lo más próximo posible a  $E_0$ . Así se obtiene una función de onda que es óptima para un solo observable: la energía total. La optimización conjunta de los funcionales obtenibles para

todos los observables del C.C.O.C. ( Conjunto Completo de Observables que Conmutan ) no es factible debido a la inexistencia de un principio variacional para otro observable que no sea la energía total. Así pues hemos de confiar que la función de onda obtenida para la energía sirva también para el resto de observables. Diremos, pues, que una función de onda es de buena calidad si es capaz de dar, además de la energía, buenos valores de los demás observables.

La obtención del operador hamiltoniano de un sistema dado se hace de forma automática mediante las bien conocidas reglas de asociación de operadores cuánticos a magnitudes clásicas /3/. Para el caso concreto en que el sistema a estudio sea una molécula , se puede comprobar que el hamiltoniano (en unidades atómicas) asociado es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} -$$

$$- \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j > i} \frac{1}{r_{ij}}$$

donde  $M_{\alpha}$  es la masa del núcleo  $\alpha$  y  $Z_{\alpha}$  su carga,  $R_{\alpha\beta}$  es la distancia entre los núcleos  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $r_{i\alpha}$  la distancia del electrón  $i$  al núcleo  $\alpha$ , y  $r_{ij}$  la distancia entre

los electrones  $i$  y  $j$ . Los índices griegos suman sobre todos los núcleos y los latinos sobre todos los electrones.

La solución general a un hamiltoniano de este tipo será una función que dependerá tanto de las coordenadas nucleares como electrónicas. Como se ha dicho anteriormente, la obtención de las funciones propias de este tipo de operadores no es factible, con lo que se ha de proceder a aplicar algunas simplificaciones, la primera de las cuales consiste en desacoplar el movimiento de los núcleos del de los electrones. Esto se hace mediante la aproximación de Born-Oppenheimer /4/, la cual se basa en el hecho de que las masas nucleares son muy superiores a la de los electrones, con lo que se puede despreciar el término correspondiente a la energía cinética de los núcleos, considerándolos por lo tanto como núcleos en reposo. Si así se hace, se consigue que la ecuación de valores propios:

$$\hat{H} \Psi(q_i; q_\alpha) = E \Psi(q_i; q_\alpha)$$

se escinda en dos, una para el movimiento electrónico y otra para el nuclear. De la ecuación de la parte electrónica se obtiene la función de onda electrónica, la cual presenta una dependencia paramétrica de las coordenadas nucleares, obteniéndose una energía electrónica, la cual, sumada a la repulsión internuclear da

la hipersuperficie de energía potencial efectiva sobre la que se considera que se mueven los núcleos. La segunda de las ecuaciones da la función de onda que describe el movimiento nuclear sobre la hipersuperficie anteriormente indicada. Se consigue por lo tanto la separación del movimiento nuclear y electrónico, teniéndose que resolver, para cada configuración dada, solamente la ecuación de la parte electrónica.

El hamiltoniano asociado al movimiento de los electrones solamente es de la forma:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

La obtención de las funciones y valores propios de este operador no es posible debido al término de repulsión electrónica, por lo tanto se ha de proceder a la aplicación de un método aproximado como es el variacional, según el cual tendremos que elegir una función,  $\Psi$ , de prueba e intentarla optimizar. Al observar el hamiltoniano electrónico se ve que si no existiese el término de repulsión electrónica podríamos poner dicho hamiltoniano como una simple suma de hamiltonianos monoeléctricos, pudiéndose expresar la solución total como un producto de las soluciones de cada hamiltoniano monoeléctrico. En esta idea se basa uno de los métodos más ampliamente utilizados, el método Hartree-Fock /5/, según el cual la

función de prueba,  $\Psi$ , es simplemente el producto de tantas funciones monoeléctricas, llamadas spin-orbitales, como electrones haya. Debido a que esta función ha de describir el comportamiento de un conjunto de electrones, los cuales son fermiones, y que, según establece el principio de Pauli, la función que describe un sistema de fermiones ha de ser antisimétrica con respecto a la permutación de cualquier par de ellos, se ha de proceder a antisimetrizar la función de prueba, convirtiéndose de un simple producto a una combinación de productos, la cual es expresable en forma de un determinante, conocido como determinante de Slater. Los parámetros variacionales de esta función son los mismos spin-orbitales. La elección de una función de prueba de este tipo presupone considerar a los electrones como partículas puntualmente independientes (desde el punto de vista del spin no lo son), teniendo en cuenta la repulsión con los demás electrones mediante un potencial promediado.

La optimización de los spin-orbitales lleva la ecuación de valores propios:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}(\pm, \dots, m) = E_{el} \Psi_{el}(\pm, \dots, m)$$

a un conjunto de  $m$  ecuaciones de valores propios:

$$\hat{F}^{el} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad i = 1, \dots, m$$

siendo  $\phi_i$  los spin-orbitales,  $\mathcal{E}_i$  las energías orbitales, y  $\hat{F}^d$  el operador de Fock. Tanto  $\phi_i$  como  $\hat{F}^d$  dependen solamente de las coordenadas de un solo electrón. La parte de repulsión electrónica esta incluida en el operador de Fock y depende del resto de los spin-orbitales, lo cual nos lleva a tener que resolver este conjunto de ecuaciones de una forma iterativa, consistente en proponer un conjunto,  $\{\phi_i^0\}_{i=1,m}$ , de spin-orbitales iniciales y resolver las  $m$  ecuaciones, obteniéndose un nuevo conjunto,  $\{\phi_i^1\}_{i=1,m}$ , con el cual podremos obtener el conjunto  $\{\phi_i^2\}_{i=1,m}$ , y así sucesivamente hasta llegar a la convergencia. A partir de las energías orbitales,  $\mathcal{E}_i$ , y de las denominadas integrales de Coulomb se obtiene fácilmente la energía total,  $\bar{E}_{el}$ . A este procedimiento se le conoce como método del campo autoconsistente, o SCF /5/. Hay que indicar que la función de onda electrónica,  $\Psi_{el}$ , depende tanto de las coordenadas espaciales como de spin, pero como el operador  $\hat{H}_{el}$  no actúa más que sobre las espaciales resulta que los spin-orbitales se pueden poner como producto de una parte que depende sólo de las coordenadas espaciales por otra que depende sólo de las de spin, siendo únicamente la parte espacial la que contiene parámetros variacionales a optimizar.

El hecho de haber aplicado la aproximación no relativista, la de Born-Oppenheimer, y la de electrones independientes no es una limitación importante, si bien hay que vigilar que el sistema a estudio no sea especialmente sensible a ellas. Así pues, la aproximación no relativista puede traer problemas al aplicarla a átomos pesados, la de

Born-Oppenheimer al cálculo de moléculas con configuraciones geométricas que correspondan a puntos cercanos a cruces de estados, y la de electrones independientes a procesos donde la distribución espacial de los electrones o el número de pares de electrones sufran grandes modificaciones /6/.

Salvo en los casos anteriores, se puede decir que los resultados que se obtienen con la resolución exacta de las ecuaciones de Hartree-Fock (límite Hartree-Fock) son de una calidad semicuantitativa, tanto en la energía como en otros observables. Aunque la diferencia de energía que hay entre el valor límite Hartree-Fock y el valor exacto no relativista (comunmente llamada energía de correlación) es sólo del orden de un uno por ciento, las magnitudes energéticas de interés químico pueden presentar un error bastante mayor, ya que se suelen obtener como diferencias de dos valores de energía absolutos. Solamente en el caso en que la energía de correlación se mantenga prácticamente constante a lo largo del proceso, los resultados obtenidos por diferencia tendrán sentido.

Finalmente hay que indicar que la resolución analítica de las ecuaciones de Hartree-Fock sigue sin ser posible, teniéndose que recurrir a un método numérico de resolución. El método más ampliamente utilizado consiste en poner los spin-orbitales,  $\phi_i$ , como combinación lineal de un conjunto de funciones de base,  $\{\chi_k\}$ :

$$\phi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k$$

sustituyendo esta expresión para el spin-orbital en las ecuaciones de Hartree-Fock. Si además multiplicamos por la izquierda por la función de base  $\chi_i^*$  e integramos a todo el espacio, se consigue pasar las ecuaciones de Hartree-Fock a unas ecuaciones algebraicas del tipo:

$$\sum_k (F^d)_{ik} C_{ik} = \epsilon_i \sum_k S_{ik} C_{ik}$$

que se pueden representar en forma matricial, como:

$$F^d C_i = \epsilon_i S C_i \quad i=1, \dots, m$$

donde

$$(F^d)_{ik} = \langle \chi_i | \hat{F}^d | \chi_k \rangle$$

$$(S)_{ik} = \langle \chi_i | \chi_k \rangle$$

$$(C_i)_k = C_{ik}$$

pudiéndose definir una matriz de coeficientes  $C$  tal que



$(C)_{ik} = C_{ik}$ , quedando:

$$F^{-1} C = E S C$$

con  $(E)_{ij} = \xi_i \delta_{ij}$ .

El hecho de desarrollar los spin-orbitales en función de un conjunto de base no supone ninguna aproximación, pero como los espacios de funciones adecuados para el estudio de sistemas químicos son de dimensión infinita resulta que las matrices que se obtendrían también serían de dimensión infinita, con lo cual las ecuaciones matriciales siguen sin ser resolubles de una manera práctica. Llegados a este punto nos vemos obligados a efectuar la aproximación de truncar el conjunto de base, convirtiéndolo en un conjunto de dimensión finita que evidentemente ya no será completo y por lo tanto no será en sentido estricto una base.

Es esta aproximación la que origina serias arbitrariedades en los resultados a obtener. Todas las suposiciones y aproximaciones previas estaban en cierta medida controladas, conociéndose aproximadamente su grado de influencia. Esto no ocurre así con el truncamiento, no existe una sistemática fiable más allá de la pura comprobación, llegando a ser la elección de la base un arte más que una ciencia /7/.

III - CONJUNTOS DE BASE

### III - 1. - CONSIDERACIONES GENERALES

Es bien conocido que el pasar las ecuaciones de Hartree-Fock a forma matricial mediante la utilización de un conjunto de funciones de base, implica el calcular una serie de integrales. Estas integrales corresponden al cálculo de los elementos de matriz de los operadores monoeléctrico y bielectrónico:

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}$$

$$\hat{g}(1, 2) = \frac{1}{r_{12}}$$

que son de la forma  $\langle \chi_i | \hat{h}(1) | \chi_j \rangle$  y  $\langle \chi_i \chi_j | \hat{g}(1, 2) | \chi_k \chi_l \rangle$  respectivamente. Teniendo en cuenta que estos elementos son invariantes por la permutación de los subíndices  $i, j, k, l$ , es fácil comprobar /6/ que el número de integrales a calcular es  $(m^2 + m) / 2$  para las monoeléctricas y  $(m^4 + 2m^3 + 3m^2 + 2m) / 8$  para las bielectrónicas. Vemos pues que el número de integrales bielectrónicas crece con la cuarta potencia de la dimensión del conjunto de funciones de base, lo que quiere decir que si se desea utilizar un conjunto de base casi completo nos podemos encontrar con un número prohibitivo de integrales a calcular ( por ejemplo, un conjunto de base de dimensión cien genera del orden de doce millones de integrales). Queda claro, por lo tanto, el

contexto en que se mueve el problema de la elección de un conjunto de base, por un lado la base ha de ser lo más extensa posible si se quieren resultados fiables, por el otro hay que mantenerla en un tamaño moderado si no se quiere que el tiempo de cálculo de las integrales sea prohibitivo. Hay pues dos propiedades importantes que ha de tener un conjunto de funciones de base. Por un lado las funciones han de ser de buena calidad, entendiendo que una base es de mejor calidad que otra si para una misma calidad de resultados (energía y propiedades) el número de funciones de base a utilizar es menor, lo cual implica tener que calcular un menor número de integrales. Por el otro lado el esfuerzo de cálculo necesario para obtener cada una de las integrales ha de ser el menor posible.

Una de las características principales de un conjunto de funciones de base es el origen, o punto sobre el que se centra dicha función /7/. En este sentido hay una clara preferencia por los conjuntos de funciones centrados en puntos distintos más que en uno solo. Si bien los conjuntos de funciones centrados en un solo punto presentan ciertas ventajas, como son la fácil evaluación de las integrales bielectrónicas o el fácil control sobre la convergencia de la expansión de los spin-orbitales /7/, presentan también un gran inconveniente, y es que, a no ser que el conjunto sea casi completo, describen mal las distribuciones de carga alejadas del centro. Además, si tenemos en cuenta que la mayor parte de sistemas de interés químico consiste en moléculas, está claro que es

fundamental una buena descripción de las distribuciones de carga centradas en los distintos puntos del espacio. El hecho de poder centrar funciones en los lugares donde hay una mayor densidad de carga hace que la convergencia de este conjunto de funciones sea mucho más rápida, o sea que los spin-orbitales pueden ser descritos con un menor número de funciones de base. El principal inconveniente que presentan las bases multicéntricas reside en el cálculo de las integrales, por un lado parte de las integrales monoeléctricas se convierten en integrales sobre dos centros y por el otro las bielectrónicas pueden llegar a ser integrales sobre cuatro centros. Esto lleva a que el cálculo de las integrales sea mucho más complejo y lento, siendo mucho más costoso. Por otro lado, la utilización de conjuntos de base multicéntricos extensos puede presentar problemas de independencia lineal, originando serias dificultades a la hora de la resolución algebraica o matricial de las ecuaciones de valores propios. Pero si por el contrario el conjunto de base no es lo suficiente extenso en cada centro aparecen dos efectos negativos, el de bases mal balanceadas /8/ y el de error de superposición de base /9/. Se dice que una base está bien balanceada si es capaz de describir con igual calidad los diferentes centros, lo cual se consigue poniendo en cada centro el número de funciones adecuado, si bien no está claro como determinar o que criterio seguir para determinar dicho número. En el caso de que se utilice una base mal balanceada las funciones asignadas a un centro pueden ser

utilizadas para la descripción de otros centros, pudiéndose producir con esto una distorsión artificial de las distribuciones de carga. El error de superposición de base (BSSE) es debido fundamentalmente al mismo efecto que el de bases mal balanceadas, pero se usa este término cuando el sistema en estudio está compuesto por dos o más subsistemas que se puede decir que tienen entidad propia, como es el caso de interacciones entre moléculas. En este caso los subsistemas juegan el mismo papel que los centros en el error de bases mal balanceadas. El error de superposición de base es grande principalmente para bases excesivamente pequeñas.

### III - 2. - ORBITALES ATOMICOS

Pasemos a ver más en concreto que tipo de funciones se suelen utilizar en los conjuntos de funciones de base, pero antes indicar que como los sistemas moleculares se componen de átomos, la forma más natural de obtener un conjunto de funciones multicentrado es la simple union de los distintos conjuntos de bases, generalmente monocéntricos, que describen los átomos, coincidiendo por lo tanto los distintos centros con las posiciones nucleares.

Es bien conocido que los únicos sistemas para los que hoy en día se puede hallar una solución analítica a la ecuación de valores propios son los de un solo electrón, como es el caso del átomo de hidrógeno. Las funciones que se obtienen (orbitales atómicos) para este sistema son de la forma:

$$\Psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi) = R_{n, l}(r) \cdot Y_{l, m}(\theta, \varphi)$$

$$\text{con } R_{n, l}(r) = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{(n-l-1)! 2}{m^2 [(n+l)!]^3 a_0}} \left(\frac{z z r}{m a_0}\right)^{l+1} e^{-\frac{z r}{m a_0}} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{z z r}{m a_0}\right)$$

$$Y_{l, m}(\theta, \varphi) = \sqrt{(-1)^{m+|m|}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

siendo  $P_l^m$  los polinomios de Legendre y  $L_{n+l}^{2l+1}$  los de Laguerre. Estas funciones son propias del operador  $-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}$ . Aunque estas funciones son un conjunto completo que forma base (pues son funciones propias de un operador hermítico), su utilización no es, en absoluto, práctica. Son funciones de muy buena calidad, pero el cálculo de las integrales es demasiado complicado y costoso, haciendo prácticamente inviable su utilización. Hay que indicar de todas formas que la nomenclatura con que se indica la utilización de un conjunto de base, explicita que la base es de orbitales atómicos (MO-LCAO, orbital molecular combinación de orbitales atómicos), pero en la práctica no se usan nunca los orbitales atómicos hidrogenoides, sino que son otros los conjuntos de bases manteniéndose la notación.

### III - 2.1. - Notación

Teniendo en cuenta lo anterior, se pueden clasificar las bases como bases mínimas (MB), "split valence" (SV), doble zeta (DZ), triple zeta (TZ), etc. según el número de funciones que se utilicen para describir los orbitales atómicos hidrogenoides (1s, 2s, 2p, ...) que están ocupados en la notación de configuraciones. Para las bases mínimas se usa una sola función de base para cada orbital atómico, en la "split valence" se usa una para los orbitales internos o de "core" y dos para los externos o de valencia,



en la doble zeta se usan dos funciones para cada orbital atómico, en la triple zeta tres, y así sucesivamente. Hay que indicar que aunque el conjunto de funciones no sea de orbitales atómicos hidrogenoides, lo que si se suele utilizar son funciones que tienen el mismo tipo de simetría espacial lo cual se consigue simplemente cogiendo las funciones como producto de un armónico esférico ( $Y_{lm}$ ) por una parte radial, con lo que se puede seguir hablando de orbitales de tipo s, p, d ... aunque no sean orbitales atómicos hidrogenoides. Para el caso en que a los conjuntos se les añada funciones de polarización, la notación se convierte en SV+P, DZ+P,... para el caso de una sola función de polarización o SV+2P, DZ+2P,... si son dos /6/,etc. Las funciones de polarización no son más que orbitales con número cuántico azimutal mayor que los correspondientes a los orbitales atómicos ocupados en el átomo. Su utilización no tiene ninguna influencia en los resultados de los cálculos atómicos, ya que su contribución es nula por simetría, pero no es así en cálculos moleculares donde las interacciones de los átomos entre si hace que las densidades de carga se polaricen, necesitándose por lo tanto funciones de simetría adecuada. El átomo de hidrógeno es un claro ejemplo de este efecto, en él el único orbital ocupado es de simetría S, si se aplica un campo eléctrico sobre él, la carga se polariza pasando a haber una mayor densidad de carga en un lado y menor en el otro, correspondiendo esto a un orbital de simetría P.

En cuanto a la notación para describir explícitamente la base usada en el cálculo de un sistema molecular, se suele utilizar la notación /6/:

$$(n_1 S \ n_2 P \ n_3 D / n'_1 S \ n'_2 P \ n'_3 D / \dots / n''_1 S \ n''_2 P \ n''_3 D)$$

donde las barras se utilizan para separar distintos tipos de átomos, poniéndolos estos en orden de números atómicos decrecientes de izquierda a derecha. Para el primer átomo  $n_1 S \ n_2 P \ n_3 D$  indica que hay  $n_1$  funciones de tipo S,  $n_2$  de tipo P ( realmente son  $3n_2$  funciones pues con P se indica las tres funciones  $P_x, P_y, P_z$ ) y  $n_3$  de tipo D (realmente son  $5n_3$  por el mismo motivo que antes). Así por ejemplo, para el caso de una molécula de agua y una base de tipo DZ+P se indicaría por (4S2P1D/2S1P).

En términos de la notación anterior se puede establecer un comportamiento bastante característico de la energía total de un sistema con el aumento de conjunto de funciones de base, resumible en las tres reglas siguientes /6/:

i) Al pasar de una base mínima a una doble zeta se consigue un gran decremento en la energía total.

ii) Aumentando la base, a partir de una calidad doble zeta, es energéticamente favorable sólo si se añaden funciones de polarización

iii) Para conjuntos de base mayores que DZ+P la energía converge lentamente hacia el límite Hartree-Fock.

### III - 3. - ORBITALES DE SLATER

Uno de los conjuntos de base más ampliamente utilizados en las primeras décadas de la Química Cuántica, y aún hoy en día, son los orbitales de tipo Slater (STO). Estos orbitales tienen la forma general /6,10/:

$$\phi_{\zeta, m, \ell, m} (r, \theta, \varphi) = \frac{(2\zeta)^{m+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2M!}} r^{m-1} e^{-\zeta r} Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$$

siendo  $m$  el número cuántico principal y  $\zeta$  el exponente orbital calculable mediante algún método de optimización, o también, si sólo se desea un valor aproximado, mediante la aplicación de las reglas de Slater /3/. Estas funciones son propias del operador /10/:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{\zeta M}{r} + \frac{m(m-1) - \ell(\ell+1)}{2r^2}$$

donde para el caso en que  $\ell = m-1$ , el potencial es proporcional a  $(1/r)$  y los orbitales de Slater son

idénticos a los orbitales atómicos hidrogenoides. De hecho la buena calidad que presenta este tipo de funciones se debe a su comportamiento exponencial, el mismo que presentan los orbitales atómicos hidrogenoides. La principal diferencia que presentan con los orbitales atómicos hidrogenoides es que estos últimos tienen  $(n-1-l)$  nodos mientras que los orbitales de Slater no tienen ninguno. Además el conjunto de orbitales atómicos es ortonormal, al contrario de los Slater.

La utilización de los STO en lugar de los OA es ventajosa, pues, siendo las dos funciones aproximadas para átomos de más de un electrón, la utilización de STO es más sencilla, aunque sigue siendo bastante complejo el cálculo de las integrales bielectrónicas multicéntricas.

Normalmente, los STO que se utilizan corresponden a los óptimos para átomos, queriendo esto decir que para el tamaño de base elegido se optimizan los exponentes en sistemas atómicos, y estos se utilizan luego para cálculos moleculares sin posterior optimización en la molécula. Dichos exponentes suelen hallarse previamente tabulados en la bibliografía /11,12,13/. Esto se debe a que el proceso de optimización de los exponentes (parámetros no lineales) resulta mucho más costoso que la extensión del conjunto de base. De hecho, la optimización molecular de los exponentes sólo es energéticamente rentable para bases pequeñas, como por ejemplo las MB, resultando para los demás casos mejoras muy pequeñas. Pero aunque en el caso de las MB pueda ser energéticamente rentable la

optimización de exponentes, no se consigue suplir las deficiencias que en la calidad global de la función de onda produce el excesivo truncamiento de la base.

En el caso de las funciones de polarización el procedimiento cambia, pues la contribución de estas funciones a los resultados atómicos es nula por simetría, soliendo optimizar en moléculas diatómicas.

### III - 4. - ORBITALES GAUSSIANOS

El conjunto de funciones de base más ampliamente utilizado hoy en día es el de orbitales gaussianos (GTO). Estos orbitales tienen la forma general /6,10/:

$$\Phi_{\alpha, m, \ell, m_\ell}(r, \theta, \varphi) = \alpha^{\frac{2m+1}{4}} \frac{r^{m-1} e^{-\alpha r^2}}{(2\pi)^{3/4} [(2m-1)!!]^{1/2}} Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

donde  $m$  es el número cuántico principal y  $\alpha$  el exponente orbital. Estas funciones son un conjunto completo de funciones propias del operador /10/:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 + 2\alpha r^2 + \frac{m(m-1) - \ell(\ell+1)}{2r^2}$$

El término de energía potencial que aquí aparece es muy distinto al que corresponde a los sistemas moleculares (de tipo  $1/r$ ), por lo que ya se puede intuir que estas funciones serán de mala calidad. Esta mala calidad viene determinada sobre todo por su comportamiento tanto en el

origen como a distancias grandes. Tanto los AO como los STO son funciones de tipo exponencial, con lo que en el origen su derivada es no nula:

$$\left[ \frac{d}{dr} (e^{-\zeta r}) \right]_{r=0} = -\zeta \neq 0$$

mientras que para los GTO la derivada si lo es:

$$\left[ \frac{d}{dr} (e^{-\alpha r^2}) \right]_{r=0} = [-2\alpha r]_{r=0} = 0$$

En cuanto al comportamiento a distancias grandes, los GTO convergen demasiado rápidamente a cero.

El hecho de que los GTO sean funciones de mala calidad implica que se habrán de utilizar, para lograr una misma calidad, un mayor número de funciones que los que correspondería con STO, guardándose por lo general una relación de tres a uno o más /6,14/.

A pesar de su mala calidad los GTO son ampliamente utilizados debido a la gran facilidad y rapidez con que se pueden calcular las integrales. Esto se debe principalmente a la existencia de un teorema sobre el producto de funciones gaussianas /15,16/, según el cual el producto de funciones gaussianas de tipo S con centros diferentes, A y B, es proporcional una función gaussiana de

tipo S con su centro en un punto  $\vec{P} = \frac{\alpha_1 \vec{A} + \alpha_2 \vec{B}}{\alpha_1 + \alpha_2}$ , situado en el segmento AB, o sea:

$$G(\alpha_1, \vec{A}) \cdot G(\alpha_2, \vec{B}) = K G(\gamma, \vec{P})$$

con  $\gamma = \alpha_1 + \alpha_2$ . Para el caso de gaussianas de simetría no S, también se puede utilizar el teorema, pero el resultado es algo más complejo, apareciendo factores multiplicativos del tipo  $\chi_A^{p_1} \chi_B^{p_2}$ . Esta propiedad, junto con potentes fórmulas /6,15,16/ para el cálculo de integrales sobre funciones gaussianas es lo que hace que el cálculo de todo tipo de integrales, mono- y bielectrónicas, sea lo suficientemente rápido como para compensar el tener que utilizar un mayor número de funciones de base.

Tal y como se hace con los STO, los AO pueden ser reemplazados por una combinación lineal de GTO centradas en los átomos, y proceder a la optimización de los exponentes para dar la mínima energía SCF en los átomos aislados. Por regla general se utilizan estos exponentes para llevar a cabo los cálculos moleculares, no soliendo optimizar en el entorno molecular, ya que la ganancia energética que se obtiene no compensa el gran esfuerzo de cálculo necesario para llevar a cabo dicha optimización /17/. Además, pueden aparecer problemas para la obtención del mínimo absoluto ya que la dependencia de la energía total con los exponentes suele presentar gran cantidad de mínimos relativos /8/.



A un conjunto de base como los hasta ahora descritos se le califica de conjunto descontráido, pues todos los coeficientes de combinación de las gaussianas varían independientemente en el cálculo autoconsistente. Esta forma de utilización de las funciones gaussianas no corresponde a su utilización práctica (la cual se verá en la siguiente sección) pues aunque pueda ser rentable en coste de tiempo de cálculo, el gran número de integrales que aparecen obliga a la utilización de una excesiva cantidad de memoria en disco para su almacenamiento, además de que la existencia de un excesivo número de coeficientes de combinación a optimizar en el procedimiento SCF puede producir problemas de convergencia.

### III - 4.1. - Utilización Práctica

En la utilización práctica de las funciones gaussianas el principal problema viene del gran número de funciones necesarias. Para resolver este problema existen principalmente dos alternativas. La primera consiste en la utilización de funciones gaussianas no centradas en los núcleos, sino en los puntos de mayor densidad de carga, lo que facilita la reducción del número de funciones a utilizar. La segunda consiste en fijar grados de libertad (o sea coeficientes de combinación de gaussianas), de forma que lo que represente a los AO sean combinaciones fijas de

funciones gaussianas consiguiéndose que el número de integrales a almacenar y el número de coeficiente de combinación a optimizar sea reducido drásticamente.

### III - 4.1.1. - Funciones No Centradas En Los Núcleos

La forma más conocida de las que se basan en la primera de las alternativas es el método de los orbitales gaussianos esféricos flotantes (FSGO) propuestos por A.A.Frost /18,19/. Este método trata los enlaces químicos en términos de orbitales localizados. Cada orbital localizado, que por ejemplo pueden ser los que describen pares de electrones internos, pares enlazantes, o pares no enlazantes, es representado por una gaussiana esférica flotante de la forma:

$$\varphi_i = \left( \frac{2}{\pi f_i^2} \right)^{3/4} \exp \left[ - \frac{(r-R_i)^2}{f_i^2} \right]$$

donde  $f_i$  y  $R_i$  son parámetros que han de ser optimizados, correspondiendo  $f_i$  a el radio orbital (el exponente orbital es  $\alpha_i = \frac{1}{f_i^2}$ ), y  $R_i$  el vector de posición del centro de la función. En su forma más simple este método utiliza  $n$  funciones de este tipo para representar un determinante de Slater de  $2n$  electrones, habiendo por lo tanto solamente

parámetros no lineales,  $f_i$  y  $R_i$ , a optimizar, con lo que el procedimiento de cálculo de la energía se ha de basar en técnicas de minimización directa por gradientes. Evidentemente una tan drástica reducción en el número de funciones gaussianas conlleva una gran pérdida en la calidad de los resultados /6/. Una forma de mejorar los resultados consiste en utilizar más de un FSGO por par de electrones, apareciendo entonces parámetros lineales, coeficientes de combinación, a optimizar. La obtención de la energía óptima se lleva a cabo mediante una doble optimización, directa para los parámetros no lineales y mediante un SCF para los lineales. Cuanto mayor es el conjunto de funciones FSGO, mejores son los resultados, pero se vuelven a encontrar los mismos problemas que con las bases descontractadas. Hay que indicar que los FSGO son funciones de tipo S, siendo esta restricción muy favorable ya que la evaluación de integrales sobre funciones de tipo S es mucho más simple y fácil de implementar que con funciones de tipo distinto de S.

En este sentido existen dos tipos más de funciones de base que aprovechan esta característica para un rápido cálculo de integrales. Estos son los lóbulos gaussianos (GLF) y los orbitales gaussianos de enlace (GBF).

Los GLF fueron introducidos por H.Preuss /20,21/ y posteriormente implementados por J.L.Whitten /22/. La utilización de los GLF es totalmente paralela a la de funciones centradas en los núcleos, solo que en vez de utilizar funciones de tipo P, D, etc. se utilizan

funciones de tipo S y se simula las de tipo P, D, etc. por lóbulos gaussianos descentrados respecto al núcleo de forma que den una distribución de carga semejante a la que se corresponde con la utilización de funciones de tipo P, D, etc. . Por ejemplo, para el caso de una función de tipo P sería:

$$\chi_P = N \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left\{ e^{-\alpha(r_A - R_0)^2} - e^{-\alpha(r_A + R_0)^2} \right\}$$

donde N es la constante de normalización y  $R_0$  es el desplazamiento del lóbulo con respecto al centro nuclear A. Estas funciones presentan el mismo problema que las funciones gaussianas descontraídas, o sea hay un excesivo número de funciones, teniéndose que aplicar también la segunda de las alternativas indicada previamente. Además, estas funciones presentan el problema de elegir correctamente el valor de  $R_0$ , el cual se suele tomar como  $C \alpha^{-1/4}$ , quedando la constante C por determinar. En términos generales, los resultados que se obtienen con los GLF son totalmente equivalentes a los de las funciones gaussianas descontraídas /6/.

El otro tipo de funciones, las funciones gaussianas de enlace (GBF), son funciones generalmente de tipo S que se centran en los enlaces, mientras que para describir los centros nucleares se utilizan los conjunto de gaussianas normales (GTO). En principio el efecto que producen es el

mismo que el de las funciones de polarización pero a un coste mucho menor ya que las funciones de polarización suelen involucrar un gran número de primitivas (por ejemplo un orbital de tipo d involucra cinco funciones  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$ ). En la realidad, las funciones de enlace no representan totalmente el efecto de las funciones de polarización ya que no son capaces de sustituir el efecto de polarización angular, lo cual influye principalmente en el cálculo de las propiedades monoeléctricas /23/. Las GBF se utilizan sobre todo en sistemas moleculares grandes, donde el uso de funciones de polarización es prohibitivo.

### III - 4.1.2. - Funciones Centradas En Los Núcleos

La aparición de la segunda de las alternativas indicadas al principio de este apartado, consistente en la reducción del número de coeficientes de combinación a optimizar, está basada en el hecho de que al efectuar cálculos sobre sistemas atómicos con bases descontractadas se observa que las gaussianas primitivas se distribuyen contribuyendo cada una principalmente a un de los orbitales atómicos  $1s, 2s, 2p, etc.$ , si bien esta distribución no es del todo unívoca. Esto se puede apreciar observando los coeficientes de la Tabla I, correspondientes a los orbitales de tipo S de los cálculos

TABLA I

Exponentes y coeficientes para los orbitales de tipo s de los átomos de oxígeno y azufre, con la base (95).

Oxígeno			Azufre			
Exp.	1s	2s	Exp.	1s	2s	3s
8046.1590	0.0011346	0.0002559	25328.148	0.0015580	0.0004339	-0.000129
1211.9849	0.0086365	0.0019897	3828.3279	0.0117611	0.0032383	-0.000933
279.52491	0.0422979	0.0096421	883.48196	0.0573953	0.0165910	-0.004673
80.932996	0.1476031	0.0367147	250.69451	0.2024618	0.0605915	-0.017797
26.934270	0.3514764	0.0935379	80.477167	0.4459571	0.1737153	-0.049502
9.8393320	0.4376548	0.1862162	27.596666	0.3996708	0.2153975	-0.070739
3.8340374	0.1608264	0.0503700	5.9628980	0.0424815	-0.4628921	0.203456
0.9568114	0.0050288	-0.5861416	2.2536768	-0.0103893	-0.6598778	0.340483
0.2889960	0.0000108	-0.5373284	0.2670852	0.0012538	-0.0236195	-1.106639

del oxígeno y del azufre atómicos /24/. Para el caso del oxígeno aparece bastante clara la distribución de las funciones gaussianas, consistente en las siete primeras primitivas para el orbital atómico 1S y las dos últimas para el 2S, si bien se puede observar que las primitivas quinta y sexta tienen una contribución apreciable a los dos orbitales atómicos. Para el caso del azufre, la forma de distribuir las primitivas ya no está tan clara, pues éstas contribuyen a tres orbitales atómicos, si bien en principio se podría tomar que las seis primeras forman el 1S, las dos siguientes el 2S y la última el 3S. Cada uno de estos subconjuntos de funciones, para los cuales se mantienen constantes las relaciones entre sus coeficientes de combinación, se denomina orbital contraído (CGTO). El hecho de que para la descripción del orbital 1S se utilice un mayor número de primitivas es simplemente consecuencia de que las funciones gaussianas no tienen un comportamiento adecuado en el origen, necesitándose muchas más funciones para adecuar la descripción de dicha zona, la cual, por otro lado, es energéticamente muy importante. Hay que indicar que las funciones primitivas de tipo S son siempre de tipo 1S incluso para la representación de orbitales atómicos de tipo 2S, 3S, etc. Esto se debe a que se ha comprobado /17,25,26/ que la utilización de funciones gaussianas de tipo S con número cuántico principal mayor que uno, no solo no mejora los resultados sino que los suele empeorar, pues al ser dichas funciones primitivas ortogonales resulta que no se permite, para el cálculo atómico con la base

descontraída, un reparto equilibrado de las funciones primitivas para la descripción de los distintos orbitales atómicos 1S, 2S, etc.

La notación necesaria para la descripción de un conjunto de base de CGTO ha de incluir una doble información, por un lado el número de funciones primitivas y por el otro el número de funciones contraídas, siendo además necesario indicar de alguna forma la manera en que se distribuyen las primitivas.

Normalmente se usan dos tipos de notación. La primera /6,27/ consiste en poner entre corchetes las bases contraídas y entre paréntesis el conjunto de primitivas, describiendo su composición por átomos según una notación totalmente paralela a la dada anteriormente para las bases de tipo Slater. Así por ejemplo, para la molécula de agua un conjunto de funciones descontraidas compuesto por siete gaussianas de tipo S, tres de tipo P para el oxígeno y tres de tipo S para el hidrógeno contraído a dos de tipo S, uno de tipo P en el oxígeno y uno de tipo S en el hidrógeno se indicaría como una base (7S3P/3S) contraída a [2S1P/1S]. Con este tipo de notación hay que indicar aparte cual es la distribución de las funciones primitivas en cada orbital. Para solventar este inconveniente existe el otro tipo de notación /6/, en la cual las barras tienen la misma finalidad, separar funciones centradas en átomos distintos, pero aparecen las comas y los punto y coma para separar, para un centro dado, los distintos orbitales de la misma simetría, y los distintos orbitales de distinta simetría,



respectivamente. El conjunto total se encierra entre paréntesis. Así pues, para el mismo ejemplo de antes, la molécula de agua, la notación  $(5,2;3/3)$  indicaría que de las siete primitivas de tipo S, cinco se dedican al orbital contraído 1S y dos al 2S, mientras que las tres de tipo P se contraen a uno y las tres de tipo S del hidrógeno se contraen también a uno.

Es en el contexto de los CGTO que tiene sentido la utilización de la notación indicada para los STO de MB o SZ, SV, DZ, TZ, DZ+P, etc. Así pues, una base de tipo DZ para la molécula de agua vendría dada por  $[4S2P/2S]$ , y una del tipo DZ+P como  $[4S2P1D/2S1P]$ . Al respecto de este tipo de notación, hay que indicar que no queda especificada la calidad de una base indicando simplemente si es MB, DZ, etc. pues la calidad depende principalmente del número de primitivas que se utilizan para describir cada CGTO. Así pues, se puede hablar de bases de calidad mínima, doble zeta, etc. y de bases mínimas, doble zeta, etc. En primera aproximación se puede establecer que un conjunto de primitivas  $(5S3P)$  da una calidad de base mínima para átomos del primer período, mientras que una del tipo  $(9S5P)$  la da de doble zeta. Para el segundo período es necesario el conjunto  $(9S5P)$  para una calidad de base mínima, y el  $(13S7P)$  para doble zeta. Evidentemente, esta clasificación es meramente orientativa pues está claro que un conjunto  $(5S3P)$  da mejor calidad para el átomo de litio que para el de fluor.

El hecho de pasar de un conjunto de  $n$  funciones

primitivas a uno de  $m$  contraídas involucra una reducción en el número de integrales que viene dada aproximadamente por el cociente  $(m/n)^4$ , por ejemplo para el caso del átomo de oxígeno visto anteriormente se tiene que  $n$  consta de 9 funciones de tipo S y 15 de tipo P, mientras que  $m$  para el caso de contracción a base mínima serían respectivamente 2 y 3 valiendo el cociente  $(5/24)^4 \simeq 1/500$ , mientras que para una base DZ sería  $1/30$ . Si bien una reducción lo mayor posible del número de integrales sería ventajosa para el procedimiento SCF, también hay que tener en cuenta que el hecho de contraer involucra una pérdida en la calidad de los resultados ya que se restringe el número de grados de libertad. Por ejemplo, para el átomo de oxígeno, el valor de la energía total con la base descontraída (9S5P) es de -74.80459 a.u., mientras que si se usa la contraída [2S1P] resulta -74.73421, unas 0.07 a.u. por encima.

Para el caso del cálculo de moléculas, el hecho de la contracción repercute directamente sobre la flexibilidad de la base. El que una base atómica sea flexible o no es de una importancia fundamental, puesto que la formación de una molécula a partir de átomos viene dada por la deformación y posible transferencia de las densidades de carga atómicas, necesitándose por lo tanto que la base sea capaz de adaptarse a dicha transferencia. Como norma general, se puede decir que mientras las gaussianas con exponentes grandes describen la zona cercana al núcleo, los exponentes pequeños describen la zona exterior de los átomos, siendo pues necesario dejar lo suficientemente descontraídas estas

últimas gaussianas ya que son las que dan la flexibilidad a la base. Por el contrario, las gaussianas de exponentes grandes permiten un alto grado de contracción puesto que los electrones internos presentan distribuciones prácticamente idénticas en átomos y moléculas. Esta claro pues que si bien el método de contracción de gaussianas presenta claras ventajas, su utilización requiere un cierto grado de precaución, teniendo que saber elegir en todo momento cómo ha de ser la distribución o desdoblamiento de las funciones primitivas.

### III - 4.2. - Optimización De Orbitales Gaussianos En Átomos

Prácticamente la totalidad de los cálculos "ab initio" que se realizan hoy en día se hacen mediante la utilización de funciones gaussianas contraídas (CGTO) óptimas para átomos. La elección de qué conjunto de CGTO hay que utilizar para un problema en concreto está en función del criterio en que se haya basado la obtención de dicho conjunto, pues según sea este criterio, la base de CGTO tenderá a dar resultados de unas propiedades mejor que de otras.

El primer paso para la elección de un conjunto de base consiste en determinar el número de funciones de base a utilizar, el segundo los tipos de funciones S, P, D, etc.,

y el tercero en la elección de los parámetros lineales y no lineales óptimos. Para un conjunto de funciones primitivas dado, la determinación de los CGTO se centra únicamente en el tercer paso. Se puede decir que, en líneas generales, se emplean principalmente dos criterios para la determinación de los CGTO. El primero consiste en la optimización directa con respecto a la energía total, y el segundo en la optimización de algún tipo de proyección o ajuste del conjunto de CGTO sobre otro conjunto de funciones de base de calidad superior, como por ejemplo STO o AO. En ambos casos las variables a optimizar son de dos tipo: las lineales, que corresponden a los coeficientes de contracción, y las no lineales, que son los exponentes.

### III - 4.2.1. - Optimización Directa

En lo que se refiere al primer criterio de optimización directa hay que indicar que esta se realiza prácticamente siempre sobre la energía total de sistemas atómicos, optimizando los exponentes y los coeficientes por separado y de distinta forma. Mientras los exponentes se suelen optimizar por algún método que involucra el cálculo de gradientes, los coeficientes se obtienen por medio del cálculo SCF. De hecho, en este tipo de conjuntos de base se suele desligar la obtención de los exponentes óptimos de la de los coeficientes de contracción óptimos,

proponiéndose los exponentes óptimos de las bases descontractadas y dejando libertad en la elección de los coeficientes de contracción.

En cuanto a la optimización de exponentes, merecen ser mencionados principalmente tres procedimientos: la optimización directa, la optimización por el método de los gradientes conjugados y la optimización de exponentes en progresión geométrica.

La optimización directa presenta el principal inconveniente de que, además de ser muy costosa, se ha de partir de buenas estimaciones del mínimo absoluto de la energía, pues de lo contrario lo más probable es que se llegue a un mínimo relativo. Normalmente las diferencias de energía entre los distintos mínimos suelen ser pequeñas, pero los valores de los exponentes suelen ser significativamente diferentes, influyendo principalmente en el resultado del cálculo de propiedades, con lo cual bases que se podrían decir de una misma calidad energética pueden dar una amplia dispersión de valores en las otras propiedades moleculares. Dicho problema desaparece cuando el conjunto de base es suficientemente grande, pero entonces aumenta excesivamente el coste. Un procedimiento típico en la optimización consiste en una primera optimización en forma cíclica de cada exponente por separado, optimizándose sólo al final todos los exponentes a la vez /8/.

La optimización por el método gradientes conjugados /28,29/ consiste, al igual que en el caso anterior, en la

optimización directa de la energía con respecto a los exponentes, pero en este caso no se optimiza respecto a los exponentes mismos sino que se hace con respecto a los sus logaritmos neperianos. El uso del logaritmo neperiano en vez de los exponentes mismos como variables hace que diferencias numéricas comparables en  $\ln \alpha_i$  tengan efectos comparables en la mejora de la base /30/, pues en esta escala logarítmica no existen las grandes diferencias, de varios órdenes de magnitud, existentes entre los distintos exponentes, mejorándose así la convergencia en la optimización. A los conjuntos de gaussianas optimizadas por este procedimiento se las conoce como conjuntos de calidad uniforme/31/.

En cuanto a la optimización de exponentes en progresión geométrica, esta se basa en suponer que los exponentes de las gaussianas forman una progresión geométrica, habiendo por lo tanto sólo dos variables a optimizar: el exponente inicial y la razón. Estas funciones fueron sugeridas en principio por C.M.Reeves /32,33/ y posteriormente por K.Ruedenberg y col. /34/ basándose en la idea de que las diferentes funciones de base se utilizan en describir diferentes zonas del espacio, no debiendo existir por lo tanto un solapamiento excesivo entre ellas y si un solapamiento uniforme entre funciones primitivas consecutivas. Así pues utilizando exponentes en progresión geométrica se consigue que el solapamiento de dos funciones gaussianas consecutivas entre si sea prácticamente constante (y regulable) ya que las integrales de

solapamiento de dos gaussianas de un mismo centro dependen únicamente del cociente de los exponentes y no de estos por separado. De hecho cuando se observan los valores de los exponentes optimizados directamente se puede comprobar que existe una dependencia casi lineal del  $\ln \alpha_i$  frente al número de función  $i$  /8,35/. Es por este motivo que se puede pensar en los exponentes óptimos en progresión geométrica como aproximación a los mínimos reales /6/, siendo por lo tanto evidente que la utilización de funciones con exponentes en progresión geométrica, comunmente denominadas "even-tempered", requiere el empleo de un mayor número de funciones primitivas que el requerido para un conjunto de funciones directamente optimizadas.

### III - 4.2.1.1. - Esquemas De Contracción

Tal y como ya se ha indicado, la elección y optimización de los coeficientes de contracción para el caso de las bases óptimas se efectúa por lo general una vez obtenidos los exponentes óptimos. Los coeficientes de contracción que se suelen coger para cálculos moleculares son los obtenidos en los cálculos SCF atómicos por separado, con lo que se consigue de entrada que los CGTO den una aceptable reproducción de las energías de los átomos. Para conseguir buenas energías moleculares es necesario dar una cierta flexibilidad a las funciones a fin de que sean capaces de

adaptarse al entorno molecular. Esto se consigue con un desdoblamiento adecuado en la contracción. Puede suceder que algunas gaussianas primitivas contribuyan significativamente a más de un orbital atómico, por lo que la elección de cuales son las primitivas que hay que incluir en cada CGTO suele contener cierta arbitrariedad. T.H.Dunning /27/, en 1970, propuso dos reglas generales para la obtención de desdoblamientos óptimos, bajo la hipótesis de que cada gaussiana podía pertenecer sólo a un orbital contraído. Estas dos reglas son:

i) Aquellas primitivas que, dentro de cada tipo de simetría, tengan los exponentes más bajos, deberán ser dejadas sin contraer.

ii) Si dentro de un tipo particular de simetría, una primitiva contribuye significativamente a más de un orbital atómico, ésta deberá dejarse sin contraer.

La primera de las reglas tiene su justificación en el hecho de que las gaussianas con exponentes menores son las más expandidas, y por lo tanto las que han de tener una mayor flexibilidad para poder adaptarse al entorno molecular. La segunda de las reglas se debe a que las gaussianas que contribuyen significativamente a dos o más orbitales atómicos tienen una gran importancia pues describen zonas energéticamente importantes con lo que resulta favorable el dejarlas sin contraer /27/. El tener que dejar descontraídas ciertas primitivas para que se cumpla la regla (ii) puede repercutir en que tengamos una base demasiado extensa. La forma de evitar este efecto fué



propuesta también por T.H.Dunning /36,37/ y consiste en repetir la primitiva en cada orbital atómico que contribuya significativamente, lo cual implica normalmente el tener que calcular varias veces una misma integral sobre funciones primitivas. En 1973, R.C.Raffenetti /38/ generalizó la idea anterior introduciendo la idea de contracción general, según la cual, todas las gaussianas primitivas pueden contribuir a cada uno de los orbitales contraídos. Además desarrollo un programa /38,39/ para el cálculo de integrales que evita el calcular más de una vez cada integral sobre primitivas. La manera de operar en la contracción general consiste en tomar los orbitales atómicos autoconsistentes como el conjunto de funciones contraídas para la base mínima, sobre la que se construyen las de mejor calidad añadiendo otros orbitales contraídos externos. De esta manera se consigue por un lado reproducir totalmente las energías SCF de los átomos, cosa que no se conseguía con el esquema segmentado, y por el otro se describe adecuadamente los efectos moleculares al ir añadiendo más orbitales externos. En cuanto a estos orbitales externos, R.C.Raffenetti, propuso dos alternativas. La primera consiste en añadir funciones gaussianas sin contraer, mientras que la segunda es añadir orbitales contraídos que corresponde a orbitales virtuales en los cálculos atómicos con la base descontractaída. Nos referiremos a la primera alternativa mediante la notación SGTO, mientras que para la segunda será VAO. En el caso SGTO se añade por regla general las gaussianas de

exponentes más pequeños lo que está de acuerdo con la primera de las reglas de T.H.Dunning anteriormente citadas. En el caso del esquema VAO se añaden los orbitales atómicos virtuales de menor energía, siendo esta elección evidentemente arbitraria, ya que es bien conocido que en el método Hartree-Fock los orbitales virtuales no están unívocamente determinados /40/. En ambos casos, SGTO y VAO, se consigue que el número de gaussianas contraídas se mantenga por debajo del número necesario en el esquema segmentado para la obtención de una misma calidad en los resultados. De hecho se ha comprobado /38/ que para obtener resultados de una misma calidad el esquema segmentado necesita una base de tipo DZ para conseguir el resultado de una SV del esquema general.

Si bien los procedimientos de contracción indicados anteriormente presentan claras ventajas, también presentan ciertos inconvenientes. Esto se debe a que los coeficientes y los exponentes optimizados energéticamente en el SCF atómico con la base descontraída tienden a hacer una buena descripción del entorno nuclear a expensas de la zona de valencia. Además, también cabe esperar que el hecho de contraer un orbital pueda influir sobre la contracción de los demás. En este sentido, E.Clementi y col. /41/ propusieron en 1978 un procedimiento iterativo para conseguir una contracción óptima mediante cálculos SCF atómicos. En este procedimiento se parte de un conjunto de funciones primitivas de exponentes optimizados, consistiendo el primer paso en decidir cuantas primitivas

van a describir cada uno de los orbitales contraídos que se quieren obtener. Una vez establecido esto se procede a hacer un cálculo previo con la base descontraída, seguidamente se contraen, con los mismos criterios que la contracción segmentada, todas las gaussianas primitivas para obtener el conjunto de todos los CGTO. A partir de aquí se empieza el procedimiento iterativo, donde el primer ciclo consiste en mantener contraído el primero de los CGTO y descontraer todos los demás, procediendo a realizar un cálculo SCF. A partir de los coeficientes de este cálculo SCF se obtiene el segundo orbital contraído, después de lo cual se procede a realizar otro cálculo SCF manteniendo los dos primeros CGTO contraídos y las demás primitivas descontraídas, obteniéndose con esto los coeficientes del tercer orbital contraído. Así se procede hasta que se tienen todos los orbitales contraídos, procediendo seguidamente a un último cálculo SCF en el que se mantienen todos los orbitales contraídos salvo el primero que se descontrae, obteniendo con esto la contracción óptima para el primero la cual se había fijado de entrada sin optimizar. En este procedimiento está claro que se tiene en cuenta el efecto que produce en la contracción de cada orbital el hecho de estar los demás contraídos, pero sigue sin corregirse del todo el problema de la excesiva preferencia de las primitivas a describir la zona nuclear, puesto que éste es debido principalmente a que los exponentes utilizados son los optimizados energéticamente en los átomos.

Para obtener una base que no presente estos problemas, S.Huzinaga y col. /42,43,44/ propusieron una sistemática de optimización de los exponentes y los coeficientes de contracción simultáneamente, sobre sistemas atómicos. De una forma resumida, el procedimiento es el siguiente /42/. Supongamos que para una simetría dada hay N CGTO que corresponden, por ejemplo, a los orbitales atómicos  $S_1, S_2, \dots, S_n$ , y que cada uno es combinación de K funciones gaussianas primitivas. Para determinar el i-ésimo orbital  $S_i$ , se fijan los (N-1) orbitales restantes con unos coeficientes de contracción de partida y se resuelve el cálculo SCF con las (N-1+K) funciones de base, optimizándose sólo los exponentes de las K primitivas descontraídas. Seguidamente se realiza un cálculo con los N orbitales contraídos. Si la energía resultante del cálculo con los N orbitales contraídos, incluyendo el nuevo  $S_i$  obtenido, da más baja que incluyendo el  $S_i$  del ciclo anterior se toma el  $S_i$  como bueno, de lo contrario se mantiene el antiguo y se procede a optimizar el siguiente orbital. Este procedimiento se sigue hasta que han sido optimizados todos los orbitales contraídos de todas las simetrías, y se llega a la convergencia en la energía de los cálculos con los N orbitales contraídos.

Un procedimiento semejante fue propuesto por R.Ditchfield y col. /45/, con la diferencia de que ellos optimizaban tanto los exponentes como los coeficientes por el mismo método, no aplicando el procedimiento SCF para los coeficientes.

### III - 4.2.2. - Optimización Por Ajuste De Mínimos Cuadrados

Para los métodos de optimización de funciones gaussianas basados en el ajuste a conjuntos de base de calidad superior, cabe pensar principalmente en dos tipos conjuntos de buena calidad: orbitales atómicos y orbitales de Slater. De los dos conjuntos, el único realmente utilizado es el de STO, pues el ajuste a los AO presenta grandes inconvenientes y ninguna ventaja.

El método de ajustar una combinación de funciones gaussianas a un orbital de Slater intenta reunir las propiedades y calidad de los STO con las facilidades de cálculo de los GTO, y surge como consecuencia de la transformación integral /25/:

$$e^{-\zeta r} = \frac{\zeta}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \alpha^{-3/2} e^{-\frac{\zeta}{4\alpha}} e^{-\alpha r^2} d\alpha$$

en la cual se ve que una función exponencial se puede desarrollar como "suma de infinitas gaussianas infinitamente cercanas". De hecho, en base a esta igualdad, podría pensarse en sustituir, en los cálculos de integrales con STO, todas las exponenciales por la correspondiente transformación integral, pero se ha comprobado que muchas veces existen problemas de convergencia en el cálculo

numérico de las integrales /15/, además de que el cálculo de esta integral adicional puede hacer que no sea tan rápido el cálculo de integrales sobre gaussianas. Así pues, es más práctico aproximar la exponencial mediante una expansión finita de gaussianas:

$$e^{-\zeta r} \approx \sum_{i=1}^N c_i e^{-\alpha_i r^2}$$

o de una forma más general:

$$\psi_{m\ell m}^s(\zeta; r) \approx \sum_{i=1}^N c_i \phi_{i, m' \ell m}^s(\alpha_i; r)$$

con  $\phi_{i, m' \ell m}^s$  y  $\psi_{m\ell m}^s$  orbitales de tipo gaussiano y tipo Slater respectivamente, cuya forma explícita ya ha sido indicada en los apartados III-3. y III-4. El conjunto de coeficientes  $\{c_i\}$  y exponentes  $\{\alpha_i\}$  son optimizados a fin de que el ajuste sea el mejor posible. Además, se puede ver fácilmente que es suficiente llevar a cabo la optimización para un valor del exponente de Slater de uno, pues transformando posteriormente los exponentes de las gaussianas según la igualdad:

$$\zeta_{g,i} = \zeta_s^2 \alpha_i$$

se consigue tener representado el STO de exponente  $\zeta_s$ , ya

que el único efecto que tiene el exponente,  $\zeta_s$ , sobre los coeficientes,  $\{c_i\}$ , es el de un factor de normalización que se obtiene según /46/:

$$\Psi_{\mu}^s(\zeta_s; r) = \zeta_s^{3/2} \Psi_{\mu}^s(1; r)$$

donde los  $\Psi_{\mu}^s$  son orbitales de Slater de tipo  $\mu$ .

Dos son los métodos más utilizados para llevar a cabo la optimización de los coeficientes y exponentes antes mencionados. En ambos métodos se comprueba la obtención de mejores resultados al utilizar gaussianas de tipo 1S para aproximar cualquier STO de tipo S /17,25/. El primer método es el del método variacional de R.Mcweeny /26/, el cual se basa en el hecho de que los STO son funciones propias del operador:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2}$$

Se aplica entonces el método variacional a una función de prueba consistente en una combinación lineal de gaussianas. Los parámetros variacionales son el conjunto de todos los coeficientes y exponentes. Este método se encuentra con el problema de la existencia de múltiples mínimos, con lo que diferentes conjuntos de exponentes pueden dar esencialmente la misma energía /25/.

El segundo método es el de ajuste por mínimos cuadrados, el cual obtiene el conjunto de coeficientes y exponentes mediante la minimización de una integral del tipo:

$$V(\tau; c_i, \alpha_i) = \int_{\tau} [\psi_{m\ell m}^s(\tau) - \sum_{i=1}^N c_i \phi_{i, m' \ell m}^g(\alpha_i)]^2 d\tau$$

Uno de los conjuntos obtenidos por este método más ampliamente conocido es el debido a J.A.Pople y col. /46/ donde cada uno de los distintos STO se aproxima por el mismo número,  $N$ , de gaussianas, utilizándose la notación STO-NG. Las integrales que se minimizan para estas bases en particular son:

$$\mathcal{E}_{1s} = \int_{\tau} [\psi_{1s}^s - \psi_{1s}^g]^2 d\tau$$

$$\mathcal{E}_{2s} + \mathcal{E}_{2p} = \int_{\tau} [\psi_{2s}^s - \psi_{2s}^g]^2 d\tau + \int_{\tau} [\psi_{2p}^s - \psi_{2p}^g]^2 d\tau$$

donde  $\psi_{\mu}^s$  son los STO y  $\psi_{\mu}^g$  son las combinaciones lineales de gaussianas que se desea obtener. El hecho de optimizar conjuntamente los errores  $\mathcal{E}_{2s}$  y  $\mathcal{E}_{2p}$  proviene de que en estas bases se impone la restricción de que los exponentes del orbital 2S y 2P sean los mismos, lo cual facilita y da mayor rapidez al cálculo de integrales.



En general este tipo de bases dan, para un mismo número de primitivas, peores energías que las bases indicadas en el apartado anterior, debido principalmente a una pobre descripción de los orbitales internos, los cuales necesitan ser descritos por un mayor número de gaussianas que los de valencia, si bien también influye apreciablemente la restricción impuesta en los exponentes de los orbitales 2S y 2P.

A fin de mejorar los resultados, J.A.Pople y col. /45,47,48,49,50/ propusieron posteriormente las bases N-31G con N=4,5,6, donde se utilizan funciones de tipo STO-NG para los orbitales internos y para los de valencia se desdoblan en dos, de forma que hay una gaussiana primitiva descontráida, y las otras tres primitivas son contraídas a un orbital ( quedando por lo tanto una base del tipo SV), resultando así una mayor flexibilidad que con las bases STO-NG. Hay que indicar que, si bien la idea de estas bases proviene de una generalización de las STO-NG, los coeficientes y exponentes se obtienen por optimización directa de la energía, con lo que tendrían que haberse clasificado junto a las del apartado anterior.

Ya se ha mencionado que el ajuste por mínimos cuadrados da una mala representación de las zonas cercanas al núcleo, pero por el contrario la representación a distancias grandes es aceptable. Este hecho se puede corregir de forma que se describa correctamente la zona del espacio que a nosotros nos interese, simplemente añadiendo un factor de ponderación /51/ en la integral de mínimos cuadrados,

quedando como:

$$V(\mathcal{E}; c_i, \alpha_i) = \int_{\mathcal{V}} \left[ \Psi_{n, l, m}^s(\mathcal{E}) - \sum_{i=1}^N c_i \Phi_{i, n, l, m}^G(\alpha_i) \right]^2 \omega(r) d\mathcal{V}$$

donde el factor de ponderación,  $\omega(r)$ , depende sólo de la distancia. Factores típicos de ponderación son  $r^{-2}$ ,  $r^{-1}$ ,  $r^0$ ,  $r^1$ ,  $r^2$ ,  $(r^m)$  /52,53/, donde los dos primeros sirven para mejorar la descripción cerca del núcleo, el tercero es el método sin factor de ponderación, y los últimos sirven para mejorar la descripción de los puntos alejados del núcleo. El hecho de ponderar el ajuste para una buena descripción de según que zonas del espacio, está relacionado con el hecho de que, generalmente, las propiedades monoeléctricas dependen principalmente de sólo una región del espacio /52/.

Por último, indicar que si bien existen más métodos propuestos en la bibliografía para el ajuste de un conjunto de funciones a otro, estos no son en la práctica utilizados. Entre estos métodos cabría destacar los métodos propuestos por N.H.F.Beebe y S.Lunell /54/, y el propuesto por L.Adamowicz /55/. El primero de ellos se basa en un método de operadores de proyección para realizar el primer ajuste, procediendo posteriormente a un ajuste por mínimos cuadrados. De hecho este método es bastante similar al antes indicado. En cuanto al segundo de los métodos, se basa en la realización de la descomposición

espectral del operador de Fock en la base de buena calidad, pudiéndose obtener con este operador las energías orbitales que surgen de aplicarlo a spin-orbitales que son combinación lineal de las funciones de base de mala calidad. La optimización de los exponentes y coeficientes se lleva a cabo con respecto a la suma, para todos los spin-orbitales ocupados, de los valores absolutos de las diferencias de las energías orbitales resultantes de la base de buena calidad y las de la mala calidad.

### III - 4.3.- Optimización De Orbitales Gaussianos En Moléculas

Hasta el momento se ha indicado solamente la manera de obtener bases óptimas para los sistemas atómicos. Cuando estas son utilizadas en cálculos moleculares surge la pregunta de hasta que punto son válidas dichas funciones, o si es posible una mejora sustancial en base a una optimización molecular. Previamente se ha mencionado que la utilización de bases atómicas da buenos resultados moleculares si se flexibiliza adecuadamente la base, lo cual se consigue por medio de la descontracción de funciones de exponentes bajos, y, por lo tanto, aumentando el tamaño de la base. Otra forma, complementaria, de dar mayor flexibilidad a la base es añadir funciones de polarización y funciones difusas. Ya se ha indicado

anteriormente que las funciones de polarización tienen sentido sólo en cálculos moleculares y no en atómicos. Así pues la optimización de exponentes de polarización ha de ser en el entorno molecular, de hecho, se dice que dichos exponentes se optimizan para una "situación de enlace" o "estado de valencia" /56/. En este sentido, M.Urban y col. /6,57/ propusieron valores distintos de los exponentes según el "estado de valencia" del átomo para el caso de átomos del primer período. El método de optimización de los exponentes de polarización, al igual que los de no polarización, se realiza principalmente de dos formas. La primera consiste en la optimización directa con respecto de la energía total para un conjunto de moléculas que se suponen hallarse en un "estado de valencia" equivalente /57/, y la segunda se basa en intentar ajustar orbitales de Slater de polarización /58/, ya sea por el método variacional de R.Mcweeny /26/ o por ajuste de mínimos cuadrados. El efecto más destacable que produce la utilización de funciones de polarización es la gran mejora que se obtiene en los valores de las propiedades monoeléctricas. Esto se debe principalmente a que ciertas contribuciones a las propiedades monoeléctricas son cero por simetría a no ser que se añadan funciones de polarización /59/. Además es bien conocido que si lo que se desea es aproximarse al límite Hartree-Fock, es imprescindible la utilización de funciones de polarización, ya que de lo contrario la convergencia hacia dicho límite es extraordinariamente lenta /6/.

En lo que se refiere a las funciones difusas, éstas sólo son necesarias si los sistemas a estudiar involucran alguna especie cargada negativamente, o bien algún estado de Rydberg /60/. Dichas funciones consisten en primitivas con exponentes muy pequeños, lo que confiere la cualidad de difusas a dichas funciones. Por lo general dichas primitivas son de simetría S, si bien también se utilizan las de tipo SP (cuatro funciones con el mismo exponente, una de tipo S y tres de tipo P) /61/, manteniéndose en todos los casos sin contraer.

### III - 4.3.1.- Optimización De Exponentes

En cuanto a la optimización molecular hay que precisar su significado, pues la utilización de bases óptimas para cada molécula particular no es desde ningún punto de vista operativo. La finalidad última de la optimización de bases en moléculas es que éstas sean capaces de dar, en cierto grado, una descripción del entorno molecular, independientemente de la molécula que contenga dicho entorno, teniendo que ser, por lo tanto, funciones que presenten un alto grado de transferibilidad de un sistema a otro. Este hecho es simplemente el equivalente al concepto de grupos funcionales en química.

La optimización de funciones de base en sistemas moleculares requiere, al igual que en los atómicos, la

optimización tanto de los exponentes como de los coeficientes de contracción. Evidentemente la optimización de exponentes en moléculas resulta ser tan contoso que es irrealizable desde un punto de vista práctico. Si bien se ha dicho anteriormente que solía ser más rentable añadir nuevas funciones en el conjunto de base que optimizar los exponentes, sucede frecuentemente que, para moléculas no excesivamente grandes, este aumento implica el sobrepasar las posibilidades o medios de cálculo disponibles, viéndose uno obligado a restringir la dimensión de la base. Se concluye pues, que se ha de recurrir a métodos de optimización de exponentes alternativos a la optimización directa, procurando mantener relativamente bajo el número de variables. En este sentido, el método más ampliamente utilizado, y generalmente el único, es el de escalado de los orbitales contraídos /17/. Este procedimiento consiste en escalar la coordenada radial por medio de un factor de escala, o sea, en sustituir  $r$  por  $\zeta r$ , lo que significa en el caso de funciones gaussianas, el multiplicar el exponente de cada primitiva por  $\zeta^2$ . Los valores de los factores de escala se obtienen por optimización directa en el cálculo molecular, consiguiéndose así una optimización de todos los exponentes de cada función contraída por medio de una sola variable. De hecho no se optimiza un factor de escala para CGTO sino sólo para los de valencia, ya que los CGTO del "core" son prácticamente iguales en los átomos y en las moléculas. Además se suele utilizar también el mismo factor de escala para los orbitales de distinta

simetría dentro de un mismo número cuántico principal. Las principales conclusiones que se sacan de la utilización de factores de escala son /62/ que su uso sobre conjuntos de exponentes rigurosamente optimizados en átomos mejora ligeramente la energía total, pero puede llevar a un empeoramiento del resto de propiedades monoeléctricas, sobre todo si se impone la última de las restricciones indicadas,  $\zeta_{2s} = \zeta_{2p}$ . Se encuentra además /62/, que todos los factores de escala son próximos a uno, salvo el correspondiente al átomo de hidrógeno que se suele tomar 1.2 /47/.

Dentro de los conjuntos de funciones de base expuestos anteriormente existe uno que es especialmente útil a la hora de optimizarlo para un entorno molecular: son los "even-tempered" /34/. Su optimización requiere la optimización de tan solo dos variables, el primer exponente y la razón de la serie geométrica /63/. Debido a que estos conjuntos suelen ser más extensos que los de optimización directa, los mismos autores indican /63/ que su optimización molecular no es lo suficientemente ventajosa.

Otro interesante método de optimización parcial de los exponentes es el propuesto por R.A.Poirier y col. /64,65/ en el cual se define un parámetro formal de carga,  $Q$ , del cual dependen los exponentes óptimos según la forma cuadrática:

$$\alpha = a Q^2 + b Q + \alpha^0$$

siendo  $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$ ,  $a = (a_1, a_2, \dots, a_m)$ ,  $b = (b_1, b_2, \dots, b_m)$ , y  $\alpha^0 = (\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_m^0)$ . Los coeficientes  $a_i$ ,  $b_i$ , y  $\alpha_i^0$  se determinan por medio de los exponentes óptimos para el átomo cargado positivamente ( $Q=+1$ ), neutro ( $Q=0$ ) y negativamente ( $Q=-1$ ). A partir de este momento la obtención de los exponentes óptimos en una molécula se limita a la determinación o parametrización de la carga formal en cada átomo. La optimización se puede llevar a cabo con respecto de la energía total, de las propiedades monoeléctricas o de ambas a la vez /66/, dando resultados bastante satisfactorios /66/.

### III - 4.3.2.- Obtención De La Contracción

La utilización de coeficientes de contracción óptimos en moléculas al contrario que en los factores de escala, aparece raras veces aplicada en la bibliografía, pudiendo encontrar su utilización tan sólo en aquellos trabajos donde se propone la metodología. Esto se debe principalmente a que existen muy pocos trabajos que hayan establecido el comportamiento de dichas bases, además de no existir unas amplias tablas donde obtener directamente los coeficientes. Esto obliga a que quien los quiera utilizar los deba de obtener, basándose por lo general en métodos de obtención poco claros. En este sentido, K. Ruedenberg y col. /63,67/ propusieron lo que ellos denominaron MOCETGAO



( molecular contracted even-tempered gaussian atomic orbitals ), utilizando funciones de tipo even-tempered y optimizando la contracción en base a diagonalizar los distintos bloques (correspondientes a funciones primitivas sobre cada átomo) de la matriz densidad del cálculo molecular con la base de primitivas descontractada. Evidentemente, dicho proceso es de excesiva complejidad para poder recibir una amplia aceptación.

Por otro lado, W.Kolos /63/ optimizó variacionalmente los coeficientes en el entorno molecular, utilizando varios factores arbitrarios de escala, quedando, por lo tanto, claro la obtención de los coeficientes, pero no así la metodología a seguir para los exponentes, ya que no se sabe en ningún momento hasta qué punto influyen los factores de escala arbitrarios sobre la contracción.

En este contexto se encuadra la presente tesis, en la cual se pretende establecer, con la máxima claridad posible, una metodología a seguir en la utilización de orbitales atómicos adaptados al entorno molecular por medio de la contracción según el esquema general de contracción de funciones gaussianas. Se ha dado especial énfasis al caso de conjuntos de base pequeños, en concreto a bases mínimas, pues es en los casos en los que uno se ve obligado a su utilización cuando existe una mayor necesidad de elegir la base mínima mejor optimizada para la molécula o sistema molecular que se desee estudiar.

IV - METODOLOGIA

#### IV - 1. - CONSIDERACIONES GENERALES

Establecida la problemática que presenta la utilización de conjuntos de base en los cálculos "ab initio", pasaremos a concretar cuales son los métodos de cálculo utilizados y las magnitudes calculadas.

Para los cálculos de la energía total se ha utilizado el método RHF /5/ con los estados de capas cerradas y el método UHF /5/ con los de capas abiertas. Los programas utilizados para este fin son: el BIGGMOLI /38,69/ para el cálculo de las integrales necesarias de forma efectiva, incluso utilizando bases contraídas según el esquema general; el programa INITIO /70/ para la parte SCF de los cálculos RHF; una versión adaptada al BIGGMOLI del programa POLYATOM /71/ para la parte SCF de los cálculos UHF; y por último el paquete de programas GAUSSIAN-80 /72/ para la realización de optimizaciones de geometrías.

A parte de la energía total se han calculado otras magnitudes, consistentes principalmente en propiedades monoeléctricas y momentos multipolares. De cada uno de los diferentes momentos multipolares se puede, como ya se ha indicado en el capítulo anterior, establecer en qué medida la función de onda describe correctamente las

diferentes zonas del espacio.

Las propiedades que han sido calculadas son:

- El momento dipolar, definido, en u.a., como

$$\mu_{\alpha}(A) = \sum_k Z_k (R_{kA})_{\alpha} - Z \sum_i \langle \phi_i | (r_{iA})_{\alpha} | \phi_i \rangle$$

donde  $k$  suma a todos los núcleos e  $i$  a todos los spin-orbitales  $\phi_i$ . El subíndice  $A$  indica el punto respecto al cual se calcula el momento, y  $\alpha$  corresponde a los ejes de coordenadas  $X, Y, Z$ . Esta propiedad nos da una idea de la polaridad de la molécula.

- Los momentos de segundo orden, definidos, en u.a., como

$$(r_{\alpha} r_{\beta})(A) = \sum_k Z_k R_{k\alpha} R_{k\beta} - Z \sum_i \langle \phi_i | (r_{iA})_{\alpha} (r_{iA})_{\beta} | \phi_i \rangle$$

los cuales dan una idea de la forma y tamaño de la distribución de carga molecular. A partir de los momentos, tomando como origen el centro de masas, se puede calcular el momento cuadrupolar, que, según la definición de A.D. Buckingham /73/, es,

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left\{ 3(r_{\alpha} r_{\beta}) - \delta_{\alpha\beta} \sum_{\alpha} (r_{\alpha} r_{\alpha}) \right\}$$

este momento nos da una medida de la desviación de la simetría esférica para la distribución de carga, siendo ésta una medida mucho más sensible de la calidad de la función de onda que los momentos de segundo orden /59/.

- El potencial en un punto, definido, en u.a., como

$$\Phi(A) = \sum_k' \frac{Z_k}{R_{kA}} - 2 \sum_i \langle \phi_i | \frac{1}{r_A} | \phi_i \rangle$$

donde la comilla indica que si el punto A coincide con alguno de los núcleos, el sumando correspondiente no se tiene en cuenta.

- El campo eléctrico en un núcleo, definido, en u.a., como

$$E_\alpha(A) = - \sum_k' Z_k \frac{(R_{kA})_\alpha}{R_{kA}^3} + 2 \sum_i \langle \phi_i | \frac{(r_A)_\alpha}{r_A^3} | \phi_i \rangle$$

La utilidad de esta propiedad proviene del hecho de que, para la geometría de mínima energía, la suma de las fuerzas debidas a los electrones y a los núcleos se cancelan si la función de onda es la exacta o si es la correspondiente al límite Hartree-Fock. Para funciones aproximadas, el cálculo de la fuerza neta sobre todos los núcleos es una medida muy sensible a la calidad del conjunto de base/76,77/. Dicha fuerza viene dada por  $f_\alpha = \sum_k Z_k E_\alpha(k)$ ,  $\alpha = x, y, z$

En el caso en que, además de utilizar funciones aproximadas, no se lleve a cabo una optimización exhaustiva de la geometría, es difícil decir que parte de esta fuerza no nula se debe a no estar en el mínimo y que parte a la mala calidad de la base.

- El gradiente del campo eléctrico, definido, en u.a., como

$$q_{\alpha\beta}^A = - \sum_k^1 z_k \frac{\{3(R_{kA})_\alpha (R_{kA})_\beta - \delta_{\alpha\beta} R_{kA}^2\}}{R_{kA}^5} + \\ + 2 \sum_i \langle \phi_i | \frac{\{3(r_A)_\alpha (r_A)_\beta - \delta_{\alpha\beta} r_A^2\}}{r_A^5} | \phi_i \rangle$$

donde las comillas indican que las singularidades de  $1/r$  no se suman. El principal interés de esta propiedad viene de la igualdad

$$X_{\alpha\beta}^A = -e q_{\alpha\beta}^A Q^A$$

que relaciona la constante de acoplamiento cuadrupolar,  $X_{\alpha\beta}^A$ , con el momento cuadrupolar nuclear,  $Q^A$ , y el gradiente del campo eléctrico en el núcleo A. Conocidas dos de estas magnitudes se puede hallar la tercera.

También se han calculado las propiedades magnéticas de susceptibilidad,  $\chi_{\alpha\beta}$ , y apantallamiento de un núcleo,  $\sigma_{\alpha\beta}^A$ . En ambos casos el valor total de la propiedad depende de dos términos, el diamagnético y el paramagnético /74/.

Asimismo, en ambos casos el término diamagnético se calcula a partir de la función de onda del estado fundamental, mientras que el término paramagnético presenta, debido a la aplicación sobre el sistema de un campo magnético /75,76/, contribuciones de la corrección de primer orden a la función de onda del estado fundamental. Por este motivo, en el presente trabajo sólo se ha procedido al cálculo de la componente diamagnética de ambas propiedades. Los tensores  $\chi_{\alpha\beta}^d$  y  $\sigma_{\alpha\beta}^d$  se definen como:

$$\chi_{\alpha\beta}^d = - \left( \frac{e^2 N_A}{4 m_e c^2} \right) \cdot \left( 2 \sum_i \langle \phi_i | r_{iA}^2 \delta_{\alpha\beta} - (r_{iA})_\alpha (r_{iA})_\beta | \phi_i \rangle \right)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^d = \left( \frac{e^2}{2 m_e c^2} \right) \cdot \left( 2 \sum_i \langle \phi_i | \frac{r_{iA}^2 \delta_{\alpha\beta} - (r_{iA})_\alpha (r_{iA})_\beta}{r_{iA}^2} | \phi_i \rangle \right)$$

También se han calculado los valores promedio de dichas magnitudes, los cuales vienen dados por las expresiones

$$\chi_{AV}^d = \left( \frac{-e^2 N_A}{6 m_e c^2} \right) \left( 2 \cdot \sum_i \langle \phi_i | r_A^2 | \phi_i \rangle \right)$$

$$\sigma_{AV}^d(A) = \left( \frac{e^2}{3 m_e c^2} \right) \cdot \left( 2 \sum_i \langle \phi_i | \frac{1}{r_A} | \phi_i \rangle \right)$$

Estas magnitudes son, simplemente, proporcionales a la componente electrónica de los valores esperados de  $\langle r_A^2 \rangle$  y  $\langle \frac{1}{r_A} \rangle$  respectivamente. Su valor se suele dar en p.p.m., y se obtienen directamente de las expresiones anteriores, con las constantes sustituidas, dando /77/

$$\chi_{AV}^d = 0.7922765 \cdot \langle r_{cm}^2 (a.u.) \rangle_N$$

$$\sigma_{AV}^d(A) = 17.74959 \cdot \langle \frac{1}{r_A} (a.u.) \rangle_N$$

Todas estas propiedades han sido calculadas mediante una versión propia, modificada a fin de aceptar el esquema general de contracción, del paquete de subrutinas de cálculo de propiedades monoeléctricas del programa POLYATOM /71/.

Además de las anteriores propiedades, se ha calculado también el primer potencial de ionización (P.I.) basándose directamente en el teorema de Koopman /5/, y el análisis de población de Mulliken /5/, del cual, aunque no corresponda a una magnitud medible experimentalmente, siempre se puede extraer alguna interpretación cualitativa.

En lo referente a las geometrías moleculares utilizadas en los diferentes cálculos, se han tomado, salvo que se



diga lo contrario, las geometrías experimentales /78/. En el apéndice A se han tabulado dichas geometrías para todas las moléculas calculadas en el presente trabajo.

Los conjuntos de funciones primitivas utilizados son: los (5S3P) y (9S5P), dados por F.B.Van Duijneveldt /8/, para los átomos del primer período, y el (9S5P) de S.Huzinaga /24/ para los del segundo. Para el átomo de hidrógeno se han utilizado los conjuntos (3S) y (5S) dados también por F.B.Van Duijneveldt /6/. En el apéndice B se han tabulado los exponentes de dichos conjuntos de base para todos los átomos involucrados en los cálculos moleculares del presente trabajo. También se hallan los coeficientes resultantes del cálculo SCF atómico con dicha base descontractada, así como los desdoblamientos adecuados para su contracción según el esquema de contracción segmentada.

IV - 2. - ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS ESQUEMAS DE CONTRACCION SEGMENTADO Y GENERAL

En el presente apartado se realiza un estudio comparativo de los resultados obtenidos al utilizar los esquemas de contracción general y segmentado. La necesidad de dicho estudio viene del hecho de que R.C.Raffenetti, en su estudio original /38/, utilizó la energía total como único criterio de comparación, no indicando en ningún momento la influencia del esquema de contracción en el cálculo de propiedades monoeléctricas. A fin de comprobar dicha influencia se ha procedido al cálculo de un conjunto de trece, moléculas, conteniendo átomos del primer y segundo período. Estas son LiH, BeH<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF, CO, NaH, H<sub>2</sub>S, HCl, NaCl y Cl<sub>2</sub>. Las geometrías utilizadas se hallan en el apéndice A y corresponden a las experimentales. Los estados calculados han sido siempre los fundamentales. Los conjuntos de primitivas utilizados son los (53) y (95) para las moléculas que no contienen átomos del segundo período, y solamente el (95) para las que si los contienen. Para el átomo de hidrógeno, se han utilizado los conjuntos (3) y (5). En todos los casos, salvo para el LiH, se ha utilizado un factor de escala 1.2

para el hidrógeno, no escalándose ningún otro átomo.

Para las bases contraídas se han tomado únicamente tres tamaños de bases contraídas: Base Mínima o "Single Zeta" (BM o SZ), "Split Valence" (SV) y Doble Zeta (DZ). Para la obtención de dichas bases, según el esquema segmentado, se ha procedido conforme a las tres reglas establecidas por T.H.Dunning /27/, si bien en ningún caso se ha permitido la doble utilización de ninguna primitiva. En el caso del esquema general se ha utilizado solamente el procedimiento SGTO /38/, ya que se ha comprobado que no existen claras diferencias con el VAO /38/. Para ambos esquemas de contracción, los coeficientes utilizados son los tabulados en el apéndice B, indicándose, para los átomos que corresponda, el desdoblamiento óptimo utilizado en el esquema de contracción segmentada.

Los resultados obtenidos para cada contracción y cada molécula son siempre comparados con el respectivo valor de la base descontraída, ya que este último valor es al que se tenderá en el progresivo aumento de la base contraída. En este sentido, se considerará mejor una base contraída que otra en función de que los resultados obtenidos sean próximos o no a los de la base descontraída. Con este fin, se han definido dos parámetros: D y d.

El primero viene dado por:

$$D_i = 100 * \frac{(E_{sz} - E_i)}{(E_{sz} - E_u)}$$

correspondiendo  $E_{sz}$  a la energía total de la base SZ según el esquema de contracción segmentado,  $E_u$  el valor de la

energía total para la base descontractada, y  $E_i$  el valor de la energía total para la base  $i$ . Este parámetro  $D_i$  no es más que el porcentaje del decremento máximo conseguido con la base  $i$ , siendo el valor de referencia el correspondiente a la base mínima del esquema segmentado, el cual es siempre el más alto.

El segundo de los parámetros,  $d$ , se define como

$$d_i = 100 * \frac{(X_i - X_u)}{X_u}$$

siendo  $X_u$  el valor de la propiedad monoeléctrica  $X$  para la base descontractada y  $X_i$  el valor correspondiente a la base  $i$ . Dicho parámetro da simplemente la desviación porcentual con respecto al valor descontractado. Se ha preferido, para el estudio de las propiedades, la utilización de este parámetro  $d$  a la comparación directa con los valores experimentales debido a que nuestro principal interés es ver la influencia de la contracción en los resultados, y no los resultados en sí mismos, los cuales vendrán, para el caso de las propiedades, muy influenciados por la falta de funciones de polarización en los conjuntos de funciones primitivas, circunstancia ajena a la contracción.

En las Tablas II y III se hallan expuestos los resultados para la energía total. Estos son valores relativos a la base mínima del esquema segmentado ( $E_{sz}-E_i$ ), hallándose debajo y entre paréntesis, los valores correspondientes de los parámetros  $D_i$ .

TABLA II

Valores de la diferencia (Esz-E) y del parámetro D en unidades atómicas para moléculas que contienen átomos del primer período. También se incluyen las energías totales para la base descontráida y la SZ del esquema segmentado.

	LiH	BeH2	BH3	CH4	NH3	H2O	HF	CO
Base (53/3)								
SGTO	SZ	0.00247 (24.14)	0.00548 ( 4.81)	0.00845 (23.70)	0.01257 (32.34)	0.03062 (54.52)	0.04176 (70.16)	0.04784 (35.27)
	SV	0.00949 (92.77)	0.11280 (99.01)	0.03548 (99.49)	0.03782 (97.31)	0.05400 (96.14)	0.05821 (97.81)	0.13285 (97.94)
	DZ	0.00951 (92.96)	0.11286 (99.07)	0.03548 (99.50)	0.03784 (97.36)	0.05402 (96.17)	0.05822 (97.83)	0.13318 (98.18)
Seg.	SZ	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)
	SV	0.00942 (92.08)	0.11223 (98.51)	0.03435 (96.32)	0.03566 (91.76)	0.04608 (82.03)	0.04589 (77.11)	0.12096 (89.17)
	DZ	0.00951 (92.96)	0.11285 (99.06)	0.03548 (99.49)	0.03783 (97.34)	0.05390 (96.11)	0.05816 (97.72)	0.13312 (98.14)
Esz		-7.94218	-15.50829	-26.28460	-40.05531	-75.71753	-99.61654	-112.21650
Eu		-7.95241	-15.62222	-26.32026	-40.09418	-75.77370	-99.67606	-112.35215
Base (95/5)								
SGTO	SZ	0.00269 (20.61)	0.00755 ( 5.78)	0.01339 (28.12)	0.02245 (36.12)	0.06489 (55.75)	0.08868 (71.40)	0.09487 (39.53)
	SV	0.01213 (92.95)	0.12885 (98.65)	0.04511 (94.74)	0.06074 (97.73)	0.11194 (96.17)	0.12102 (97.44)	0.22732 (94.72)
	DZ	0.01256 (96.25)	0.12885 (98.65)	0.04517 (94.87)	0.06099 (98.13)	0.11204 (96.25)	0.12105 (97.46)	0.22753 (94.81)
Seg.	SZ	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)
	SV	0.01217 (93.26)	0.11956 (91.54)	0.03987 (83.74)	0.05758 (92.64)	0.10327 (88.72)	0.11090 (89.29)	0.16667 (69.45)
	DZ	0.01221 (93.56)	0.12608 (96.53)	0.04107 (86.27)	0.05775 (92.92)	0.10646 (91.46)	0.11569 (93.15)	0.21829 (90.96)
Esz		-7.95741	-15.53124	-26.33397	-40.12628	-75.89767	-99.90300	-112.46169
Eu		-7.97046	-15.66185	-26.38158	-40.18843	-76.01407	-100.02720	-112.70168

TABLA III

Valores de la diferencia (Esz-E) y del parametro D en unidades atómicas para moléculas que contienen átomos del segundo período. También se incluyen las energías totales para la base descontractada y la SZ del esquema segmentado.

		NaH	H2S	HCl	NaCl	Cl2
Base (95/3)						
SGTO	SZ	0.17340 (83.59)	0.59269 (98.55)	0.77867 (99.69)	0.94040 (99.22)	1.55747 (99.97)
	SV	0.20665 (99.62)	0.60129 (99.98)	0.78101 (99.99)	0.94665 (99.88)	1.55778 (99.99)
	DZ	0.20665 (99.62)	0.60135 (99.99)	0.78101 (99.99)	0.94684 (99.90)	1.55794 (100.0)
Seg.	SZ	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)
	SV	0.17303 (83.41)	0.50031 (83.19)	0.65455 (83.80)	0.78847 (83.19)	1.30509 (83.77)
	DZ	0.20640 (99.50)	0.60003 (99.77)	0.77937 (99.78)	0.94504 (99.71)	1.55451 (99.78)
Esz		-162.13344	-397.74427	-458.86310	-619.94340	-916.59460
Eu		-162.34089	-398.34568	-459.64419	-620.89119	-918.15254

De los resultados de dichas tablas, cabe destacar, principalmente, los siguientes puntos:

a) Las contracciones SV y DZ del esquema general dan, al contrario que para el esquema segmentado, porcentajes prácticamente iguales, independientemente del conjunto de primitivas utilizado.

b) Los porcentajes de las bases SZ del esquema general aumentan con el número atómico del átomo principal.

c) Los porcentajes de las bases SV del esquema segmentado decrecen de una forma moderada, y sólo para moléculas con átomos del primer período, con el aumento del número atómico del átomo principal.

d) Los porcentajes de las bases SV del esquema general son, por regla general, superiores a los correspondientes del esquema segmentado, y en muchos casos comparables a los de las bases DZ del esquema segmentado.

e) En ambos esquemas de contracción, las bases DZ dan prácticamente la energía de la base descontractada.

Los puntos a y d nos indican que podemos obtener resultados de calidad DZ con una base de tamaño menor, como es la SV. El punto b es consecuencia directa del aumento del número de electrones del "core" con el aumento del número atómico, ya que con el esquema general estos electrones son descritos mucho mejor que con el esquema segmentado. El punto c resalta el mal comportamiento de la

contracción segmentada en la descripción de los electrones del "core".

Así pues, se concluye que existe, desde el punto de vista energético, una clara ventaja del esquema de contracción general frente al segmentado.

En las Tablas IV, V, VI y VII se hallan expuestos los resultados, para las mismas bases de antes, de cuatro propiedades monoeléctricas. Los resultados se hallan descritos mediante el parámetro  $d_i$ , dándose también los valores de las propiedades para las bases descontractadas. Las propiedades calculadas son: en la Tabla IV, el momento dipolar; en la Tabla V, la componente sobre el eje de simetría de mayor orden del momento cuadrupolar, tomando como origen el centro de masas de la molécula; en la Tabla VI, la componente, sobre el eje de simetría de mayor orden, del campo eléctrico en el átomo más ligero de cada molécula; y por último, en la Tabla VII, el potencial total sobre el átomo más ligero de cada molécula.

De la observación de los datos de dichas tablas se concluye, principalmente, que no existe una clara diferencia entre la calidad de los resultados de los dos esquemas de contracción. De hecho, los valores del parámetro  $d_i$  son, para ambos esquemas, muy parecidos, si bien cabe indicar que la diferencia de dicho parámetro para las bases SV y DZ del esquema general son, prácticamente siempre, muy inferiores a las correspondientes diferencias del esquema segmentado, lo cual indica que en el esquema



TABLA IV

Valores del parámetro  $d$  para el momento dipolar.  $\mu_z, u$  indica el valor del momento dipolar para la base descontráida en unidades atómicas.

	LiH	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF	CO	NaH	H <sub>2</sub> S	HCl	NaCl
Base (95/3)									
Base (53/3)									
SGTO	SZ	-7.34	-12.22	-13.78	-69.85	-44.56	28.88	11.81	-4.18
	SV	1.49	0.91	0.60	1.43	-1.49	0.28	0.16	-0.55
	DZ	1.49	0.91	0.59	1.34	-1.49	0.22	0.11	-0.33
Seg.	SZ	-7.72	-12.04	-13.67	-70.47	-42.28	27.54	13.61	2.98
	SV	1.83	1.40	1.13	1.79	-0.52	-0.30	0.72	0.22
	DZ	1.49	0.91	0.59	1.36	-1.49	0.30	0.22	-0.27
$\mu_z, u$		0.8525	0.9790	0.8710	0.2684	2.0110	0.5008	0.5019	2.7391
Base (95/5)									
SGTO	SZ	-7.19	-15.14	-16.77	-64.26				
	SV	4.15	0.36	-0.35	-14.41				
	DZ	4.06	0.38	-0.30	-15.39				
Seg.	SZ	-7.82	-14.77	-16.53	-67.22				
	SV	4.19	1.91	1.95	4.20				
	DZ	4.14	0.52	-0.30	-15.56				
$\mu_z, u$		0.8812	1.0422	0.9305	0.2120				

TABLA V

Valores del parámetro d para la componente sobre el eje de simetría de mayor orden del momento cuadrupolar. También se incluyen los valores de dichas componentes para la base descontráida, en unidades atómicas. El origen de coordenadas está en el centro de masas.

	LiH	BeH2	BH3	NH3	H2O	HF	CO	NaH	H2S	HCl	NaCl	Cl2
	Base (95/3)											
SGTO	SZ -22.72	-12.90	12.12	-16.39	-113.4	-9.33	14.09	-48.49	8.04	5.15	-6.42	-0.80
	SV -1.67	-0.20	0.82	-1.55	-19.03	-0.30	0.35	-1.47	1.08	-0.04	-1.18	-0.30
	DZ -1.70	-0.17	0.84	-1.55	-19.01	-0.31	0.40	-1.46	1.07	-0.12	-1.06	0.01
Seg.	SZ -20.91	-11.62	15.90	-17.39	-108.9	-10.33	16.58	-45.89	4.95	10.21	-1.43	13.56
	SV -1.61	-0.14	0.59	-1.45	-17.51	-0.24	0.71	-0.51	1.10	0.92	-0.30	2.22
	DZ -1.71	-0.17	0.84	-1.55	-19.00	-0.31	0.39	-1.46	1.15	-0.04	-1.02	0.06
Qzz,u	-2.8145	-7.3440	0.4111	-1.7471	-0.0616	1.2319	-2.1637	-5.8987	0.4625	1.8271	3.5575	1.1594
	Base (95/5)											
SGTO	SZ -26.32	-15.78	10.12	-32.47	-96.63	-15.78	15.73					
	SV -3.22	1.33	-8.39	-4.53	-8.85	-2.74	3.23					
	DZ -1.15	1.34	-8.72	-4.43	-8.85	-2.69	3.02					
Seg.	SZ -24.44	-13.72	16.67	-33.99	-93.26	-17.74	22.16					
	SV 4.65	2.07	-18.72	-3.73	-5.07	-0.12	6.45					
	DZ 4.66	3.57	-8.43	-4.38	-9.23	-2.27	3.05					
Qzz,u	-2.9403	-7.7525	0.4550	-2.2296	-0.1430	1.3673	-2.1966					

TABLA VI

Valores del parámetro d para la componente sobre el eje de simetría de mayor orden del campo eléctrico sobre el átomo más ligero de cada molécula. En el caso de las moléculas BH3 y CH4 la componente es sobre un eje de orden dos. También se incluyen los valores de dichas componentes para la base descontractada, en unidades atómicas.

	LiH	BeH2	BH3	CH4	NH3	H2O	HF	CO	NaH	H2S	HCl	NaCl	Cl2
Base (53/3)													
SGTO	SZ -12.13	-6.08	89.32	56.18	43.34	38.97	36.05	61.25	-26.09	-15.07	-6.62	40.24	47.30
	SV -0.86	-0.02	2.62	2.92	-11.92	-3.20	0.49	40.90	-0.19	-0.12	0.04	72.34	41.29
	DZ -0.97	-0.06	2.65	2.89	-11.97	-2.20	0.56	40.51	-0.19	-0.12	0.14	67.71	10.27
Seg.	SZ -12.39	-6.08	92.44	60.43	46.71	40.20	37.74	61.07	-26.22	-9.95	-0.97	50.86	24.66
	SV -0.77	0.07	2.37	2.45	-15.57	-3.96	-0.20	40.46	-0.82	0.62	0.26	52.79	23.36
	DZ -0.98	0.06	2.64	2.88	-12.02	-2.24	0.55	40.51	-0.19	-0.13	0.11	67.71	9.28
Ez,u	0.0857	0.2003	0.0505	0.0383	-0.0104	-0.0425	0.1124	0.1737	-0.0421	-0.0779	-0.1147	0.0153	0.0685
Base (95/5)													
SGTO	SZ -12.24	2.21	93.85	76.64	120.34	93.27	60.04	166.92					
	SV -2.77	0.63	-9.10	4.20	-14.82	17.54	15.93	83.44					
	DZ 0.08	0.64	-9.11	3.83	-13.76	17.28	15.78	84.12					
Seg.	SZ -14.12	1.87	98.66	85.15	125.79	96.98	63.95	156.29					
	SV 5.52	11.23	-1.36	8.52	-6.48	19.91	10.19	118.47					
	DZ 5.82	2.74	-1.40	8.01	-11.78	22.06	17.55	83.70					
Ez,u	0.0851	0.1843	0.0542	0.0368	-0.0085	-0.0337	0.1065	0.0988					

TABLA VII

Valores del parámetro  $d$  para el potencial total (electrónico más nuclear) sobre el átomo más ligero de cada molécula. También se incluyen los valores de dicha magnitud para la base descontráida, en unidades atómicas.

	BeH2	BH3	CH4	NH3	H2O	HF	CO	NaH	H2S	HCl	NaCl	Cl2
	Base (95/3)											
Base (53/3)												
SGTO	SZ	20.92	-6.98	-8.03	-5.94	-5.64	-1.08	3.23	2.21	0.98	-0.04	-0.02
	SV	0.05	-0.01	-0.12	-0.08	-0.08	-0.02	-0.26	-0.02	-0.02	0.00	0.00
	DZ	0.07	-0.01	-0.12	-0.08	-0.05	-0.01	-0.26	-0.01	-0.02	0.00	0.00
Seg.	SZ	21.42	-6.65	-7.94	-5.83	-5.53	-0.59	4.42	2.29	0.16	1.12	0.85
	SV	0.06	-0.02	-0.12	-0.09	-0.12	-0.06	0.07	0.02	-0.11	-0.03	-0.04
	DZ	0.07	-0.01	-0.12	-0.08	-0.05	-0.01	-0.26	-0.02	-0.03	0.00	0.00
l/R x,u		-1.1597	-1.1241	-1.1121	-1.0640	-1.0012	-14.571	-1.2212	-1.0197	-0.9691	-35.407	-64.325
	Base (95/5)											
Base (95/5)												
SGTO	SZ	22.02	-8.75	-10.25	-7.59	-7.66	-1.45					
	SV	-0.11	0.06	-0.08	-0.35	-0.57	-0.11					
	DZ	-0.11	0.04	-0.09	-0.36	-0.58	-0.10					
Seg.	SZ	22.97	-8.06	-9.76	-7.44	-7.49	-0.58					
	SV	-1.09	-0.15	-0.11	-0.40	-0.61	0.05					
	DZ	0.04	0.02	-0.12	-0.37	-0.69	0.00					
l/R x,u		-1.1547	-1.1326	-1.1143	-1.0487	-0.9746	-14.614					

general las bases SV y DZ son prácticamente equivalentes. Este comportamiento es el mismo que se da con la energía total. Los resultados de las bases mínimas presentan, por lo general, unas desviaciones muy apreciables con respecto al valor descontraído en ambos esquemas de contracción.

De las propiedades expuestas, cabe indicar que la mejor descripción corresponde al potencial en los núcleos, seguida de los momentos dipolar y cuadrupolar, quedando por último, el campo eléctrico en los núcleos. Este comportamiento era, en cierta medida, de esperar en base a lo indicado en el apartado anterior acerca de las distintas propiedades. Por otro lado, se observa que existen casos puntuales en los que el porcentaje de desviación es significativamente superior a los restantes de la tabla, debiéndose éstos a causas particulares de dichos cálculos. Así por ejemplo, para los momentos dipolar y cuadrupolar de la molécula NaH se encuentran unos valores para  $d$  marcadamente grandes, debido, principalmente, al efecto que tiene el factor de escala de 1.2 en el átomo de hidrógeno. Dicho factor de escala es adecuado para hidrógenos enlazados de forma covalente, presentándose problemas en el caso de enlaces marcadamente iónicos.

El hecho de que, para el campo eléctrico en los núcleos, se observen las mayores desviaciones proviene de que, por un lado, dicha propiedad es muy sensible a la calidad de la función de onda (dependiendo además de si la geometría

molecular ha sido o no optimizada) y de que, por el otro, el valor de la propiedad al que se tiende es cercano a cero, lo que hace que la propia precisión de los valores influya marcadamente sobre los porcentajes.

#### IV - 3. - CONTRACCION OPTIMA DENTRO DEL ESQUEMA GENERAL

Se ha podido comprobar en el capítulo anterior que las bases SV y DZ del esquema general dan resultados prácticamente equivalentes. No obstante, cabe preguntarse hasta qué punto la elección de la sistemática SGTO influye en los resultados, o si existe una elección alternativa, para la contracción de los orbitales que se han de añadir a la base mínima para formar las bases SV y DZ, de forma que se mejoren los resultados. Anteriormente ya se indicó que las sistemáticas SGTO y VAO dan resultados muy semejantes, pero no se sabe nada de si existe o no una elección de la contracción que sea óptima. Asimismo, también para las bases mínimas cabe preguntarse en qué medida son mejorables los resultados por medio de una elección óptima de la contracción. Dicha contracción óptima será, desde luego, óptima para un entorno molecular, pues la elección del esquema general de contracción ya es la óptima para átomos.

Con esta idea se ha puesto a punto un programa de optimización de coeficientes de contracción por un método de gradientes. Dicho programa se ha montado ensamblando los programas BIGGMOLI /69/, INITIO /70/ y un conjunto de subrutinas que implementan el algoritmo de Murtaugh y

Sargent /80/ para la optimización por medio del cálculo de gradientes.

#### IV - 3.1. - Optimización De Bases Split-Valence

Se han realizado los cálculos sobre los cuatro sistemas moleculares siguientes: LiH, BeH<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, y H<sub>2</sub>O. Únicamente se ha utilizado el conjunto de primitivas (53/3) y , salvo para la molécula LiH, los exponentes del hidrógeno se han escalado con un factor de 1.2.

En la Tabla VIII se muestran los resultados obtenidos en la optimización de los orbitales 2Sh, 3S<sub>Li</sub>, 3S<sub>Be</sub>, 3Sc, 3Pc, 3So y 3Po. Hay que precisar que los prefijos numéricos 2 y 3 no corresponden, en este caso, al número cuántico principal, sino que son simplemente la numeración consecutiva a los números cuánticos principales de los orbitales ocupados en la configuración atómica en base mínima. Una notación alternativa, muy utilizada en la bibliografía, consiste en ir poniendo comillas a los orbitales que se añaden, así por ejemplo un orbital indicado aquí por 3Sx, con x=Li,Be,C u O, sería 2Sx', donde el 2 sí indica, en este caso, el número cuántico principal. La optimización se ha efectuado para cada tipo de orbital por separado, y en casos puntuales con varios tipos a la vez. En todos los casos, los gradientes iniciales han sido del orden de 0.01 ó



TABLA VIII

Optimización de los orbitales externos de las bases SV del esquema general. El parámetro D corresponde al mismo que el dado en las tablas II y III. La energía está dada en unidades atómicas.

Molecula	Orbital optimizado	E ini.	( D )	E fin.	( D )
LiH	3S Li	-7.95167	(92.77)	-7.95169	(92.93)
	2S H	"	"	-7.95238	(99.75)
	3S Li y 2S H	"	"	-7.95240	(99.90)
BeH2	3S Be	-15.62109	(99.01)	-15.62115	(99.07)
	2S H	"	"	-15.62206	(99.87)
	3S Be y 2S H	"	"	-15.62212	(99.92)
CH4	3S C	-40.09313	(97.31)	-40.09313	(97.31)
	3P C	"	"	-40.09333	(97.81)
	2S H	"	"	-40.09314	(97.33)
H2O	3S O	-75.77153	(96.14)	-75.77153	(96.14)
	3P O	"	"	-75.77247	(97.88)
	2S H	"	"	-75.77154	(96.15)

0.001, llegándose a la convergencia, por lo general, en unas diez iteraciones. El criterio de convergencia que se ha utilizado en estos casos es el de la energía total, dándole un valor de 0.00001 u.a. (dicho valor es unas cien veces superior al criterio de convergencia de la energía total en cada cálculo SCF).

De los resultados expuestos en la Tabla VIII se concluye que la sistemática SGTO no es, a efectos prácticos mejorable, ya que, como se puede observar, las variaciones del parámetro  $D_i$  son mínimas. En particular, la optimización de los orbitales  $3S_x$  no produce ninguna mejora.

#### IV - 3.2. - Optimización De Bases Mínimas

En una primera etapa, la optimización de las bases mínimas se ha efectuado sobre los sistemas  $BH_3$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  y  $HF$ , usandose los conjuntos de primitivas (53/3). Los exponentes del hidrógeno no han sido escalados, ya que el escalado supone una optimización de los exponentes de los orbitales en el entorno molecular. Como nuestro interés se centra en la optimización de los coeficientes de contracción en moléculas, la utilización de factores de escala sólo haría oscurecer, o provocaría interferencias entre los resultados de una optimización con los de la otra. En un capítulo posterior se efectuará un estudio

detallado de la relación entre los factores de escala y los coeficientes de contracción.

En la Tabla IX se ofrecen los resultados energéticos obtenidos para cada molécula después de haber optimizado únicamente los orbitales de valencia. Se han hecho tres tipos de optimización: en el primero se optimizan todos los orbitales de valencia ( $2S_x+2P_x+1S_h$ ); en el segundo se ha dejado de optimizar el orbital  $2S_x$ ; y en el tercero sólo se ha optimizado el orbital  $1S_h$ . De esta forma se puede estimar la contribución de cada orbital a la mejora total resultante de la optimización de los coeficientes de contracción. En la Tabla X se muestran los coeficientes obtenidos para cada caso de los descritos en la Tabla IX.

De los resultados de las Tablas IX y X se pueden destacar los siguientes puntos:

a) Las energías para las bases descontráidas (53/3) son algo superiores a las presentadas en la Tabla II, en las que sí se habían escalado los exponentes del hidrógeno. Lo mismo ocurre con los valores de  $E_{ini.}$ , pero de una forma mucho más pronunciada, lo que muestra que el escalado influirá de forma distinta en las diferentes elecciones de la contracción.

b) En todos los casos, las bases mínimas de contracción óptima dan un alto porcentaje de la energía máxima que se puede obtener, quedando además

TABLA IX

Valores de las energías, en unidades atómicas, resultantes de la optimización de bases mínimas. E ini. da el valor de la energía de la base mínima con los coeficientes de contracción atómicos, E fin. el valor para la contracción optimizada, Límite descontractado da el valor de la energía resultante al descontractar las gaussianas correspondientes a los orbitales que se optimizan (53/3), [23/3] y [21/3] según el caso), D1 da el porcentaje de energía obtenido respecto al límite descontractado que corresponda, D2 da el porcentaje respecto a la base totalmente descontractada (53/3).

Molécula	Orbitales optimizados	E ini.	Límite descontractado		D1	D2
			E fin.			
BH3	2S <sub>B</sub> +2P <sub>B</sub> +1S <sub>H</sub>	-26.22797	-26.31897	-26.31618	96.93	96.93
	2P <sub>B</sub> +1S <sub>H</sub>	"	-26.31877	-26.31592	96.86	96.65
	1S <sub>H</sub>	"	-26.30450	-26.30304	98.09	82.49
CH4	2S <sub>C</sub> +2P <sub>C</sub> +1S <sub>H</sub>	-39.98711	-40.09389	-40.09080	97.11	97.11
	2P <sub>C</sub> +1S <sub>H</sub>	"	-40.09357	-40.09049	97.11	96.82
	1S <sub>H</sub>	"	-40.08867	-40.08692	98.28	93.47
NH3	2S <sub>N</sub> +2P <sub>N</sub> +1S <sub>H</sub>	-55.94157	-56.02312	-56.00923	82.97	82.97
	2P <sub>N</sub> +1S <sub>H</sub>	"	-56.02287	-56.00912	83.09	82.83
	1S <sub>H</sub>	"	-56.01063	-56.00751	95.48	80.86
H2O	2S <sub>O</sub> +2P <sub>O</sub> +1S <sub>H</sub>	-75.70497	-75.77165	-75.76097	83.98	83.98
	2P <sub>O</sub> +1S <sub>H</sub>	"	-75.77146	-75.76094	84.18	83.94
	1S <sub>H</sub>	"	-75.75948	-75.75627	94.11	76.93
HF	2S <sub>F</sub> +2P <sub>F</sub> +1S <sub>H</sub>	-99.63036	-99.67540	-99.66814	83.88	83.88
	2P <sub>F</sub> +1S <sub>H</sub>	"	-99.67529	-99.66813	84.06	83.86
	1S <sub>H</sub>	"	-99.66910	-99.66421	87.38	75.16

TABLA X

Coefficientes de contracción óptimos para las bases mínimas del esquema general para el conjunto descontraido (53/3). El subíndice x indica B, C, N, O, o F.

Molécula	Orbital atómico	Coef. atómicos	Coef. opt. 2Sx+2Px+1Sh	Coef. opt. 2Px+1Sh	Coef. opt. 1Sh	
BH3	2S <sub>B</sub>	0.00389	0.00499			
		0.02614	0.03345			
		0.11146	0.14230			
		0.17775	0.21913			
		-1.03972	-1.03624			
	2P <sub>B</sub>	0.10607	0.14089	0.13411		
		0.45627	0.63478	0.59626		
		0.63281	0.42465	0.47327		
	1S <sub>H</sub>	0.07045	0.09953	0.10144	0.11804	
		0.40783	0.55000	0.57296	0.68458	
		0.64775	0.49652	0.46483	0.32767	
	CH4	2S <sub>C</sub>	0.00408	0.00408		
			0.02776	0.02730		
			0.11992	0.12473		
			0.17999	0.19342		
-1.04153			-1.04208			
2P <sub>C</sub>		0.11198	0.12024	0.12024		
		0.46423	0.50804	0.50781		
		0.62455	0.57722	0.57722		
1S <sub>H</sub>		0.07045	0.12130	0.12150	0.13062	
		0.40783	0.61640	0.61623	0.64755	
		0.64775	0.40454	0.40461	0.36261	
NH3		2S <sub>N</sub>	0.00420	0.00421		
			0.02802	0.02794		
			0.12587	0.12756		
			0.18050	0.18552		
	-1.04251		-1.04278			
	2P <sub>N</sub>	0.11599	0.11558	0.11548		
		0.46922	0.45034	0.45001		
		0.61928	0.63763	0.63799		
	1S <sub>H</sub>	0.07045	0.13658	0.13692	0.13198	
		0.40783	0.62401	0.62551	0.61528	
		0.64775	0.38578	0.38383	0.39882	

TABLE X (Cont.)

H <sub>2</sub> O	2S <sub>O</sub>	0.00433	0.00433		
		0.02876	0.02877		
		0.13089	0.13151		
		0.18161	0.18376		
		-1.04361	-1.04374		
	2P <sub>O</sub>	0.12284	0.12014	0.12006	
		0.47445	0.45282	0.45249	
		0.61643	0.63857	0.63892	
	1S <sub>H</sub>	0.07045	0.14611	0.14593	0.13781
0.40783		0.63595	0.63596	0.63138	
0.64775		0.36542	0.36554	0.37645	
HF	2S <sub>F</sub>	0.00442	0.00441		
		0.02929	0.02919		
		0.13466	0.13446		
		0.18183	0.18218		
		-1.04425	-1.04433		
	2P <sub>F</sub>	0.12666	0.12444	0.12450	
		0.47775	0.46323	0.46307	
		0.61401	0.62920	0.62933	
	1S <sub>H</sub>	0.07045	0.15355	0.15407	0.14465
0.40783		0.65712	0.65630	0.66054	
0.64775		0.33517	0.33576	0.33751	

claramente establecido que la no optimización del orbital  $2S_x$  no influye prácticamente en la calidad de los resultados energéticos. De hecho, se puede observar en la Tabla X que los coeficientes de contracción óptimos para los orbitales  $2S_x$  son prácticamente los atómicos, mientras que los de los orbitales  $2P_x$  y  $1S_h$  son muy semejantes en los casos indicados por " $2S_x+2P_x+1S_h$ " y " $2P_x+1S_h$ ". Por este motivo no se procederá, salvo casos puntuales, a la optimización de los orbitales  $2S_x$ , los cuales además involucran el mayor número de variables a optimizar, cinco, lo que supone un gran costo de cálculo para la escasa mejora obtenible.

c) La optimización de solamente el orbital  $1S_h$  da un alto porcentaje de la energía, si bien es siempre sensiblemente inferior al obtenido en la optimización " $2P_x+1S_h$ ". En la Tabla X se puede ver que el orbital  $1S_h$  atómico tiene la mayor contribución en la gaussiana más externa, mientras que en todos los demás casos el orbital  $1S_h$  optimizado tiene la mayor contribución en la segunda gaussiana, lo cual indica un corrimiento del máximo del orbital hacia el núcleo de hidrógeno.

A fin de completar el estudio de las bases mínimas optimizadas, se han calculado una serie de propiedades monoeléctricas, que se hallan expuestas en la Tabla XI. En este caso ya no se han efectuado

TABLA XI

Propiedades monoeléctricas para las moléculas BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF en unidades atómicas. Ver texto para las definiciones de propiedades. En Popul. se indica la carga neta sobre el hidrogeno calculada mediante el analisis de poblacion de Mulliken.

Molécula	Propiedad	Coef. atómicos [2L/1]	Coef. opt. lsh [21/1]	Lim. descontaído [21/3]	Coef. opt. 2px+lsh [21/1]	Lim. descontaído [23/3]	Base descontaída (53/3)
BH <sub>3</sub>	(Qzz)cm	2.2868	1.3712	1.3404	1.6160	1.6918	1.6927
	1/R <sub>a</sub>	-11.1470	-11.3068	-11.3051	-11.3380	-11.3412	-11.3379
	1/R <sub>H</sub>	-0.9106	-1.0961	-1.0975	-1.1127	-1.1158	-1.1156
	P.I.	0.5392	0.4970	0.4967	0.4965	0.4955	0.4957
	Popul.	0.0255	0.1928	0.1904	0.0266	0.0066	0.0060
CH <sub>4</sub>	(Qz)cm	-7.5267	-6.1431	-6.1480	-6.1968	-6.2512	-6.2516
	1/R <sub>c</sub>	-14.5215	-14.6544	-14.6544	-14.6733	-14.6751	-14.6738
	1/R <sub>H</sub>	-0.8937	-1.0953	-1.0960	-1.1011	-1.1018	-1.1017
	P.I.	0.5900	0.5417	0.5417	0.5423	0.5430	0.5431
	Popul.	0.2001	0.2337	0.2358	0.1760	0.1665	0.1667
NH <sub>3</sub>	$\mu$	0.7764	0.8053	0.8297	0.8502	0.8279	0.8273
	(Qzz)cm	-1.3067	-1.5272	-1.4880	-1.6259	-1.7147	-1.7154
	1/R <sub>w</sub>	-18.2614	-18.3424	-18.3381	-18.3219	-18.3041	-18.3058
	1/R <sub>H</sub>	-0.8841	-1.0591	-1.0584	-1.0539	-1.0518	-1.0517
	P.I.	0.4460	0.3953	0.3995	0.3994	0.4055	0.4056
	Popul.	0.2330	0.2471	0.2471	0.2731	0.2342	0.2344
H <sub>2</sub> O	$\mu$	0.8541	0.8860	0.9246	0.9647	0.9694	0.9687
	(Qzz)cm	0.1049	-0.0204	0.0170	-0.0294	-0.0499	-0.0499
	1/R <sub>g</sub>	-22.2875	-22.3379	-22.3304	-22.2761	-22.2603	-22.2626
	1/R <sub>H</sub>	-0.8371	-1.0068	-1.0059	-0.9901	-0.9905	-0.9905
	P.I.	0.4970	0.4594	0.4616	0.4720	0.4744	0.4745
	Popul.	0.2941	0.3030	0.2971	0.3436	0.3068	0.3068
HF	$\mu$	0.7655	0.7846	0.8099	0.8438	0.8667	0.8661
	(Qzz)cm	1.4367	1.4214	1.4590	1.5145	1.5419	1.5413
	1/R <sub>F</sub>	-26.6003	-26.6135	-26.6053	-26.5383	-26.5260	-26.5279
	1/R <sub>H</sub>	-0.7564	-0.9307	-0.9329	-0.9093	-0.9112	-0.9113
	P.I.	0.5814	0.5675	0.5682	0.5861	0.5869	0.5870
	Popul.	0.3765	0.3742	0.3589	0.4117	0.3788	0.3785



los cálculos para la base indicada antes como "2Sx+2Px+1Sh". De los resultados presentados en dicha tabla se comprueba que las bases mínimas de contracción óptima reproducen perfectamente los resultados de los límites descontraídos correspondientes, con lo que se consigue que una base mínima proporcione resultados de calidad muy semejante a la de bases mayores.

A fin de tener una referencia de la calidad de las bases mínimas optimizadas, se ha expuesto en la Tabla XII los valores para la energía total y algunas propiedades monoeléctricas obtenidas con las bases de Pople y col. /46,47,48/. De las bases expuestas, la que tiene el número de funciones primitivas más parecido al utilizado por nosotros es la STO-3G, que se corresponde con un conjunto (63/3), mientras que la 4-31G se corresponde ya con un conjunto (74/4). De la comparación de las Tablas XI y XII se puede decir que las bases mínimas de contracción optimizada dan una calidad intermedia entre la base 4-31G (de tipo SV sin polarización) y la 6-31G\* (de tipo SV con polarización).

Por último, y a fin de poder comparar los resultados de la optimización de la contracción con los presentados en la Tabla II, se han efectuado una serie de cálculos puntuales escalando el hidrógeno con un factor de escala de 1.2. Dichos cálculos se hallan expuestos en la Tabla XIII. De estos, se comprueba que el parámetro  $D_i$  aumenta considerablemente en todos los casos, siendo el caso más acentuado el del  $\text{BeH}_2$  donde se pasa de un valor 4.81 a uno

TABLA XII

Valores de la energía total (E tot.), momento dipolar ( $\mu$ ), potencial de ionización (P.I.), y carga neta sobre el hidrógeno (Popul.) para las moléculas CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O y HF, con las bases de Pople y col. /46,47,48/, en unidades atómicas. Los datos han sido tomados de la ref. 5.

Molécula	Propiedad	STO-3G	4-31G	6-31G*	6-31G**	Límite Hartree-Fock	Valor experimental
CH <sub>4</sub>	E tot.	-39.727	-40.140	-40.195	-40.202	-40.225	-
	P.I.	0.518	0.543	0.545	0.543	0.546	0.529
	Popul.	0.06	0.15	0.16	0.12	-	-
NH <sub>3</sub>	E tot.	-55.454	-56.102	-56.184	-56.195	-56.225	-
	$\mu$	0.703	0.905	0.768	0.744	0.653	0.579
	P.I.	0.353	0.414	0.421	0.421	0.428	0.400
	Popul.	0.16	0.30	0.33	0.26	-	-
H <sub>2</sub> O	E tot.	-74.963	-75.907	-76.011	-76.023	-76.065	-
	$\mu$	0.679	1.026	0.876	0.860	0.785	0.728
	P.I.	0.391	0.500	0.498	0.497	0.507	0.463
	Popul.	0.18	0.39	0.43	0.34	-	-
HF	E tot.	-98.571	-99.887	-100.003	-100.011	-100.071	-
	$\mu$	0.507	0.897	0.780	0.776	0.764	0.716
	P.I.	0.464	0.628	0.628	0.627	0.650	0.581
	Popul.	0.21	0.48	0.52	0.40	-	-

TABLA XIII

Valores de las energías, en unidades atómicas, resultantes de la optimización de bases mínimas con un factor de escala de 1.2 para el hidrógeno. E ini. da el valor de la energía de la base mínima con los coeficientes de contracción atómicos, E fin. el valor para la contracción optimizada, Límite descontractado da el valor de la energía resultante al descontractar las gaussianas correspondientes a los orbitales que se optimizan ([21/3],[23/1] y [23/3] según el caso), D1 da el porcentaje de energía obtenido respecto al límite descontractado que corresponda. Di es el mismo parámetro que el utilizado en la tabla II ( ver texto para su definición )

Molécula	Orbitales optimizados	E ini.	( Di )	Límite descontractado	E fin.	( Di )	D1
BeH2	1S <sub>H</sub>	-15.51378	( 4.81 )	-15.62188	-15.61039	( 89.62 )	89.37
CH4	1S <sub>H</sub>	-40.06788	( 32.34 )	-40.08816	-40.08682	( 81.07 )	93.39
	2P <sub>C</sub>	"	( " )	-40.08521	-40.08521	( 76.92 )	100.0
H2O	1S <sub>H</sub>	-75.74815	( 54.52 )	-75.76093	-75.75913	( 74.06 )	85.92
	2P <sub>O</sub>	"	( " )	-75.76040	-75.75049	( 58.68 )	19.10
	2P <sub>O</sub> +1S <sub>H</sub>	"	( " )	-75.77369	-75.76354	( 81.91 )	60.26
HF	1S <sub>H</sub>	-99.65830	( 70.16 )	-99.66909	-99.66651	( 83.95 )	76.09
	2P <sub>F</sub> +1S <sub>H</sub>	"	( " )	-99.67596	-99.67034	( 90.39 )	68.18

de 89.62, lo que indica que la contracción de coeficientes atómicos para el hidrógeno es especialmente incorrecta para este sistema. Existe una excepción a lo dicho anteriormente en el caso de la molécula de H<sub>2</sub>O al optimizar solamente el orbital 2P<sub>o</sub>, manteniéndose el orbital 1S<sub>h</sub> con los coeficientes atómicos, pues el parámetro D<sub>i</sub> pasa de 54.52 a solamente 58.68, lo cual es coherente con el bajo porcentaje D<sub>l</sub>, que es 19.90. La interpretación que se puede dar a este hecho es que si sólo se optimiza el orbital 2P<sub>o</sub>, éste intenta mejorar la mala descripción que se hace del hidrógeno, lo cual hace que los distintos coeficientes de contracción para este orbital tenga que ser muy diferente en los distintos orbitales moleculares que describen zonas distintas de la molécula, como por ejemplo pares no enlazantes o enlaces con el hidrógeno. Al hacer el cálculo con la base del límite descontractado, [23/1], se consigue, al contrario que con la base mínima, que dichos coeficientes tomen el valor adecuado en cada orbital molecular, y de ahí el bajo porcentaje D<sub>l</sub>. Por otro lado, no hay que olvidar que al optimizar la contracción del orbital 2P<sub>o</sub> mantenemos la restricción de que los coeficientes de contracción de los orbitales P<sub>x</sub>, P<sub>y</sub> y P<sub>z</sub> sean los mismos, condición que no tiene porqué cumplirse, ya que dichos orbitales pueden describir distintos "tipos" de electrones, como por ejemplo pares no enlazantes y pares enlazantes.

En base a estos razonamientos es por lo tanto lógico que

en el sistema molecular CH<sub>4</sub> la sola optimización del orbital 2P<sub>c</sub> sí consiga un aumento considerable del parámetro D<sub>i</sub>, pasa de 32.34 a 76.92. Volviendo a la molécula H<sub>2</sub>O, se puede observar que si se optimizan los orbitales 1S<sub>h</sub> y 2P<sub>o</sub> a la vez, el incremento del porcentaje vuelve a ser grande (de 54.52 a 81.91), lo cual, además de confirmar lo dicho anteriormente, indica que la elección correcta de los orbitales a optimizar es o bien sólo el orbital 1S<sub>h</sub> o bien los orbitales 2P<sub>x</sub> y 1S<sub>h</sub> al tiempo, que es, de hecho, como se ha procedido en los cálculos mostrados en las Tablas IX, X y XI.

IV - 4. - RELAJACION DE LAS BASES MINIMAS DE CONTRACCION OPTIMIZADA

En los apartados anteriores se ha podido comprobar cómo la optimización en la contracción de las bases mínimas hace que éstas den unos resultados de calidad semejante a los del límite descontraído. También se vio que la optimización de la contracción de los orbitales que se añaden a las bases mínimas para la obtención de bases SV o DZ no involucraba mejoras sustanciales. Falta, pues, por estudiar cual es el efecto de la relajación, o aumento a bases SV y DZ, de las bases mínimas con contracción optimizada, comparando los resultados con las bases de contracción atómica (con y sin factor de escala en el hidrógeno). Dicha comparación nos dará una idea de cómo los resultados de las bases optimizadas tienden al límite descontraído.

Con esta finalidad se han realizado una serie de cálculos con cuatro tipos de base, A, B, C y D, y tres contracciones para cada base, SZ, SV y DZ, en las moléculas CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O. Dichos cálculos se muestran en las Tablas XIV, XV y XVI respectivamente. La notación de las bases es

TABLA XIV

Valores de la energía total y propiedades monoeléctricas para la molécula CH<sub>4</sub>, en unidades atómicas. La notación A, B, C, D se explica en el texto.

Base	Contracción	E tot.	(ZZ)cm	l/Rc	l/Rh	P.I.	Popul.
A	[21/1]	-39.98711	-7.5267	-14.5215	-0.8937	0.5900	0.2001
	[32/2]	-40.09097	-6.2343	-14.6720	-1.0976	0.5431	0.1608
	[42/2]	-40.09098	-6.2343	-14.6734	-1.0976	0.5431	0.1608
B	[21/1]	-40.08692	-6.1431	-14.6545	-1.0953	0.5417	0.2337
	[32/2]	-40.09233	-6.2652	-14.6727	-1.1004	0.5437	0.1697
	[42/2]	-40.09235	-6.2651	-14.6739	-1.1004	0.5437	0.1698
C	[21/1]	-40.09049	-6.1968	-14.6733	-1.1011	0.5420	0.1760
	[32/2]	-40.09243	-6.2590	-14.6714	-1.1003	0.5435	0.1672
	[42/2]	-40.09245	-6.2590	-14.6726	-1.1003	0.5435	0.1672
D	[21/1]	-40.06788	-6.6492	-14.5750	-1.0229	0.5673	0.1979
	[32/2]	-40.09313	-6.1740	-14.6791	-1.1108	0.5403	0.1687
	[42/2]	-40.09315	-6.1739	-14.6802	-1.1108	0.5403	0.1688
A + Pol.	[211/11]	-40.01889	-7.3556	-14.5262	-0.9222	0.5869	0.1573
	[321/21]	-40.11353	-6.1915	-14.6758	-1.1102	0.5425	0.1047
	[421/21]	-40.11368	-6.1896	-14.6753	-1.1101	0.5425	0.1066
B + Pol.	[211/11]	-40.10704	-5.9721	-14.6815	-1.1185	0.5356	0.2085
	[321/21]	-40.11497	-6.2225	-14.6768	-1.1128	0.5434	0.1197
	[421/21]	-40.11512	-6.2205	-14.6762	-1.1127	0.5434	0.1217
C + Pol.	[211/11]	-40.11100	-6.0233	-14.6934	-1.1243	0.5359	0.1471
	[321/21]	-40.11483	-6.2169	-14.6755	-1.1126	0.5432	0.1171
	[421/21]	-40.11498	-6.2149	-14.6749	-1.1125	0.5432	0.1190
D + Pol.	[211/11]	-40.09592	-6.4565	-14.5933	-1.0523	0.5620	0.1641
	[321/21]	-40.11725	-6.0950	-14.6833	-1.1247	0.5398	0.1233
	[421/21]	-40.11747	-6.0934	-14.6831	-1.1246	0.5398	0.1260
Aprox. lim. H-F		-40.225 <sup>a</sup>	-	-14.7470 <sup>b</sup>	-1.1214 <sup>b</sup>	0.546 <sup>a</sup>	-
Exp.		-	-	-14.9667 <sup>b</sup>	-1.1158 <sup>b</sup>	0.529 <sup>a</sup>	-

a) Ref. 5, b) R.D.Amos, Mol. Phys. 38, 33 (1979)

TABLA XV

Valores de la energía total y propiedades monoeléctricas para la molécula NH<sub>3</sub>, en unidades atómicas. La notación A, B, C, D se explica en el texto.

Base	Contracción	E tot.	$\mu$	(Qzz)cm	1/R <sub>N</sub>	1/R <sub>H</sub>	P.I.	Popul.
A	[21/1]	-55.94157	0.7764	-1.3067	-18.2614	-0.8841	0.4460	0.2330
	[32/2]	-56.01761	0.8295	-1.6572	-18.2995	-1.0453	0.4044	0.2207
	[42/2]	-56.01762	0.8294	-1.6572	-18.3019	-1.0453	0.4044	0.2207
B	[21/1]	-56.00751	0.8053	-1.5272	-18.3424	-1.0591	0.3953	0.2471
	[32/2]	-56.01999	0.8515	-1.6700	-18.3006	-1.0504	0.4040	0.2333
	[42/2]	-56.02000	0.8515	-1.6700	-18.3028	-1.0504	0.4040	0.2333
C	[21/1]	-56.00912	0.8502	-1.6259	-18.3219	-1.0539	0.3994	0.2731
	[32/2]	-56.02003	0.8567	-1.6781	-18.3043	-1.0502	0.4046	0.2368
	[42/2]	-56.02004	0.8567	-1.6782	-18.3063	-1.0502	0.4046	0.2368
D	[21/1]	-55.99702	0.7899	-1.4587	-18.2904	-1.0009	0.4197	0.2286
	[32/2]	-56.02200	0.8652	-1.7177	-18.3056	-1.0631	0.4008	0.2389
	[42/2]	-56.02201	0.8652	-1.7177	-18.3080	-1.0631	0.4008	0.2389
A + Pol.	[211/11]	-56.00410	0.5476	-1.3072	-18.2640	-0.9269	0.4443	0.1953
	[321/21]	-56.07442	0.6400	-1.5752	-18.3287	-1.0720	0.4065	0.1322
	[421/21]	-56.07948	0.6389	-1.5770	-18.3369	-1.0720	0.4064	0.1324
B + Pol.	[211/11]	-56.06013	0.6152	-1.5357	-18.3515	-1.0953	0.3931	0.2067
	[321/21]	-56.07610	0.6546	-1.5902	-18.3295	-1.0759	0.4069	0.1603
	[421/21]	-56.08114	0.6535	-1.5921	-18.3378	-1.0760	0.4067	0.1605
C + Pol.	[211/11]	-56.06134	0.6547	-1.6282	-18.3363	-1.0906	0.3966	0.2363
	[321/21]	-56.07649	0.6588	-1.5995	-18.3331	-1.0758	0.4074	0.1641
	[421/21]	-56.08151	0.6578	-1.6014	-18.3413	-1.0758	0.4072	0.1643
D + Pol.	[211/11]	-56.05598	0.5834	-1.4711	-18.3013	-1.0423	0.4172	0.1861
	[321/21]	-56.07830	0.6537	-1.6516	-18.3338	-1.0872	0.4038	0.1628
	[421/21]	-56.08341	0.6529	-1.6538	-18.3421	-1.0872	0.4036	0.1632
Aprox. lim. H-F		-56.225 <sup>a</sup>	0.653 <sup>a</sup>	-2.21 <sup>c</sup>	-18.4074 <sup>b</sup>	-1.1227 <sup>b</sup>	0.428 <sup>a</sup>	-
Exp.		-	0.579 <sup>a</sup>	-2.42 <sup>c</sup>	-	-	0.400 <sup>a</sup>	-

a) Ref. 5, b) Ref. 77, c) Ref. 81



TABLA XVI

Valores de la energía total y propiedades monoeléctricas para la molécula H<sub>2</sub>O, en unidades atómicas. La notación A, B, C, D se explica en el texto.

Base	Contracción	E tot.	$\mu$ (Qzz)cm	l/R <sub>o</sub>	l/R <sub>H</sub>	P.I.	Popul.
A	[21/1]	-75.70497	0.8541	0.1049	-22.2875	-0.8371	0.4970
	[32/2]	-75.76743	0.9608	-0.0405	-22.2565	-0.9828	0.4742
	[42/2]	-75.76744	0.9607	-0.0405	-22.2588	-0.9828	0.4742
B	[21/1]	-75.75627	0.8860	-0.0204	-22.3379	-1.0068	0.4594
	[32/2]	-75.76932	0.9800	-0.0342	-22.2575	-0.9892	0.4739
	[42/2]	-75.76933	0.9800	-0.0343	-22.2597	-0.9892	0.4739
C	[21/1]	-75.76094	0.9647	-0.0294	-22.2761	-0.9901	0.4720
	[32/2]	-75.76936	0.9873	-0.0332	-22.2613	-0.9893	0.4745
	[42/2]	-75.76937	0.9873	-0.0332	-22.2634	-0.9893	0.4745
D	[21/1]	-75.74815	0.8594	0.0083	-22.2942	-0.9450	0.4830
	[32/2]	-75.77153	0.9879	-0.0499	-22.2601	-1.0004	0.4721
	[42/2]	-75.77155	0.9878	-0.0499	-22.2626	-1.0004	0.4721
A + Pol.	[21/1]	-75.78622	0.6171	0.1096	-22.2965	-0.8998	0.4789
	[32/2]	-75.84456	0.7596	0.0223	-22.3006	-1.0255	0.4599
	[42/2]	-75.85064	0.7576	0.0222	-22.3135	-1.0259	0.4594
B + Pol.	[21/1]	-75.82647	0.6869	-0.0036	-22.3485	-1.0597	0.4404
	[32/2]	-75.84544	0.7714	0.0262	-22.3007	-1.0301	0.4603
	[42/2]	-75.85147	0.7694	0.0262	-22.3138	-1.0305	0.4598
C + Pol.	[21/1]	-75.83067	0.7489	-0.0070	-22.3007	-1.0448	0.4513
	[32/2]	-75.84545	0.7767	0.0269	-22.3042	-1.0301	0.4609
	[42/2]	-75.85146	0.7746	0.0268	-22.3172	-1.0305	0.4604
D + Pol.	[21/1]	-75.82456	0.6455	0.0183	-22.3090	-1.0031	0.4634
	[32/2]	-75.84799	0.7704	-0.0030	-22.3018	-1.0369	0.4600
	[42/2]	-75.85407	0.7684	-0.0031	-22.3146	-1.0372	0.4595
Aprox. lim. H-F		-76.065 <sup>a</sup>	0.785 <sup>a</sup>	-0.063 <sup>c</sup>	-22.334 <sup>b</sup>	-1.001 <sup>b</sup>	0.507 <sup>a</sup>
Exp.		-	0.728 <sup>a</sup>	-0.10 <sup>c</sup>	-	-	0.463 <sup>a</sup>

a) Ref. 5, b) Ref. 59, c) Ref. 81

la siguiente:

Base A: Conjunto de primitivas (53/3), sin escalar los exponentes del hidrógeno, y con coeficientes de contracción atómicos

Base B: Conjunto de primitivas (53/3), sin escalar los exponentes del hidrógeno, y con coeficientes de contracción óptimos sólo para el orbital 1Sh.

Base C: Conjunto de primitivas (53/3), sin escalar los exponentes del hidrógeno, y con coeficientes de contracción optimizados simultáneamente para los orbitales 2Px y 1Sh.

Base D: Conjunto de primitivas (53/3), con factor de escala de 1.2 para los exponentes del hidrógeno, y coeficientes de contracción atómicos.

Se han elegido estas cuatro bases por considerarlas representativas de las posibles distintas elecciones. Así pues, la base A representa el uso de bases estrictamente atómicas (sin ninguna optimización molecular), las bases B y C representan el uso de bases de contracción optimizada pero de exponentes atómicos, y la base D representa la base de optimización por escalado y contracción atómica. Por lo tanto, la base A corresponde a la base de referencia para comparar los resultados de las bases optimizadas en el entorno molecular.

Para facilitar la comparación de los resultados, éstos

se han representado en las figuras 1, 2, 3 y 4 para la energía total, momento dipolar, momento cuadrupolar y primer potencial de ionización respectivamente. De los resultados ofrecidos en dichas tablas y figuras se puede afirmar que:

a) Para los cuatro tipos de base, los resultados de las contracciones SV y DZ son prácticamente equivalentes, si bien se observa que la base A se desvía un poco de las otras tres.

b) La base C es la que presenta menor dispersión en los resultados al pasar de SZ a SV y DZ. Después viene la base B, seguida de la D, y por último, con una marcada diferencia, la base A. De esta forma se comprueba la buena calidad de las bases B y C, ya que con una base mínima se consigue casi lo mismo que con una SV o DZ.

Hay que indicar que no se han comparado los resultados con los de las bases descontraídas, ya que, por el hecho de haber escalado los exponentes del hidrógeno, la base descontraída correspondiente a la base D es ligeramente distinta. De todas formas dichos resultados se pueden hallar en la última columna de la Tabla XI, observándose claramente que las bases A, B y C de contracción SV y DZ dan prácticamente los mismos resultados que la base descontraída.

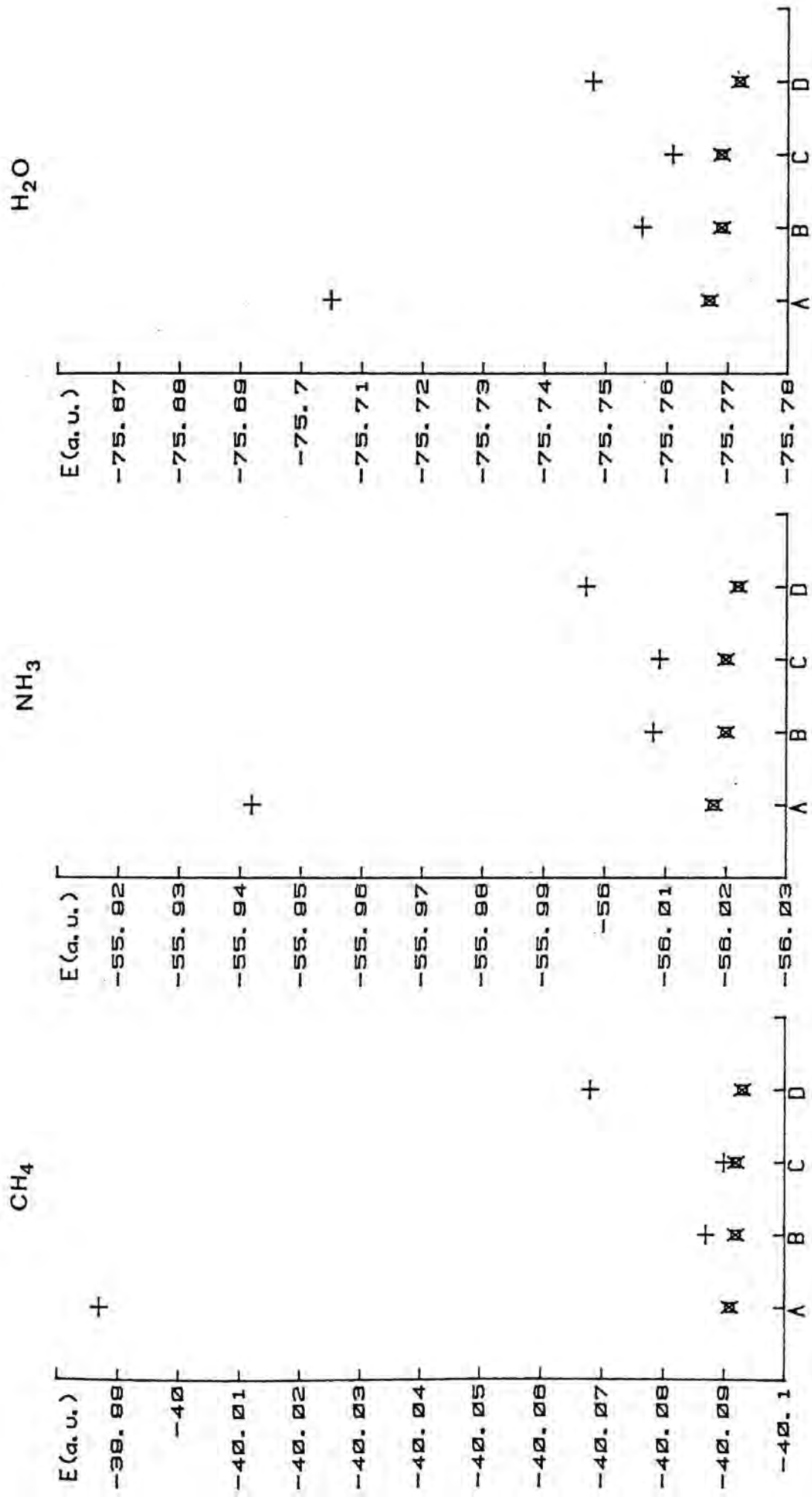


Figura 1

Representación de la energía total (en unidades atómicas) para las moléculas CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O, frente a las cuatro bases A, B, C y D, para las contracciones a base mínima (+), base "split valence" (o) y base doble zeta (X).

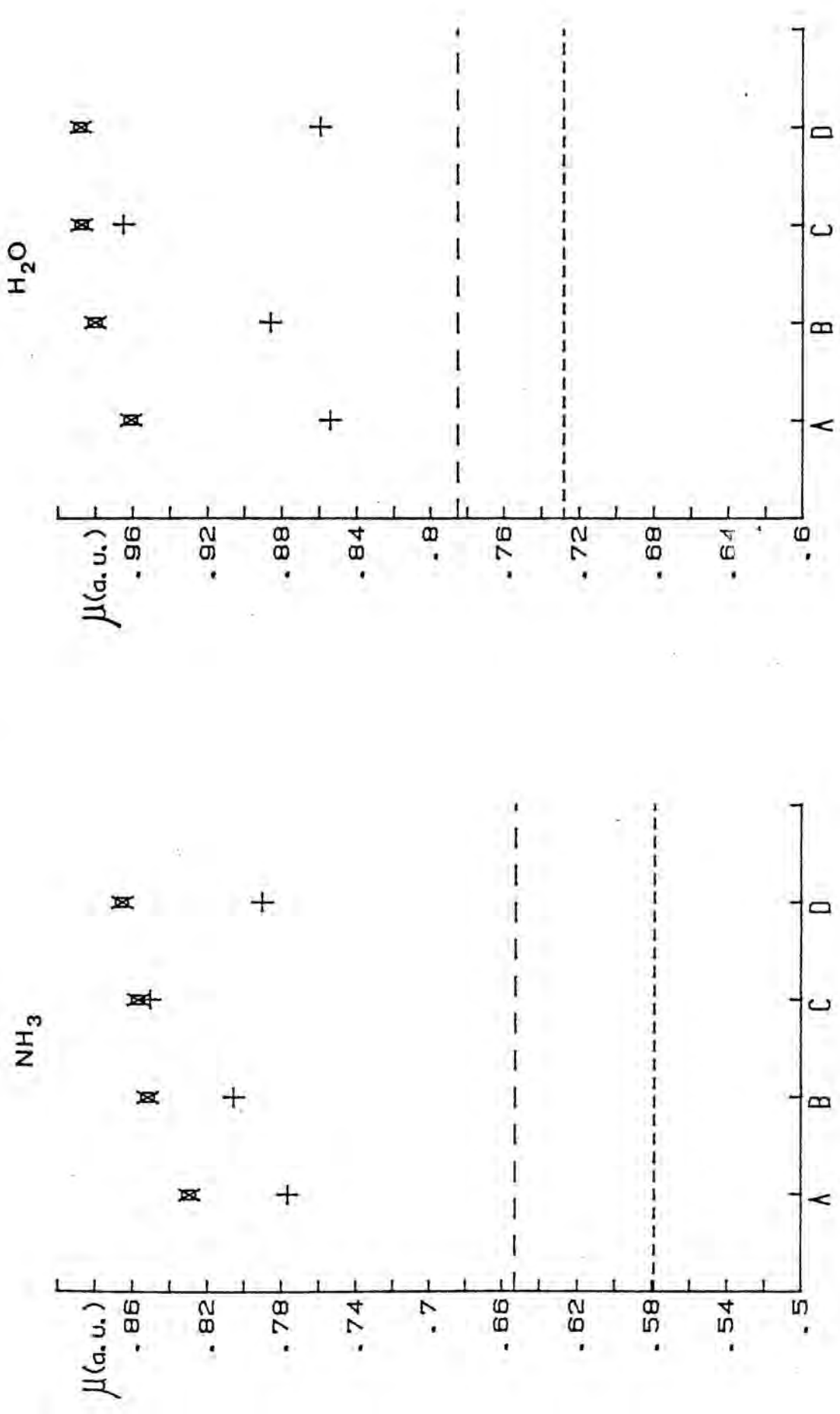


Figura 2

Representación del momento dipolar (en unidades atómicas) para las moléculas NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O, frente a las cuatro bases A, B, C y D, para las contracciones a base mínima (+), base "split valence" (o) y base doble zeta (X). Las líneas discontinuas corresponden al límite Hartree-Fock (guiones anchos) y valor experimental (guiones estrechos).

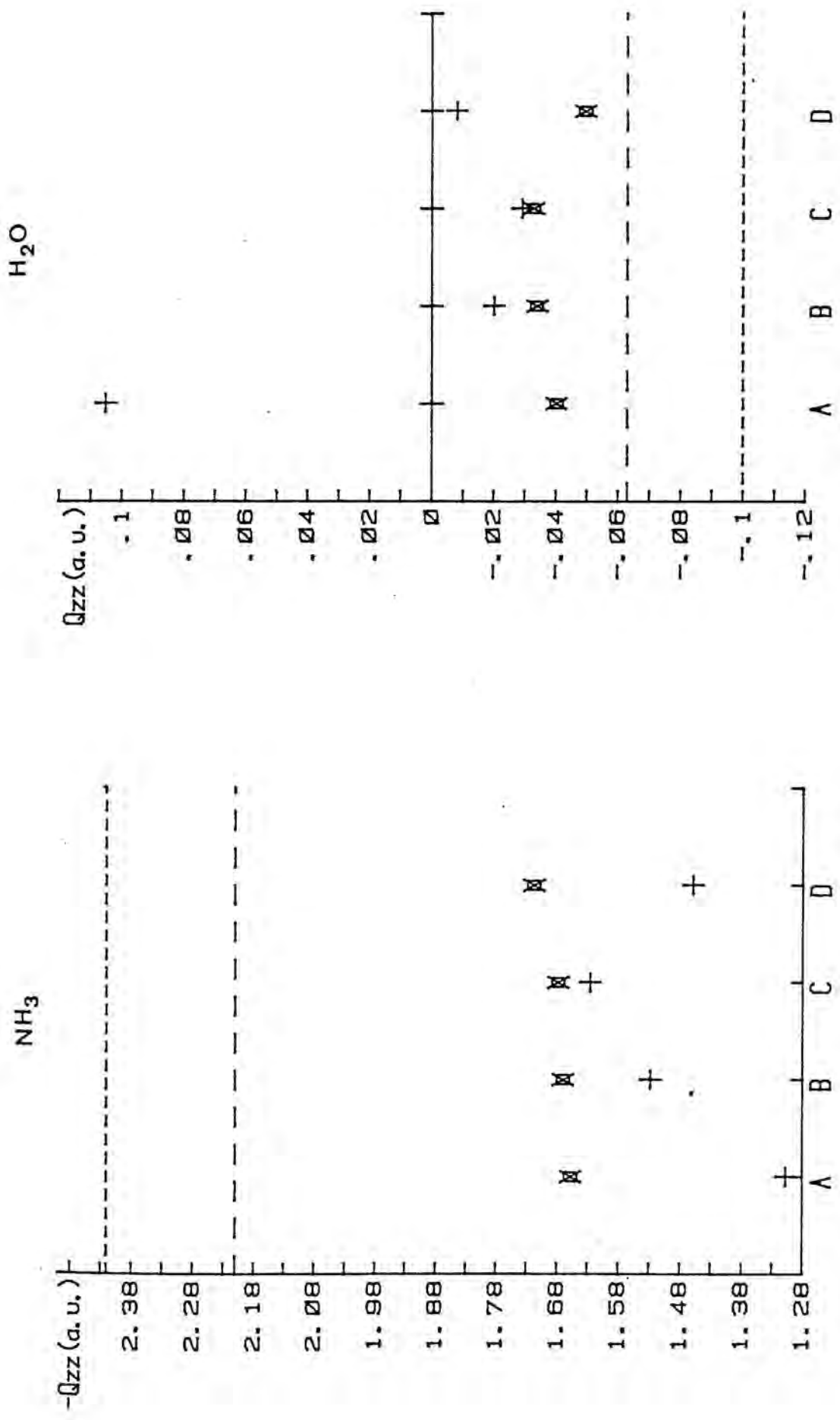


Figura 3

Representación del momento cuadrupolar (en unidades atómicas) para las moléculas NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O, frente a las cuatro bases A, B, C y D, para las contracciones a base mínima (+), base "split valence" (o) y base doble eta (X). Las líneas discontinuas corresponden al límite Hartree-Fock (guiones anchos) y valor experimental (guiones estrechos).

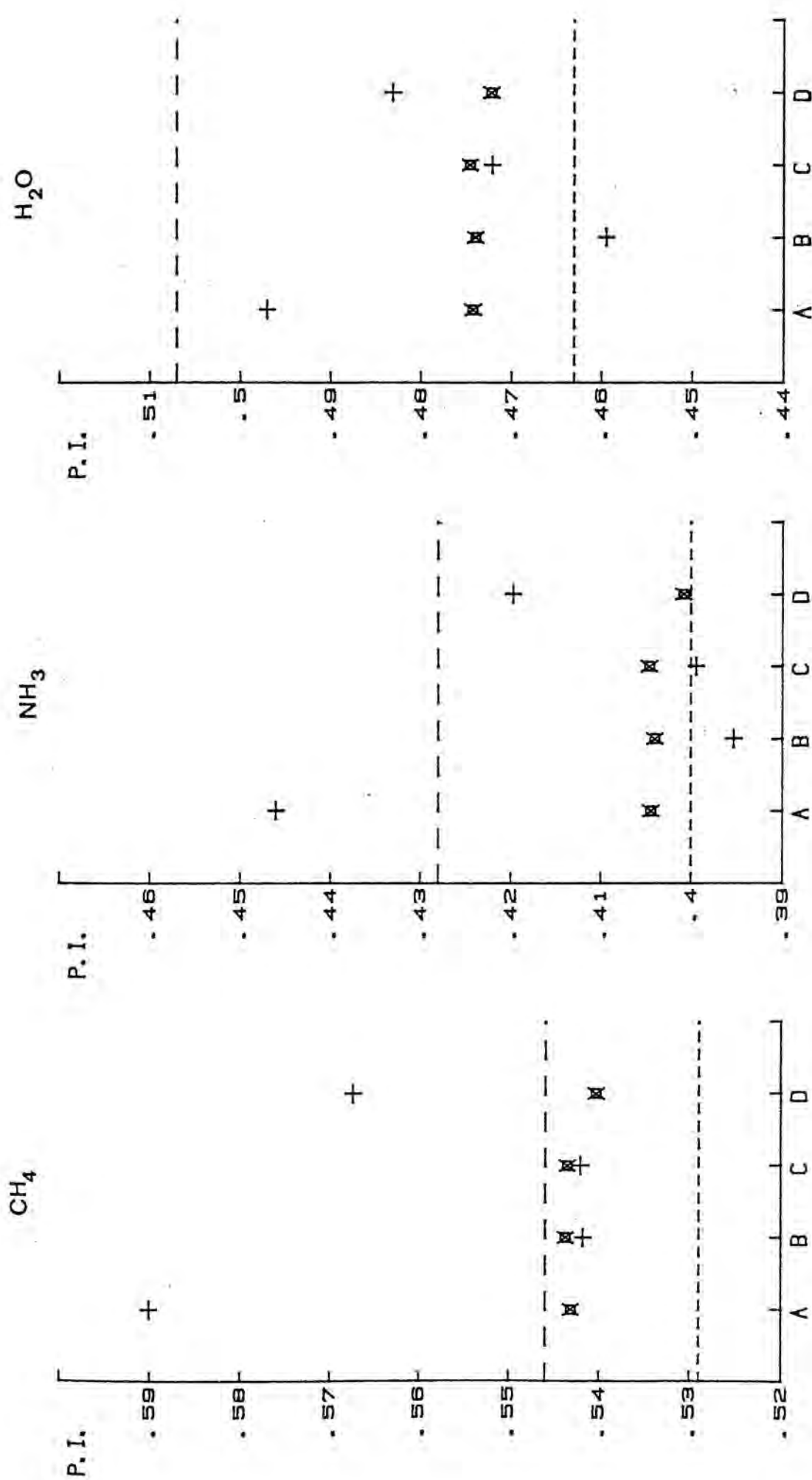


Figura 4

Representación del potencial de ionización (en unidades atómicas) para las moléculas CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O, frente a las cuatro bases A, B, C y D, para las contracciones a base mínima (+), base "split valence" (o) y base doble zeta (x). Las líneas discontinuas corresponden al límite Hartree-Fock (guiones anchos) y valor experimental (guiones estrechos).

IV - 5. - EFECTO DE LAS FUNCIONES DE POLARIZACION EN LAS BASES MINIMAS DE CONTRACCION OPTIMIZADA

Otro punto interesante a considerar es el efecto de las funciones de polarización sobre los resultados de las bases mínimas de contracción optimizada, pues, como se ha comprobado en el apartado anterior, éstas dan resultados comparables a las SV y DZ, con lo que cabe esperar que, al añadir funciones de polarización, las propiedades monoeléctricas puedan ser comparadas con los valores límite Hartree-Fock o, en su caso, con los experimentales.

Los resultados de los cálculos efectuados se hallan en las Tablas XIV, XV y XVI para las moléculas CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O respectivamente. Se han utilizado los mismos cuatro tipos de bases que en el apartado anterior, A, B, C y D, a los que se les ha añadido una función de polarización para cada átomo. En las tablas se indican como A+Pol., B+Pol., C+Pol. y D+Pol. . Cada una de estas bases ha sido contraída a SZ+Pol.([211/11]), SV+Pol.([321/21]) y DZ+Pol.([421/21]). Los exponentes de las funciones de polarización son /57/:



$$\alpha d(C)=0.78$$

$$\alpha d(N)=0.83$$

$$\alpha d(O)=0.92$$

$$\alpha p(H)=1.00$$

Asimismo, se han representado gráficamente los resultados, presentándose en las figuras 5, 6, 7 y 8 para la energía total, momento dipolar, momento cuadrupolar y primer potencial de ionización, respectivamente.

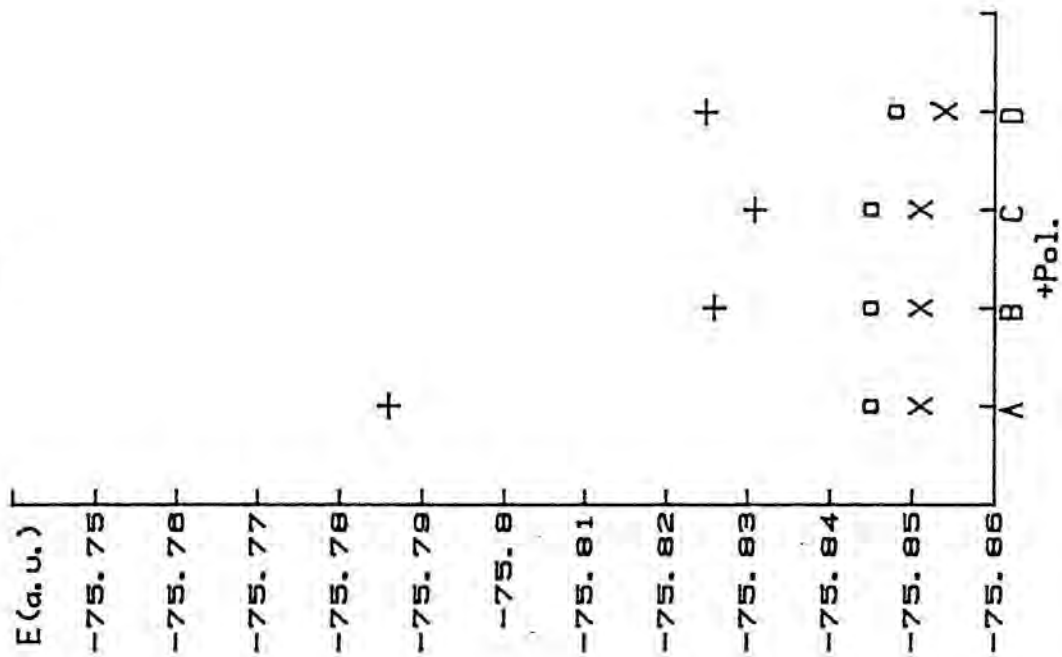
De los resultados expuestos en dichas tablas y figuras se puede afirmar que:

a) Los puntos a y b del apartado anterior se siguen manteniendo, si bien, en esta ocasión, las bases SV+Pol. y DZ+Pol. dan energías algo diferentes.

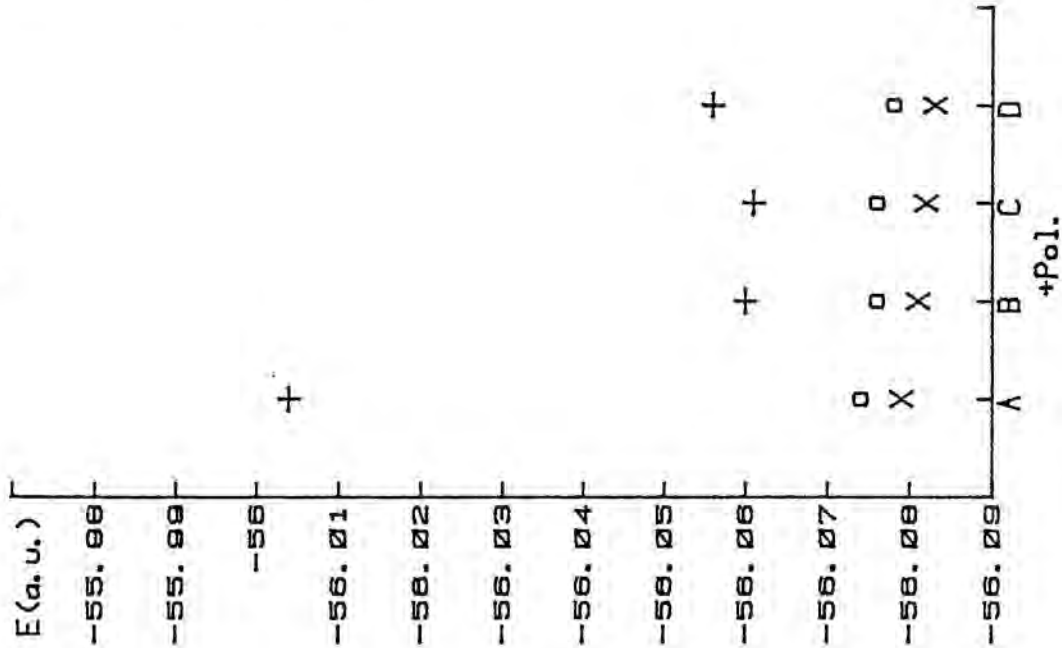
b) Las bases SV+Pol. y DZ+Pol. siguen dando prácticamente los mismos valores de las propiedades. La diferencia más notable con las bases sin polarización es que dichos valores mejoran apreciablemente.

El comportamiento correcto de una base, en un cálculo Hartree-Fock, es el de tender hacia el límite Hartree-Fock, puesto que el valor experimental se ha de poder alcanzar sólo si se incluye el efecto de la correlación electrónica. En este sentido se ve que la base C+Pol. presenta buenos valores del momento dipolar (ceranos al límite Hartree-Fock), pudiéndose decir en este caso que la coincidencia no es fortuita /6/, al contrario de lo que

H<sub>2</sub>O



NH<sub>3</sub>



CH<sub>4</sub>

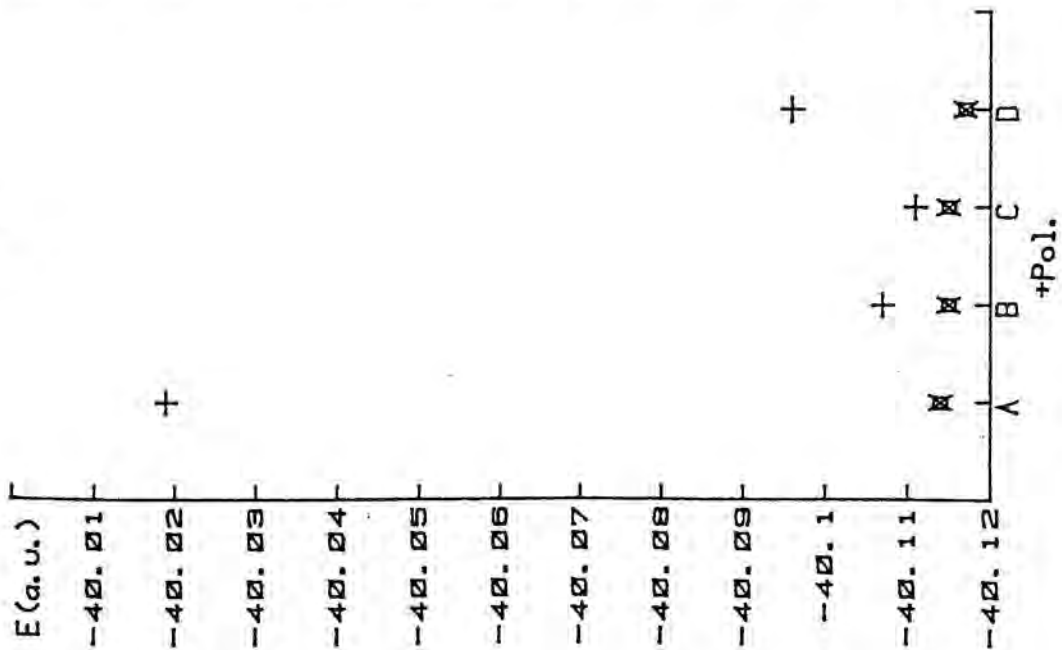
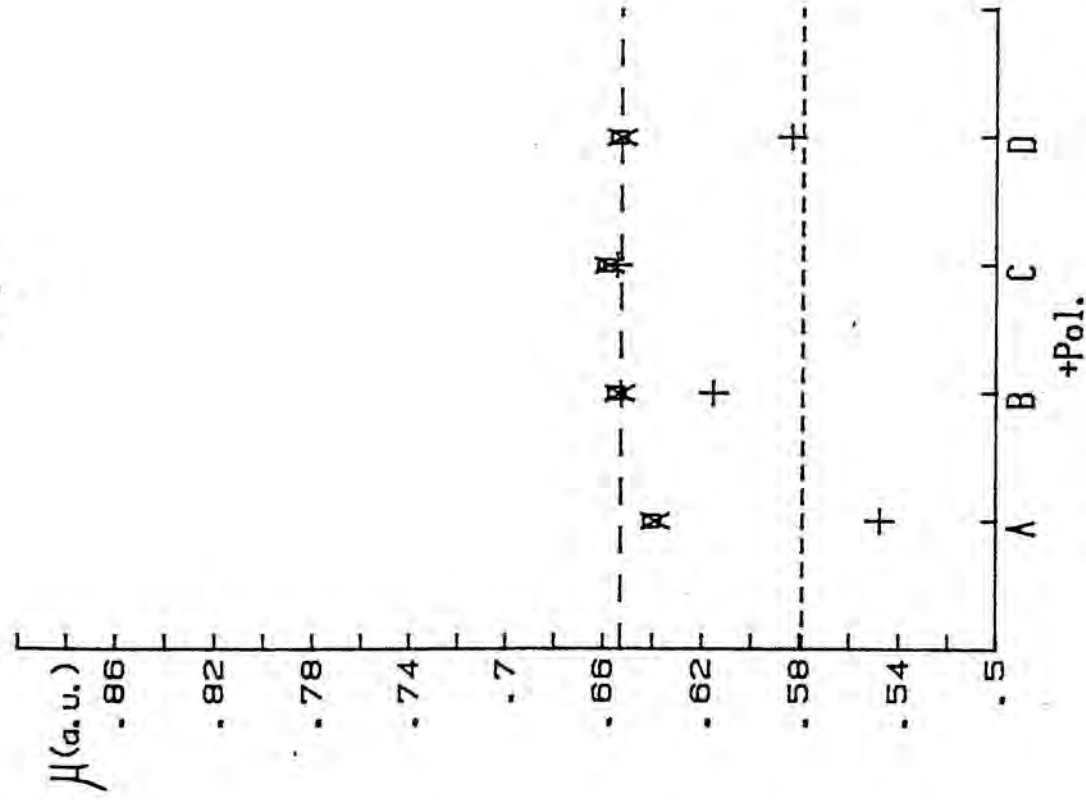


Figura 5

Representación de la energía total (en unidades atómicas) para las moléculas CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O, frente a las cuatro bases A+Pol., B+Pol., C+Pol. y D+Pol., para las contracciones a base mínima (+), base "split valence" (o) y base doble zeta (X).

NH<sub>3</sub>



H<sub>2</sub>O

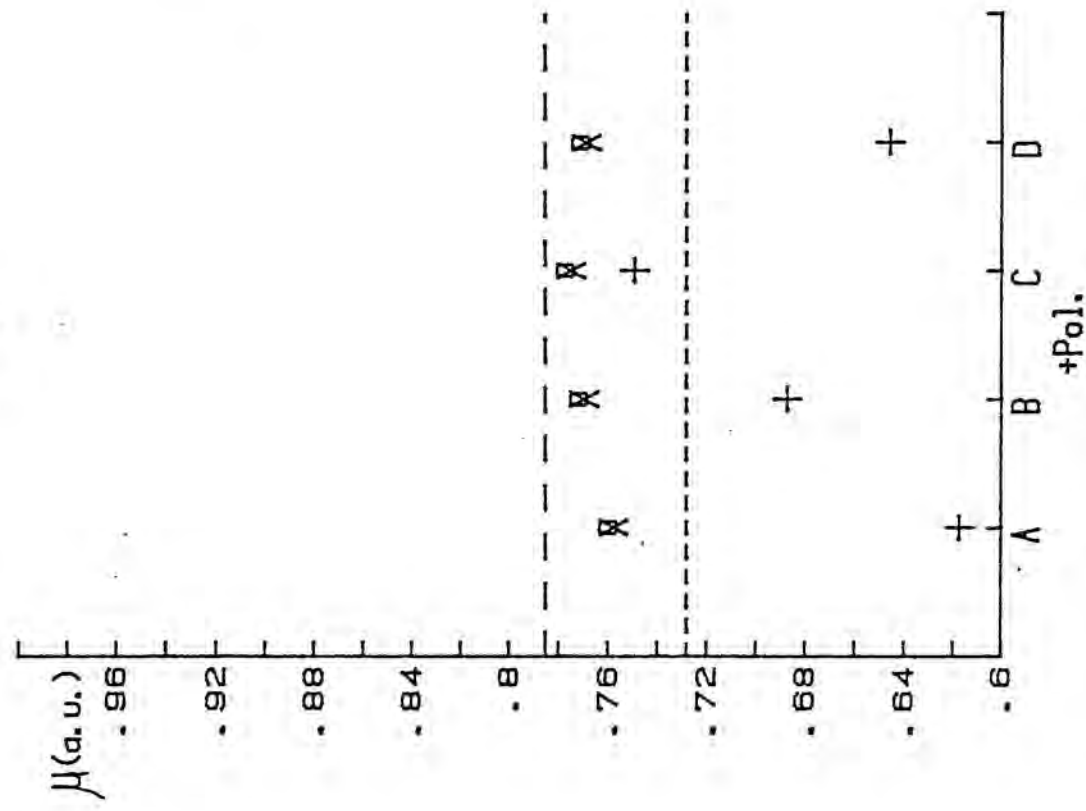


Figura 6

Representación del momento dipolar (en unidades atómicas) para las moléculas NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O, frente a las cuatro bases A+Pol., B+Pol., C+Pol. y D+Pol., para las contracciones a base mínima (+), base "split valence" (o) y base doble zeta (X). Las líneas discontinuas corresponden al límite Hartree-Fock (guiones anchos) y valor experimental (guiones estrechos).

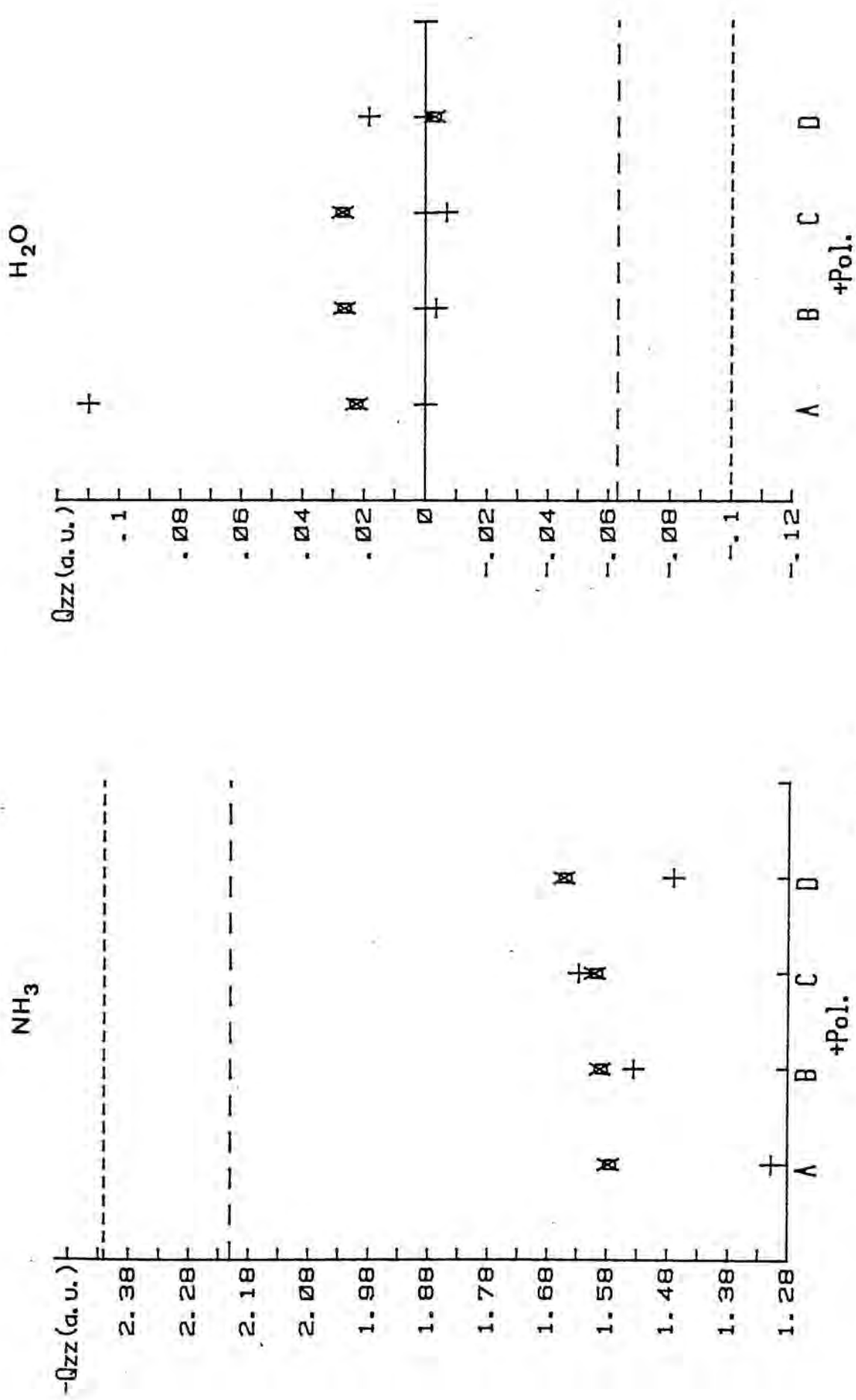


Figura 7

Representación del momento cuadrupolar (en unidades atómicas) para las moléculas NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O, frente a las cuatro bases A+Pol., B+Pol., C+Pol. y D+Pol., para las contracciones a base mínima (+), base "split valence" (o) y base doble zeta (x). Las líneas discontinuas corresponden al límite Hartree-Fock (guiones anchos) y valor experimental (guiones estrechos).

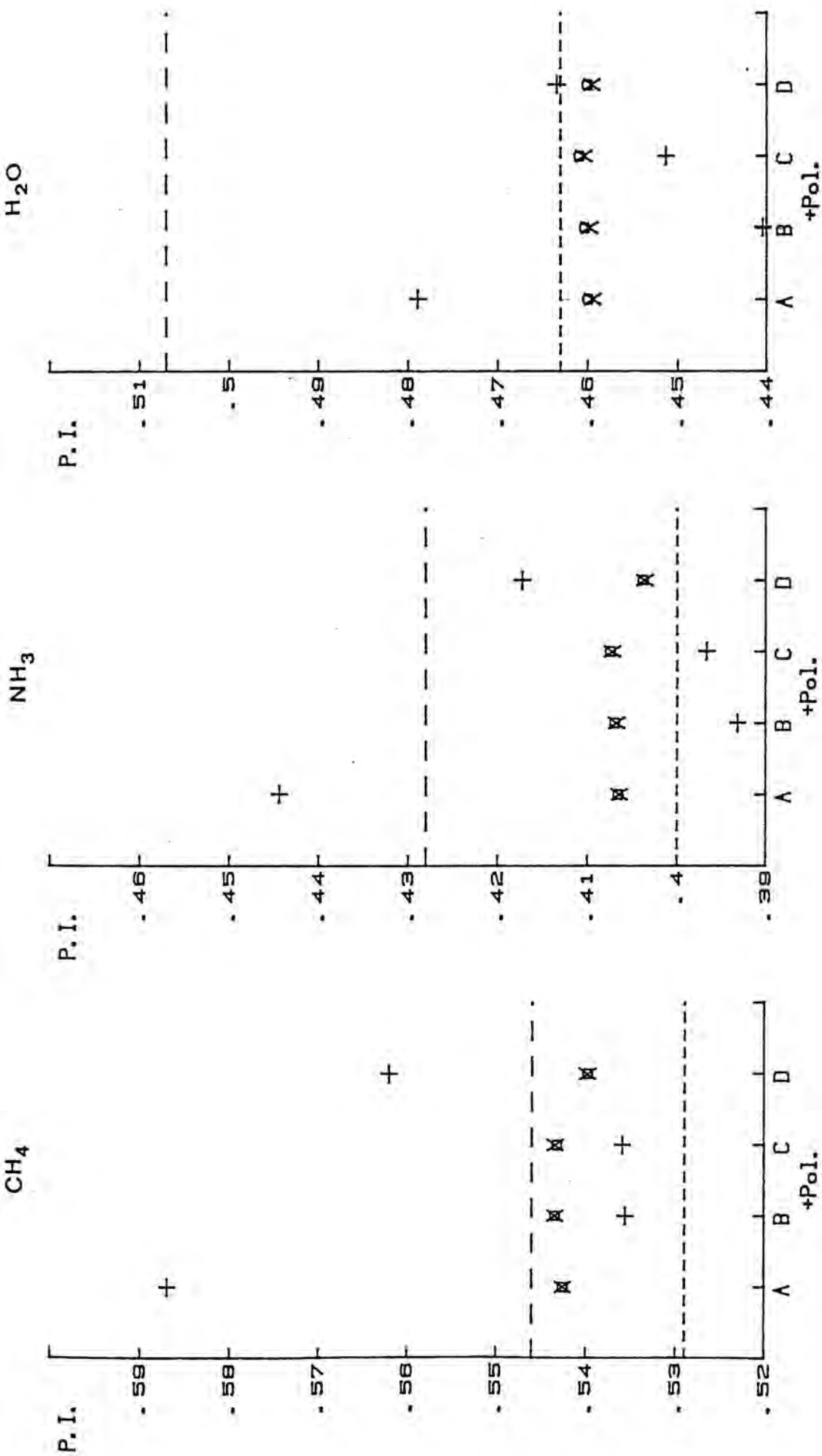


Figura 8

Representación del potencial de ionización (en unidades atómicas) para las moléculas NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O, frente a las cuatro bases A+Pol., B+Pol., C+Pol. y D+Pol., para las contracciones a base mínima (+), base "split valence" (o) y base doble zeta (X). Las líneas discontinuas corresponden al límite Hartree-Fock (guiones anchos) y valor experimental (guiones estrechos).

suele suceder con las bases mínimas no optimizadas (ver por ejemplo la contracción [211/11] de la base D para la molécula de NH<sub>3</sub>). En lo referente al momento cuadrupolar, se comprueba que, tal y como afirman I.G.Csizmadia y col. /77/, los segundos momentos y momento cuadrupolar son muy sensibles a la calidad de la base, siendo por lo tanto necesario un conjunto de funciones primitivas mayor al (53/3) para conseguir resultados cercanos al límite Hartre-Fock. Así por ejemplo, se puede comprobar que la base (95/5) descontractada da unos valores de los momentos cuadrupolares de -2.2296 u.a. y -0.1430 u.a. para las moléculas NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O respectivamente (ver Tabla V). Por lo tanto cabe esperar que una base mínima de contracción optimizada construida a partir del conjunto (95/5) o (951/51) podría dar, siendo base mínima, valores aceptables para el momento cuadrupolar. En el caso particular de la molécula H<sub>2</sub>O, hay que indicar que, debido a que la componente del momento cuadrupolar presentada en las tablas es cercana a cero, los resultados de las distintas contracciones pueden cambiar de signo, sin que esto signifique una menor precisión que la de los valores para las restantes moléculas. En este sentido, cabe preguntarse qué imprecisiones en los sucesivos momentos multipolares son aceptables para una misma calidad global. A esta pregunta F.B.van Duijneveldt y col./81/ proponen lo siguiente: calcular el margen de error aceptable en los

sucesivos momentos multipolares de forma que la influencia de dichos errores en el valor de la energía de interacción multipolar sea del mismo orden. Dichos autores proponen un valor aceptable de error en dicha energía de interacción de 0.001 u.a., lo que por un sencillo cálculo, les implica unos errores de 0.025 u.a., 0.125 u.a. y 0.625 u.a. para los momentos dipolar, cuadrupolar y octupolar respectivamente. Para llegar a dicho valor se supone un ión de carga +1 que interacciona con una molécula lineal a una distancia de 5 u.a.. Vemos pues que el valor aceptable de la imprecisión para el momento cuadrupolar es del mismo orden que el valor de la componente, presentada en la Tabla XVI, del momento cuadrupolar para la molécula H<sub>2</sub>O.

Por último indicar que el resto de propiedades, presentadas en las Tablas XIV, XV y XVI, ( $1/R_x$ ,  $1/R_H$ , P.I., Popul.), mejoran significativamente al introducir las funciones de polarización, aunque en el caso del P.I. los valores tienden al experimental y no al límite Hartree-Fock.

#### IV - 6. - EFECTO DEL FACTOR DE ESCALA EN LOS COEFICIENTES DE CONTRACCION OPTIMOS

Hasta el momento, la optimización de los coeficientes de contracción se ha llevado a cabo, a excepción de los presentados en la Tabla XIII, sobre bases sin escalar. Teniendo en cuenta que la utilización de factores de escala se basa en la misma idea que la optimización de la contracción, esto es, optimizar los orbitales atómicos en el entorno molecular a fin de obtener una mejor descripción molecular, es necesario preguntarse en qué medida están relacionados el factor de escala y los coeficientes de contracción, y en qué medida contribuye cada una de estas variables a la mejora de la calidad en la optimización molecular.

El estudio de los factores de escala se ha llevado a cabo en dos etapas: en la primera, nos centramos únicamente en el factor de escala para el el átomo de hidrógeno y mantenemos el átomo central sin escalar, mientras que, en la segunda, hacemos lo contrario, escalar únicamente el átomo central.



#### IV - 6.1. - Escalado De Los Atomos De Hidrógeno Con Bases Mínimas

En las Tablas XVII, XVIII y XIX se muestran los resultados de los cálculos efectuados sobre los sistemas CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O respectivamente. Los valores tabulados corresponden a los resultados de la energía total y propiedades monoeléctricas para el conjunto de primitivas (53/3), contraído a base mínima, [21/1], usándose varios factores de escala para el átomo de hidrógeno (0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3 y 1.4), y procediéndose, en cada caso, a la posterior optimización de la contracción en el orbital 1Sh. También se muestran los valores de los exponentes resultantes del escalado, y los coeficientes de contracción óptimos. Del comportamiento de dichos coeficientes y exponentes se puede ver que, a medida que se aumenta el factor de escala, los coeficientes dan un mayor peso a la gaussiana más externa, con lo que se intenta compensar el efecto del aumento de los exponentes. El resultado final es que los orbitales 1Sh son muy semejantes. Dicha semejanza se hace aún más patente si se comparan los resultados, para el orbital 1Sh, del valor medio del radio  $r$  ( $\langle r \rangle$ ), del cuadrado de la desviación cuadrática media ( $(\Delta r)^2 = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2$ , esta magnitud nos da una medida de la anchura del orbital), y del radio que incluye el 95% de la densidad de carga ( $0.95 = 4\pi \int_0^{r_{95}} r^2 (1Sh)^2 dr$ ). Dichos parámetros se presentan, en

TABLA XVII

Energía total y propiedades monoeléctricas de la molécula CH<sub>4</sub> para contracciones a base mínima del conjunto de primitivas (53/3) con distintos factores de escala para el átomo de hidrógeno. Los coeficientes de contracción son los energéticamente optimizados. La notación de las propiedades coincide con la dada en las tablas anteriores. Ver el texto para las definiciones de  $\langle r \rangle$ ,  $(\Delta r)^2$  y  $r_{75}$ .

Factor de escala

Propiedad	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4
Energía total	-40.08072	-40.08692	-40.08819	-40.08682	-40.08472	-40.08272
(ZZ)cm	-6.16380	-6.14307	-6.12701	-6.09883	-6.04546	-5.95885
1/R <sub>c</sub>	-14.65250	-14.65446	-14.65577	-14.65775	-14.66241	-14.67191
1/R <sub>H</sub>	-1.08750	-1.09528	-1.09899	-1.10134	-1.10502	-1.11191
E <sub>Z,H</sub>	0.04113	0.03901	0.03760	0.03689	0.03627	0.03493
Popul.	0.225	0.234	0.241	0.243	0.241	0.237
Exponentes resultantes	3.64646 0.55197 0.12263	4.50180 0.68144 0.15140	5.44718 0.82455 0.18319	6.48259 0.98128 0.21801	7.60804 1.15164 0.25586	8.82353 1.33563 0.29674
Coefficientes optimizados	0.16823 0.69892 0.27307	0.13062 0.64755 0.36261	0.10360 0.58650 0.44905	0.08375 0.52064 0.52997	0.06903 0.45525 0.60296	0.05802 0.39435 0.66599
$\langle r \rangle$	1.1448	1.1317	1.1223	1.1139	1.1031	1.0873
$(\Delta r)^2$	0.4444	0.4415	0.4324	0.4150	0.3901	0.3599
$r_{75}$	2.3641	2.4004	2.4162	2.3890	2.3280	2.2468

TABLA XVIII

Energía total y propiedades monoeléctricas de la molécula NH<sub>3</sub> para contracciones a base mínima del conjunto de primitivas (53/3) con distintos factores de escala para el átomo de hidrógeno. Los coeficientes de contracción son los energéticamente optimizados. La notación de las propiedades coincide con la dada en las tablas anteriores. Ver el texto para las definiciones de  $\langle r \rangle$ ,  $(\Delta r)^2$  y  $r_{q5}$ .

Propiedad	Factor de escala				
	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3
Energía total	-56.00114	-56.00751	-56.00994	-56.00928	-56.00674
$\mu$	0.80277	0.8053	0.81669	0.82962	0.83945
(Qzz) <sub>cm</sub>	-1.52837	-1.5272	-1.53870	-1.55644	-1.57487
1/R <sub>N</sub>	-18.34280	-18.3424	-18.34334	-18.34588	-18.35053
1/R <sub>H</sub>	-1.05051	-1.0591	-1.06538	-1.07033	-1.07521
E <sub>z,H</sub>	-0.00601	-	-0.00355	-0.00209	-0.00095
Popul.	0.245	0.247	0.251	0.255	0.256
Exponentes resultantes	3.64646 0.55197 0.12263	4.50180 0.68144 0.15140	5.44718 0.82455 0.18319	6.48259 0.98128 0.21801	7.60804 1.15164 0.25586
Coefficientes optimizados	0.17037 0.66358 0.31493	0.13198 0.61528 0.39882	0.10456 0.56126 0.47558	0.08467 0.50446 0.54603	0.06982 0.44755 0.61006
$\langle r \rangle$	1.1824	1.1661	1.1481	1.1294	1.1097
$(\Delta r)^2$	0.4964	0.4799	0.4555	0.4262	0.3940
$r_{q5}$	2.4997	2.5105	2.4818	2.4200	2.3389

TABLA XIX

Energía total y propiedades monoeléctricas de la molécula H<sub>2</sub>O para contracciones a base mínima del conjunto de primitivas (53/3) con distintos factores de escala para el átomo de hidrógeno. Los coeficientes de contracción son los energéticamente optimizados. La notación de las propiedades coincide con la dada en las tablas anteriores. Ver el texto para las definiciones de  $\langle r \rangle$ ,  $(\Delta r)^2$  y  $r_{95}$ .

Factor de escala

Propiedad	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4
Energía total	-75.75111	-75.75627	-75.75887	-75.75910	-75.75771	-75.75531
$\mu$	0.88992	0.88598	0.89198	0.90221	0.91340	0.92170
(Qzz) cm	-0.02012	-0.02043	-0.02270	-0.02710	-0.03310	-0.03969
1/R <sub>O</sub>	-22.33829	-22.33787	-22.33796	-22.33851	-22.34043	-22.34301
1/R <sub>H</sub>	-0.99841	-1.00685	-1.01314	-1.01738	-1.02111	-1.02403
E <sub>Z,H</sub>	-0.04318	-0.04211	-0.04045	-0.03898	-0.03765	-0.03687
Popul.	0.302	0.303	0.306	0.309	0.313	0.311
Exponentes resultantes	3.64646	4.50180	5.44718	6.48259	7.60804	8.82353
	0.55197	0.68144	0.82455	0.98128	1.15164	1.33563
	0.12263	0.15140	0.18319	0.21801	0.25586	0.29674
Coefficientes optimizados	0.17898	0.13781	0.10846	0.08665	0.07123	0.06003
	0.67926	0.63138	0.57783	0.52242	0.46586	0.40814
	0.28908	0.37645	0.45535	0.52657	0.59150	0.65221
$\langle r \rangle$	1.1519	1.1406	1.1259	1.1092	1.0910	1.0734
$(\Delta r)^2$	0.4662	0.4580	0.4393	0.4136	0.3847	0.3550
$r_{95}$	2.4127	2.4422	2.4319	2.3822	2.3100	2.2292

u.a., al final de las Tablas XVII, XVIII y XIX. Como se puede observar, los valores obtenidos no presentan marcadas diferencias, sobre todo si se les compara con los valores para la base de contracción atómica y  $\zeta_H = 1.0$ , ( $\langle r \rangle = 1.4915$ ,  $(\Delta r)^2 = 0.6980$  y  $r_{q5} = 3.1126$ ), o con los de contracción atómica y  $\zeta_H = 1.2$ , ( $\langle r \rangle = 1.2429$ ,  $(\Delta r)^2 = 0.4847$  y  $r_{q5} = 2.5938$ ). En lo referente a la energía total y propiedades monoeléctricas, se comprueba que tampoco se presentan marcadas diferencias, obteniéndose, para todos los factores de escala, valores próximos entre sí, lo cual nos permite afirmar que, si se utiliza la contracción optimizada, no es importante el uso de factores de escala en el hidrógeno. No obstante, es interesante observar cual es exactamente el efecto de los distintos factores de escala sobre la energía total. Con esta finalidad se ha montado la Tabla XX donde se incluyen para las tres mismas moléculas, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O, los valores de la energía total para los distintos factores de escala, y tres tipos de contracción: A, B y C, siendo

A: Base mínima con los coeficientes de contracción atómicos

B: Base mínima con los coeficientes de contracción de, únicamente, el orbital 1s optimizados

C: Base descontráida (53/3)

También se incluye, en la última columna de la Tabla XX, el valor del factor de escala óptimo con la energía, obtenido mediante un ajuste por mínimos cuadrados a una

TABLA XX

Valores de la energía total para las moléculas CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O con el conjunto de primitivas (53/3), con distintos valores del factor de escala para el átomo de hidrógeno. Se presentan tres contracciones: A indica base mínima con coeficientes de contracción atómicos optimizados  
 B " " " " "  
 C indica la base descontráida (53/3).

La última columna corresponde a la energía y, entre paréntesis, factor de escala óptimos calculados por ajuste a una parábola.

Molec.	Base	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	mínimo (escalado)
CH <sub>4</sub>	A	-39.92207	-39.98711	-40.03632	-40.06788	-40.08188	-40.08005	-40.08337 (1.336)
	B	-40.08072	-40.08692	-40.08819	-40.08682	-40.08472	-40.08272	-40.08785 (1.153)
	C	-40.08838	-40.09389	-40.09527	-40.09418	-40.09182	-	-40.09541 (1.128)
NH <sub>3</sub>	A	-55.89408	-55.94157	-55.97598	-55.99702	-56.00508	-56.00124	-56.00527 (1.318)
	B	-56.00114	-56.00751	-56.00994	-56.00928	-56.00674	-	-56.01019 (1.143)
	C	-56.01781	-56.02312	-56.02505	-56.02432	-56.02192	-	-56.02520 (1.137)
H <sub>2</sub> O	A	-75.66870	-75.70497	-75.73136	-75.74798	-75.75540	-75.75457	-75.75637 (1.333)
	B	-75.75112	-75.75627	-75.75887	-75.75913	-75.75771	-75.75531	-75.75935 (1.188)
	C	-75.76720	-75.77165	-75.77376	-75.77376	-75.77225	-75.76986	-75.77400 (1.175)

parábola. De los resultados de dicha tabla se comprueba que la dependencia del factor de escala es mucho más marcada para la base A que para las otras dos, las cuales tienen una dependencia muy parecida entre sí. En cuanto al factor de escala óptimo, vemos que mientras B y C dan valores semejantes, la base A da un valor significativamente mayor. Vemos pues que el hecho de utilizar una contracción atómica en una base mínima, caso A, obliga a la utilización de grandes factores de escala. Hecho que indica realmente que la contracción no es la adecuada. La utilización de la contracción óptima, caso B, hace que el factor de escala óptimo sea parecido al necesario con la base descontractada, caso C, el cual, además, no es marcadamente distinto de 1.0. Se concluye pues que la utilización de bases mínimas no tiene porque implicar el uso de factores de escala, sino que éste sólo será necesario si la base descontractada lo necesita. Es bien conocido, además, que las bases descontractadas presentan poca dependencia del factor de escala, siendo cada vez menor cuanto más completa es la base.

Por último indicar que la base B da, para prácticamente todos los factores de escala, energías totales por debajo de la óptima de la base A, concluyéndose, pues, que la utilización de factores de escala para las bases de contracción optimizada no es estrictamente necesaria.

#### IV - 6.2. - Escalado De Los Átomos Centrales Con Bases Mínimas

El estudio del escalado en el átomo central se ha llevado a cabo también sobre los sistemas moleculares CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O. Los resultados para la energía total y propiedades monoeléctricas se exponen en las Tablas XXI, XXII y XXIII. La forma de proceder ha sido la siguiente: se ha cogido siempre como orbital 1Sh el obtenido al optimizar solamente dicho orbital, con todos los factores de escala a 1.0, y con la contracción atómica en los restantes orbitales; se han utilizado factores de escala para el átomo central de valores 0.90, 0.95, 1.00, 1.05 y 1.10, escalándose o bien sólo el orbital 2P o bien el 2S y 2P simultáneamente con el mismo factor de escala, no optimizándose, en ningún caso, la contracción de los orbitales 2S y 2P la cual se ha mantenido siempre igual a la atómica. Esto se ha hecho así debido a que, como ya se ha visto en el apartado anterior, la optimización de los coeficientes de contracción lleva a dar resultados muy semejantes para los distintos factores de escala, interesándonos en este momento, la influencia que tiene la variación del factor de escala, a coeficientes de contracción fijos, sobre los resultados. No obstante, también se incluyen en las tablas antes mencionadas, y encabezado por la letra A, el resultado de optimizar únicamente el orbital 2P con factor de escala 1.00 y manteniendo el orbital 1Sh fijo a la contracción óptima



TABLA XXI

Valores de la energía total y propiedades monoeléctricas para la molécula CH<sub>4</sub>. Las bases utilizadas son las correspondientes a la base (53/3) contraída a base mínima ( [21/1] ), con la contracción del orbital 1Sh optimizada ( el resto de orbitales atómicos se mantienen con la contracción atómica ) con distintos factores de escala en el átomo central. El escalado se ha efectuado en el orbital 2Pc y, entre paréntesis, en los orbitales 2Sc y 2Pc. Los átomos de hidrógeno no han sido escalados. La indicación A se refiere a la base mínima resultante de optimizar solamente el orbital 2Pc con factor de escala 1.0 y manteniendo el orbital 1Sh con la misma contracción óptima que en las demás bases. La indicación B se refiere a la base mínima con los orbitales 2Pc y 1Sh optimizados conjuntamente y con factores de escala 1.0. Los valores de  $\langle r \rangle$ ,  $\langle Ar \rangle$  y  $r_{95}$  corresponden al orbital 2Pc

Factor de escala

Propiedad	0.90	0.95	1.00	1.05	1.10	A	B
Energía total	-40.04542 (-39.99574)	-40.07409 (-40.05806)	-40.08692 ( " )	-40.08661 (-40.08914)	-40.07547 (-40.07055)	-40.08924	-40.09049
(ZZ)cm	-6.9607 (-7.1951)	-6.4977 (-6.5823)	-6.1431 ( " )	-5.8779 (-5.8424)	-5.6861 (-5.6510)	-6.0382	-6.1968
1/R <sub>e</sub>	-14.4939 (-14.3649)	-14.5805 (-14.5231)	-14.6545 ( " )	-14.7166 (-14.7602)	-14.7678 (-14.8423)	-14.6882	-14.6733
1/R <sub>H</sub>	-1.0150 (-0.9876)	-1.0562 (-1.0432)	-1.0953 ( " )	-1.1320 (-1.1431)	-1.1663 (-1.1865)	-1.1155	-1.1011
E <sub>z,H</sub>	0.0587 (0.0716)	0.0470 (0.0518)	0.0390 ( " )	0.0340 (0.0320)	0.0315 (0.0294)	0.0343	0.0400
P.I.	0.5759 (0.5965)	0.5581 (0.5666)	0.5417 ( " )	0.5268 (0.5219)	0.5135 (0.5065)	0.5344	0.5423
Popul.	0.3083 (0.3434)	0.2727 (0.2932)	0.2337 ( " )	0.1930 (0.1698)	0.1516 (0.1046)	0.2064	0.1760
$\langle r \rangle$	1.8785	1.7797	1.6907	1.6102	1.5370	1.6441	1.6168
$\langle Ar \rangle^2$	0.8445	0.7580	0.6841	0.6205	0.5653	0.6637	0.6496
r <sub>95</sub>	3.6371	3.4456	3.2734	3.1175	2.9758	3.2223	3.1894

TABLA XXII

Valores de la energía total y propiedades monoeléctricas para la molécula NH<sub>3</sub>. Las bases utilizadas son las correspondientes a la base (53/3) contraída a base mínima ([21/1]), con la contracción del orbital 1S<sub>H</sub> optimizada (el resto de orbitales atómicos se mantienen con la contracción atómica) y para distintos factores de escala en el átomo central. El escalado se ha efectuado en el orbital 2P<sub>H</sub> y, entre paréntesis, en los orbitales 2S<sub>H</sub> y 2P<sub>H</sub>. Los átomos de hidrógeno no han sido escalados. La indicación A se refiere a la base mínima resultante de optimizar solamente el orbital 2P<sub>H</sub> con factor de escala 1.0 y manteniendo el orbital 1S<sub>H</sub> con la misma contracción óptima que las demás bases. La indicación B se refiere a la base mínima con los orbitales 2P<sub>H</sub> y 1S<sub>H</sub> optimizados conjuntamente y con factores de escala 1.0. Los valores de  $\langle r \rangle$ ,  $\langle \Delta r \rangle^2$  y  $r_{95}$  corresponden al orbital 2P<sub>H</sub>.

Factor de escala

Propiedad	Factor de escala					
	0.90	0.95	1.00	1.05	1.10	B
Energía total	-55.97672 (-55.90011)	-56.00423 (-55.98063)	-56.00751 ( " )	-55.98973 (-55.98780)	-55.95366 (-55.92774)	-56.00896 -56.00912
$\mu$	0.9594 (1.0702)	0.8856 (0.9396)	0.8053 ( " )	0.7220 (0.6724)	0.6377 (0.5423)	0.8377 0.8502
(0zz)cm	-1.9093 (-2.0584)	-1.7219 (-1.8002)	-1.5272 ( " )	-1.3271 (-1.2487)	-1.1227 (-0.9703)	-1.5989 -1.6269
1/R <sub>N</sub>	-18.1039 (-17.9227)	-18.2307 (-18.1456)	-18.3424 ( " )	-18.4398 (-18.5143)	-18.5234 (-18.6616)	-18.3171 -18.3219
1/R <sub>H</sub>	-0.9599 (-0.9281)	-1.0110 (-0.9962)	-1.0591 ( " )	-1.1040 (-1.1166)	-1.1456 (-1.1688)	-1.0466 -1.0539
Ez,H	-0.0116 (-0.0147)	-0.0068 (-0.0077)	-0.0051 ( " )	-0.0056 (-0.0057)	-0.0079 (-0.0089)	-0.0054 -0.0034
P.I.	0.4511 (0.4720)	0.4226 (0.4322)	0.3953 ( " )	0.3692 (0.3607)	0.3442 (0.3275)	0.4027 0.3994
Popul.	0.3539 (0.4091)	0.3017 (0.3311)	0.2471 ( " )	0.1914 (0.1608)	0.1355 (0.0745)	0.2661 0.2731
$\langle r \rangle$	1.5681	1.4856	1.3873	1.3441	1.2830	1.4113
$\langle \Delta r \rangle^2$	0.5910	0.5304	0.4691	0.4342	0.3956	0.4777
r <sub>95</sub>	3.0308	2.8713	2.7019	2.5979	2.4798	2.7248

-----  
 TABLA XXIII  
 -----

Valores de la energía total y propiedades monoeléctricas para la molécula H<sub>2</sub>O. Las bases utilizadas son las correspondientes a la base (53/3) contraída a base mínima ( [21/1] ), con la contracción del orbital 1sh optimizada ( el resto de orbitales atómicos se mantienen con la contracción atómica ) y para distintos factores de escala en el átomo central. El escalado se ha efectuado en el orbital 2p<sub>o</sub> y, entre paréntesis, en los orbitales 2s<sub>o</sub> y 2p<sub>o</sub>. Los átomos de hidrógeno no han sido escalados. La indicación A se refiere a la base mínima resultante de optimizar solamente el orbital 2p<sub>o</sub> con factor de escala 1.0 y manteniendo el orbital 1sh con la misma contracción óptima que las demás bases. La indicación B se refiere a la base mínima con los orbitales 2p<sub>o</sub> y 1sh optimizados conjuntamente y con factores de escala 1.0. Los valores de  $\langle r \rangle$ ,  $\langle \Delta r \rangle^2$  y  $r_{95}$  corresponden al orbital 2p<sub>o</sub>

Propiedad	Factor de escala					
	0.90	0.95	1.00	1.05	1.10	B
Energía total	-75.71409 (-75.60034)	-75.75520 (-75.72278)	-75.75627 ( " )	-75.72086 (-75.70726)	-75.65236 (-75.58175)	-75.76073 -75.76094
$\mu$	1.1029 (1.2527)	1.0010 (1.0705)	0.8860 ( " )	0.7603 (0.7052)	0.6253 (0.5322)	0.9514 0.9647
$\langle Q_{zz} \rangle$ cm	-0.0349 (-0.0630)	-0.0287 (-0.0408)	-0.0204 ( " )	-0.0102 (-0.0034)	0.0024 (0.0085)	-0.0258 -0.0294
1/R <sub>o</sub>	-21.9658 (-21.7059)	-22.1606 (-22.0332)	-22.3379 ( " )	-22.4976 (-22.6207)	-22.6397 (-22.8819)	-22.2729 -22.2761
1/R <sub>H</sub>	-0.8800 (-0.8369)	-0.9441 (-0.9238)	-1.0068 ( " )	-1.0678 (-1.0848)	-1.1265 (-1.1566)	-0.9833 -0.9901
Ez, H	-0.0560 (-0.0567)	-0.0461 (-0.0455)	-0.0421 ( " )	-0.0432 (-0.0450)	-0.0490 (-0.0527)	-0.0405 -0.0373
P. I.	0.5386 (0.5765)	0.4993 (0.5171)	0.4594 ( " )	0.4193 (0.4027)	0.3796 (0.3461)	0.4746 0.4720
Popul.	0.4372 (0.5085)	0.3725 (0.4096)	0.3030 ( " )	0.2298 (0.1927)	0.1542 (0.0818)	0.3369 0.3436
$\langle r \rangle$	1.3413	1.2707	1.2072	1.1497	1.0974	1.2339
$\langle \Delta r \rangle^2$	0.4568	0.4100	0.3700	0.3356	0.3058	0.3783
r <sub>95</sub>	2.6435	2.5044	2.3792	2.2659	2.1629	2.4054

usada en los otros casos. Este cálculo es una referencia de lo que resultaría si se optimizara la contracción del orbital 2P para los restantes factores de escala. También se incluye en dichas tablas, y encabezado por la letra B, el resultado de la base mínima con todos los factores de escala a 1.00 y la contracción de los orbitales 2P y 1Sh optimizada simultáneamente (se corresponde a la base de la quinta columna de la Tabla X).

De los datos ofrecidos en las Tablas XXI, XXII y XXIII se pueden destacar los siguientes puntos:

a) Tanto en el caso de escalar los orbitales 2Sx y 2Px como en el de escalar sólo el 2Px, las variaciones de la energía total y propiedades monoeléctricas con el factor de escala son apreciables. Además, se puede observar cómo el hecho de escalar simultáneamente los orbitales 2Sx y 2Px produce un incremento en la energía total respecto al caso de escalar solamente el orbital 2Px. También se puede observar que el hecho de escalar los orbitales 2Sx y 2Px simultáneamente hace que el rango de valores que toman las distintas propiedades sea mayor que si sólo se escala el orbital 2Px, lo cual implica que los valores de las propiedades para factores de escala extremos son peores en el escalado conjunto.

b) Cuando se comparan los resultados obtenidos con los correspondientes a bases extendidas, presentados en las Tablas XIV, XV y XVI, se comprueba que, según

la propiedad que se mire, ésta mejora aumentando o disminuyendo el factor de escala. Así por ejemplo, para mejorar el momento dipolar basta con aumentar el factor de escala, pero para mejorar el momento cuadrupolar hay que disminuir su valor, y lo mismo pasa con las demás propiedades.

c) La base indicada por A da una energía menor que las obtenidas con los distintos factores de escala. De hecho se puede ver que la optimización de la contracción del orbital  $2P_x$  con factor de escala 1.0 podría equivaler a la utilización de un factor de escala, óptimo con respecto a la energía total, hecho que se comprueba viendo que todas las propiedades calculadas con la base A están siempre entre los dos mismos factores de escala. Así por ejemplo, para el  $NH_3$  estos factores de escala son 0.95 y 1.00, mientras que para el  $CH_4$  son 1.00 y 1.05. Los valores de  $\langle r \rangle$ ,  $(\Delta r)^2$  y  $r_{95}$  para el orbital  $2P_x$  también confirman lo dicho.

Hay que indicar que la base A da unas energías algo superiores a la base B, lo cual era de esperar ya que en la base A están optimizados los orbitales  $2P_x$  y  $1S_h$  por separado, lo que no es equivalente a optimizarlos simultáneamente (base B), aunque se ve que los resultados son muy próximos. De hecho la forma correcta de optimización es la efectuada en la base B, la cual, aunque pueda dar resultados ligeramente peores para algunas propiedades, da menor energía.

Visto lo anterior, cabe preguntarse de qué nos puede servir el escalado del átomo central. Si lo que se busca es que la función de onda de una misma calidad en la energía total y las distintas propiedades, vemos que por lo indicado en el apartado b no se consigue con la optimización del factor de escala del átomo central. La única forma de obtener una buena calidad global de la función de onda, es aumentar el conjunto de primitivas, siendo en este caso irrelevante la utilización de factores de escala. Evidentemente si sólo nos interesa una propiedad en concreto, si se puede llegar a conseguir que las bases mínimas, escaladas convenientemente, den un buen valor a costa de empeorar otras magnitudes. Así pues, para conjuntos de primitivas pequeños, es conveniente llegar a un compromiso entre la calidad de las distintas propiedades, pudiéndose considerar como mejor elección del factor de escala la del valor 1.00, no preocupándonos en ningún momento de escalar el átomo central.

IV - 7. - TRANSFERIBILIDAD DE LAS BASES MINIMAS DE CONTRACCION OPTIMIZADA

Frecuentemente, la utilización de factores de escala se realiza sin llevar a cabo ninguna optimización de éstos. Para ello, se toman unos factores de escala promediados para los distintos valores de los distintos entornos moleculares. Esto se puede hacer, pues si los entornos moleculares no son esencialmente distintos, los factores de escala son parecidos. Esta utilización es aplicada ampliamente para el hidrógeno, soliendo tomar un factor de escala del orden de 1.2. Cabe pues preguntarse si sucede lo mismo con la contracción optimizada. Con tal finalidad se han construido las Tablas XXIV y XXV. En ellas se ofrecen los valores de la energía total y propiedades monoeléctricas para las moléculas BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O y HF, utilizando la base (53/3) contraída a [21/1], usando, además, para cada molécula, la contracción optimizada en todas las demás moléculas. La Tabla XXIV corresponde a la base [21/1] con solamente el orbital 1s<sub>h</sub> optimizado, manteniendo el 2p<sub>x</sub> con la contracción atómica. En la Tabla XXV la contracción utilizada es la obtenida por

TABLA XXIV

Valores de la energía total y propiedades monoeléctricas para las moléculas BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O y HF con la base (53/3) contraída a [21/1] y con todos los factores de escala a 1.00. Los coeficientes de contracción son los atómicos para el átomo central y el óptimo en cada molécula para el orbital 1Sh.

Base optimizada en la molécula:

Molécula	Propiedad	BH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
BH <sub>3</sub>	Energía	-26.30304	-26.30151	-26.29928	-26.29958	-26.29945
	(Qzz)cm	1.3712	1.4069	1.4939	1.4038	1.2654
	1/R <sub>B</sub>	-11.3068	-11.2968	-11.2808	-11.3167	-11.3167
	1/R <sub>H</sub>	-1.0961	-1.0914	-1.0801	-1.0896	-1.1034
	P.I.	0.4970	0.5005	0.5054	0.5014	0.4950
Popul.	0.1928	0.1855	0.1686	0.1858	0.2125	
CH <sub>4</sub>	Energía	-40.08490	-40.08692	-40.08593	-40.08642	-40.08534
	(ZZ)cm	-6.0347	-6.1431	-6.2892	-6.1774	-5.9978
	1/R <sub>C</sub>	-14.6643	-14.6545	-14.6366	-14.6536	-14.6814
	1/R <sub>H</sub>	-1.1008	-1.0953	-1.0805	-1.0941	-1.1144
	P.I.	0.5369	0.5417	0.5487	0.5427	0.5329
Popul.	0.2337	0.2337	0.2279	0.2361	0.2491	
NH <sub>3</sub>	Energía	-56.00345	-56.00674	-56.00751	-56.00708	-56.00476
	μ	0.8086	0.8113	0.8053	0.8160	0.8325
	(Qzz)cm	-1.5583	-1.5498	-1.5272	-1.5514	-1.5888
	1/R <sub>N</sub>	-18.3608	-18.3550	-18.3424	-18.3554	-18.3765
	1/R <sub>H</sub>	-1.0749	-1.0718	-1.0591	-1.0718	-1.0905
P.I.	0.3850	0.3887	0.3953	0.3891	0.3790	
Popul.	0.2492	0.2505	0.2471	0.2529	0.2621	
H <sub>2</sub> O	Energía	-75.75401	-75.75602	-75.75595	-75.75627	-75.75591
	μ	0.8820	0.8825	0.8758	0.8860	0.9022
	(Qzz)cm	-0.0306	-0.0233	-0.0139	-0.0204	-0.0284
	1/R <sub>O</sub>	-22.3400	-22.3370	-22.3294	-22.3379	-22.3517
	1/R <sub>H</sub>	-1.0081	-1.0064	-0.9956	-1.0068	-1.0230
P.I.	0.4567	0.4592	0.4639	0.4594	0.4520	
Popul.	0.2992	0.3007	0.2985	0.3030	0.3102	
HF	Energía	-99.66319	-99.66379	-99.66316	-99.66382	-99.66421
	μ	0.7710	0.7708	0.7659	0.7730	0.7846
	(Qzz)cm	1.4040	1.4055	1.4018	1.4091	1.4214
	1/R <sub>F</sub>	-26.6067	-26.6060	-26.6036	-26.6069	-26.6135
	1/R <sub>H</sub>	-0.9178	-0.9162	-0.9062	-0.9163	-0.9307
P.I.	0.5703	0.5712	0.5733	0.5711	0.5675	
Popul.	0.3644	0.3660	0.3645	0.3681	0.3742	



TABLA XXV

Valores de la energía total y propiedades monoeléctricas para las moléculas BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O y HF con la base (53/3) contraída a [21/1] y con todos los factores de escala a 1.00. Los coeficientes de contracción para los orbitales 2px y 1sh son los optimizados en cada molécula.

Molécula	Propiedad	BH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
BH <sub>3</sub>	Energía (Qzz)cm	-26.31592	-26.31055	-26.29906	-26.29808	-26.29786
	1/R <sub>s</sub>	1.6160	1.4552	1.4491	1.3502	1.2020
	1/R <sub>H</sub>	-11.3380	-11.3209	-11.2944	-11.3131	-11.3443
	P.I.	-1.1127	-1.1022	-1.0869	-1.0973	-1.1145
		0.4965	0.4984	0.5030	0.4985	0.4907
	Popul.	0.0266	0.1279	0.1793	0.1958	0.2139
CH <sub>4</sub>	Energía (Zz)cm	-40.07878	-40.09049	-40.08384	-40.08347	-40.08195
	1/R <sub>c</sub>	-6.3595	-6.1968	-6.2655	-6.1571	-5.9681
	1/R <sub>H</sub>	-14.6887	-14.6733	-14.6403	-14.6658	-14.7073
	P.I.	-1.1078	-1.1011	-1.0825	-1.0979	-1.1232
		0.5438	0.5420	0.5477	0.5411	0.5294
	Popul.	0.0633	0.1760	0.2432	0.2497	0.2512
NH <sub>3</sub>	Energía U	-55.91253	-55.99351	-56.00912	-56.00803	-56.00312
	(Qzz)cm	0.4621	0.7077	0.8502	0.8552	0.8459
	1/R <sub>N</sub>	-0.7245	-1.3163	-1.6269	-1.6347	-1.6137
	1/R <sub>H</sub>	-18.4733	-18.3754	-18.3219	-18.3483	-18.3940
	P.I.	-1.0955	-1.0793	-1.0539	-1.0691	-1.0947
	Popul.	0.3563	0.3814	0.3994	0.3919	0.3776
H <sub>2</sub> O	Energía μ	0.0528	0.1911	0.2731	0.2760	0.2705
	(Qzz)cm	-75.56224	-75.73090	-75.75985	-75.76094	-75.75852
	1/R <sub>o</sub>	0.3611	0.7592	0.9643	0.9647	0.9427
	1/R <sub>H</sub>	0.0633	-0.0014	-0.0252	-0.0294	-0.0339
	P.I.	-22.5902	-22.3973	-22.2468	-22.2761	-22.3332
	Popul.	-1.0748	-1.0213	-0.9756	-0.9901	-1.0171
HF	Energía A	0.3849	0.4427	0.4784	0.4720	0.4573
	(Qzz)cm	0.0494	0.2390	0.3436	0.3436	0.3317
	1/R <sub>F</sub>	-99.34843	-99.63023	-99.66085	-99.66500	-99.66813
	1/R <sub>H</sub>	0.1537	0.6520	0.8787	0.8740	0.8438
	P.I.	0.3945	1.2181	1.5793	1.5681	1.5145
	Popul.	-27.0900	-26.6972	-26.4249	-26.4603	-26.5383
	-1.0777	-0.9449	-0.8634	-0.8781	-0.9093	
	0.4021	0.5370	0.6095	0.6038	0.5861	
	0.0089	0.2947	0.4342	0.4312	0.4117	

optimización conjunta de los orbitales 2Px y 1Sh.

De los resultados de la Tabla XXIV se confirma que el orbital 1Sh con contracción optimizada presenta un alto grado de transferibilidad, sobre todo desde el punto de vista energético ya que las variaciones de la energía con las distintas bases están siempre en las milésimas de Hartree. Esto es así debido a la gran similitud de los orbitales 1Sh optimizados, lo cual puede comprobarse simplemente viendo las pequeñas variaciones de los valores de  $\langle r \rangle$ ,  $(\Delta r)^2$  y  $r_{q\zeta}$ , ofrecidos en la Tabla XXVI, con los distintos orbitales 1Sh óptimos.

En cuanto a la transferibilidad de los orbitales 2Px y 1Sh simultáneamente Tabla XXV, hay que decir que si bien para las moléculas contiguas en la tabla se mantiene un buen grado de transferibilidad, observese por ejemplo la subtabla formada por las moléculas NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O y HF, para las no contiguas los resultados se degradan, pudiendo llegar a dar peores resultados que la contracción atómica. Este resultado está en concordancia con los valores de  $\langle r \rangle$ ,  $(\Delta r)^2$  y  $r_{q\zeta}$ , para los orbitales 2Px y 1Sh, ofrecidos en la Tabla XXVI. Dichos valores muestran que las características de los distintos orbitales 2Px varían apreciablemente de molécula a molécula, asimismo, las variaciones para los distintos orbitales 1Sh son más marcadas que en el caso anterior, en el que sólo se transfería el orbital 1Sh. Vemos pues que en el caso de transferir los orbitales 2Px es necesario que los entornos

TABLA XXVI

Valores de  $\langle r \rangle$ ,  $(\Delta r)^2$  y  $r_{95}$  para los orbitales 1Sh y 2Px, x= B, C, N, O y F, de las moléculas BH3, CH4, NH3, H2O y HF. Las filas con "XN" indican que se ha utilizado la base con sólo el orbital 1Sh optimizado (y el 2P con contracción atómica), las filas con "1Sh+2Px" indican que corresponden a la base obtenida al optimizar conjuntamente los orbitales 1Sh y 2P.

Orbital óptimo en la molécula:	Orbital 1Sh			Orbital 2Px			
	$\langle r \rangle$	$(\Delta r)^2$	$r_{95}$	$\langle r \rangle$	$(\Delta r)^2$	$r_{95}$	
BH3	1Sh	1.1072	0.4027	2.2953	2.1800	1.1068	4.1842
	1Sh+2P <sub>B</sub>	1.2528	0.5388	2.7012	1.8793	0.8929	3.7713
CH4	1Sh	1.1317	0.4415	2.4004	1.6907	0.6841	3.2734
	1Sh+2P <sub>C</sub>	1.1781	0.4827	2.5285	1.6168	0.6496	3.1894
NH3	1Sh	1.1661	0.4799	2.5105	1.3873	0.4691	2.7019
	1Sh+2P <sub>N</sub>	1.1483	0.4655	2.4648	1.4113	0.4787	2.7278
H2O	1Sh	1.1406	0.4580	2.4422	1.2072	0.3700	2.3792
	1Sh+2P <sub>O</sub>	1.1253	0.4488	2.4080	1.2339	0.3786	2.4067
HF	1Sh	1.1000	0.4193	2.3219	1.0598	0.2914	2.1023
	1Sh+2P <sub>F</sub>	1.0927	0.4198	2.3154	1.0760	0.2961	2.1191

moleculares sean realmente semejantes.

En la Tabla XXVII se muestran algunos resultados para entornos moleculares realmente semejantes a los de las moléculas CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O. En ella se presentan los valores de la energía total y parámetros  $\langle r \rangle$ ,  $(\Delta r)^2$ ,  $r_{95}$  de los orbitales 2P<sub>x</sub> y 1S<sub>h</sub> para las moléculas C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Los resultados presentados corresponden a dos casos: a y b. En el caso a se ha utilizado la base mínima [21/1], siendo los orbitales 2P<sub>x</sub> y 1S<sub>h</sub> los optimizados simultáneamente en las moléculas CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O. El caso b corresponde a la optimización de dichos orbitales en las propias moléculas C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. También se incluye el valor E<sub>u</sub>, que corresponde al valor de la energía total para el límite descontraído [23/3].

De los resultados de la Tabla XXVII se comprueba que, para las moléculas expuestas, las energías de las moléculas, con los orbitales transferidos y con los optimizados, difieren tan solo en las milésimas de Hartree, comprobándose que en este caso si son transferibles los orbitales 2P<sub>x</sub> y 1S<sub>h</sub> óptimos en CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O. No obstante cabe preguntarse por qué los orbitales 2P<sub>x</sub>, optimizados para la descripción de enlaces X-H, funcionan bien para los enlaces X-X. Con este fin se han calculado los coeficientes de contracción óptimos para los orbitales 2P<sub>x</sub> de las moléculas B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, en sus estados de capas cerradas de más baja energía y a varias distancias X-X, que corresponden a los distintos sistemas moleculares, en su

TABLA XXVII

Valores para la energía total y parámetros característicos de los orbitales 1Sh y 2Px, x=C,N,O, para las moléculas C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ea indica la energía total usando los orbitales 1Sh y 2Px optimizados conjuntamente en las moléculas CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O. Eb es el resultado de la misma optimización sobre las moléculas C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Eu indica la energía del límite descontraído (en este caso [23/3]).

Propiedad	Molécula		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Ea	-79.01308	-110.79315	-150.28367
1Sh, a			
<r>	1.1781	1.1483	1.1253
(Δr) <sup>2</sup>	0.4827	0.4655	0.4488
r <sub>95</sub>	2.5285	2.4648	2.4080
2Px, a			
<r>	1.6168	1.4113	1.2339
(Δr) <sup>2</sup>	0.6496	0.4787	0.3786
r <sub>95</sub>	3.1894	2.7278	2.4067
Eb	-79.01429	-110.79335	-150.28535
1Sh, b			
<r>	1.1970	1.1530	1.0607
(Δr) <sup>2</sup>	0.4978	0.4742	0.3821
r <sub>95</sub>	2.5756	2.4862	2.2039
2Px, b			
<r>	1.5865	1.4084	1.2206
(Δr) <sup>2</sup>	0.6318	0.4776	0.3748
r <sub>95</sub>	3.1496	2.7247	2.3956
Eu	-79.02833	-110.81512	-150.30552

geometría de equilibrio, resultantes de hidrogenar dichas moléculas. En la Tabla XXVIII se presentan los valores de la energía total y parámetros  $\langle r \rangle$ ,  $(\Delta r)^2$ ,  $r_{95}$  de los orbitales 2Px, para los sistemas indicados. El primer punto que cabe destacar es que, a distancias grandes, los valores de  $\langle r \rangle$ ,  $(\Delta r)^2$  y  $r_{95}$  son prácticamente los correspondientes a la contracción atómica (ver Tabla XXVI), lo cual era de esperar pues se ha de tender a ellos en la disociación. El segundo punto a destacar es que, para las distancias que corresponden a las moléculas C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, los coeficientes optimizados en las moléculas C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> difieren en gran medida de los optimizados en C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, presentados en la Tabla XXVII. Esto indica que, para el caso de enlaces sencillos X-X, la influencia de los enlaces con hidrógeno en la contracción de los orbitales 2P domina sobre la del enlace X-X. Por último, hay que indicar que si bien existen, para las distintas geometrías, diferencias apreciables de los valores de  $\langle r \rangle$ ,  $(\Delta r)^2$  y  $r_{95}$ , éstas no son excesivamente marcadas, pudiéndose por lo tanto pensar que la mayor influencia de los hidrógenos compensará el posible deterioro en la descripción del enlace X-X.

Existe aún, otra pregunta a resolver en lo relativo a la transferibilidad de los orbitales: ¿qué sucede cuando la molécula contiene enlaces X-Y?. Como primer ejemplo se ha tomado la molécula CH<sub>3</sub>F. La energía total de dicha molécula, con la base (53/3) contraída a [21/1] usando la contracción atómica y sin factores de escala, es de

TABLA XXVIII

Valores de la energía total y parámetros  $\langle r \rangle$ ,  $(\Delta r)^2$  y  $r_{95}$  para las moléculas B2, C2, N2 y O2 a varias distancias.

Molécula	Distancia <sup>(a)</sup>	Energía	$\langle r \rangle$	$(\Delta r)^2$	$r_{95}$
B2	3.003	-48.89577	2.0584	1.0401	4.0478
	3.487	-48.90791	2.1673	1.1045	4.1730
C2	2.277	-75.13412	1.5749	0.6275	3.1360
	2.527	-75.14707	1.6275	0.6566	3.2035
	2.899	-75.11022	1.6865	0.6846	3.2705
N2	2.074	-108.49018	1.3122	0.4388	2.6142
	2.362	-108.47029	1.3558	0.4580	2.6677
	2.742	-108.36119	1.3966	0.4741	2.7131
O2	2.282	-148.53732	1.2018	0.3683	2.3735
	2.797	-148.76279	1.2092	0.3710	2.3816

(a) Las distancias, en u.a., corresponden a las de equilibrio de las moléculas B2, B4H10, C2H2, C2H4, C2H6, N2, N2F2, N2H4, O2 y H2O2 respectivamente.

TABLA XXIX

Valores de la energía total y parámetros  $\langle r \rangle$ ,  $(\Delta r)^2$ ,  $r_{95}$  para las moléculas CH3F, CH2F2, CHF3 y CF4. E ini. indica la energía total de la base indicada en el texto por (ii). E fin. es el resultado de optimizar el orbital 2Pc de la misma base.

Molécula	E ini.	E fin.	$\langle r \rangle$	$(\Delta r)^2$	$r_{95}$
CH3F	-138.58090	-138.58651	1.5345	0.5997	3.0750
CH2F2	-237.07883	-237.10387	1.4331	0.5250	2.8920
CHF3	-335.57787	-335.63125	1.3378	0.4423	2.6527
CF4	-434.03989	-434.16580	1.2499	0.3567	2.3588

-138.47870 u.a., mientras que el límite descontraído [23/3] da un valor de -138.61614 u.a.. Se han probado, además, cuatro posibles alternativas en la elección de la contracción óptima, ésta son:

i) Los orbitales  $2P_F$  y  $2P_C$  con contracción atómica y el  $1S_H$  con una contracción promediada entre la óptima en HF y en  $CH_4$  (óptima correspondiente a la optimización de los orbitales  $1S_H$  únicamente).

ii) El orbital  $2P_F$  con contracción atómica, y el  $2P_C$  y  $1S_H$  con la contracción óptima en  $CH_4$  (optimización conjunta de los dos orbitales).

iii) Los orbitales  $2P_F$  y  $2P_C$  con la contracción óptima de las moléculas HF y  $CH_4$  (optimización correspondiente a la optimización conjunta de los orbitales  $2P_x$  y  $1S_H$  para cada molécula), y el  $1S_H$  con la contracción óptima en  $CH_4$  (óptimo correspondiente a la optimización conjunta de los orbitales  $2P_C$  y  $1S_H$ ).

iv) Igual que en el caso iii, pero usando para el orbital  $1S_H$  una contracción promediada entre la óptima en HF y en  $CH_4$  (óptimos correspondientes a la optimización conjunta de los orbitales  $2P_x$  y  $1S_H$ ).

Las energías resultantes para cada base son:

i) -138.56827

ii) -138.58090

iii) -138.58350

iv) -138.58385

Vemos que la base i es capaz de dar, ya, una buena parte de



la energía alcanzable (un 65.2% de la diferencia entre la energía de la base [21/1] con contracción atómica y la del límite descontractado [23/3]). Si además se utilizan orbitales de tipo 2P optimizados (casos ii, iii y iv), los porcentajes pasan a ser 74.4%, 76.3% y 76.5%. Cuando se lleva a cabo la optimización conjunta de los orbitales 2P<sub>F</sub>, 2P<sub>C</sub> y 1S<sub>H</sub>, la energía obtenida es de -138.59126 u.a., que supone un porcentaje del 81.9%. Los valores de los parámetros  $\langle r \rangle$ ,  $(\Delta r)^2$  y  $r_{95}$  son, para el orbital 1S<sub>H</sub> 1.1656, 0.4666 y 2.4854, para el 2P<sub>C</sub> 1.5339, 0.5993 y 3.0739, y para el 2P<sub>F</sub> 1.0778, 0.2964 y 2.1207. Vemos pues que para esta molécula, CH<sub>3</sub>F, los orbitales siguen presentado un alto grado de transferibilidad, debido, principalmente, a los mismos motivos que se explicaron para las moléculas C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, esto es, el entorno molecular para los hidrógenos es semejante al del CH<sub>4</sub> y su mayor peso compensa el posible deterioro de los orbitales 2P<sub>C</sub> y 2P<sub>F</sub>.

Una posible manera de comprobar el deterioro en la transferibilidad de los orbitales consiste en ir sustituyendo gradualmente los átomos de hidrógeno por átomos de fluor en la molécula CH<sub>3</sub>F. En la Tabla XXIX se muestran los resultados para la energía total y parámetros  $\langle r \rangle$ ,  $(\Delta r)^2$ ,  $r_{95}$  de las moléculas CH<sub>3</sub>F, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub> y CF<sub>4</sub>. En la columna encabezada por E ini. se dan las energías para la base mínima indicada como ii anteriormente, mientras que en la encabezada por E fin. se dan los resultados de optimizar solamente el orbital 2P<sub>C</sub>. De los resultados de la Tabla XXIX se puede ver cómo, al ir

aumentando el número de átomos de fluor, el decremento en la energía resultante de la optimización del orbital  $2P_c$  es cada vez menor, y que los valores de los parámetros  $\langle r \rangle$ ,  $(\Delta r)^2$ ,  $r_{95}$  cambian sustancialmente, indicando esto que las bases iniciales son cada vez menos adecuadas al entorno.

IV - 8. - CONTRACCION OPTIMA DE ORBITALES ATOMICOS POR LOCALIZACION EN EL ENTORNO MOLECULAR

En los apartados anteriores, se ha podido comprobar, cómo las bases mínimas de contracción optimizada presentan unas interesantes propiedades. Cabe no obstante indicar que la optimización de la contracción puede presentar ciertos inconvenientes, sobre todo, si se hace por un método de gradientes. El principal de dichos inconvenientes es el coste. En nuestro caso, se ha utilizado desde el momento inicial el conjunto de primitivas (53/3), lo que supone un número pequeño de variables (tres, seis u once variables según el caso), pero, para conjuntos de primitivas de mayor tamaño, como por ejemplo el (95/5), el número de variables aumenta considerablemente (cinco, diez o diecinueve según el caso). El problema del coste en el método de gradientes está relacionado, además de con el número de variables, con la calidad del algoritmo implementado en el ordenador. En nuestro caso, se ha efectuado el cálculo numérico de los gradientes, lo que resulta siempre más costoso que el cálculo analítico de éstos. No obstante, hay que indicar que la implementación de un método analítico del cálculo de

gradientes presenta un gran inconveniente: el número de integrales, tanto monoeléctricas como bielectrónicas, aumenta considerablemente. Esto es debido a que cada integral que, en el cálculo SCF normal, es sobre orbitales contraídos se escinde en varias integrales que involucran una gaussiana primitiva y el resto orbitales contraídos. Así pues, además de dispararse el tamaño del archivo de integrales, es necesario un cambio total en los algoritmos del cálculo de integrales. Es por lo tanto necesario pensar en una forma alternativa para la optimización de la contracción en conjuntos de primitivas grandes.

En el método de gradientes se busca siempre reproducir, lo mejor posible, el límite descontraído. El problema es, por lo tanto, el poder fijar en la función de onda con la base del límite descontraído, una contracción óptima que reproduzca lo mejor posible dicho límite. Ya se ha indicado anteriormente que, si bien las bases mínimas de contracción óptima eran capaces de acercarse a dicho límite, no se podía, en general, llegar al límite, pues al fijar la contracción a base mínima no se permite la funciones primitivas contribuir de forma diferente a diferentes orbitales moleculares. En la medida en que, para el cálculo con la base descontraída, la contribución de dicha serie de primitivas sea del mismo tipo en los distintos orbitales moleculares en los que tienen una contribución significativa, más nos acercaremos al límite descontraído. Veamos un ejemplo con la molécula de metano. De los cinco orbitales moleculares ocupados que hay, el primero está

formado prácticamente por el orbital atómico 1s, y los otros cuatro presentan exactamente la misma contribución de las gaussianas correspondientes a los átomos de hidrógeno. Si bien los coeficientes de los orbitales moleculares canónicos para los distintos hidrógenos, con la base descontráida, no son iguales (de hecho salen los tres que corresponden a los orbitales degenerados iguales y el cuarto diferente), al llevar a cabo una normalización de dichos coeficientes se comprueba su equivalencia. En este sistema sucede exactamente lo mismo con los coeficientes que corresponden a los orbitales 2p. Este hecho está relacionado simplemente con la equivalencia de los cuatro enlaces de la molécula de metano. Es por lo tanto lógico el pensar que toda la posible información obtenible de los orbitales moleculares canónicos, en la base descontráida, se pueda extraer simplemente por medio de la localización de dichos orbitales moleculares, lo cual llevará a éstos a mostrar la equivalencia de los distintos enlaces de la molécula. Con esta finalidad, se ha implementado, en el programa INITIO /70/, el programa de localización de orbitales de J.C.Paniagua /82,83/, en el cual se procede a la localización mediante la maximización de la suma de localización siguiente:

$$S = \sum_{i=1}^m \sum_{r,s=1}^m c_{ri}^2 c_{si}^2 = \sum_{i=1}^m \left( \sum_{r=1}^m c_{ri}^2 \right)^2$$

siendo  $m$  el número de orbitales moleculares ocupados, y  $n$  la dimensión del conjunto de base. Dicho método no necesita llevar a cabo ningún cálculo de integrales, lo cual le confiere una gran rapidez de cálculo /84/.

Como primera comprobación del método de localización para la obtención de contracciones óptimas, se han realizado los cálculos presentados en la Tabla XXX. En ella se muestran los resultados para la energía total y propiedades monoeléctricas de las moléculas BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O y HF, utilizando la base (53/3) contraída a base mínima. Se presentan dos bases mínimas:

A) Base mínima donde la contracción del orbital 1Sh se ha obtenido por medio de la localización de los orbitales moleculares del cálculo con la base [21/3], manteniendo la contracción atómica para los orbitales del átomo central.

B) Base mínima donde la contracción de los orbitales 1Sh y 2Px se ha obtenido por medio de la localización de los orbitales moleculares del cálculo, con la base [23/3], manteniendo la contracción atómica para los orbitales 1Sc y 2Sc.

Asimismo, en la Tabla XXXI se muestran los coeficientes de contracción obtenidos.

En el caso de la base A, la elección de los coeficientes a partir de los orbitales moleculares localizados no presenta ninguna dificultad, pues las únicas contribuciones significativas de las funciones primitivas del átomo de

TABLA XXX

Valores de la energía total y propiedades monoeléctricas para las moléculas BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O y HF con la base (53/3) contraída a base mínima sin escalar. La base A tiene solamente el orbital 1s<sub>H</sub> optimizado por localización, mientras que la B tiene optimizados conjuntamente por localización los orbitales 1s<sub>H</sub> y 2p<sub>x</sub>(x=B,C,N,O,F).

Molécula	Propiedad	Base	
		A	B
BH <sub>3</sub>	Energía	-26.30302	-26.31498
	(Qzz)cm	1.3515	1.6940
	1/R <sub>B</sub>	-11.3100	-11.3466
	1/R <sub>H</sub>	-1.0981	-1.1206
	P.I.	0.4961	0.4954
	Popul.	0.1966	-0.0161
CH <sub>4</sub>	Energía	-40.08689	-40.09015
	(ZZ)cm	-6.1470	-6.2416
	1/R <sub>C</sub>	-14.6550	-14.6749
	1/R <sub>H</sub>	-1.0957	-1.1008
	P.I.	0.5417	0.5432
	Popul.	0.2347	0.1607
NH <sub>3</sub>	Energía	-56.00738	-56.00414
	μ	0.8066	0.8913
	(Qzz)cm	-1.5245	-1.7081
	1/R <sub>N</sub>	-18.3409	-18.2543
	1/R <sub>H</sub>	-1.0569	-1.0200
	Popul.	0.2478	0.2966
H <sub>2</sub> O	Energía	-75.75620	-75.76048
	μ	0.8869	0.9461
	(Qzz)cm	-0.0184	-0.0264
	1/R <sub>O</sub>	-22.3376	-22.2801
	1/R <sub>H</sub>	-1.0058	-0.9903
	Popul.	0.3038	0.3339
HF	Energía	-99.66412	-99.66740
	μ	0.7914	0.8621
	(Qzz)cm	1.4291	1.5378
	1/R <sub>F</sub>	-26.6173	-26.5276
	1/R <sub>H</sub>	-0.9374	-0.9147
	Popul.	0.3780	0.4218

TABLA XXXI

=====  
 Coeficientes de contracción optimizados por localización  
 para las bases mínimas del esquema general para el  
 conjunto descontraído (53/3). El subíndice x indica B,  
 C, N, O, o F.  
 -----

Molécula	Orbital atómico	Coef. opt. 2P <sub>x</sub> +1S <sub>H</sub>	Coef. opt. 1S <sub>H</sub>
BH3	2P <sub>B</sub>	0.14688	
		0.63471	
		0.42474	
	1S <sub>H</sub>	0.09954	0.11913
		0.55077	0.68852
		0.48970	0.32221
CH4	2P <sub>C</sub>	0.12207	
		0.52011	
		0.56395	
	1S <sub>H</sub>	0.12155	0.13282
		0.60042	0.64404
		0.42233	0.36519
NH3	2P <sub>N</sub>	0.10842	
		0.42950	
		0.66041	
	1S <sub>H</sub>	0.13255	0.13498
		0.59924	0.60372
		0.41657	0.40995
H2O	2P <sub>O</sub>	0.11828	
		0.45861	
		0.63324	
	1S <sub>H</sub>	0.14121	0.14062
		0.63266	0.62204
		0.37265	0.38531
HF	2P <sub>F</sub>	0.12397	
		0.46025	
		0.63230	
	1S <sub>H</sub>	0.15109	0.14894
		0.70371	0.67342
		0.28036	0.31898

-----  
 =====



hidrógeno son las correspondientes a los orbitales moleculares localizados correspondientes a enlaces X-H, bastando una simple renormalización de los coeficientes para dar los valores expuestos en la Tabla XXXI.

En el caso de la base B, la elección de los coeficientes de contracción para el orbital 1Sh es igualmente sencilla, pero la elección para el orbital 2P se complica debido, principalmente, a que las componentes de dicho orbital ( $2P_x, 2P_y, 2P_z$ ) pueden dar contracciones diferentes en función de sus diferentes papeles en los orbitales localizados. Así por ejemplo, los orbitales moleculares localizados correspondientes a pares no enlazantes del átomo central utiliza orbitales de tipo 2P, fijando para ellos una contracción diferente a la que se obtiene de los orbitales localizados que describen los enlaces X-H. En todos los casos se ha comprobado que la elección más adecuada para la contracción de los orbitales 2P ( $2P_x, 2P_y, 2P_z$ ) es la obtenida de los orbitales localizados que describen los enlaces X-H, aunque es posible que para otro tipo de sistemas moleculares no sea así.

De la comparación de los resultados obtenidos por localización, Tablas XXX y XXXI, con los obtenidos por el método de gradientes, Tablas IX, X y XI, se confirma que ambos métodos dan prácticamente los mismos resultados.

Una vez comprobada la validez del método, se ha procedido a su aplicación para el conjunto de primitivas (95/5). Se han realizado los cálculos de la energía total

y propiedades monoeléctricas para las moléculas BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O y HF con la base (95/5) contraída a base mínima. Los resultados se exponen en la Tabla XXXII. Los coeficientes de contracción utilizados son los atómicos para la columna encabezada por "contracción atómica", y los resultantes de optimizar, en cada molécula y por el método de localización, solamente el orbital 1s<sub>h</sub> manteniendo los restantes orbitales con la contracción atómica. Los resultados se exponen en la Tabla XXXIII. También se han calculado los límites descontraídos [21/5] y [25/5].

Los resultados de la Tabla XXXII muestran un comportamiento totalmente paralelo a los obtenidos anteriormente con los coeficientes de contracción optimizados por el método de gradientes en los conjuntos de primitivas (53/3). Viéndose, pues, que todo lo dicho en los apartados anteriores sigue siendo cierto utilizando el método de localización para la obtención de los coeficientes de contracción.

TABLA XXXII

Valores de la energía total y propiedades monoeléctricas para las moléculas BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O y HF con la base (95/5) contraída a [21/1] y con todos los factores de escala a 1.00. Los coeficientes de contracción son los atómicos para el átomo central y el óptimo por localización en cada molécula para el orbital 1Sh. También se dan los valores correspondientes a la utilización de los coeficientes de contracción atómicos en el orbital 1Sh.

Molécula		Base optimizada en la molécula:						
Propiedad atómica	Contracción atómica	BH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF	Límite [21/5]	Límite [25/5]
<b>BH<sub>3</sub></b>								
Energía (Qzz)cm	-26.27543	-26.36956	-26.36270	-26.35720	-26.33283	-26.33992	-26.36998	-26.37926
μ	2.4604	1.4264	1.4019	1.3779	1.1366	0.7497	1.4108	1.6778
1/R <sub>6</sub>	-11.1690	-11.3758	-11.3545	-11.3489	-11.3839	-11.4408	-11.3760	-11.4036
1/R <sub>H</sub>	-0.9000	-1.1185	-1.1080	-1.1014	-1.1173	-1.1358	-1.1182	-1.1295
P.I.	0.5519	0.4935	0.5008	0.5028	0.4925	0.4754	0.4933	0.4933
Popul.	0.0326	0.1980	0.2111	0.2190	0.2659	0.3416	0.2004	0.0357
<b>CH<sub>4</sub></b>								
Energía (zz)cm	-40.05313	-40.17289	-40.17665	-40.17409	-40.17083	-40.15395	-40.18328	-40.18746
μ	-8.0149	-6.4097	-6.3381	-6.3379	-6.0655	-5.6346	-6.2546	-6.3188
1/R <sub>c</sub>	-14.5773	-14.7379	-14.7288	-14.7290	-14.7771	-14.8622	-14.7396	-14.7569
1/R <sub>H</sub>	-0.8742	-1.1020	-1.1015	-1.0995	-1.1285	-1.1687	-1.1043	-1.1120
P.I.	0.6051	0.5396	0.5459	0.5471	0.5304	0.5010	0.5436	0.5433
Popul.	0.2256	0.2366	0.2558	0.2652	0.2918	0.3404	0.2709	0.1830
<b>NH<sub>3</sub></b>								
Energía μ	-56.05664	-56.14402	-56.15028	-56.14946	-56.14814	-56.13659	-56.15988	-56.17990
(Qzz)cm	0.7957	0.8135	0.8848	0.8883	0.9226	0.9844	0.8849	0.8691
1/R <sub>6</sub>	-1.3540	-1.6592	-1.6573	-1.6601	-1.7235	-1.8336	-1.5981	-2.2366
1/R <sub>H</sub>	-18.3447	-18.4329	-18.4350	-18.4389	-18.4756	-18.5482	-18.4482	-18.3839
1/R <sub>4</sub>	-0.8534	-1.0474	-1.0576	-1.0595	-1.0875	-1.1268	-1.0641	-1.0469
P.I.	0.4702	0.4064	0.4076	0.4070	0.3901	0.3604	0.4075	0.4206
Popul.	0.2804	0.2712	0.2863	0.2937	0.3120	0.3476	0.3091	0.3004
<b>H<sub>2</sub>O</b>								
Energía μ	-75.90757	-75.97852	-75.98471	-75.98493	-75.98707	-75.98413	-75.99334	-76.01327
(Qzz)cm	0.8633	0.9675	0.9557	0.9552	0.9908	1.0556	0.9922	1.0545
1/R <sub>6</sub>	0.0894	-0.0692	-0.0556	-0.0500	-0.0617	-0.0776	-0.0374	-0.1580
1/R <sub>0</sub>	-22.3956	-22.4259	-22.4320	-22.4366	-22.4602	-22.5054	-22.4607	-22.3490
1/R <sub>H</sub>	-0.7952	-0.9609	-0.9750	-0.9782	-1.0021	-1.0346	-1.0051	-0.9743
P.I.	0.5694	0.4928	0.4915	0.4902	0.4778	0.4557	0.4803	0.5040
Popul.	0.3588	0.3403	0.3513	0.3571	0.3707	0.3985	0.3808	0.3996
<b>HF</b>								
Energía μ	-99.95736	-100.00439	-100.00803	-100.00835	-100.01135	-100.01286	-100.01523	-100.02550
(Qzz)cm	0.7797	0.8337	0.8211	0.8197	0.8453	0.8940	0.8799	0.9607
1/R <sub>6</sub>	1.4690	1.4552	1.4573	1.4628	1.4914	1.5475	1.5315	1.7431
1/R <sub>F</sub>	-26.7121	-26.6968	-26.7014	-26.7046	-26.7152	-26.7372	-26.7328	-26.6110
1/R <sub>H</sub>	-0.7026	-0.8564	-0.8698	-0.8723	-0.8919	-0.9165	-0.9171	-0.8790
P.I.	0.6289	0.6235	0.6220	0.6210	0.6149	0.6036	0.6067	0.6397
Popul.	0.4658	0.4268	0.4344	0.4389	0.4492	0.4719	0.4748	0.5130

TABLA XXXIII

=====  
 Coeficientes de contracción de la base (95/5) a [21/1] para  
 el orbital 1s<sub>h</sub>, optimizados por localización en las moléculas  
 BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O y HF.  
 =====

	BH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
	0.01114	0.01232	0.01272	0.01381	0.01557
	0.07959	0.08082	0.08003	0.08252	0.08888
	0.33216	0.39163	0.41422	0.46318	0.53720
	0.73862	0.57979	0.52160	0.49603	0.45666
	-0.08028	0.06312	0.11357	0.08071	0.02230

=====  
 =====

V - APLICACIONES

## V - 1. - CONSIDERACIONES GENERALES

En el presente apartado se pretende comprobar la calidad de los resultados que podemos obtener al utilizar las bases mínimas, obtenidas según la sistemática de los apartados anteriores, en ciertos cálculos de aplicación. Por otro lado, como también nos interesa completar el estudio comparativo de las distintas bases, mantendremos la utilización de los mismos cuatro tipos de base ya empleados en la parte de metodología.

Se han elegido tres tipos de cálculos de aplicación para los que normalmente existen problemas o limitaciones con el número de funciones de base. Estos tipos son: primero, el cálculo de barreras de rotación interna y estudios conformacionales; segundo, el cálculo de moléculas grandes, entendiéndose por grandes aquellos sistemas para los que uno se halla en los límites de la capacidad de cálculo de los programas o del ordenador; y tercero, el estudio de energías de interacción molecular por el método de la supermolécula. En todos estos sistemas será necesario, en un momento u otro, el determinar alguna geometría óptima. Anteriormente se justificó la utilización de las geometrías experimentales en base al

mismo tipo de razones ya empleadas para justificar la utilización de bases mínimas, esto es, en sistemas grandes la optimización de geometría es excesivamente costosa. Cabe no obstante la posibilidad de no optimizar todas las coordenadas geométricas, sino sólo aquellas de un interés especial para el problema. Este sería el caso, por ejemplo, en el estudio de interacciones moleculares, donde sólo se optimizarían las distancias intermoleculares, manteniendo las geometrías de los distintos fragmentos moleculares en sus valores experimentales. Vemos pues que es necesario hacer un estudio previo para comprobar la fiabilidad de las geometrías óptimas obtenidas en cálculos que utilicen las bases de contracción optimizada en el entorno molecular. Con este fin han sido optimizadas las geometrías de las moléculas  $BH_3$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  y  $HF$  con las distintas bases y manteniendo fijos, en todo momento, los grupos de simetría en  $D_{3h}$ ,  $T_d$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_{2v}$  y  $C_{\infty v}$  respectivamente. En la Tabla XXXIV se muestran los resultados obtenidos, junto con los valores para otros tipos de bases, sacados de la bibliografía, y los valores experimentales. Las bases utilizadas A, B, C, D y C+Pol. se corresponden con las descritas en el capítulo IV-4., únicamente en su modalidad de base mínima. De los valores expuestos en dicha tabla se comprueba para las bases B y C que las distancias obtenidas son siempre muy semejantes las experimentales, si bien al introducir funciones de polarización, base C+Pol., las distancias se acortan para

TABLA XXXIV

Geometrías óptimas para las moléculas BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O y HF dentro de los grupos de simetría D<sub>3h</sub>, T<sub>d</sub>, C<sub>3v</sub>, C<sub>2v</sub> y C<sub>∞v</sub> respectivamente. Las distancias están dadas en Bohrs y los ángulos en grados. Las bases A, B, C, D y C+Pol. son las ya indicadas en el capítulo IV - 4.- para el caso de contracción a base mínima.

Base	BH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> O		HF
	d(BH)	d(CH)	d(NH)	( $\widehat{\text{H}}\text{NH}$ )	d(OH)	( $\widehat{\text{H}}\text{OH}$ )	d(HF)
A	2.4964	2.2212	2.0301	112.8	1.9489	108.3	1.8861
B	2.2918	2.0695	1.9045	116.4	1.8236	110.9	1.7568
C	2.2756	2.0630	1.9026	118.4	1.8275	112.6	1.7609
D	2.3691	2.1294	1.9498	114.7	1.8743	109.3	1.8133
MINI-1	2.3830	2.1430	1.9843	110.4	1.9105	104.2	1.8501
STO-3G	2.1921	2.0466	1.9521	104.2	1.8709	100.0	1.8066
4-31G	2.2356	2.0428	1.8728	115.8	1.7972	111.2	1.7424
6-31G*	2.2456	2.0485	1.8935	107.1	1.7896	105.5	1.7216
C+Pol.	2.2548	2.0580	1.9042	108.7	1.7900	107.7	1.7007
Exp.	2.306	2.0665	1.9117	106.7	1.809	104.5	1.733



dar valores parecidos a los de la base 6-31G\*. Este comportamiento es el correcto, pues es bien conocido que, con las bases más o menos extensas, el método Hartree-Fock da distancias menores que las experimentales, obteniéndose los valores experimentales sólo al tener en cuenta la correlación electrónica. En lo referente a los ángulos de enlace, se puede observar que, para las mismas bases sin polarización, se obtienen valores excesivamente grandes. Esto es debido a la falta de funciones de polarización, pues para el caso de las bases con polarización se ve cómo los valores de los ángulos bajan para aproximarse a los experimentales. Este efecto es especialmente crítico para el caso de la molécula  $\text{NH}_3$ , donde la base C da una geometría prácticamente plana,  $118.4^\circ$  frente al  $120^\circ$  que corresponde a la geometría plana. Para esta molécula en particular, A.Rauk y col. /85/ mostraron cómo para el límite de bases S-P, esto es, el valor al que converge la energía total al ir añadiendo solamente orbitales de tipo S y P, se predice una geometría plana ( grupo de simetría  $D_{3h}$  ). También mostraron que con la introducción de funciones de tipo d, la geometría dejaba de ser plana, con un ángulo de enlace cercano al experimental.

Una forma simple de conseguir que los ángulos de enlace sean valores cercanos a los experimentales consiste en escalar el orbital 2P. Se ha podido comprobar que utilizando, para la base B, un factor de escala de 1.1 en el orbital  $2P_k$  (  $k = N, O$  ), las geometrías óptima pasaban a ser:

$$d(\text{NH}) = 1.8788 \text{ u.a.} \quad \widehat{(\text{H}\text{N}\text{H})} = 108.9^\circ$$

$$d(\text{OH}) = 1.7893 \text{ u.a.} \quad \widehat{(\text{H}\text{O}\text{H})} = 105.21^\circ$$

siendo estos, valores cercanos a los experimentales. Evidentemente, la utilización de estos factores de escala hace que la energía total sea peor.

Nótese finalmente que los coeficientes de contracción obtenidos por optimización en las bases B y C dependen, en cierta medida, de la geometría utilizada en dicha optimización. La geometría utilizada en aquella ocasión fué la experimental, con lo que la forma más natural de utilizar las bases B y C es usando la geometría experimental, si bien no es estrictamente necesario ya que dicha dependencia de la geometría es bastante suave.

## V - 2. - CALCULOS DE BARRERAS DE ROTACION INTERNA

La utilización de las bases mínimas en los estudios de barreras de rotación y análisis conformacionales provienen del hecho de que muchos de los sistemas de interés son moléculas de mediano o gran tamaño /86/, con lo que, aparte de las posibles limitaciones de programa, se suele tener que calcular un gran número de las distintas posibles estructuras conformacionales, lo que implica un gran coste en dichos estudios, siendo por lo tanto interesante el utilizar las bases lo más pequeñas posibles. Evidentemente para sistemas pequeños se puede llegar siempre al nivel de sofisticación que se desee /87/. Por otro lado, se ha comprobado /88/ que no existe una correlación directa, para una base dada, entre la energía total y el valor que se obtiene de la barrera de rotación, salvo si la energía total dista del límite Hartree-Fock en un valor menor que el de la barrera de rotación. Esto es debido a que las barreras de rotación se calculan por diferencia de energías totales, y si no se está lo suficientemente cerca del límite Hartree-Fock dichas diferencias pueden presentar oscilaciones significativas frente al valor de la barrera de rotación. Asimismo, también se ha comprobado /88/ que ,

por lo general, se pueden obtener, a nivel SCF Hartree-Fock, barreras de rotación con un margen de error del 15%, sin necesidad de utilizar bases extensas. A pesar de todo, hay casos puntuales donde el uso de funciones de polarización es imprescindible para la obtención de una barrera /89/.

Como sistemas de estudio se han tomado las cinco moléculas siguientes:  $C_2H_6$ ,  $CH_3OH$ ,  $(CH_3)_2CO$ ,  $CH_3NH_2$  y  $H_2O_2$ . Los resultados para las tres primeras moléculas se muestran en la Tabla XXXV, y en la Tabla XXXVI los correspondientes a las dos últimas moléculas. En la figura 9 se ha hecho, asimismo, una representación gráfica de las geometrías moleculares correspondientes a los máximos y mínimos de energía, para cada molécula.

El cálculo de cada barrera de rotación se ha hecho de dos formas: (a) tomando la geometría experimental para todas las coordenadas internas a excepción de aquella que se varía dando lugar a las diferentes conformaciones (aproximación de rotor rígido), y (b) optimizando todas las coordenadas internas, salvo aquella que se varía para dar lugar a las diferentes conformaciones (rotor no rígido).

Las bases utilizadas, A, B, C, D, A+Pol., B+Pol., C+Pol. y D+Pol., corresponden a las indicadas en el apartado IV-4. en su modalidad de bases mínimas. Los coeficientes de contracción utilizados en las bases B y C son los obtenidos por optimización en las moléculas  $CH_4$ ,  $NH_3$  y  $H_2O$ . Los valores, tanto para el resto de los conjuntos de base como

TABLA XXXV

Barreras de rotación, en Kcal/mol, para las moléculas C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>OH y (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO. En el texto se describen las características de las distintas bases utilizadas y el significado de los encabezamientos a y b. La definición de las barreras V<sub>1</sub> y V<sub>2</sub> se halla en la figura 9.

Base	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		CH <sub>3</sub> OH		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO			
	a	b	a	b	a(V <sub>1</sub> )	b(V <sub>1</sub> )	a(V <sub>2</sub> )	b(V <sub>2</sub> )
A	2.78	2.34	1.08	0.96	1.51	1.19	3.83	3.02
B	2.51	1.67	1.09	0.75	0.97	0.69	2.89	1.88
C	2.85	2.07	1.02	0.67	1.04	0.88	3.01	2.33
D	3.02	2.19	1.23	0.96	1.17	0.86	3.23	2.26
STO-3G	3.3	2.9	-	2.0	1.23	-	-	-
4-31G	3.26	-	1.12	-	1.02	-	-	-
(52/2)	2.88	-	1.59	-	0.99	-	-	-
6-31G*	3.5	-	1.0	-	-	-	-	-
Exp.	2.93		1.07		0.78		-	

1) Ref. 88 y 89.

TABLA XXXVI

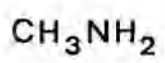
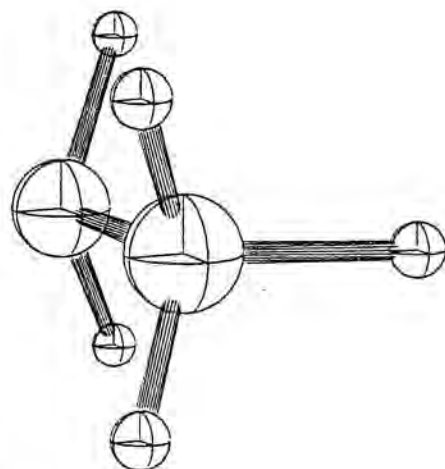
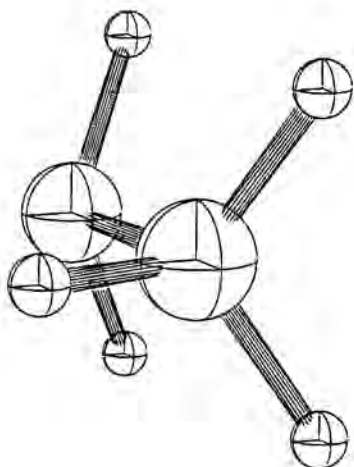
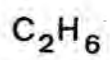
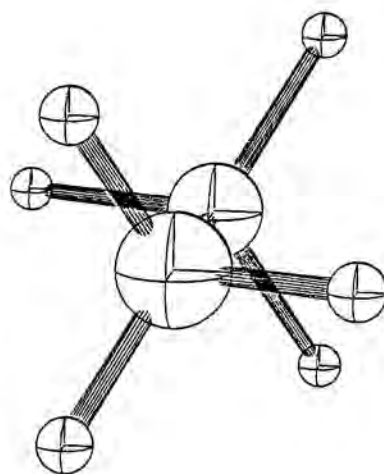
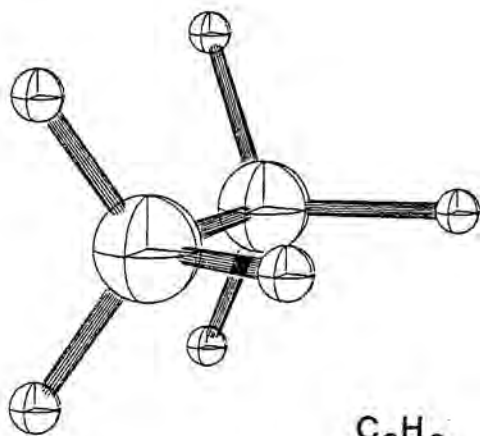
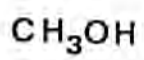
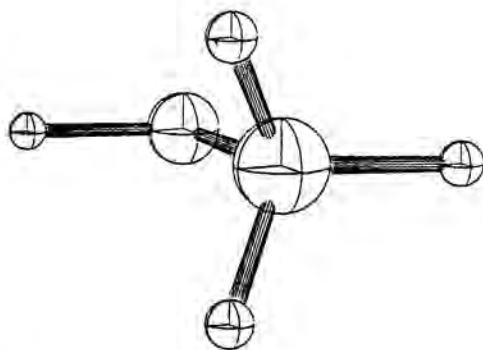
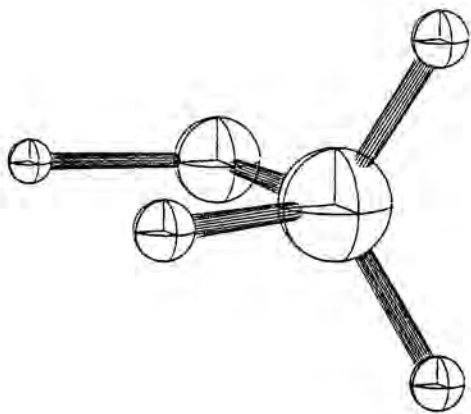
Barreras de rotación, en Kcal/mol, para las moléculas CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En el texto se describen las características de las distintas bases utilizadas y el significado de los encabezamientos a y b. La definición de las barreras V<sub>1</sub> y V<sub>2</sub> se halla en la figura 9.

Base	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
	a	b	a(V <sub>1</sub> )	b(V <sub>1</sub> )	a(V <sub>2</sub> )	b(V <sub>2</sub> )
A	1.69	1.24	0.00	0.64	12.26	6.51
B	1.72	0.94	0.00	0.03	14.93	8.52
C	1.70	0.00	0.00	0.00	16.62	9.68
D	1.95	1.23	0.00	0.06	14.37	7.84
A+Pol.	1.66	2.02	1.13	2.85	5.98	3.88
B+Pol.	1.74	1.57	0.38	1.47	9.33	5.63
C+Pol.	1.73	1.53	0.44	1.21	10.30	6.20
D+Pol.	1.92	1.93	0.36	1.69	8.33	5.22
4-31G	2.13	-	0.65	0.00	7.94	-
(52/2)	2.02	-	0.00	-	15.90	-
6-31G*	-	-	0.50	0.50	10.70	8.80
Exp.	1.98		1.10		7.03	

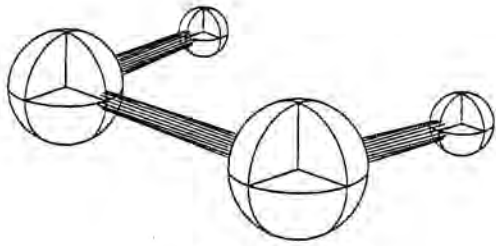
1) Ref. 88 y 89

### Figura 9

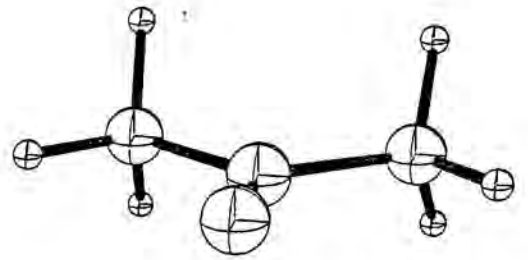
Representación espacial de las moléculas  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , para las conformaciones de mayor y menor energía total. Para las moléculas  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  se dá, también, una tercera conformación de energía intermedia. Para la molécula  $\text{H}_2\text{O}_2$ , llamaremos barrera V1 a la existente entre las conformaciones 2 - 3, y V2 a la existente entre las conformaciones 1 - 2. Para la molécula  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , llamaremos V1 a la barrera existente entre las conformaciones 1 - 2, y V2 a la existente entre las conformaciones 1 - 3.



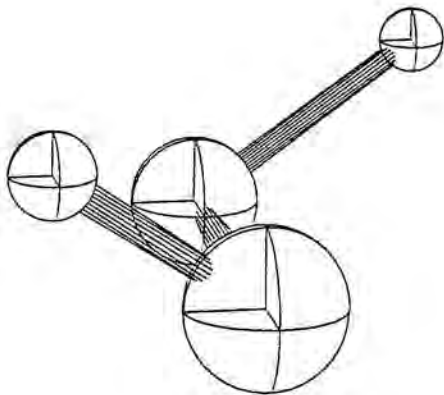




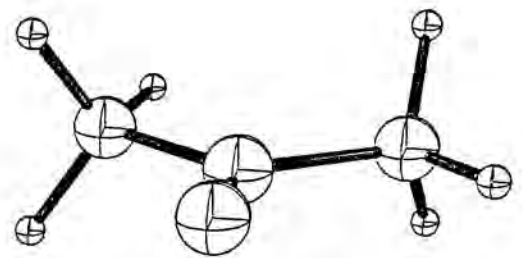
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1)



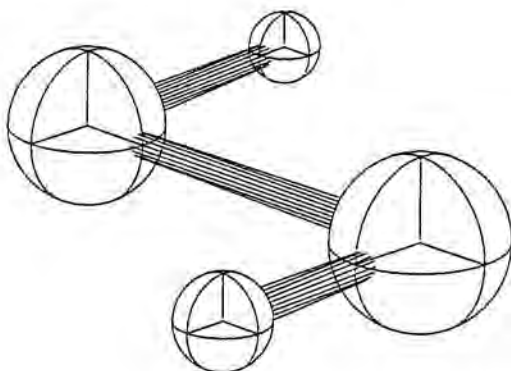
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (1)



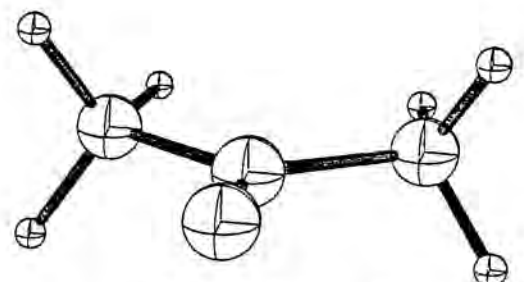
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2)



(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (2)



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3)



(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (3)

para los experimentales, han sido tomados de las referencias 88 y 89.

De los resultados expuestos en las Tablas XXXV y XXXVI cabe destacar los siguientes puntos:

a) Las barreras de rotación obtenidas, para el caso de rotor rígido, con las bases B y C son buenas aproximaciones a los valores experimentales, mientras que para rotor no rígido se obtienen valores por lo general excesivamente bajos. De todas formas no existe una clara diferencia entre la calidad de los resultados de las bases B, C y A, D, si bien estas dos últimas parece que tienden a exagerar algo los valores de las barreras.

b) Las bases "standard" STO-3G y 4-31G, y en general la mayoría de cálculos con bases mínimas /88/, presentan, a diferencia de las bases B y C, valores altos para las barreras de rotación. En términos generales, se puede afirmar que los resultados de las bases B y C son de mejor calidad que los correspondientes a las bases "standard".

c) Para el caso de la molécula H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no se cumplen las afirmaciones de los apartados a y b. Para este sistema, se comprueba que, tal y como afirman P.W.Payne y col. /88/, es necesaria la utilización de funciones de polarización para poder obtener las dos barreras de rotación, ya que de lo contrario la

conformación más estable corresponde a la conformación "trans". Asimismo, y como también indican dichos autores, para la obtención de resultados aceptables para las dos barreras, V1 y V2, es necesario optimizar la geometría en cada conformación. También cabe hacer una salvedad para el resultado obtenido con la base C en el cálculo de la barrera de rotación de la molécula CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> según el modelo de rotor no rígido (caso b). En este cálculo no aparece barrera de rotación debido simplemente a que, como ya se pudo apreciar en la Tabla XXXIV para la molécula NH<sub>3</sub>, la base C da una geometría casi plana, lo que se soluciona, al igual que en el NH<sub>3</sub>, con la utilización de la base C+Pol.

Vemos pues que, utilizando la geometría molecular experimental, se pueden obtener con las bases B y C valores aceptables de las barreras de rotación, lo cual puede justificar el uso de estas bases para sistemas que sean lo suficientemente grandes como para ser prohibitiva la optimización de geometría. Por otro lado, es bien conocido /88/ que la optimización de la geometría no nos asegura una mejora en los resultados, a no ser que también se incluya la energía del punto cero, pues está bien establecido que son términos que tienden a cancelarse, siendo éste, en última instancia, el motivo por el cual suelen salir buenos resultados en el cálculo de barreras de rotación.

### V - 3. - CALCULO DE HIDRUIROS DE BORO

El segundo de los tipos de sistemas en los que suele haber limitaciones en el tamaño de la base son los sistemas moleculares de tamaño tal que rozan la capacidad y los medios de cálculo disponibles. En este sentido, este apartado está orientado hacia el estudio de la molécula B<sub>8</sub>H<sub>12</sub>, molécula formada por 20 átomos, número máximo de átomos que nos permite la versión actual del programa BIGGMOLI /69/. Si bien el número de funciones de la base mínima para esta molécula ( 52 en total ) no sobrepasa la capacidad máxima de funciones ( 60 como máximo ), está claro que cualquier intento de incrementar el tamaño nos llevaría a sobrepasar la capacidad máxima.

Previamente al cálculo del sistema B<sub>8</sub>H<sub>12</sub> se han de efectuar una serie de cálculos sobre los sistemas B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a fin de determinar los coeficientes de contracción óptimos en un entorno molecular más semejante al de la molécula B<sub>8</sub>H<sub>12</sub> que los obtenidos previamente en la molécula B<sub>3</sub>H<sub>3</sub>. Asimismo se han calculado, sobre las primeras moléculas varias propiedades monoeléctricas a fin estudiar la calidad de las distintas bases. También se ha estudiado el sistema B<sub>4</sub>H<sub>8</sub> por ser éste de un tamaño

intermedio entre las moléculas B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y la B<sub>8</sub>H<sub>12</sub>. Todos los cálculos se hallan expuestos en las Tablas XXXVII, XXXVIII, XXXIX, XL y XLI, mientras que en la figura 10 se detallan las estructuras de todos los poliboranos calculados, y en el apéndice A las geometrías utilizadas.

De optimizar la contracción en las moléculas B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, esto es, bases definidas en el apartado IV-4. como B y C, se han obtenido los siguientes coeficientes:

B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Base B	1S <sub>H</sub>	0.12528, 0.76084, 0.22828
	Base C	2P <sub>B</sub>	0.13774, 0.63368, 0.42791
		1S <sub>H</sub>	0.10080, 0.59256, 0.44390
B <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Base B	1S <sub>H</sub>	0.13010, 0.73589, 0.25620
	Base C	2P <sub>B</sub>	0.13776, 0.60654, 0.45942
		1S <sub>H</sub>	0.10583, 0.58497, 0.44916

En la Tabla XXXVII se muestran las geometrías óptimas para las moléculas B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, ésta última en dos conformaciones distintas, con las bases A, B, C, D y STO-3G. De los resultados expuestos en dicha tabla se puede comprobar que la base C da, para estas moléculas, buenas geometrías.

En la Tabla XXXVIII se muestran los resultados de la energía total y propiedades monoeléctricas para la molécula B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, con las bases mínimas A, B, C, D y E, y la base no mínima F que corresponde a una base TZ+P. La base E consiste en una base mínima de orbitales de Slater con

TABLA XXXVII

Geometrías óptimas para las moléculas B2H6 y B2H4 con las bases mínimas A,B,C,D y STO-3G (ver texto para su descripción). Las distancias están dadas en Bohrs y los ángulos en grados. H-t indica hidrógeno terminal, y H-p hidrógeno puente.

Molec. (Sim.)	Base	d(BH-t)	d(BH-p)	d(BB)	$\widehat{\text{HBH-t}}$	$\widehat{\text{HBH-p}}$	Etot.
B2H6 (D2h)	A	2.4743	2.8853	3.9160	128.29	94.53	-52.47735
	B	2.2462	2.6107	3.5796	122.04	93.45	-52.60960
	C	2.2401	2.5691	3.4991	123.50	94.16	-52.64475
	D	2.3556	2.7574	3.7633	124.84	93.94	-52.58551
	STO-3G	2.1808	2.5077	3.4110	122.60	94.30	-52.16610
	Exp.	2.2601	2.5304	3.3543	119.00	96.97	-
B2H4 (D2d)	A	2.4907	-	3.3711	117.38	-	-51.39122
	B	2.2641	-	3.3464	117.05	-	-51.47066
	C	2.2636	-	3.2075	117.13	-	-51.49994
	D	2.3677	-	3.3626	116.98	-	-51.45936
	STO-3G	2.1959	-	3.1068	117.20	-	-51.01071
B2H4 (D2h)	A	2.4884	-	3.5108	117.17	-	-51.37592
	B	2.2585	-	3.5097	117.69	-	-51.45415
	C	2.2609	-	3.3626	116.99	-	-51.48020
	D	2.3647	-	3.5125	117.25	-	-51.44362
	STO-3G	2.1959	-	3.1068	116.70	-	-50.99053

TABLA XXXVIII

Valores de la energía total y propiedades monoeléctricas para la molécula B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, usando las bases mínimas A,B,C,D,E y F (ver texto para su descripción) y la geometría experimental (1). Las propiedades Etot., P.I., Popul., E<sub>α</sub> y (Q<sub>αα</sub>)cm están dadas en unidades atómicas, las propiedades eQ<sub>b</sub>q<sub>α</sub>/h y eQ<sub>B</sub>q<sub>α</sub>/h en KHz (2), las propiedades χ<sup>d</sup> y σ<sup>d</sup> en ppm (partes por millón), y por último, el ángulo θ está dado en grados.

Propiedad	Base					
	A	B	C	D	E	F
Etot.	-52.4102	-52.6041	-52.6420	-52.5584	-52.7183	-52.8331
P.I.	0.5372	0.4768	0.4715	0.5137	0.4673	0.4691
Popul. B	-0.2775	-0.8142	-0.1544	-0.4061	0.125	-0.145
" H-t	0.0958	0.2775	0.0462	0.1417	-0.067	0.023
" H-p	0.0860	0.2592	0.0621	0.1227	0.010	0.099
Ez B	0.0706	0.0738	0.0679	0.0737	0.0599	-0.0043
Ex H-t	0.1254	0.0370	0.0349	0.0900	0.0439	-0.0069
Ez H-t	0.0795	0.0295	0.0274	0.0602	0.0319	-0.0078
Ey H-p	0.2071	0.1271	0.1127	0.1762	0.0966	-0.0153
eQ <sub>b-t</sub> q <sub>a</sub> /h	-425.79	-467.71	-484.08	-441.41	-224.3	-221.2
eQ <sub>b-t</sub> q <sub>y</sub> /h	237.64	258.58	265.88	245.30	180.2	183.5
eQ <sub>b-t</sub> q <sub>b</sub> /h	188.15	209.13	218.20	196.11	44.1	37.8
θ	30.94	31.49	31.07	31.26	24.0	22.9
eQ <sub>b-p</sub> q <sub>x</sub> /h	280.33	304.41	320.57	288.63	217.0	228.6
eQ <sub>b-p</sub> q <sub>y</sub> /h	-193.97	-203.81	-218.17	-195.58	-153.9	-182.3
eQ <sub>b-p</sub> q <sub>z</sub> /h	-86.36	-101.60	-102.40	-93.05	-63.1	-46.3
eQ <sub>B</sub> q <sub>x</sub> /h	-1754.	-2188.	-2347.	-1839.	-1626.	-1641.
eQ <sub>B</sub> q <sub>y</sub> /h	3710.	4007.	4301.	3744.	3035.	3488.
eQ <sub>B</sub> q <sub>z</sub> /h	-1956.	-1819.	-1954.	-1904.	-1409.	-1847.
χ <sub>AV</sub> <sup>d</sup>	-106.65	-97.58	-97.26	-101.85	-96.49	-96.39
χ <sup>d</sup> <sub>xx</sub>	-120.83	-112.36	-111.80	-116.21	-110.80	-110.52
χ <sup>d</sup> <sub>yy</sub>	-132.46	-122.80	-122.92	-127.53	-122.72	-122.31
χ <sup>d</sup> <sub>zz</sub>	-66.66	-57.58	-57.06	-61.82	-55.95	-56.34
σ <sub>AV</sub> <sup>d</sup> B	260.59	263.89	264.55	261.93	265.31	265.83
σ <sub>AV</sub> <sup>d</sup> H-t	92.42	96.33	96.72	94.82	97.13	97.09
σ <sub>AV</sub> <sup>d</sup> H-p	106.42	110.44	110.53	108.83	111.29	111.54
σ <sup>d</sup> <sub>xx</sub> B	268.72	272.09	272.73	270.06	273.65	274.26
σ <sup>d</sup> <sub>yy</sub> B	277.19	281.46	282.46	278.95	283.38	284.28
σ <sup>d</sup> <sub>zz</sub> B	235.87	238.12	238.47	236.77	238.92	238.96
σ <sup>d</sup> <sub>xx</sub> H-t	81.01	84.06	84.19	83.04	84.45	84.50
σ <sup>d</sup> <sub>yy</sub> H-t	117.47	122.43	123.10	120.32	123.75	123.80
σ <sup>d</sup> <sub>zz</sub> H-t	78.78	82.49	82.87	81.09	83.18	82.97
σ <sup>d</sup> <sub>xx</sub> H-p	131.33	136.79	137.42	134.31	138.36	138.63
σ <sup>d</sup> <sub>yy</sub> H-p	90.74	94.11	93.75	92.96	94.35	94.03
σ <sup>d</sup> <sub>zz</sub> H-p	97.21	100.42	100.43	99.23	101.17	101.95
(Q <sub>xx</sub> )cm	-0.5397	0.2198	-0.0839	-0.3221	-0.3755	-0.6027
(Q <sub>yy</sub> )cm	2.1555	1.4078	1.9658	1.9895	2.6853	2.2940
(Q <sub>zz</sub> )cm	-1.6159	-1.6276	-1.8819	-1.6674	-2.3098	-1.6913

1) Ref. 90

2) Q<sub>D</sub> = 0.002796 barns, Q<sub>B</sub> = 0.0355 barns

TABLA XXXIX

Valores de la energía total y propiedades monoeléctricas para la molécula B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, usando las bases mínimas A, B, B', C, C' y D (ver texto para su descripción) y la geometría calculada por J.A.Pople y col. (1). Las propiedades Etot., P.I., Popul., E<sub>α</sub> y (Q<sub>κκ</sub>)<sub>cm</sub> están dadas en unidades atómicas, las propiedades eQ<sub>D</sub> q<sub>α</sub>/h y eQ<sub>B</sub> q<sub>α</sub>/h en KHz (2), las propiedades χ<sup>d</sup> y σ<sup>d</sup> en ppm (partes por millón), y por último, el potencial ΔV viene dado en Kcal/mol.

Propiedad	Base					
	A	B	B'	C	C'	D
Etot.	-51.3356	-51.4614	-51.4587	-51.4957	-51.4946	-51.4342
ΔV	9.60	10.36	-	12.39	-	9.88
P.I.	0.5145	0.4459	0.4592	0.4439	0.4517	0.4825
Popul. B	-0.0870	-0.5037	-0.4093	-0.0778	-0.0719	-0.2251
" H	0.0435	0.2519	0.2047	0.0389	0.0360	0.1126
Ez B	-0.0134	0.0035	0.0025	-0.0118	-0.0120	-0.0043
Ey H	0.1564	0.0719	0.0879	0.0687	0.0762	0.1195
Ez h	-0.1001	-0.0483	-0.0583	-0.0443	-0.0491	-0.0785
eQ <sub>D</sub> q <sub>x</sub> /h	-254.1	-274.5	-270.5	-280.7	-278.5	-262.7
eQ <sub>D</sub> q <sub>y</sub> /h	-179.4	-197.5	-193.9	-207.6	-205.1	-186.6
eQ <sub>D</sub> q <sub>z</sub> /h	433.5	472.0	464.4	488.3	483.6	449.3
eQ <sub>B</sub> q <sub>x</sub> /h	1557.	2454.	2299.	2406.	2320.	1899.
eQ <sub>B</sub> q <sub>y</sub> /h	-6087.	-6960.	-6800.	-7700.	-7552.	-6437.
eQ <sub>S</sub> q <sub>z</sub> /h	4530.	4506.	4501.	5294.	5232.	4538.
χ <sup>d</sup> <sub>av</sub>	-88.95	-81.71	-82.85	-81.11	-81.71	-84.96
χ <sup>d</sup> <sub>xx</sub>	-108.26	-100.48	-101.74	-100.04	-100.68	-104.05
χ <sup>d</sup> <sub>yy</sub>	-108.26	-100.48	-101.74	-100.04	-100.68	-104.05
χ <sup>d</sup> <sub>zz</sub>	-50.32	-44.16	-45.08	-43.24	-43.78	-46.78
σ <sup>d</sup> <sub>av</sub> B	250.65	253.36	252.84	254.37	254.05	251.89
σ <sup>d</sup> <sub>av</sub> H	85.95	89.60	89.22	89.99	89.68	88.31
σ <sup>d</sup> <sub>xx</sub> B	257.53	259.47	258.99	260.65	260.37	258.31
σ <sup>d</sup> <sub>yy</sub> B	270.73	274.76	274.09	276.50	276.03	272.71
σ <sup>d</sup> <sub>zz</sub> B	223.70	225.84	225.43	225.96	225.74	224.63
σ <sup>d</sup> <sub>xx</sub> H	110.23	114.67	114.15	115.40	115.00	112.97
σ <sup>d</sup> <sub>yy</sub> H	74.40	77.33	77.06	77.44	77.21	76.40
σ <sup>d</sup> <sub>zz</sub> H	73.23	76.81	76.44	77.14	76.83	75.55
(Q <sub>xx</sub> ) <sub>cm</sub>	1.2718	0.5890	0.7352	0.7901	0.8327	0.9902
(Q <sub>yy</sub> ) <sub>cm</sub>	1.2718	0.5890	0.7352	0.7901	0.8327	0.9902
(Q <sub>zz</sub> ) <sub>cm</sub>	-2.5435	-1.1779	-1.4704	-1.5802	-1.6653	-1.9804

1) Ref. 91

2) Q<sub>D</sub> = 0.002796 barns, Q<sub>B</sub> = 0.0355 barns



TABLA XI.

Valores de la energía total y propiedades monoeléctricas para la molécula B4H8 en tres posibles estructuras (a,b,c) y para las bases mínimas A, B, C y D (ver texto para su descripción). La geometría utilizada es la calculada por W.N.Lipscomb y col. (1). La numeración de los átomos corresponde a la indicada en la figura 10. Las propiedades Etot., P.I., y Popul. están dadas en unidades atómicas, las propiedades  $\chi^{\delta}$  y  $\sigma^{\delta}$  en ppm (partes por millón), y por último, el potencial  $\Delta$ Va está dado en Kcal/mol.

Estructuras (a,b,c) / Bases (A,B,C,D)

Propiedad	a				b				c			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
Etot.	-102.6899	-102.9091	-102.9784	-102.8664	-102.6495	-102.8701	-102.9428	-102.8276	-102.5809	-102.8564	-102.9322	-102.7794
$\Delta$ Va	0.0	0.0	0.0	0.0	25.35	24.48	22.34	24.35	68.40	33.07	28.99	54.60
P.I.	0.5134	0.4474	0.4476	0.4906	0.5189	0.4471	0.4519	0.4941	0.4928	0.4235	0.4120	0.4625
$\chi^{\delta}$ av	-271.39	-257.38	-256.87	-264.07	-278.72	-264.03	-264.00	-271.02	-227.94	-216.00	-213.70	-221.68
$\chi^{\delta}$ xx	-283.85	-271.09	-270.02	-277.02	-318.09	-302.40	-302.81	-310.11	-238.98	-227.54	-224.69	-232.66
$\chi^{\delta}$ yy	-173.16	-159.06	-158.56	-165.72	-171.98	-157.47	-157.23	-164.31	-220.50	-207.83	-205.99	-214.00
$\chi^{\delta}$ zz	-357.17	-342.00	-342.04	-349.46	-346.10	-332.21	-331.97	-338.63	-224.34	-212.62	-210.43	-218.37
Popul. B1	-0.403	-0.738	-0.277	-0.494	-0.394	-0.721	-0.275	-0.485	-0.175	-0.441	-0.120	-0.248
" B2	-0.012	-0.380	-0.003	-0.124	0.053	-0.345	0.043	-0.074	-0.444	-0.798	-0.317	-0.523
" H1	0.095	0.278	0.059	0.150	0.098	0.275	0.060	0.150	0.143	0.311	0.107	0.192
" H2	0.112	0.281	0.081	0.159	0.073	0.259	0.056	0.129	0.156	0.310	0.102	0.193
" H3	-	-	-	-	-	-	-	-	0.228	0.345	0.176	0.243
" H4	-	-	-	-	-	-	-	-	0.099	0.270	0.077	0.141
$\sigma^{\delta}$ av	315.49	318.15	318.99	316.58	314.27	317.02	317.78	315.40	318.23	320.14	321.63	318.99
" B2	299.11	301.73	302.53	300.23	296.58	299.33	299.99	297.77	314.28	316.79	317.94	315.30
" H1	136.23	139.83	140.23	138.44	135.60	139.33	139.66	137.87	131.25	134.84	135.20	133.46
" H2	124.19	127.93	128.15	126.51	122.37	126.10	126.28	124.70	134.52	138.13	138.73	136.75
" H3	-	-	-	-	-	-	-	-	141.68	145.23	145.50	143.85
" H4	-	-	-	-	-	-	-	-	151.60	155.07	155.54	153.71

TABLA XLI

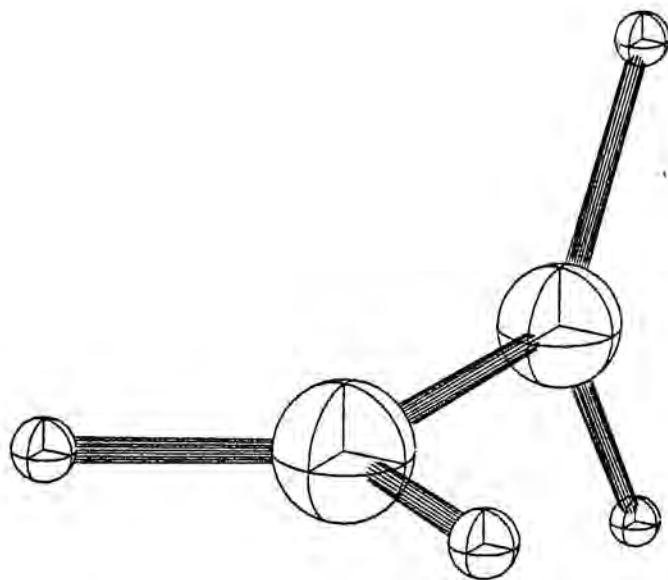
Valores de la energía total y propiedades monoeléctricas para la molécula B8H12 únicamente con la base C (ver texto para su descripción). La geometría utilizada es la calculada por W.N.Lipscomb y col. (1). La numeración de los átomos corresponde a la indicada en la figura 10. Las propiedades Etot., P.I.,  $\mu$ ,  $(Q_{\alpha\alpha})_{cm}$ , Popul. y  $E_{\alpha}$  están dadas en unidades atómicas y las propiedades  $\chi^d$  y  $\sigma^d$  en ppm (partes por millón). Los valores entre paréntesis corresponden a los calculados por W.N.Lipscomb y col. (1), utilizando la base indicada anteriormente como E.

Propiedad

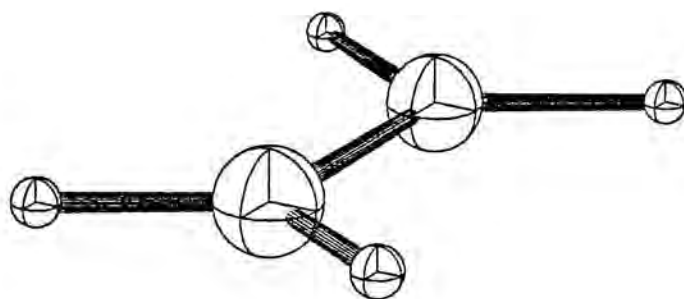
Centro	Etot.	P.I.	$\mu$	$Q_{xx}$	$Q_{yy}$	$Q_{zz}$	$\chi^{d_{av}}$	$\sigma^{d_{xx}}$	$\sigma^{d_{yy}}$	$\chi^{d_{zz}}$
C.M.	-203.6811 (-203.985)	0.3633 (0.338)	1.3696 (1.475)	3.4432	-1.6192	-1.8240	-626.33 (-614.64)	-701.11 (-766.98)	-624.49 (-608.96)	-553.40 (-467.97)
B1	-0.1273		0.0414	0.0	0.0508	409.22	420.29	422.65	384.71	
B2	-0.1719		0.0723	0.0	0.0047	409.79	400.29	422.10	406.99	
B3	-0.1919		0.0250	0.0545	0.0293	400.43	435.56	364.31	401.41	
B4	-0.1063		-0.0197	0.0504	0.0455	386.92	381.18	382.80	396.79	
B7	-0.1447		0.0430	-0.0423	-0.0375	389.92	437.54	384.52	347.71	
H1	0.0939		0.0294	0.0	0.0331	202.49	208.23	250.14	149.09	
H2	0.0888		0.0369	0.0	0.0016	202.36	115.52	249.50	242.07	
H3	0.0875		0.0195	0.0372	0.0104	196.19	239.37	115.59	233.62	
H4	0.0950		0.0332	-0.017	-0.0126	174.11	165.24	175.05	182.04	
H7	0.1040		0.0214	-0.029	-0.0355	186.70	240.86	184.51	134.73	
H9	0.1019		-0.1037	0.0	-0.0813	220.55	236.35	241.28	184.02	
H10	0.1288		-0.0709	0.0549	-0.0140	229.02	237.81	230.24	219.00	
H11	0.0697		-0.1125	0.0	-0.0499	221.37	168.60	244.86	250.65	

### Figura 10

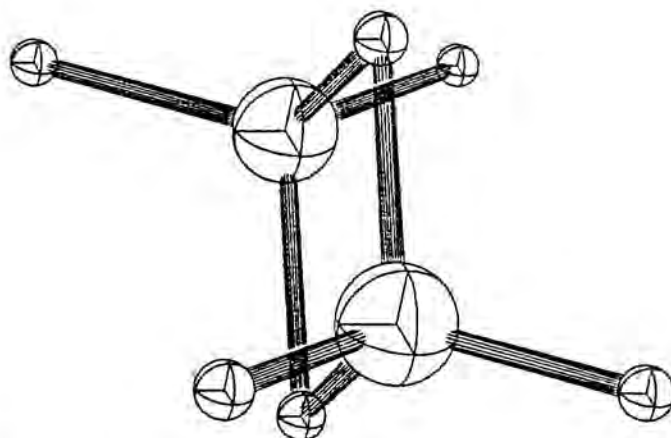
Representación espacial de los hidruros de boro  $B_2H_4$  (configuraciones alternada y eclipsada),  $B_2H_6$ ,  $B_4H_8$  (para las tres estructuras a, b y c) y  $B_8H_{12}$ . Para las moléculas  $B_4H_8$  (a, b y c) y  $B_8H_{12}$  se indican los números de los átomos de boro y de hidrógeno que se corresponden con los utilizados en las Tablas XL y XLI.



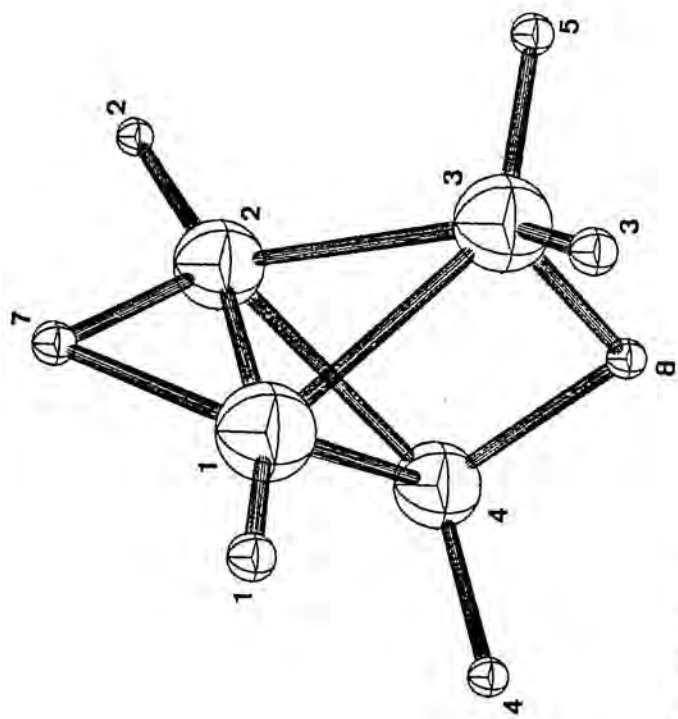
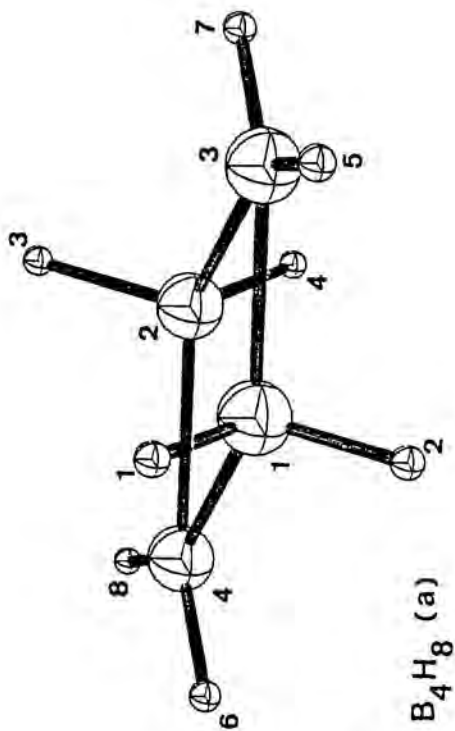
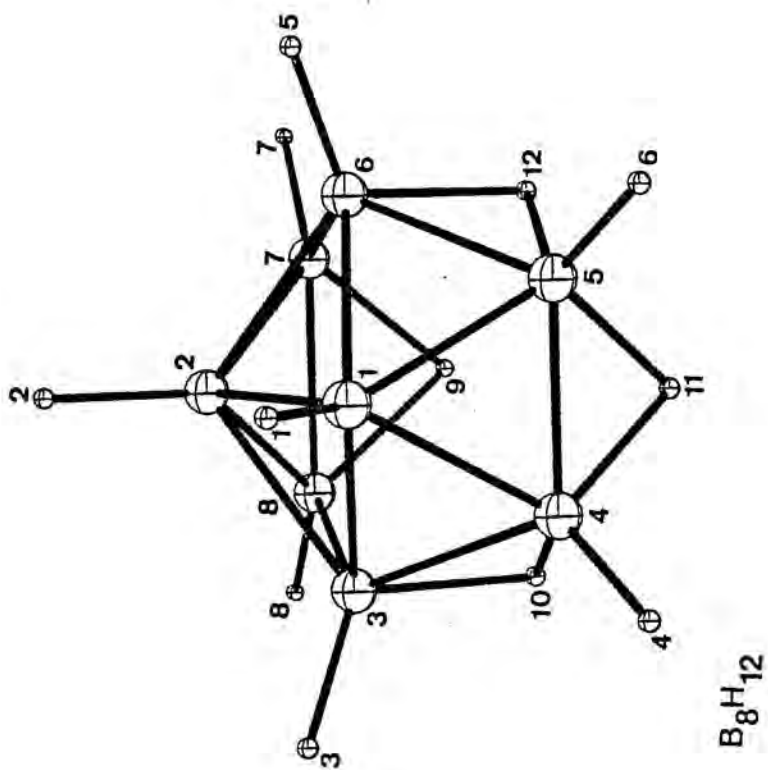
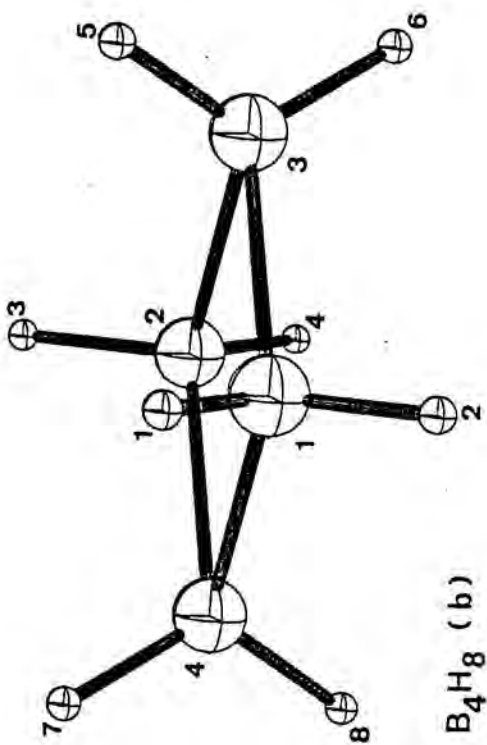
$B_2H_4$



$B_2H_4$



$B_2H_6$



los exponentes optimizados con respecto a la energía total en la molécula B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> /94/. La base F, de calidad TZ+P, está compuesta por cinco orbitales de Slater de tipo s, tres de tipo p y uno de tipo d para los átomos de boro, y dos de tipo s y uno de tipo p para los hidrógenos /94/. De los resultados de la Tabla XXXVIII se comprueba que, de las cuatro bases A, B, C y D, la que da mejores resultados para, siguiendo la notación ya introducida, Etot., P.I., Popul., E<sub>α</sub>,  $\chi^d$  y  $\sigma^d$  es la indicada por C, dando valores muy semejantes a los de la base mínima E, salvo en el caso del análisis de población en el que la base E da resultados totalmente incorrectos. Por otro lado, podemos comprobar que ninguna de las cuatro bases A, B, C y D da resultados aceptables para las constantes de acoplamiento cuadrupolar, eQxq<sub>x</sub>/h. Esto nos indica que el gradiente del campo eléctrico en los núcleos es mucho más sensible a la calidad de la función de onda, cerca de los núcleos, que las demás propiedades. Por último vemos que el momento cuadrupolar obtenido con la base C presenta una desviación con respecto a la base F comparable a la que presenta la base E, siendo el mejor resultado, para esta propiedad en concreto, el obtenido con la base A.

En la Tabla XXXIX se muestran los resultados para la energía total y propiedades monoeléctricas de la molécula

B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> con las seis bases mínimas A, B, B', C, C' y D. Las bases A, B, C y D son las mismas indicadas anteriormente, mientras que las bases B' y C' corresponden a las bases B y C utilizando los coeficientes de contracción optimizados en la molécula BH<sub>3</sub> en vez de los optimizados en la molécula B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. De las propiedades presentadas en la Tabla XXXIX, la única que no ha sido definida anteriormente es la indicada por  $\Delta V$ , que corresponde a la diferencia de energía entre la molécula B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en la conformación eclipsada (simetría D<sub>2h</sub>) y la conformación alternada (simetría D<sub>2d</sub>). Esta diferencia de energía ha sido calculada utilizando los valores de  $E_{tot}$  presentados en la Tabla XXXVII, correspondiendo por lo tanto a una barrera de rotación con optimización de la geometría (rotor no rígido). El valor de  $\Delta V$  obtenido con la base C coincide con los que se obtienen usando las bases STO-3G (12.2 Kcal/mol), 4-31G (12.3 Kcal/mol) y la base indicada anteriormente como E (12.2 Kcal/mol) /92/. De todas formas, los valores del orden de 12 Kcal/mol son algo grandes, lo cual se comprueba al utilizar una base con polarización, como es el caso de la 6-31G\* ( $\Delta V = 10.49$  Kcal/mol) /91/. Asimismo se puede observar que los resultados de las bases B' y C' son muy semejantes a los obtenidos con las bases B y C, lo cual indica que no existe una marcada diferencia de entornos moleculares en las moléculas BH<sub>3</sub> y B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Los resultados para las bases A, B, C y D muestran un comportamiento totalmente similar al obtenido en los cálculos de la molécula B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, siendo la base C la que da por término medio

unos resultados más fiables.

En la Tabla XL se muestran los resultados de la energía total, la estabilidad relativa  $\Delta V_a$ , y algunas propiedades monoeléctricas de la molécula  $B_4H_8$ , para tres estructuras diferentes a, b, c (ver fig. 10), calculadas con las bases mínimas A, B, C y D. La contracción óptima utilizada en las bases B y C es la obtenida con la molécula  $B_2H_4$ . Como referencia, se indican seguidamente los valores de las estabilidades relativas obtenidos con bases denominadas "standard" en la bibliografía. Los valores que se obtienen para  $\Delta V_a$  en la estructura "b" son: 21.8 Kcal/mol para la base STO-3G; 24.4 Kcal/mol para la 4-31G; y 21.3 Kcal/mol para la base indicada anteriormente como E /92/.

Para la estructura "c", el valor de  $\Delta V_a$  con la base STO-3G es de 27.0 Kcal/mol.

En conclusión vemos que la base C es la que da valores de  $\Delta V_a$  más aceptables en comparación a las bases "standard", sobre todo en el caso de la estructura "c", donde las bases A, B y D dan valores excesivamente altos.

Por último, en la Tabla XLI se presentan los resultados para la energía total y propiedades monoeléctricas de la molécula  $B_8H_{12}$ . En esta ocasión, vistos los resultados anteriores, se ha utilizado únicamente la base C, con los coeficientes de contracción optimizados en la molécula  $B_2H_4$ , ya que esta es la base que da, por término medio, los resultados más aceptables. También se muestran entre paréntesis, y sólo para algunas propiedades, los resultados con la base E, obtenidos de la bibliografía /93/.



En base a los resultados previos expuestos para las moléculas  $B_2H_4$ ,  $B_2H_6$ , y  $B_4H_{12}$ , y a la buena concordancia entre los valores que dan las bases C y E cabe pensar que los resultados que se obtienen, en general, con la base C son de una calidad aceptable a pesar de tratarse de una base mínima.

#### V - 4. - CALCULO DE ENERGIAS DE INTERACCION MOLECULAR

El tercer y último ejemplo de aplicación de las bases mínimas es, como ya se había indicado, el cálculo de energías de interacción molecular. Existen principalmente dos métodos para el estudio de las interacciones moleculares:

-el método de la supermolécula, según el cual los sistemas interaccionantes se consideran como una "supermolécula" y se utilizan los métodos típicos de cálculo de moléculas, i.e. SCF+CI, para llevar a cabo el estudio de la interacción

-el método de perturbaciones, donde la interacción molecular es considerada como una pequeña perturbación de los sistemas moleculares que interaccionan.

Los resultados que se obtienen con uno u otro método no son del todo equivalentes, si bien sí que es posible identificar en cierta medida alguno de los términos obtenidos en un método con los del otro. En este sentido, existe una gran cantidad de trabajos /95,96,97,98,99/ en los que se buscan distintas formas de descomponer la energía de interacción molecular calculada por el método de la

supermolécula a fin de poder relacionar los distintos términos que aparecen con el método de perturbaciones.

En nuestro caso nos centraremos únicamente en el cálculo de las energías de interacción por el método de la supermolécula, y solamente a nivel SCF Hartree-Fock, pues nuestra finalidad es la de comprobar la calidad de los resultados al utilizar las bases mínimas de contracción optimizada en el entorno molecular. El hecho de utilizar un método de cálculo que no tiene en cuenta la correlación electrónica nos limita ya de entrada los posibles sistemas a estudiar. Así pues, no podremos estudiar aquellos sistemas de Van der Waals /100/, en los que la energía de interacción molecular es principalmente energía de dispersión, pues como es bien conocido /95,96/, dicha energía corresponde a la energía de correlación entre los distintos fragmentos moleculares.

Principalmente nos centraremos en sistemas con interacciones multipolo permanente-multipolo permanente /100/, y, de entre estas, las más ampliamente estudiadas serán las que corresponden a interacciones por puentes de hidrógeno. Esto se debe, por un lado, a que existen en la bibliografía una gran cantidad de trabajos con los que podremos comparar nuestros resultados, y por otro lado, a que dentro de las moléculas que contienen átomos de hidrógeno existen un gran número de ellas con momentos multipolares grandes, es decir, son moléculas bastante polares, con lo que la energía de interacción molecular se deberá principalmente a las interacciones de momentos

multipolares permanentes, y al ser la contribución de la energía de dispersión una pequeña fracción de la energía de interacción total el error cometido al no incluir la correlación será pequeño. De hecho, en estos casos es muy frecuente en la bibliografía /95,101,102,103,104,105/ el calcular la energía de interacción molecular con el método SCF-HF y después tener en cuenta la energía de dispersión en base a funciones potenciales que contienen en mayor o menor grado parámetros empíricos.

Por otro lado, hay que indicar que la utilización de bases mínimas en el cálculo de energías de interacción ha de hacerse con sumo cuidado /104,106/, ya que una base que da buenos momentos multipolares (principalmente dipolo y cuadrupolo) no tiene por qué dar buenas energías de interacción /106/. Esto es debido a que la energía de interacción molecular incluye también términos de repulsión, inducción y transferencia de carga, que no son en absoluto despreciables. Estas magnitudes están fuertemente influenciadas por el error de superposición de base, (BSSE). Este error proviene del hecho de no utilizar la misma base al calcular la energía de los fragmentos moleculares y la supermolécula. La base para la supermolécula, comprende la suma de las bases de los dos fragmentos, por lo que al calcular la energía de la supermolécula la base de un fragmento puede mejorar la energía total del otro fragmento, y viceversa, con lo que la energía total resultante está sobreestimada, esto es, además de la estabilización debida a la formación del

enlace de Van der Waals existe una estabilización adicional debida al uso inadecuado de las funciones de base de un fragmento por el otro. Una manera sencilla de corregir este error, el cual es especialmente significativo al utilizar bases mínimas, es el propuesto por S. F. Boys y F. Bernardi /107/, conocido como corrección de "counterpoise". Veamos en que consiste dicha corrección. Sean los fragmentos moleculares A y B los componentes de la supermolécula AB, la energía de interacción,  $\Delta E$ , se calcula como

$$\Delta E = E_{AB} - E_A - E_B$$

donde  $E_{AB}$ ,  $E_A$  y  $E_B$  son las energías totales de la supermolécula AB, el fragmento A y el fragmento B respectivamente. La corrección de "counterpoise" utiliza para el cálculo de las energías  $E_A$  y  $E_B$  exactamente la misma base que la utilizada en el cálculo de  $E_{AB}$ . Esto quiere decir que para el cálculo de la energía del fragmento A, por ejemplo, usaríamos, además del conjunto de funciones de base de A, el de B, situado en el lugar que correspondería al fragmento B, es decir, las funciones de base de B no estarán centradas en ningún núcleo, sino que serán funciones "fantasma". Si indicamos por  $E_A(B)$  y  $E_B(A)$  las energías correspondientes a  $E_A$  y  $E_B$  calculadas con la base total, la energía de interacción corregida por el método "counterpoise" será:

$$\Delta E_{CP} = E_{AB} - E_A(B) - E_B(A)$$

y el error de superposición de base, (BSSE), lo podremos definir como:

$$\begin{aligned}
 (\text{BSSE}) &= \Delta E_{\text{cp}} - \Delta E = ( E_A - E_A(B) ) + ( E_B - E_B(A) ) \\
 &= \Delta E_a + \Delta E_b
 \end{aligned}$$

donde se sobreentienden las definiciones de  $\Delta E_a$  y  $\Delta E_b$ , asociadas a la contribución de cada fragmento molecular al error de superposición total.

#### V - 4.1. - Sistemas Polares

Una vez definidas las magnitudes a tener en cuenta en el estudio de las energías de interacción podemos pasar a ver los cálculos que se han realizado. En todos los casos las geometrías utilizadas son las experimentales, expuesta en el apéndice A, para los fragmentos moleculares, mientras que para la supermolécula es la obtenida por optimización de las coordenadas que corresponden únicamente a la separación y orientación relativa entre fragmentos. Se ha elegido esta opción frente a la de optimizar completamente todas las coordenadas geométricas debido a que, por lo general, la utilización de bases mínimas viene forzada por limitaciones en tiempo de cálculo (o de los programas) con lo que también estaremos, por lo general, limitados a optimizar un pequeño número de variables. De hecho, lo que frecuentemente interesa en el cálculo de energías de interacción no es la geometría exacta del mínimo, sino la curva de energía de interacción frente a las distancias entre fragmentos, promediando sobre las posibles orientaciones relativas /105/.

En las Tablas XLII y XLIII se muestran para diferentes bases los resultados para la energía de interacción,  $\Delta E$ , error de superposición de base, (BSSE), y energía de interacción corregida por el método "counterpoise",  $\Delta E_{cp}$ , para los sistemas  $(NH_3)_2$ ,  $(H_2O)_2$  y  $(HF)_2$  en la primera de las tablas, y  $(HCN)_2$ ,  $(H_3N)(HOH)$ ,  $(FH)(NH_3)$ ,  $(HF)(H_2NH)$ ,  $(FH)(NCH)$  y  $(FH)(OCO)$  en la segunda. En dichas tablas, se indica también la simetría del sistema, y las coordenadas  $R$ ,  $\alpha$  y  $\beta$ , que han sido definidas en la figura 11. Para las bases indicadas por A, B, C, D, A+Pol., B+Pol., C+Pol. y D+Pol., los coeficientes de contracción utilizados son los ya tabulados anteriormente a excepción de los correspondientes a los sistemas HCN y  $CO_2$  que no habían sido calculados. Para estos sistemas, los coeficientes de contracción obtenidos en la optimización son:

HCN	Base B	$1S_H$	0.16452, 0.75036, 0.21035
	Base C	$2P_C$	0.12772, 0.54970, 0.52996
		$2P_N$	0.12329, 0.49040, 0.59490
		$1S_H$	0.14054, 0.67583, 0.32218
$CO_2$	Base C	$2P_C$	0.15151, 0.67630, 0.36866
		$2P_O$	0.12205, 0.46508, 0.62591

El resto de bases referenciadas en dicha tabla ya han sido introducidas en el capítulo II. Cabe no obstante mencionar que las bases propuestas por W.Kolos /68/ e

TABLA XLII

Valores de la energía de interacción,  $\Delta E$ , error de superposición de base, (BSSE), y energía de interacción corregida mediante el método "counterpoise",  $\Delta E_{cp}$ , en Kcal/mol, para los sistemas  $(NH_3)_2$ ,  $(H_2O)_2$  y  $(HF)_2$  con varios conjuntos de base (ver texto para su descripción) (1). Los parámetros geométricos  $R$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  corresponden a los definidos en la figura 11.

Sistema	Base	$\Delta E$	(BSSE)	$\Delta E_{cp}$	Simetría	R	$\alpha$	$\beta$
$(NH_3)_2$	A	-5.23	2.58	-2.65	Cs	1.610	-	-
	B	-4.13	1.61	-2.52	"	1.655	-	-
	C	-4.61	1.51	-3.10	"	1.644	-	-
	D	-4.11	1.69	-2.42	"	1.644	-	-
	STO-3G	-3.74	3.08	-0.66	"	1.623	-	-
	MINI-1	-3.99	1.02	-2.97	"	1.693	-	-
	MOL(H,1.0)	-3.39	0.65	-2.74	"	1.820	-	-
	MOL(H,1.05)	-3.06	0.77	-2.29	"	1.820	-	-
	MOL(H,1,10)	-2.75	0.89	-1.86	"	1.820	-	-
	4-31G	-4.1	1.97	-2.1	"	1.752	-	-
	C+Pol.	-3.72	1.49	-2.23	"	1.678	-	-
	6-31G*	-2.9	0.53	-2.4	"	1.820	-	-
	6-31G**	-3.11	0.55	-2.56	"	1.820	-	-
	MIDI-1*	-3.99	1.75	-2.24	"	1.777	-	-
	Exp.			-4.4, -4.6		1.773 - 1.783		
$(H_2O)_2$	A	-10.45	5.80	-4.65	Cs	1.418	174.18	157.68
	B	-8.38	3.19	-5.19	"	1.437	175.54	158.73
	C	-9.86	2.87	-6.99	"	1.420	175.49	159.17
	D	-8.22	3.56	-4.66	"	1.438	174.98	159.65
	STO-3G	-5.98	6.73	0.75	"	1.447	180.0	121.3
	MINI-1	-6.72	1.91	-4.81	"	1.526	180.0	132.2
	MOL(H,1.0)	-6.81	1.22	-5.59	"	1.577	180.0	120.3
	MOL(H,1.05)	-6.06	1.61	-4.45	"	1.577	180.0	120.3
	MOL(H,1,10)	-5.38	2.00	-3.38	"	1.577	180.0	120.3
	3-21G	-10.77	4.07	-6.70	"	1.495	180.0	150.
	4-31G	-8.20	0.69	-7.51	"	1.499	180.0	148.6
	A+Pol.	-7.90	6.09	-1.81	"	1.460	181.08	119.81
	B+Pol.	-6.66	3.34	-3.32	"	1.463	181.44	131.48
	C+Pol.	-7.38	2.93	-4.45	"	1.459	181.71	129.84
	D+Pol.	-6.22	3.63	-2.59	"	1.477	181.31	129.10
6-31G*	-5.60	0.88	-4.72	"	1.577	180.0	120.3	
Exp.			-5.1		1.577	-	120.	
$(HF)_2$	A	-13.02	9.33	-3.69	Cs	1.305	134.31	2.70
	B	-9.45	4.56	-4.89	"	1.317	138.10	2.07
	C	-10.71	4.17	-6.54	"	1.305	141.70	1.99
	D	-9.51	5.65	-3.86	"	1.325	136.96	2.23
	STO-3G	-5.50	8.97	3.47	"	1.360	109.1	4.0
	MINI-1	-6.98	2.70	-4.28	"	1.430	128.1	0.0
	MOL(H,1.0)	-5.92	1.71	-4.15	"	1.450	106.	10.
	MOL(H,1.05)	-5.31	2.4	-2.91	"	1.450	106.	10.
	MOL(H,1,10)	-4.73	3.09	-1.64	"	1.450	106.	10.
	3-21G	-11.32	5.55	-5.77	"	1.385	120.	6.
	4-31G	-8.00	1.89	-6.11	"	1.422	124.	8.
	A+Pol.	-	-	-1.17	"	1.295	112.32	2.43
	B+Pol.	-	-	-3.55	"	1.295	117.41	2.03
	C+Pol.	-	-	-4.50	"	1.292	115.93	2.50
	D+Pol.	-	-	-2.16	"	1.306	115.98	2.11
6-31G*	-6.00	1.60	-4.40	"	1.450	106.	10.	
Exp.			-5., -7.		1.48			

(1) Los valores para las bases distintas de A,B,C,D,A+Pol.,B+Pol.,C+Pol., D+Pol. han sido sacados de las referencias 68,108,109,110,111 y 112.



TABLA XLIII

Valores de la energía de interacción,  $\Delta E$ , error de superposición de base, (BSSE), y energía de interacción corregida mediante el método "counterpoise",  $\Delta E_{cp}$ , en Kcal/mol, para los sistemas  $(\text{HCN})_2$ ,  $(\text{H}_2\text{N})(\text{HOH})$ ,  $(\text{FH})(\text{OH}_2)$ ,  $(\text{FH})(\text{NH}_3)$ ,  $(\text{HF})(\text{HNH}_2)$ ,  $(\text{FH})(\text{NCH})$  y  $(\text{FH})(\text{OCO})$  con varios conjuntos de base (ver texto para su descripción) (1). Los parámetros geométricos  $R$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  corresponden a los definidos en la figura 11.

Sistema	Base	$\Delta E$	(BSSE)	$\Delta E_{cp}$	Simetría	R	$\alpha$	$\beta$
$(\text{HCN})_2$	A	-7.54	3.20	-4.34	$C_{2v}$	5.820	-	-
	B	-6.42	1.15	-5.27	"	5.905	-	-
	C	-5.85	1.41	-4.44	"	5.972	-	-
	D	-5.94	1.81	-4.13	"	5.899	-	-
	STO-3G	-3.58	4.65	1.07	"	6.24	-	-
$(\text{H}_2\text{N})(\text{HOH})$	A	-9.54	3.38	-6.16	Cs	5.475	173.28	-
	B	-8.33	2.12	-6.21	"	5.527	175.45	-
	C	-9.86	1.99	-7.87	"	5.447	175.69	-
	D	-8.24	2.27	-5.97	"	5.521	174.82	-
	STO-3G	-5.9	-	-	"	5.499	176.	-
	MOL(H,1.0)	-7.55	1.17	-6.38	"	5.764	180.	-
	MOL(H,1.05)	-6.66	1.57	-5.09	"	5.764	180.	-
	MOL(H,1,10)	-5.85	2.00	-3.85	"	5.764	180.	-
	4-31G	-10.4	-	-	"	5.499	176.	-
6-31G*	-6.5	-	-	"	5.764	180.	-	
$(\text{FH})(\text{OH}_2)$	A	-17.27	7.32	-9.95	Cs	4.734	180.01	179.95
	B	-14.54	3.88	-10.66	"	4.736	180.00	179.96
	C	-16.79	3.46	-13.33	"	4.689	180.00	179.95
	D	-14.23	4.75	-9.48	"	4.770	180.00	179.95
	STO-3G	-6.86	6.05	-0.81	"	4.970	175.29	128.2
	MINI-1	-11.52	2.06	-9.46	"	5.042	180.0	122.5
	MOL(H,1.0)	-11.54	1.68	-9.87	"	5.159	180.0	139.
	MOL(H,1.05)	-9.95	2.48	-7.47	"	5.159	180.0	139.
	MOL(H,1,10)	-8.42	3.38	-5.04	"	5.159	180.0	139.
	3-21G	-16.89	4.46	-12.43	$C_{2v}$	4.843	180.00	180.00
	4-31G	-13.7	-	-	Cs	4.970	180.	128.2
	6-31G	-15.65	3.17	-12.48	$C_{2v}$	4.947	180.00	180.00
	6-31G*	-9.20	-	-	Cs	5.159	180.0	139.
$(\text{FH})(\text{NH}_3)$	A	-16.57	4.38	-12.19	$C_{2v}$	5.015	-	-
	B	-15.44	2.66	-12.78	"	4.993	-	-
	C	-17.66	2.22	-15.44	"	4.928	-	-
	D	-14.85	2.93	-11.93	"	5.024	-	-
	STO-3G	-8.29	4.95	-3.34	"	5.235	-	-
	MINI-1	-14.22	1.55	-12.67	"	5.165	-	-
	MOL(H,1.0)	-14.40	1.30	-13.10	"	5.216	-	-
	MOL(H,1.05)	-12.05	2.00	-10.05	"	5.216	-	-
	MOL(H,1,10)	-9.75	2.82	-6.93	"	5.216	-	-
	4-31G	-16.30	-	-	"	5.083	-	-
6-31G*	-12.19	0.89	-11.30	"	5.216	-	-	

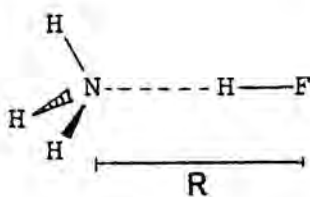
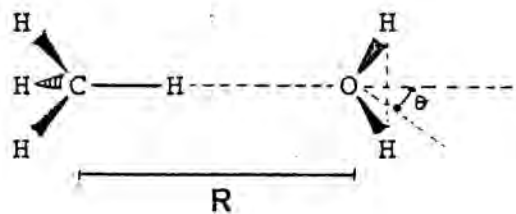
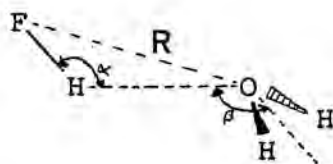
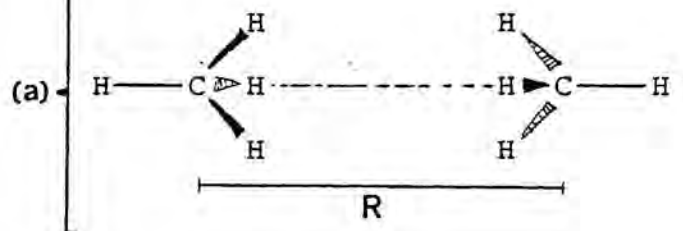
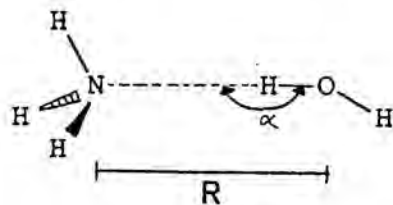
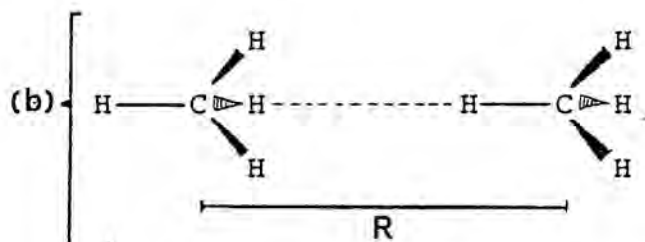
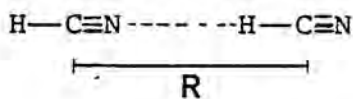
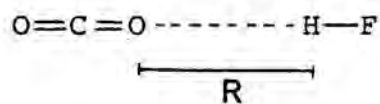
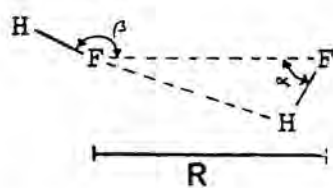
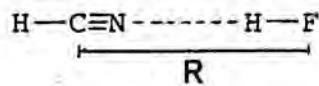
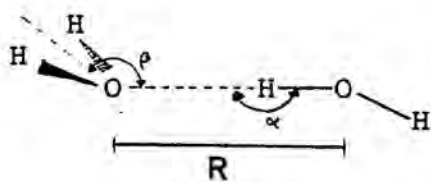
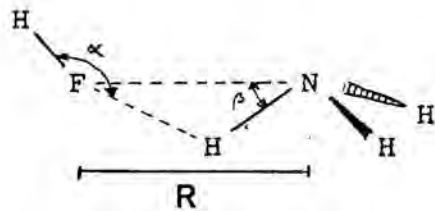
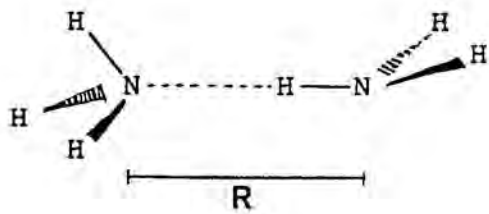
TABLA XLIII (Cont.)

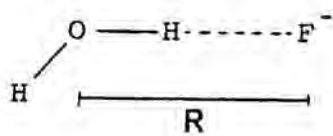
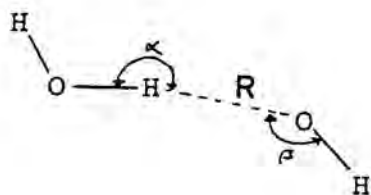
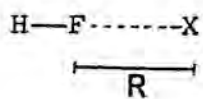
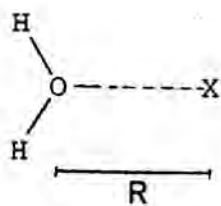
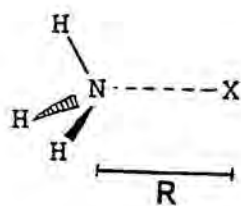
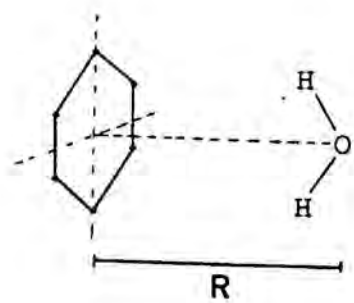
(HF) (HNH <sub>2</sub> )	A	-5.27	5.92	-0.65	Cs	5.316	116.86	0.00
	B	-3.12	2.39	-0.73	"	5.532	121.87	0.00
	C	-3.37	2.12	-1.25	"	5.527	122.61	0.00
	D	-3.15	2.75	-0.40	"	5.520	120.26	0.00
	STO-3G	-3.30	-	-	"	0.531	106.53	2.8
	MINI-1	-2.41	1.20	-1.21	"	6.043	107.47	3.0
	MOL(H,1.0)	-1.98	0.40	-1.58	"	6.387	97.2	0.00
	MOL(H,1.05)	-1.74	0.46	-1.28	"	6.387	97.2	0.00
	MOL(H,1,10)	-1.52	0.53	-0.99	"	6.387	97.2	0.00
	4-31G	-3.49	-	-	"	6.161	100.	0.00
	A+Pol.	-	-	1.54	"	5.343	109.90	0.00
	B+Pol.	-	-	0.07	"	5.457	111.96	0.00
	C+Pol.	-	-	-0.44	"	5.482	110.53	0.00
	D+Pol.	-	-	0.43	"	5.479	111.42	0.00
	6-31G*	-2.6	-	-	"	6.387	97.2	0.00
(FH) (NCH)	A	-10.58	4.48	-6.10	C <sub>∞v</sub>	5.142	-	-
	B	-9.10	2.24	-6.86	"	5.156	-	-
	C	-11.44	2.75	-8.69	"	5.007	-	-
	D	-10.58	4.48	-6.10	"	5.169	-	-
	STO-3G	-3.59	1.65	-1.94	"	5.730	-	-
	MINI-1	-5.86	0.45	-5.41	"	5.739	-	-
	3-21G	-9.91	4.36	-5.55	"	5.382	-	-
	4-31G	-9.17	3.62	-5.55	"	5.348	-	-
	10s 6p	-7.77	0.60	-7.17	"	5.301	-	-
(FH) (OCO)	A	-8.22	5.09	-3.13	C <sub>∞v</sub>	3.213	-	-
	B	-6.01	2.38	-3.63	"	3.266	-	-
	C	-9.20	3.10	-6.18	"	3.090	-	-
	D	-6.34	3.12	-3.22	"	3.266	-	-
	STO-3G	-2.37	2.01	-0.36	"	3.770	-	-
	MINI-1	-3.01	0.55	-2.46	"	3.719	-	-
	3-21G	-6.62	1.87	-4.75	"	3.594	-	-
	4-31G	-5.34	0.93	-4.41	"	3.611	-	-
	6-31G*	-2.99	0.43	-2.56	"	-	-	-

(1) Los valores para las bases distintas de A,B,C,D,A+Pol.,B+Pol.,C+Pol., D+Pol. han sido sacados de las referencias 68,108,109,110 y 111.

Figura 11

Representación esquemática de los sistemas moleculares  $(\text{NH}_3)_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{HF})_2$ ,  $(\text{HCN})_2$ ,  $(\text{H}_3\text{N})(\text{HOH})$ ,  $(\text{H}_2\text{O})(\text{HF})$ ,  $(\text{H}_3\text{N})(\text{HF})$ ,  $(\text{HF})(\text{H}_2\text{N}_2)$ ,  $(\text{HCN})(\text{HF})$ ,  $(\text{OCO})(\text{HF})$ ,  $(\text{CH}_4)_2$  -a y b-,  $(\text{CH}_4)(\text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{NH}_3)(\text{X})$ ,  $(\text{H}_2\text{O})(\text{X})$ ,  $(\text{HF})(\text{X})$  -con  $\text{X} = \text{Li}^+$  y  $\text{Be}^{2+}$  -,  $(\text{H}_2\text{O})(\text{OH}^-)$  y  $(\text{H}_2\text{O})(\text{F}^-)$ . En las figuras se indican las definiciones para las coordenadas  $R$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  utilizadas en las Tablas XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII y XLVIII. El orden de los sistemas se corresponde con el de aparición en las tablas.





indicadas por MOL(H,X), con X= 1.00, 1.05, 1.10 ( X corresponde al factor de escala utilizado simultaneamente en los orbitales 2S y 2P del átomo central), son bastante semejantes a las aquí indicadas como B y C, es decir bases mínimas de contracción optimizada en el entorno molecular. La base de W.Kolos utiliza el conjunto de primitivas (73/3) dado por F.B.van Duijneveldt /8/ contraído según el esquema segmentado /27/, mientras que las bases B y C utilizan el conjunto (53/3) contraído según el esquema general. Salvo esta diferencia, podemos decir que la base MOL(H,1.0) se corresponde a la base B, pues, en ambos casos, los coeficientes de contracción del orbital 1Sh han sido optimizados en el entorno molecular, y los del átomo central no se han tocado. En el caso de las bases MOL(H,1.05) y MOL(H,1.10) se varía el factor de escala del átomo central en vez de optimizar la contracción para los orbitales de dicho átomo, como es el caso de la base indicada por C.

Antes de pasar a comentar los resultados de las XLII y XLIII, hay que indicar que, en algunos casos, las geometrías de los fragmentos no son las experimentales, e incluso la simetría de la agrupación no es exactamente la misma, lo cual puede dar lugar a pequeñas variaciones en los resultados que dificulten la comparación entre los mismos. Así por ejemplo, los cálculos con la base MINI-1

se han llevado a cabo con la optimización completa de todos los parámetros geométricos. De los resultados expuestos en las Tablas XLII y XLIII caben destacar los siguientes puntos:

a) La base C da en todos los casos, salvo en el sistema  $(\text{HCN})_2$ , energías de interacción mayores que las correspondientes a las bases A, B y D, debido posiblemente a que, como ya se observó en la Tabla XI, la base C da momentos dipolares mayores que las otras tres bases, lo cual, a su vez, es simple consecuencia de que la base descontracta también tiende a exagerar el momento dipolar.

b) La base C da en casi todos los cálculos un valor de (BSSE) menor que el de las bases A, B y D, si bien la base B da valores muy cercanos a los de la base C. La base A, por lo general, da un (BSSE) doble que el de las bases B y C, lo que indica que la optimización de la contracción en el entorno molecular mejora la descripción de los electrones en la molécula. Esto queda directamente reflejado cuando cuando se lleva a cabo el cálculo del análisis de población de Mulliken sobre uno de los fragmentos con las funciones "fantasma" del otro fragmento. Las funciones "fantasma" en el caso de la base A soportan una mayor cantidad de carga que en el caso de las bases B y C, haciéndose por lo tanto un mayor uso de dichas funciones en el caso de la base A que en de la B o C.

c) Las energías de interacción que se obtienen con las bases MINI-1 y MOL(H,1.0) son, por regla general, comparables a las obtenidas con la base B, mientras que el error de superposición de base es generalmente mayor en la base B. Dada la semejanza de las bases B y MOL(H,1.0) se puede afirmar, en este caso, que esta diferencia en los valores de (BSSE) se debe principalmente a la utilización de un conjunto de primitivas mayor. Asimismo se puede observar que para las bases MOL(H,1.05) y MOL(H,1.10) el valor de (BSSE) aumenta al aumentar el factor de escala, mientras que la energía de interacción disminuye. Esto es debido a que, como se puede observar en el artículo original de W.Kolos /105/, los momentos dipolares de los fragmentos moleculares disminuyen al ir aumentando el factor de escala, con lo que disminuye también la energía de interacción.

d) La base 4-31G da resultados bastante comparables con la base C, si bien el error de superposición de base es menor. Por otro lado se comprueba que la base STO-3G da, por regla general, resultados totalmente erróneos, con errores de superposición de base desmesurados. La base 3-21G presenta un comportamiento intermedio entre el de la STO-3G y la 4-31G.

e) Al añadir funciones de polarización a la base C, esto es, base C+Pol., vemos que pasa a ser esta base la que da mejores resultados que las otras tres



, A+Pol., B+Pol. y D+Pol., siendo dichos resultados muy semejantes a los obtenidos con las bases 6-31G\* o 6-31G\*\*. Esto confirma lo dicho en el apartado IV-5. Los resultados de las bases 6-31G\* y 6-31G\*\* suelen ser valores fiables, pudiéndose tomar como referencia a fin de establecer la calidad de los resultados de las bases mínimas /108,109/, ya que la comparación con los valores experimentales requeriría la inclusión de la energía de dispersión.

f) Tomando como referencia los resultados de las bases 6-31G\* y 6-31G\*\*, podemos decir que la base mínima que da mejores resultados es, tal y como afirma P.Hobza /109/, la MINI-1, seguida de las bases B y MOL(H,1.0). Hay que indicar que los resultados que se obtienen con las bases MOL(H,X) son ajustables a un valor o a otro según se tome un factor de escala u otro. Por otro lado, si bien hemos visto que hay unas bases mínimas que consiguen reducir el error de superposición de base más que otras, en ningún caso deja de ser necesaria la corrección de "counterpoise".

Otro punto interesante a tener en consideración es el de ver que contribución al error de superposición de base, (BSSE), da cada uno de los fragmentos que forman la supermolécula, o dicho de otra forma, cual de los fragmentos está mejor o peor descrito con una base mínima. Con esta finalidad se han efectuado los cálculos expuesto en la Tabla XLIV. En ella

TABLA XLIV

Valores para el (BSSE) descompuesto en las contribuciones  $\Delta E_a$  y  $\Delta E_b$  ( esto es, (BSSE) =  $E_a + E_b$  ) y de la energía de interacción corregida por el método counterpoise para los sistemas  $(H_2O)(HF)$ ,  $(HCN)_2$  y  $(C_6H_6)(H_2O)$  a varias distancias R (ver figura 11 para su definición; para el sistema  $(H_2O)(HF)$ , los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  se han fijado a un valor de 180 ). El subíndice a ó b indica que la energía se refiere al fragmento definido, en la columna que indica sistema, cómo a o cómo b. Las energías vienen dadas en Kcal/mol y las distancias en unidades atómicas.

Sistema	Base												
	A			B			C			D			
(a) (b)	R	$\Delta E_a$	$\Delta E_b$	$\Delta E_{Cp}$	$\Delta E_a$	$\Delta E_b$	$\Delta E_{Cp}$	$\Delta E_a$	$\Delta E_b$	$\Delta E_{Cp}$	$\Delta E_a$	$\Delta E_b$	$\Delta E_{Cp}$
$(H_2O)(HF)$	3.699	5.80	5.25	62.96	3.33	2.33	57.03	2.88	2.30	52.57	4.09	3.11	63.23
	4.644	5.89	2.09	-8.73	3.59	0.74	-9.71	3.00	0.74	-12.78	4.30	1.03	-8.07
	5.589	3.22	0.65	-8.40	1.63	0.14	-8.59	1.44	0.14	-10.17	1.96	0.22	-8.02
	6.534	0.96	0.13	-4.87	0.35	0.03	-5.04	0.32	0.02	-5.89	0.39	0.03	-4.72
	7.479	0.20	0.01	-2.94	0.05	0.01	-3.11	0.05	0.00	-3.63	0.03	0.00	-2.89
8.423	0.03	0.00	-1.93	0.01	0.00	-2.06	0.01	0.00	-2.41	0.01	0.00	-1.92	
$(HCN)_2$	4.847	4.09	1.35	6.75	2.71	0.29	5.13	3.08	0.10	7.10	3.50	0.48	7.23
	5.792	2.43	0.41	-4.60	0.98	0.10	-5.34	1.41	0.03	-4.41	1.62	0.08	-4.22
	6.737	0.92	0.08	-3.72	0.22	0.02	-4.44	0.37	0.01	-3.98	0.49	0.01	-3.59
	7.682	0.24	0.01	-2.41	0.03	0.00	-3.04	0.07	0.00	-2.77	0.09	0.00	-2.43
$(C_6H_6)(H_2O)^{(1)}$	5.065	-	-	-	0.48	1.63	10.15	-	-	-	-	-	-
	5.575	0.31	1.41	2.05	0.29	0.79	1.78	0.36	0.68	1.84	0.34	0.72	2.08
	6.066	0.21	0.68	-0.68	0.24	0.36	-1.23	0.30	0.31	-0.95	0.25	0.28	-0.76
	7.068	0.13	0.11	-1.54	0.10	0.06	-2.18	0.12	0.05	-1.85	0.12	-0.04	-1.76
	8.069	0.05	0.01	-1.20	0.03	0.01	-1.68	0.03	0.01	-1.43	0.03	-0.10	-1.40
12.076	-	-	-	0.01	0.00	-0.47	-	-	-	-	-	-	

(1) Las contracciones de las bases B y C para el  $C_6H_6$  corresponden a las optimizadas en la molecula  $CH_4$ .

se presentan las energía de interacción,  $\Delta E_{cp}$ , para varias distancias de separación intermolecular de los sistemas (H<sub>2</sub>O)(HF), (HCN)(HCN) y (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(H<sub>2</sub>O). También se presenta el error de superposición de base descompuesto en las contribuciones  $\Delta E_a$  y  $\Delta E_b$  de cada fragmento.

De los resultados expuestos en la Tabla XLIV se observa que:

a) Para los sistemas (H<sub>2</sub>O)(HF) y (HCN)(HCN), los valores de  $E_a$  para una distancia dada, son siempre mayores que los correspondientes valores de  $\Delta E_b$ . Esto proviene del hecho de que en el fragmento "a" el átomo que está más próximo a las funciones "fantasma" es el átomo central, el cual contiene un mayor número de electrones, lo que implica que la distribución de carga electrónica tenga un "radio de acción" mayor que para el caso del fragmento "b" para el cual el átomo más cercano a las funciones "fantasma" es un hidrógeno. De todas formas, para distancias pequeñas, los valores de  $\Delta E_a$  y  $\Delta E_b$  crecen considerablemente y toman, al menos para el sistema (H<sub>2</sub>O)(HF), valores comparables. Esto es debido a que para distancias cortas, por debajo de 3. u.a., las funciones "fantasma" pasan a completar directamente el conjunto de base utilizado. En este sentido cabría pensar en las funciones "fantasma" como en gaussianas flotantes, las cuales pueden ser utilizadas como funciones de valencia o como funciones de polarización. En las regiones de valores de R

pequeños empieza a carecer de sentido la corrección de "counterpoise". Para distancias grandes de R, se observa que todas las bases se comportan igual, es decir, los valores de  $\Delta E_a$  y  $\Delta E_b$  tienden, como cabría esperar, a cero, y los valores de  $\Delta E_{cp}$  se asemejan cada vez más, pasando a valer cero en el caso límite de separación infinita (a efectos prácticos, muy grande).

b) De las cuatro bases A, B, C y D, la base C es la que dá, de nuevo, el menor error de superposición de base, si bien, como ya se vió anteriormente, esta base tiende a exagerar los valores de  $\Delta E_{cp}$ , siendo más conveniente la utilización de la base B, la cual dá errores de superposición de base bastante cercanos a la C sin exegerar la energía de interacción. No obstante, para el sistema (HCN)<sub>2</sub>, se puede observar como el comportamiento de las bases B y C está cambiado, esto es, para este sistema la base B es la que da un mayor valor de  $\Delta E_{cp}$  y uno menor de (BSSE).

c) Para el sistema (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(H<sub>2</sub>O) se observa que  $\Delta E_a$  es significativamente menor que el  $\Delta E_b$  correspondiente. Este hecho, junto con el poco error de superposición de base que se obtuvieron en los cálculos del sistema (CH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, podría interpretarse en base a pensar que la redistribución de carga electrónica en una molécula polar hace que en cierta medida la base para dicha molécula se "desbalancee", al menos localmente, y por lo tanto procure usar las

funciones "fantasma" del otro fragmento. Este posible efecto se minimizaría para el caso de moléculas no polares.

d) En lo referente al valor de la energía de interacción,  $\Delta E_{cp}$ , para el sistema  $(C_6H_6)(H_2O)$  no se ha encontrado ninguna referencia en la cual se lleve a cabo el cálculo de dicha energía de interacción con una base extendida. El único valor con el que podemos comparar nuestros resultados es el dado por G.Karlstron y col. /103/, obtenido con una base mínima resultante de contraer el conjunto de primitivas (73/3) según el esquema de contracción propuesto por L.Gianolio y col. /41/. Los valores de  $\Delta E_{cp}$  que obtienen dichos autores, para las mismas distancias R que las indicadas en la Tabla XLIV, son: +10.17, +2.62, -0.21, -1.25, -1.09 y -0.40 Kcal/mol. Estos valores están algo por encima de los obtenidos con las bases mínimas A, B, C y D. Hay que indicar, además, que para este sistema la energía de dispersión es una de las contribuciones principales a la energía de interacción total.

#### V - 4.2. - Sistemas Apolares

Hasta el momento sólo se han estudiado sistemas formados por molécula polares, ya que, tal y como se ha indicado al

principio, en estos casos la contribución de la energía de dispersión es una pequeña fracción de la energía interacción total. De todas formas, es interesante conocer qué calidad de resultados se pueden obtener con las bases mínimas en interacciones de sistemas que contengan al menos una molécula no polar. Está claro que en tales sistemas la contribución de la energía de dispersión es grande, sino la principal, pero aún y así es interesante ver la influencia que tiene el tamaño de la base en la energía de interacción molecular, aunque sólo sea a nivel Hartree-Fock. En este sentido, W.Kolos y col. /68,105/ indican: "para el caso de interacciones entre moléculas polares las bases mínimas nunca pueden simular los resultados de las bases extendidas ya que no son suficientemente flexibles para dar valores correctos de la energía de inducción, sin embargo, en el caso de moléculas no polares, la principal contribución a la energía de interacción SCF-HF proviene de la energía de intercambio de primer orden, lo cual sí puede ser bien reproducido por bases mínimas" /105/.

En las Tablas XLV y XLVI se presentan los resultados para las energías de interacción de los sistemas  $(\text{CH}_4)_2$  y  $(\text{CH}_4)(\text{H}_2\text{O})$  respectivamente. Para el sistema  $(\text{CH}_4)_2$  se ha calculado la energía de interacción en dos configuraciones distintas, a y b, definidas en la figura 11, y varias distancias intermoleculares. Para el sistema  $(\text{CH}_4)(\text{H}_2\text{O})$  se han realizado cálculos para distintos valores de la distancia intermolecular y de los ángulos de orientación (ver fig.

TABLA XLV

Valores de la energía de interacción,  $\Delta E$ , y de la energía de interacción corregida mediante el método "counterpoise" para el sistema  $(CH_4)_2$ , en las configuraciones a y b (ver figura 11 para su descripción) a varias distancias Rcc. La energía viene dada en Kcal/mol y las distancias en unidades atómicas. En el texto se describen las bases indicadas aquí como A, B, C, D, Old, Mol(H,1.05) y [431/31] (1).

Conf.	Rcc	Base													
		Old		Mol(H,1.05)		A		B		C		D		[431/31]	
		$\Delta E$	$\Delta E_{csp}$	$\Delta E$	$\Delta E_{csp}$	$\Delta E$	$\Delta E_{csp}$	$\Delta E$	$\Delta E_{csp}$	$\Delta E$	$\Delta E_{csp}$	$\Delta E$	$\Delta E_{csp}$	$\Delta E$	$\Delta E_{csp}$
a	5.0	5.65	9.18	14.86	15.34	7.75	10.24	14.19	14.54	14.61	14.77	11.88	12.60	13.32	-
	6.0	0.05	0.61	2.38	2.61	0.35	1.31	2.40	2.57	2.42	2.42	1.73	2.30	1.88	2.42
	7.0	0.09	0.17	0.38	0.45	-0.47	0.33	0.41	0.49	0.41	0.44	0.01	0.46	0.08	-
	8.0	0.06	0.09	0.07	0.09	-0.67	0.11	0.08	0.11	0.10	0.09	-0.28	0.09	-0.11	-
b	5.5	10.11	15.92	17.88	18.89	11.33	16.00	17.01	17.82	18.09	18.52	15.06	16.44	16.55	-
	6.0	2.20	5.37	7.12	7.63	3.03	5.75	6.78	7.19	7.39	7.60	5.65	6.45	6.95	-
	6.5	0.03	1.51	2.73	2.98	0.29	1.86	2.57	2.77	2.92	3.00	1.93	2.49	2.74	-
	7.0	-0.30	0.32	0.98	1.12	-0.51	0.54	0.89	1.00	1.10	1.14	0.47	0.94	0.97	-
	7.5	-0.21	0.03	0.31	0.39	-0.70	0.15	0.25	0.33	0.39	0.41	-0.10	0.34	0.27	0.48
	8.0	-0.10	-0.01	0.06	0.11	-0.75	0.04	0.03	0.08	0.08	0.12	0.13	-0.30	0.10	0.02
9.0	-0.03	-0.01	-0.03	-0.02	-0.78	-0.01	-0.05	-0.03	-0.03	0.01	-0.01	-0.38	-0.02	-0.06	0.07

(1) Los valores para las bases Old, Mol(H,1.05) y [431/31] han sido obtenidos de las referencias 68 y 105.

TABLA XLVI

Valores de la energía de interacción,  $\Delta E$ , y energía de interacción corregida por el método "counterpoise",  $\Delta E_{cp}$ , para el sistema  $(CH_4)(H_2O)$  a diferentes distancias R y ángulos  $\theta$  (ver figura 11 para su especificación). Las energías están dadas en Kcal/mol, las distancias en unidades atómicas y los ángulos en grados. En el texto se detallan las bases indicadas aquí como A, B, C, D, Old y Extensa (1).

Geometría		Base															
R	$\theta$	Old <sup>(2)</sup>		A			B			C			D			Extensa <sup>(2)</sup>	
		$\Delta E$	$\Delta E_{cp}$	$\Delta E$	$\Delta E_{cp}$	$\Delta E$	$\Delta E_{cp}$	$\Delta E$	$\Delta E_{cp}$	$\Delta E$	$\Delta E_{cp}$	$\Delta E$	$\Delta E_{cp}$	$\Delta E$	$\Delta E_{cp}$	$\Delta E$	$\Delta E_{cp}$
6.069	0.0	-1.42	0.65	-2.94	0.19	-0.95	0.42	-0.72	0.65	-1.16	0.52	1.87					
7.069	0.0	-	-	-1.53	-0.45	-0.76	-0.51	-0.68	-0.42	-0.82	-0.43	-					
8.069	0.0	-0.43	-0.30	-0.82	-0.31	-0.39	-0.35	-0.34	-0.31	-0.42	-0.31	-0.27					
9.069	0.0	-	-	-0.57	-0.17	-0.21	-0.20	-0.17	-0.18	-0.25	-0.18	-					
10.069	0.0	-0.11	-0.10	-0.48	-0.10	-0.13	-0.12	-0.10	-0.10	-0.17	-0.10	-0.10					
11.069	0.0	-	-	-0.44	-0.06	-0.08	-0.07	-0.05	-0.06	-0.13	-0.06	-					
6.069	0.0	-1.42	0.65	-2.94	0.19	-0.95	0.42	-0.72	0.65	-1.16	0.52	1.87					
6.069	45.0	-	-	-2.85	0.34	-0.76	0.69	-0.50	0.93	-0.98	0.77	-					
6.069	90.0	-1.43	1.66	-1.94	1.26	0.34	1.75	0.60	1.99	0.04	1.75	3.04					
6.069	135.0	-	-	1.53	4.70	3.64	4.81	3.83	4.95	3.20	4.61	-					
6.069	180.0	6.47	9.64	5.04	8.39	6.66	7.82	6.74	7.84	6.29	7.55	8.22					
8.069	0.0	-	-	-0.82	-0.31	-0.39	-0.35	-0.34	-0.31	-0.42	-0.31	-					
8.069	45.0	-	-	-0.80	-0.28	-0.36	-0.32	-0.31	-0.28	-0.40	-0.28	-					
8.069	90.0	-	-	-0.68	-0.15	-0.21	-0.17	-0.17	-0.14	-0.26	-0.14	-					
8.069	135.0	-	-	-0.46	0.12	0.09	0.15	0.10	0.14	-0.01	0.14	-					
8.069	180.0	-	-	-0.35	0.32	0.31	0.38	0.28	0.34	0.15	0.33	-					

(1) Los valores para las bases Old y Extensa han sido sacados de la referencia 104.  
 (2) Los valores de R para estas bases son únicamente la parte entera del valor que figura en la tabla.



11). Para el sistema (CH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> las bases utilizadas han sido las A, B, C, D, MOL(H,1.05), ya definidas anteriormente, y las Old /105/ y [431/31] /105/. La base Old corresponde al conjunto de primitivas (73/3) utilizado para la construcción de la base MOL(H,1.05), pero sin efectuar ni escalado ni optimización de los coeficientes de contracción. Esta base es semejante a la indicada por A, haciendo las mismas distinciones que las hechas entre las bases B y MOL(H,1.0), esto es, la base Old usa el conjunto de primitivas (73/3) utilizando el esquema segmentado de contracción y la base A usa el conjunto (53/3) utilizando la contracción general. La base indicada por [431/31] corresponde al conjunto de primitivas (11,7,1/6,1) contraído a [431/31] según el esquema segmentado. Para el sistema (CH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O), las bases utilizadas han sido las A, B, C, D, Old y "Extensa" /104/. Esta última base corresponde exactamente a la base indicada anteriormente como [431/31], pero mantendremos la notación de la cita original /104/.

En base a los resultados expuestos en la Tabla XLV se puede afirmar lo siguiente:

a) Los resultados de las bases B y C son prácticamente iguales a los resultados de la base MOL(H,1.05).

b) La base C no da prácticamente error de superposición de base, siendo los valores de  $\Delta E_{cp}$  totalmente concordantes con los de la base [431/31]. La base B da un ligero error de superposición de base

que se mantiene por debajo del resultante con la base MOL(H,1.05), si bien en ambos casos sigue siendo un valor pequeño.

c) Las bases Old y A, a pesar de su semejanza, dan resultados relativamente dispares, con valores de  $\Delta E_{cp}$  de peor calidad que el del resto de las bases.

En lo referente a los resultados expuestos en la Tabla XLVI se puede afirmar que:

a) Para la curva con valor fijo de  $\theta = 0.0$ , se comprueba que la energía de interacción sin la corrección de "counterpoise",  $\Delta E$ , da un resultado cualitativamente erróneo en el punto  $R=6.065$  u.a. para las bases Old, A, B, C y D, y correcto para la base "Extensa". Dicho punto en vez de ser repulsivo aparece como atractivo. Al efectuar la corrección de "counterpoise" este defecto se corrige dando ya una energía repulsiva en todos los casos. De las cinco bases mínimas, la base C es la que mejor se comporta, pues para el punto  $R=6.065$  u.a. y  $\theta = 0.0$  es la que da una interacción menos atractiva y, al efectuar la corrección de "counterpoise", es la que da un menor error de superposición de base. Para las distancias más grandes o iguales a 8. u.a. los resultados son prácticamente concordantes en todas las bases.

b) Para la curva con el valor fijo de  $R=6.065$ , vemos que ocurre algo semejante a lo descrito en el punto a, esto es, las curvas de  $\Delta E$  frente a  $\theta$ , con las bases mínimas, salen atractivas en vez de

repulsivas en la zona de  $\theta = 0.0$  y  $\theta = 45.0$  . Al hacer la corrección de "counterpoise" la curva se vuelve repulsiva, tal y como se obtiene con la base "Extensa".

c) La concordancia entre los resultados de las bases C y "Extensa" no es, en este caso, tan marcada como lo era para el sistema  $(\text{CH}_4)_2$ , posiblemente debido a que uno de los fragmentos moleculares corresponde a una molécula polar, con lo que la energía de interacción multipolar tendrá mayor contribución en la energía de interacción total que en caso  $(\text{CH}_4)_2$ . De todas formas, se comprueba que la base C es la que da los valores más ajustados a la base "Extensa".

Así pues, vemos que para sistemas no polares, la utilización de bases mínimas puede dar resultados aceptables, si bien hay que tener en cuenta la energía de dispersión si se quiere obtener resultados comparables, al menos cualitativamente, con los experimentales.

#### V - 4.3. - Sistemas Iónicos

Por último pasaremos a ver qué resultados se pueden obtener para la energía de interacción al utilizar bases mínimas en sistemas con carga neta. Para dichos sistemas la contribución electrostática en la energía de interacción

total es mucho mayor que el resto de posibles contribuciones, incluida la energía de dispersión, con lo que cabe esperar que los resultados SCF-HF sean de una calidad aceptable. No obstante, hay que indicar que los típicos problemas que presentan las bases mínimas se acentúan en estos casos. Así por ejemplo, la falta de flexibilidad de una base mínima se hace más patente al haber en la supermolécula uno de los fragmentos cargado el cual polariza fuertemente la densidad de carga del otro fragmento. Los casos especialmente críticos son aquellos donde el sistema tiene carga neta negativa. Es bien conocido /6/ que para el estudio de aniones es necesario bases extensas y la utilización de funciones difusas, lo que permite describir correctamente la gran polarizabilidad de dichos sistemas. A pesar de este hecho, llevaremos a cabo cálculos con las bases mínimas A, B, C y D sobre sistemas con carga neta negativa a fin de ver cual es el grado de influencia de la contracción optimizada en el entorno molecular.

Los sistemas estudiados son:  $(\text{NH}_3)(\text{X})$ ,  $(\text{H}_2\text{O})(\text{X})$  y  $(\text{HF})(\text{X})$ , con  $\text{X}=\text{Li}^+$  y  $\text{Be}^{2+}$ ,  $(\text{H}_2\text{O})(\text{OH}^-)$  y  $(\text{H}_2\text{O})(\text{F}^-)$ . En la Tabla XLVII se presentan todos los cálculos excepto los correspondientes al sistema  $(\text{H}_2\text{O})(\text{F}^-)$ , que se presentan en la Tabla XLVIII. Los parámetros geométricos  $R$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  indicados en dichas tablas se hallan definidos en la figura 11. Para las bases B y C, los coeficientes de contracción utilizados en los fragmentos  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{F}^-$  son los siguientes: para

TABLA XLVII

Valores para el (BSSE) y la energía de interacción corregida por el método "counterpoise" para los sistemas  $(\text{H}_2\text{O})(\text{OH}^-)$ ,  $(\text{NH}_3)(\text{X})$ ,  $(\text{H}_2\text{O})(\text{X})$  y  $(\text{HF})(\text{X})$  con  $\text{X} = \text{Li}^+$  y  $\text{Be}^{2+}$  (1). Los parámetros geométricos  $R$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  se hallan definidos en la figura 11. Las energías están dadas en Kcal/mol, las distancias en unidades atómicas y los ángulos en grados.

Sistema	Base	$\text{X} = \text{Li}^+$			$\text{X} = \text{Be}^{2+}$		
		R	(BSSE)	$\Delta\text{Ecp}$	R	(BSSE)	$\Delta\text{Ecp}$
$(\text{NH}_3)(\text{X})$	A	3.506	0.21	-39.99	2.947	0.15	-117.27
	B	3.483	0.27	-42.58	2.929	0.18	-123.13
	C	3.480	0.26	-44.83	2.933	0.18	-128.54
	D	3.494	0.26	-41.44	2.938	0.17	-120.34
	MINI-1	3.609	4.30	-42.07	-	-	-
	4-31G	3.685	-	-48.04 <sup>(2)</sup>	-	-	-
	6-31G*	3.553	-	-44.93 <sup>(2)</sup>	-	-	-
	6-31G**	-	-	-44.48 <sup>(2)</sup>	-	-	-
	6-31+G**	-	-	-42.10 <sup>(2)</sup>	-	-	-
	Ext.	3.780	-	-38.48 <sup>(2)</sup>	-	-	-
$(\text{H}_2\text{O})(\text{X})$	A	3.257	0.36	-38.39	2.763	0.25	-113.70
	B	3.251	0.39	-39.76	2.763	0.26	-114.69
	C	3.242	0.39	-43.16	2.765	0.27	-122.70
	D	3.263	0.26	-38.49	2.768	0.15	-112.35
	MINI-1	3.383	3.82	-38.00	2.929	5.02	-122.37
	STO-3G	3.213	33.22	-46.85	-	-	-
	4-31G	3.364	0.24	-45.17	-	-	-
	6-31G*	3.515	-	-38.96 <sup>(2)</sup>	-	-	-
	6-31G**	-	-	-39.51 <sup>(2)</sup>	-	-	-
	6-31+G**	-	-	-36.36 <sup>(2)</sup>	-	-	-
	[541/31]	-	-	-34. <sup>(2)</sup>	-	-	-
	Ext.	3.496	-	-37.05 <sup>(2)</sup>	2.835	-	-140.06
$(\text{HF})(\text{X})$	A	3.166	4.15	-26.55	2.693	4.05	-82.09
	B	3.177	0.13	-27.05	2.711	0.22	-79.97
	C	3.165	0.03	-29.33	2.711	0.07	-85.15
	D	3.188	1.92	-25.81	2.712	1.83	-78.36
	6-31G**	-	-	-29.06 <sup>(2)</sup>	-	-	-
	6-31+G**	-	-	-23.58 <sup>(2)</sup>	-	-	-
		R	$\alpha$	$\beta$	(BSSE)	$\Delta\text{Ecp}$	
$(\text{H}_2\text{O})(\text{OH}^-)$	A	2.644	181.34	112.30	27.92	-33.67	
	B	2.641	183.82	116.22	15.41	-31.97	
	C	2.714	186.19	120.14	8.77	-35.52	
	D	2.640	183.23	113.38	19.49	-33.97	
	6-31G	2.656	-	-	-	-38.93 <sup>(2)</sup>	
	[42/21]	-	-	-	-	-34. <sup>(2)</sup>	
	6-31G*	2.816	-	-	-	-35.19 <sup>(2)</sup>	
[541/31]	-	-	-	-	-24.3 <sup>(2)</sup>		

(1) Los valores para las bases distintas de las A, B, C y D han sido sacados de las referencias 96, 113, 114, 115 y 116.

(2) Estos valores corresponden a las energías de interacción sin corregir, esto es, a  $\text{Ecp} - (\text{BSSE})$ .

TABLA XLVIII

Valores del (BSSE) descompuesto en las contribuciones  $\Delta E_a$  y  $\Delta E_b$  (esto es, (BSSE) =  $E_a + E_b$ ) y de la energía de interacción corregida por el método "counterpoise" para el sistema (H<sub>2</sub>O)(F<sup>-</sup>), a varias distancias R (ver figura 11 para su definición). Las energías vienen dadas en Kcal/mol y las distancias en unidades atómicas.

Base	$\Delta E_i^{(1)}$	R					
		4.0	4.5	5.0	6.0	7.0	8.0
A	$\Delta E_a$	1.20	0.72	0.42	0.09	0.02	0.01
	$\Delta E_b$	50.10	41.37	30.50	10.56	2.17	0.31
	$\Delta E_{cp}$	-24.91	-36.81	-32.79	-20.12	-11.56	-7.46
B	$\Delta E_a$	0.67	0.39	0.17	0.02	0.01	0.00
	$\Delta E_b$	30.55	23.06	14.57	3.20	0.44	0.05
	$\Delta E_{cp}$	-28.66	-36.48	-30.48	-17.44	-10.70	-7.46
C	$\Delta E_a$	0.76	0.43	0.19	0.03	0.01	0.00
	$\Delta E_b$	16.49	12.76	8.62	2.03	0.28	0.03
	$\Delta E_{cp}$	-25.35	-34.97	-29.77	-17.86	-11.42	-8.07
D	$\Delta E_a$	0.71	0.28	0.18	0.02	0.00	0.00
	$\Delta E_b$	37.00	28.80	19.27	4.75	0.62	0.05
	$\Delta E_{cp}$	-28.02	-37.36	-31.74	-17.98	-10.54	-7.18
X <sup>(2)</sup>	$\Delta E_a$	1.15	0.71	0.43	0.11	-	0.00
	$\Delta E_b$	3.31	2.53	2.76	2.06	-	0.13
	$\Delta E_{cp}$	2.83	-23.40	-24.92	-16.68	-	-7.49
Extensa <sup>(2)</sup>	$\Delta E$	-7.97	-21.40	-22.21	-16.38	-	-8.03

(1) El fragmento "a" corresponde a la molécula H<sub>2</sub>O, y el "b" al anión F<sup>-</sup>  
 (2) Ref. 104

los cationes  $\text{Li}^+$  y  $\text{Be}^{2+}$  se han utilizado los coeficientes de contracción atómicos, pues la reoptimización de dichos coeficientes no lleva a ninguna mejora; para el sistema OH se han utilizado los coeficientes optimizados en el anión  $\text{OH}^-$ , siendo dichos coeficientes

Base B  $1S_H$  0.09870,0.50384,0.53911

Base C  $2P_O$  0.11373,0.40917,0.68196

$1S_H$  0.11634,0.52554,0.50663

y por último, para el fragmento  $\text{F}^-$ , los coeficientes optimizados en el anión  $\text{F}^-$ , siendo dichos coeficientes

Base C  $2P_F$  0.11730,0.42166,0.67154

Del resto de las bases expuestas en la Tabla XLVII, sólo queda por definir las indicada por Ext., [42/21] y [541/31]. La base Ext. consiste en el conjunto de primitivas (951/51) contraído, según el esquema segmentado de T.H.Dunning /27/, a [421/21]. La base [42/21] consiste en el conjunto de primitivas (95/41) contraído a [42/21] (esta base lleva funciones de polarización sólo para los hidrógenos). La base indicada por [541/31] consiste en el conjunto de primitivas (11,7,1/6,1) contraído a [541/31] (base de calidad TZ+P).

De la Tabla XLVIII faltan por definir las bases X y Extensa. La base indicada por X consiste, para el  $\text{H}_2\text{O}$ , en la misma base indicada anteriormente por Old, y, para el  $\text{F}^-$ , en la base (73) contraída a [21] con los exponentes

reoptimizados a fin de dar una descripción correcta de dicho anión. La base Extensa consiste en el conjunto de primitivas (11,7,1/6,1) contraído a [431/21], para el H<sub>2</sub>O, y el conjunto (13,8,1) contraído a [731] para el F<sup>-</sup>.

De los resultados expuestos en la Tabla XLVII caben destacar los siguientes puntos:

a) Para los sistemas que contienen Li<sup>+</sup> o Be<sup>2+</sup>, se observa que las bases A, B, C y D dan muy poco error de superposición de base debido posiblemente a que para dichos cálculos se ha utilizado únicamente el orbital 1Sx, no incluyendo, por estar vacante, en la base mínima el orbital 2Sx. Dicho orbital 1Sx es un orbital muy concentrado en la posición de núcleo, con lo que no es adecuado para ser utilizado por el otro fragmento molecular. Los valores de  $\Delta E_{cp}$ , para dichos sistemas, presentan poca dispersión entre sí, saliendo, por lo general, valores parecidos a los resultantes con la base 6-31G\*\*. De todas formas se sigue observando una cierta tendencia de la base C a exagerar la energía de interacción. Para los sistemas con X=Be<sup>2+</sup> no se han encontrado cálculos para tomar de referencia, excepto para el sistema (H<sub>2</sub>O)(Be<sup>2+</sup>), de donde vemos que las bases mínimas A, B, C, D y MINI-1 dan energías de interacción menores, en valor absoluto, que la base "Ext.". Este hecho puede ser debido principalmente a que las bases mínimas no son capaces de dar la suficiente energía de polarización, siendo para estos sistemas un factor importante



/113/.

b) Para el sistema  $(\text{H}_2\text{O})(\text{OH}^-)$ , se observa que todas las bases mínimas dan un error de superposición de base considerable, si bien con la base C se consigue reducir en gran medida. Los resultados que se obtienen con las bases mínimas son comparables a los obtenidos con las bases 6-31G y 6-31G\*, si bien, en conjunto, todas estas bases dan valores exagerados al compararlos con los resultados de la base extensa [541/31]. El hecho de que la base C y la 6-31G\* den prácticamente el mismo valor de  $\Delta E_{cp}$  no es significativo ya que la energía de interacción calculada con la base 6-31G\* no ha sido corregida en el error de superposición de base. Seguramente, al hacer la corrección de "counterpoise" sobre dicha base, la energía de interacción disminuiría.

Para el sistema  $(\text{H}_2\text{O})(\text{F}^-)$ , se ha expuesto en la Tabla XLVIII los valores de la energía de interacción,  $\Delta E_{cp}$ , para varias distancias R (ver figura 11 para su definición), así como el error de superposición de base descompuesto en las contribuciones  $\Delta E_a$  y  $\Delta E_b$  (  $a=\text{H}_2\text{O}$ ,  $b=\text{F}^-$  ). De los resultados expuestos en dicha tabla se observan las mismas tendencias que las indicadas para el sistema  $(\text{H}_2\text{O})(\text{OH}^-)$ , es decir, las energías de interacción de las bases mínimas dan valores exagerados con respecto a la base extendida, y existe para todas las bases mínimas un error de superposición de base considerable, debido principalmente a  $\Delta E_b$ , si bien con la base C se consigue

hacer una reducción considerable de éste. El hecho de que  $\Delta E_b$  sea mucho más grande que  $\Delta E_a$  es simple consecuencia de la necesidad de utilizar funciones difusas en el cálculo de aniones. En este caso, como las bases mínimas no las poseen, el anión utiliza las funciones "fantasma" como tales, dando por este motivo valores tan grande de (BSSE).

Por otro lado hay que hacer notar el poco error de superposición de base que presenta la base X, así como la buena concordancia con la base "Extensa". Esta concordancia puede ser debida principalmente a que se ha llevado a cabo una reoptimización de los exponentes de las funciones centradas en el fragmento  $F^-$ , lo cual lleva a que los exponentes de dichas funciones bajen y pasen a ser en cierta medida funciones difusas. Por último, y como punto de referencia para comparar nuestras bases mínimas, hay que decir que la base MINI-1 /113/ dá para el sistema  $(H_2O)(F^-)$  un valor de  $R=4.4$  u.a., un valor de  $\Delta E_{cp}=-34.2$  Kcal/mol y un valor de  $(BSSE)=22.9$  Kcal/mol, mientras que la base 4-31G /113/ dá  $R=4.6$  u.a.,  $\Delta E_{cp}=28.9$  Kcal/mol y  $(BSSE)=10.5$  Kcal/mol.

Así pues, de todo lo dicho se extrae que la utilización de bases mínimas, en particular de las bases B y C, en el cálculo de energías de interacción para sistemas con carga puede dar resultados aceptables para monocationes, mientras que para dicationes, o para aniones, la falta de flexibilidad de dichas bases puede hacer que se obtengan valores total o parcialmente incorrectos.

VI - CONCLUSIONES

1.- El esquema general de contracción, utilizando los coeficientes de contracción atómicos, presenta, desde el punto de vista energético, claras ventajas sobre el esquema segmentado, pudiéndose obtener con dicho esquema valores de la energía prácticamente equivalentes con bases SV y DZ. En este sentido, las ventajas del esquema general aumentan al aumentar el número atómico de los átomos que intervienen en la molécula, llegándose a obtener resultados energéticos comparables entre la base mínima y la doble zeta para dichas moléculas. Desde el punto de vista de las propiedades monoeléctricas, no se observa una clara ventaja del esquema general frente al segmentado, si bien se sigue manteniendo el hecho de que las bases SV y DZ del esquema general, al contrario que las del esquema segmentado, dan resultados prácticamente iguales.

2.- Para la sistemática SGTO del esquema general de contracción, no se obtiene ninguna mejora al optimizar en el entorno molecular la contracción de los orbitales 3S, 3P y 2Sh (según la notación del apartado IV.-3.1.) de las bases SV, lo cual indica que a efectos prácticos la sistemática SGTO no es mejorable.

3.- Las bases mínimas de contracción optimizada en el

entorno molecular, dentro del esquema general, dan un alto porcentaje de la energía máxima obtenible con respecto al límite descontractado. Para estas bases mínimas, y utilizando el conjunto de primitivas (53/3), se ha demostrado que la optimización en el entorno molecular del orbital 2S para átomos del primer período, no conduce a ninguna mejora apreciable desde el punto de vista energético, siendo por lo tanto necesario únicamente la optimización simultánea de los orbitales 2P de los átomos del primer período y el orbital 1S del hidrógeno. De todas formas, la optimización de solamente el orbital 1S del hidrógeno da también buenos resultados.

4.- Las bases mínimas de contracción optimizada en el entorno molecular, dentro del esquema general, tienden a reproducir los resultados de las bases SV y DZ obtenidas a partir de dichas bases mínimas mediante la sistemática SGTO del esquema general de contracción. La poca dispersión existente entre los resultados de la base mínima y las bases SV y DZ nos permite comprobar la buena calidad de dichas bases mínimas. La inclusión de funciones de polarización en estas bases mínimas produce los mismos efectos que al incluirlas en las bases SV y DZ, esto es, los resultados para la energía total y propiedades monoeléctricas mejoran apreciablemente, pasándose a obtener valores cercanos a los de bases extensas.

5.- Se ha comprobado el hecho de que al optimizar el factor de escala para los átomos de hidrógeno en cálculos moleculares con bases mínimas, los valores marcadamente distintos de 1.0 que se obtienen son debidos a la utilización de una contracción inadecuada, viéndose que para todos los casos en que se ha utilizado bases mínimas de contracción optimizada dicho factor de escala se ha mantenido más cercano a uno. En todos los casos se obtiene el mismo valor que con la base descontraída. Se concluye pues que la utilización de bases mínimas no tiene porque implicar el uso de factores de escala, sino que éste sólo será necesario si lo es ya con la base descontraída.

6.- La utilización de factores de escala en cálculos moleculares con bases mínimas para los átomos distintos del hidrógeno, es sólo aconsejable si buscamos mejorar alguna propiedad en particular. Esto se debe a que la mejora de una propiedad en base a variaciones en dicho factor de escala suele llevar al empeoramiento de alguna otra propiedad, siendo, por lo tanto, muy difícil conseguir de esta forma una función de onda de buena calidad global, es decir, sobre el conjunto de propiedades estudiado.

7.- Se ha comprobado que las bases mínimas de

contracción optimizada dentro del esquema general presentan un alto grado de transferibilidad, es decir, las bases optimizadas en un entorno molecular pueden ser utilizadas con resultados satisfactorios en otros entornos moleculares semejantes. Esto evita el tener que llevar a cabo la optimización de la contracción para cada entorno molecular en particular.

8.- La utilización del método de localización para la obtención de la contracción óptima en el entorno molecular da, a efectos prácticos, los mismos resultados que el método de gradientes, siendo, por otro lado, un procedimiento mucho más rápido.

9.- Las bases de contracción optimizada dan resultados aceptables de las barreras de rotación interna, sobre todo en cálculos donde se emplea la geometría experimental de las moléculas. Se comprueba que existen casos puntuales donde es imprescindible la inclusión de funciones de polarización en las bases mínimas si se quiere obtener barrera de rotación. Este mismo hecho se observa con bases extensas de la bibliografía.

10.- Se ha podido comprobar que la utilización de bases mínimas con la contracción de los orbitales 2P y 1Sh optimizada en el entorno molecular da resultados aceptables en el cálculo de la energía total y propiedades monoeléctónicas de los hidruros de boro.

11.- En el cálculo de energías de interacción molecular, se observa que las bases mínimas de contracción optimizada tienden a exagerar la energía de interacción de los sistemas polares por ser este el comportamiento del conjunto de primitivas utilizado. Al incluir funciones de polarización, dichas bases mínimas pasan a dar resultados totalmente comparables con los de las bases 6-31G\* o 6-31G\*\*. De todas formas, las bases mínimas donde sólo se optimiza el orbital 1Sh no exageran demasiado las energías de interacción, dando resultados comparables a los que se obtienen con las bases MINI-1 y MOL(H,1.0). Para sistemas apolares, la utilización de bases mínimas da resultados aceptables para la parte de la energía de interacción obtenida a nivel Hartree-Fock, si bien hay que tener en cuenta la energía de dispersión si se quiere obtener resultados al menos cualitativamente comparables con las energías de interacción experimentales. Para sistemas con carga neta, se pueden obtener resultados aceptables para monocaciones, mientras que para dicaciones o para aniones la falta de flexibilidad de las bases mínimas puede hacer



que se obtengan valores total o parcialmente incorrectos.



VII - BIBLIOGRAFIA

- 1.- V.F.Weisskopf; "The development of field theory in the last 50 years" Physics Today, November 1981.
- 2.- A.Galindo,P.Pascual; "Mecánica Cuántica", Ed. Alhambra,1978.
- 3.- F.L.Pilar; "Elementary Quantum Chemistry", McGraw-Hill Book Company,1968.
- 4.- A.Messiah; "Mecánica Cuántica", Ed. Tecnos,1973.
- 5.- A.Szabo, N.S.Ostlund; "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", Macmillan Publishing CO.,INC. New York 1982.
- 6.- P.Crásky, M.Urban; "Ab Initio Calculations", Lecture Notes in Chemistry 16, Springer-Verlag, Berlin 1980.
- 7.- S.Wilson; "Basis Sets", en: "Methods in Computational Physics", eds. G.H.F.Diercksen, S.Wilson. Reidel, Dordrecht, 1983.
- 8.- F.B. van Duijneveldt; IBM Tech. Res. Rep. RJ945 (1971).
- 9.- S.F.Boys, F.Bernardi; Mol. Phys. 19,553 (1970).
- 10.- R.Daudel, G.Leroy, D.Peeters, M.Sana; "Quantum Chemistry", John Wiley and Sons, 1983
- 11.- C.Roetti, E.Clementi; J.Chem.Phys. 60,4725 (1974).
- 12.- E.Clementi, D.C.Raimondi; J.Chem.Phys. 38,2686 (1963).
- 13.- P.S.Bagus, T.C.Gilbert, C.C.J.Roothaan; J.Chem.Phys. 56,5195 (1972).
- 14.- E.Steiner; "The Determination and Interpretation of

Molecular Wavefunction", Cambridge Monography in Physical Chemistry 3 (1976).

- 15.- H.Taketa, S.Huzinaga, K.o-Ohata; J.Phys.Soc.Jap. 21,2313 (1966).
- 16.- V.R.Saunders; "An Introduction to Molecular Integral Evaluation", en: "Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics", vol. 15, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute. Germany (1974), eds. G.H.F.Diercksen, B.T.Sutcliffe, A.Veillard.
- 17.- C.M.Reeves, R.Fletcher; J.Chem.Phys. 42,4073 (1965).
- 18.- A.A.Frost; J.Chem.Phys. 47,3707 (1967).
- 19.- A.A.Frost; "in Modern Theoretical Chemistry", Vol. 3. Ed. H.E.Scheafer III , Plenum Press, New York 1977.
- 20.- H.Preuss; Z.Naturforsch 11a,823 (1956).
- 21.- H.Preuss; Z.Naturforsch 19a,1335 (1964).
- 22.- J.L.Whitten; J.Chem.Phys. 39,349 (1963).
- 23.- T.Vladimiroff; J.Chem.Phys. 64,433 (1976).
- 24.- S.Huzinaga; "Aproximate Atomic Functions. I,II", University of Alberta, Edmonton, Canada 1971.
- 25.- S.Huzinaga; J.Chem.Phys. 42,1293 (1965).
- 26.- R.M.McWeeny; Acta Cryst. 6,631 (1953).
- 27.- T.H.Dunning; J.Chem.Phys. 53,2823 (1970).
- 28.- R.E.Kari, P.G.Mezey; J.Chem.Phys. 63,581 (1975).
- 29.- R.Fletcher, M.F.D.Powell; Comp.J. 6,163 (1963).
- 30.- P.G.Mezey, E.C.Hass; J.Comp.Chem. 4,482 (1983).
- 31.- P.G.Mezey, R.E.Kari, I.G.Csizmadia; J.Chem.Phys. 66,964 (1977).
- 32.- C.M.Reeves; J.Chem.Phys. 39,1 (1963).

- 33.- C.M.Reeves, M.C.Harrison; J.Chem.Phys. 39,11 (1963).
- 34.- K.Ruedenberg, R.C.Raffenetti, R.D.Bardo; "in Energy, Structure and Reactivity", Proceedings of the 1972 Boulder Summer Research Conference on Theoretical Chemistry. (Ed. D.W.Smith and W.B. McRae) Wiley, New York 1973.
- 35.- R.E.Kari, P.G.Mezey, I.G.Csizmadia; J.Chem.Phys. 64,632 (1976).
- 36.- T.H.Dunning; Chem.Phys.Lett. 7,423 (1970).
- 37.- T.H.Dunning; J.Chem.Phys. 55,716 (1971).
- 38.- R.C.Raffenetti; J.Chem.Phys. 58,4452 (1973).
- 39.- R.C.Raffenetti; BIGGMOLI, QCPE 328, NASA Res. Center Hampton VA 23665 (1976).
- 40.- R.Carbo, J.M.Riera; "A General SCF Theory", Lecture Notes in Chemistry 5 (1978)
- 41.- L.Gianolio, R.Pavani, E.Clementi; Gaz.Chim.Ital. 108,181 (1978).
- 42.- H.Tatewaki, S.Huzinaga; J.Chem.Phys. 71,4339 (1979).
- 43.- H.Tatewaki, S.Huzinaga; J.Comp.Chem. 1,205 (1980).
- 44.- H.Tatewaki, S.Huzinaga; Int.J.Quantum Chem.Symp. 14,93 (1980). *ibid.* 14,106 (1980).
- 45.- R.Ditchfield, W.J.Hehre, J.A.Pople; J.Chem.Phys. 52,5001 (1970).
- 46.- W.J.Hehre, R.F.Stewart, J.A.Pople; J.Chem.Phys. 51,2657 (1960).
- 47.- R.Ditchfield, W.J.Hehre, J.A.Pople; J.Chem.Phys. 54,724 (1971).
- 48.- W.J.Hehre, R.Ditchfield, J.A.Pople; J.Chem.Phys. 56,2257 (1972).

- 49.- W.J.Hehre, J.A.Pople; J.Chem.Phys. 56,4233 (1972).
- 50.- W.J.Hehre, W.A.Lathan; J.Chem.Phys. 56,5255 (1972).
- 51.- G.Page, O.G.Ludwing; J.Chem.Phys. 56,5626 (1972).
- 52.- G.D.Zeiss, M.A.Whitehead; J.Comp.Chem. 4,48 (1983).
- 53.- B.Tsapline; Chem.Phys.Lett. 21,32 (1973).
- 54.- N.H.F.Beebe, S.Lunell; Int.J.Quantum Chem. 6,1149 (1972).
- 55.- L.Adamowicz; Int.J.Quantum Chem. 19,545 (1981).
- 56.- R.Ahlrichs, R.Taylor; J.Chim.Phys. 78,315 (1981).
- 57.- M.Urban, V.Kello, P.Cársky; Theoret.Chim.Acta(Berl.) 45,205 (1977)
- 58.- T.H.Dunning; J.Chem.Phys. 55,3958 (1971).
- 59.- D.Neumann, J.W.Moskowitz; J.Chem.Phys. 49,2056 (1968).
- 60.- T.H.Dunning(Jr), P.J.Hay; "in Modern Theoretical Chemistry", Vol. 3 (Ed. H.F.Schaefer III), Plenum Press, New York 1977.
- 61.- T.Clark, J.Chandrasekhar, G.W.Spitznagel, P.von Ragué Schleyer; J.Comp.Chem. 4,294 (1983).
- 62.- J.D.Goddard, I.G.Csizmadia, P.G.Mezey, R.E.Kari; J.Chem.Phys. 66,3545 (1977)
- 63.- D.F.Feller, K.Ruedenberg; Theoret.Chim.Acta(berl.) 52,231 (1979).
- 64.- R.A.Poirier, R.Daudel, P.G.Mezey, I.G.Csizmadia; Int.J.Quantum Chem. 18,715 (1980).
- 65.- R.A.Poirier, R.Daudel, I.G.Csizmadia; Int.J.Quantum Chem. 19,693 (1981).
- 66.- R.Daudel, R.A.Poirier, I .G.Csizmadia; Int.J.Quantum

- Chem. 21,699 (1982).
- 67.- R.D.Bardo, K.Ruedenberg; J.Chem.Phys. 60;918 (1974).
- 68.- W.Kolos; Theoret.Chim.Acta(Berl.) 54,187 (1980).
- 69.- J.J.Novoa, F.Mota; BIGGMOLI, Q.C.P.E. 491. Versión IBM del programa Q.C.P.E. 328.
- 70.- A.Solé, J.J.Novoa, F.Mota; INITIO, sin publicar.
- 71.- a) I.G.Csizmadia, M.C.Harrison, J.W.Moskowitz, B.T.Sutcliffe, M.P.Barnett; QCPE 47.1, POLYATOM.
- b) D.B.Neumann, H.Basch, R.L.Kornegay, L.C.Snyder, J.W. Moskowitz, C.Hornback, S.P.Liebmann; QCPE 199, POLYATOM (version 2).
- 72.- J.S.Binkley, R.A.Whiteside, R.Krishnan, R.Seeger, D.J.DeFrees, H.B.Schlegel, S.Topiol, L.R.Kahn, J.A.Pople; GAUSSIAN 80, Dept. Chemistry, Carnegie Mellon Univ., Pittsburgh, PA 15213
- 73.- A.D.Buckingham; J.Chem.Phys. 30,1580 (1958).
- 74.- J.H.van Vleck: "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities" Oxford University Press, London 1932.
- 75.- J.R.Eshback, M.W.P.Straudberg; Phys.Rev. 85,24 (1952)
- 76.- T.H.Dunning,Jr., M.W.Winter, V.McKoy; J.Chem.Phys. 49,4128 (1968).
- 77.- J.D.Goddard, I.G.Csizmadia; J.Chem.Phys. 68,2172 (1968)
- 78.- L.E.Sutton; "Tables of Interatomic Distances", The Chemical Society, London 1965.
- 79.- F.Mota; "Influencia del Modelo de Contracción de Funciones Gaussianas en la Energía de los Sistemas LiH y

- OH(-)", Memoria de Licenciatura, Universidad de Barcelona, 1982.
- 80.- B.A.Murtagh, R.W.H.Sargent; *Comp.J.* 13(2),185 (1970)
- 81.- J.G.C.M.van Duijneveldt-van De Rijdt, F.B.van Duijneveldt; *J.Mol.Struct.* 89,189 (1982).
- 82.- J.C.Paniagua; Tesis doctoral, Universidad de Barcelona, 1985.
- 83.- J.C.Paniagua, A.Moyano, L.M.Tel; *Int.J.Quantum Chem.* 26,383 (1984).
- 84.- J.C.Paniagua, A.moyano, L.M.Tel; *Theoret.Chim.Acta(Berl.)* 62,265 (1983).
- 85.- A.Rauk, L.C.Allen, E.Clementi; *J.Chem.Phys.* 52,4133 (1970).
- 86.- A.Karpfen, A.Beyer; *J.Comp.Chem.* 5,11 (1984).
- 87.- K.Raghavachari; *J.Chem.Phys.* 81,1383 (1984).
- 88.- P.W.Payne, L.C.Allen; "Barriers to Rotation and Inversion", *Application of Electronic Structure Theory*, Ed. H.F.Schaefer III, Plenum Press, New York 1977 .
- 89.- J.A.Pople; *Tetrahedron* 30,1605 (1974).
- 90.- L.S.Bartell, B.L.Carroll; *J.Chem.Phys.* 42,1135 (1965).
- 91.- J.D.Dill, P.v.R.Schleyer, J.A.Pople; *J.Am.Chem.Soc.* 97,3402 (1975).
- 92.- I.M.Pepperberg, T.H.Halgren, W.N.Lipscomb; *Inorg.Chem.* 16,363 (1977).
- 93.- J.H.Hall,Jr, D.S.Marynick, W.N.Lipscomb; *J.Am.Chem.Soc.* 96,770 (1973).
- 94.- E.A.Laws, R.M.Stevens, W.N.Lipscomb; *J.Am.Chem.Soc.*



- 94,4461 (1972).
- 95.- P.Claverie; "Elaboration of Approximate Formulas for the Interactions Between Large Molecules", de "Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers", B.Pullman, Ed. J.Wiley New York 1978.
- 96.- P.Schuster; "The Fine Structure of the Hydrogen Bond", de "Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers", B.Pullman, Ed. J.Wiley New York 1978.
- 97.- Ad van der Avoird, P.E.S.Wormer, F.Mulder, R.M.Berns; "Ab Initio Studies of the Interactions in Van der Waals Molecules", Topics in Current Chemistry 93,1 (1980).
- 98.- W.A.Sokalski, S.Roszak, P.C.Hariharan, J.J.Kaufman; Int.J.Quantum Chem. 23,847 (1983).
- 99.- W.A.Sokalski, P.C.Hariharan, J.J.Kaufman; J.Comp.Chem. 4,506 (1983).
- 100.- P.Hobza, R.Zahradnik; "Van der Waals Systems: Molecular Orbital, Physical Properties, Thermodynamics of Formation and Reactivity", Topics in Current Chemistry 93,53 (1980).
- 101.- M.M.Szczesniak, S.Scheiner; J.Chem.Phys. 80,1535 (1984).
- 102.- G.Bolis, E.Clementi, D.H.Wertz, H.A.Scheraga, C.Tosi; J.Am.Chem.Soc. 105,355 (1983).
- 103.- G.Karlstrom, P.Linre, A.Wallqvist, B.Jonsson; J.Am.Chem.Soc. 105,3777 (1983).
- 104.- W.Kolos; Theoret.Chim.Acta(Berl.) 51,219 (1979).
- 105.- W.Kolos, G.Ranghino, E.Clementi; Int.J.Quantum Chem. 17,429 (1980).

- 106.- E.Kochanski; J.Mol.Struct.(THEOCHEM) 107,49 (1984).
- 107.- S.F.Boys, F.Bernardi; Mol.Phys. 19,553 (1970).
- 108.- P.Hobza, R.Zahradnik; Chem.Phys.Lett. 82,473  
(1981).
- 109.- P.Hobza, J.Sauer; Theoret.Chim.Acta(Berl.) 65,279  
(1984).
- 110.- J.M.Leclercq, M.Allavena, Y.Bouteiller; J.Chem.Phys.  
78,4606 (1983).
- 111.- A.Johansson, P.Kollman, S.Rothenberg; Theoret.  
Chim. Acta(Berl.) 29,167 (1973).
- 112.- Z.Latajka, S.Scheiner; J.Chem.Phys. 81,407 (1984).
- 113.- J.Sauer, P.Hobza; Theoret.Chim.Acta(Berl.) 65,291  
(1984).
- 114.- A.M.Sapse, L.Osorio, G.Snyder; Int.J.Quantum Chem.  
26,223 (1984).
- 115.- Z.Latajka, S.Scheiner; Chem.Phys.Lett. 105,435  
(1984).
- 116.- E.Clementi; "Determination of Liquid Water  
Structure, Coordination Numbers for Ions and Solvation for  
Biological Molecules", Lectures Notes in Chemistry 2,  
Springer-Verlang, New York 1976.

VIII - APENDICES

Geometrías experimentales ( referencia 78 ) para todas las moléculas utilizadas en la presente memoria. Las moléculas se han ordenado según el orden de aparición, indicándose en cada caso, el grupo puntual de simetría al que pertenecen y, las coordenadas internas necesarias para describir la geometría. Las longitudes de enlace se indican por  $R(XY)$ , siendo X e Y los átomos involucrados. Los ángulos de enlace por  $\widehat{XYZ}$ , con X-Y e Y-Z los enlaces que forman dicho ángulo. Y por último, los ángulos diedros por  $\widehat{WXYZ}$ , siendo dichos ángulos los formado por los planos que contienen a los átomos W, X, Y y X, Y, Z. El eje de intersección de dichos planos es el que pasa por el enlace X-Y.

Las longitudes de enlace vienen dadas en unidades atómicas, y los ángulos en grados.

Molécula	Simetría	Coordenadas
LiH	$C_{\infty v}$	$R(\text{LiH}) = 3.015$
BeH <sub>2</sub>	$D_{\infty h}$	$R(\text{BeH}) = 2.520$
BH <sub>3</sub>	$D_{3h}$	$R(\text{BH}) = 2.310$
CH <sub>4</sub>	Td	$R(\text{CH}) = 2.067$
NH <sub>3</sub>	$C_{3v}$	$R(\text{NH}) = 1.912$ $\widehat{\text{H}}\text{NH} = 106.7$
H <sub>2</sub> O	$C_{2v}$	$R(\text{OH}) = 1.809$ $\widehat{\text{H}}\text{OH} = 104.9$
HF	$C_{\infty v}$	$R(\text{FH}) = 1.733$
CO	$C_{\infty v}$	$R(\text{CO}) = 2.132$
NaH	$C_{\infty v}$	$R(\text{NaH}) = 3.566$
H <sub>2</sub> S	$C_{2v}$	$R(\text{SH}) = 2.510$ $\widehat{\text{H}}\text{SH} = 92.2$
HCl	$C_{\infty v}$	$R(\text{ClH}) = 2.408$
NaCl	$C_{\infty v}$	$R(\text{NaCl}) = 4.461$
Cl <sub>2</sub>	$D_{\infty h}$	$R(\text{ClCl}) = 3.757$
CO <sub>2</sub>	$D_{\infty h}$	$R(\text{CO}) = 2.192$
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$D_{3d}$	$R(\text{CH}) = 2.066$

		R(CC)	=	2.899
		$\widehat{\text{HCH}}$	=	109.8
$\text{OH}^-$	$\text{C}_{\infty\text{v}}$	R(OH)	=	1.860
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{C}_2$	R(OH)	=	1.795
		R(OO)	=	2.787
		$\widehat{\text{HOH}}$	=	94.8
		$\widehat{\text{HOOH}}$	=	111.5
$\text{CF}_4$	Td	R(CF)	=	2.494
$\text{CHF}_3$	$\text{C}_{3\text{v}}$	R(CF)	=	2.520
		R(CH)	=	2.075
		$\widehat{\text{HCF}}$	=	108.4
$\text{CH}_2\text{F}_2$	$\text{C}_{2\text{v}}$	R(CF)	=	2.570
		R(CH)	=	2.066
		$\widehat{\text{HCH}}$	=	109.5
		$\widehat{\text{FCF}}$	=	108.5
$\text{CH}_3\text{F}$	$\text{C}_{3\text{v}}$	R(CF)	=	2.617
		R(CH)	=	2.090
		$\widehat{\text{HCF}}$	=	109.0
$\text{N}_2\text{H}_4$	$\text{D}_{2\text{h}}$	R(NN)	=	2.742
		R(NH)	=	1.928
		$\widehat{\text{NNH}}$	=	112.5
$\text{HCN}$	$\text{C}_{\infty\text{v}}$	R(CN)	=	2.209
		R(CH)	=	2.015
$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{D}_{6\text{h}}$	R(CC)	=	2.640

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$\text{C}_{2v}$	$\text{R}(\text{CH})$	=	2.049
		$\text{R}(\text{CC})$	=	2.863
		$\text{R}(\text{CH})$	=	2.052
		$\text{R}(\text{CO})$	=	2.296
		$\widehat{\text{CCH}}$	=	110.3
		$\widehat{\text{HCH}}$	=	108.7
		$\widehat{\text{CCC}}$	=	116.2
		$\widehat{\text{CCO}}$	=	121.9
$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{Cs}$	$\text{R}(\text{CH})$	=	2.069
		$\text{R}(\text{CO})$	=	2.699
		$\text{R}(\text{OH})$	=	1.814
		$\widehat{\text{COH}}$	=	109.0
		$\widehat{\text{HCO}}$	=	109.6
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{Cs}$	$\text{R}(\text{CH})$	=	2.066
		$\text{R}(\text{CN})$	=	2.786
		$\text{R}(\text{NH})$	=	1.916
		$\widehat{\text{HCH}}$	=	109.5
		$\widehat{\text{CNH}}$	=	112.2
		$\widehat{\text{HNH}}$	=	105.8
$\text{B}_2\text{H}_6$	$\text{D}_{2h}$	$\text{R}(\text{BB})$	=	3.354
		$\text{R}(\text{BH}^p)$	=	2.530
		$\text{R}(\text{BH}^z)$	=	2.260
		$\widehat{\text{H}^p\text{B}\text{H}^p}$	=	97.0
		$\widehat{\text{H}^z\text{B}\text{H}^z}$	=	119.0

La geometría de las tres moléculas siguientes no corresponde a la experimental sino a la calculada por N.Lipscomb y col. /92,93/. Además, para las moléculas  $B_4H_8$  y  $B_8H_{12}$  se dan, para una mayor claridad, en coordenadas cartesianas, con el origen en el centro de masas. La numeración de los átomos se corresponde con la indicada en la figura 10. Para la molécula  $B_4H_8$  se da la geometría de las tres conformaciones indicadas como a, b y c en la figura 10.

$B_2H_4$	$D_{2d}$	R(BB) = 3.060
		R(BH) = 2.210
		$\widehat{HBH}$ = 117.0
$B_2H_4$	$D_{2h}$	R(BB) = 3.180
		R(BH) = 2.210
		$\widehat{HBH}$ = 117.0

$B_4H_8$	(a)	$D_{2h}$	Atomo	X	Y	Z
			B1	1.5921	0.0	0.0
			B2	-1.5921	0.0	0.0
			B3	0.0	3.0689	0.0
			B4	0.0	-3.0689	0.0
			H1	2.8116	0.0	1.8909
			H2	2.8116	0.0	-1.8909
			H3	-2.8116	0.0	1.8909
			H4	-2.8116	0.0	-1.8909
			H5	1.8745	4.3224	0.0
			H6	1.8745	-4.3224	0.0



H7	-1.8745	4.3224	0.0
H8	-1.8745	-4.3224	0.0

(b)	D <sub>2h</sub>	Atomo	X	Y	Z
-----					
		B1	1.5571	0.0	0.0
		B2	-1.5571	0.0	0.0
		B3	0.0	3.1889	0.0
		B4	0.0	-3.1889	0.0
		H1	2.7600	0.0	1.9015
		H2	2.7600	0.0	-1.9015
		H3	-2.7600	0.0	1.9015
		H4	-2.7600	0.0	-1.9015
		H5	0.0	4.3814	1.9256
		H6	0.0	4.3814	-1.9256
		H7	0.0	-4.3814	1.9256
		H8	0.0	-4.3814	-1.9256

(c)	C <sub>2v</sub>	Atomo	X	Y	Z
-----					
		B1	1.4003	0.0	1.3137
		B2	-1.4003	0.0	1.3137
		B3	0.0	1.8583	-1.2041
		B4	0.0	-1.8583	-1.2041
		H1	3.5063	0.0	1.8655
		H2	-3.5063	0.0	1.8655
		H3	1.8107	3.0120	-1.6464
		H4	1.8107	-3.0120	-1.6464

H5	-1.8107	3.0120	-1.6464
H6	-1.8107	-3.0120	-1.6464
H7	0.0	0.0	3.4221
H8	0.0	0.0	-2.9352

B<sub>8</sub>H<sub>12</sub>

Cs	Atomo	X	Y	Z
	B1	0.6782	0.0	2.2603
	B2	2.2516	0.0	-0.8196
	B3	0.4020	2.6831	0.2142
	B4	-2.1410	1.5819	2.2603
	B5	-2.1410	-1.5819	2.2603
	B6	0.4020	-2.6831	0.2142
	B7	0.4884	-1.6089	-3.0272
	B8	0.4884	1.6089	-3.0272
	H1	2.0996	0.0	4.0029
	H2	4.4998	0.0	-0.8713
	H3	1.2121	4.7582	0.5219
	H4	-3.7930	3.0856	3.5600
	H5	1.2121	-4.7582	0.5219
	H6	-3.7930	-3.0856	3.5600
	H7	1.0476	-2.9678	-4.7294
	H8	1.0476	2.9678	-4.7294
	H9	-1.2597	0.0	-3.7954
	H10	-1.4944	2.6107	-1.4981
	H11	-3.7147	0.0	1.1125
	H12	-1.4944	-2.6107	-1.4981

VIII - 2. - APENDICE B

Conjuntos de gaussianas primitivas utilizados en la presente memoria, sacados de la referencia 8 para los átomos del primer período, y de la 24 para los del segundo. Los conjuntos son, para el hidrógeno, el (3S) y (5S), para los átomos del primer periodo los (5S3P) y (9S5P), y para los del segundo, solamente el (9S5P). Se han tabulado los exponentes de las funciones gaussianas, los coeficientes de los orbitales atómicos obtenidos en el cálculo atómico con la base descontractada, y, también, los desdoblamientos óptimos según el esquema segmentado de T. H. Dunning /27/ para la contracción a base mínima (BM), "Split Valence" (SV), y doble zeta (DZ). Los números que indican el desdoblamiento corresponden a las gaussianas en el mismo orden que se han tabulado.

HIDROGENO

Conjunto (3S)

Exponentes S	1S
-----	-----
4.501800	0.070452
0.681444	0.407826
0.151398	0.647752

Desdoblamientos	BM (3)
	SV (2,1)
	DZ (2,1)

Conjunto (5S)

Exponentes S	1S
-----	-----
33.865014	0.006068
5.094788	0.045316
1.158786	0.202846
0.325840	0.503709
0.102741	0.383568

Desdoblamientos	BM (5)
	SV (4,1)
	DZ (4,1)

## LITIO

## Conjunto (5S)

Exponentes S	1S	2S
-----	-----	-----
100.000341	0.021172	-0.003273
15.059103	0.142192	-0.022863
3.303257	0.460220	-0.080387
0.836433	0.522270	-0.166712
0.047648	0.016125	1.032647

Desdoblamientos	BM	(4,1)
	SV	(3,1,1)
	DZ	(2,1,1,1)

## Conjunto (9S)

Exponentes S	1S	2S
-----	-----	-----
1359.446605	0.000844	0.000132
204.026470	0.006485	0.001017
46.549541	0.032466	0.005124
13.232594	0.117376	0.019108
4.286148	0.294333	0.050977
0.542238	0.255307	0.131809
1.495542	0.450345	0.098292
0.073968	0.008132	-0.573351
0.028095	-0.002444	-0.521225

Desdoblamientos	BM	(7,2)
	SV	(6,1,2)
	DZ	(6,1,1,1)

BERILIO

Conjunto (5S)

Exponentes S	1S	2S
-----	-----	-----
192.256800	0.019826	-0.003572
28.966257	0.135371	-0.024240
6.413151	0.451978	-0.097803
1.661636	0.532341	-0.169866
0.104444	0.017691	1.035575

Desdoblamientos	BM (4,1)
	SV (3,1,1)
	DZ (2,1,1,1)

Conjunto (9S)

Exponentes S	1S	2S
-----	-----	-----
2732.328145	0.000745	0.000135
410.319811	0.005724	0.001056
93.672648	0.028888	0.005251
26.587957	0.107092	0.020745
8.629560	0.280109	0.055624
1.132424	0.280567	0.128478
3.056264	0.446089	0.121907
0.181732	0.011920	-0.528229
0.059170	-0.003524	-0.582939

Desdoblamientos	BM (7,2)
	SV (6,1,2)
	DZ (6,1,1,1)

BORO

Conjunto (5S3P)

Exponentes S	1S	2S
311.324000	0.019298	0.003886
46.925000	0.132883	0.026137
10.450100	0.448803	0.111457
2.746300	0.534591	0.177749
0.190440	0.020480	-1.039718

Exponentes P	2P
2.577170	0.106074
0.518270	0.456266
0.123310	0.632813

Desdoblamientos BM (4,1/3)  
SV (3,1,1/2,1)  
DZ (2,1,1,1/2,1)

Conjunto (9S5P)

Exponentes S	1S	2S
3733.332716	0.000895	0.000179
561.197732	0.006852	0.001405
128.746549	0.034060	0.006857
37.055525	0.121453	0.026488
12.328842	0.300097	0.067030
1.751267	0.246847	0.112681
4.524435	0.437267	0.144529
0.331106	0.011070	-0.544869
0.103714	-0.002458	-0.576199

Exponentes P	2P
12.363854	0.012741
2.655995	0.078312
0.760671	0.273278
0.241978	0.504219
0.077877	0.359281

Desdoblamientos BM (7,2/5)  
SV (6,1,2/4,1)  
DZ (6,1,1,1/4,1)

CARBONO

Conjunto (5S3P)

Exponentes S	1S	2S
-----	-----	-----
456.243000	0.019090	0.004077
68.797100	0.132046	0.027259
15.385200	0.447888	0.119918
4.081630	0.534311	0.179988
0.296830	0.022174	-1.041533
Exponentes P	2P	
-----	-----	
4.187350	0.111979	
0.854050	0.464227	
0.199770	0.624552	

Desdoblamientos BM (4,1/3)  
 SV (3,1,1/2,1)  
 DZ (2,1,1,1/2,1)

Conjunto (9S5P)

Exponentes S	1S	2S
-----	-----	-----
5240.635258	0.000937	0.000198
782.204795	0.007228	0.001564
178.350830	0.036344	0.007736
50.815942	0.130600	0.030238
16.823562	0.318931	0.076607
2.418049	0.214974	0.093012
6.175776	0.438742	0.161815
0.511900	0.009027	-0.558791
0.156590	-0.001396	-0.566565
Exponentes P	2P	
-----	-----	
18.841800	0.013887	
4.159240	0.086279	
1.206710	0.288744	
0.385540	0.499411	
0.121940	0.346861	

Desdoblamientos BM (7,2/5)  
 SV (6,1,2/4,1)  
 DZ (6,1,1,1/4,1)



NITROGENO

Conjunto (5S3P)

Exponentes S	1S	2S
-----	-----	-----
628.503000	0.018952	0.004200
94.738500	0.131683	0.028020
21.226600	0.447974	0.125870
5.666830	0.533315	0.180502
0.424280	0.023289	-1.042510
Exponentes P	2P	
-----	-----	
6.127970	0.115987	
1.261310	0.469220	
0.291590	0.619279	

Desdoblamientos	BM	(4, 1/3)
	SV	(3, 1, 1/2, 1)
	DZ	(2, 1, 1, 1/2, 1)

Conjunto (9S5P)

Exponentes S	1S	2S
-----	-----	-----
8104.071631	0.000802	0.000175
1216.021464	0.006174	0.001384
277.234281	0.031233	0.006851
78.904023	0.115198	0.027509
25.874419	0.298951	0.073404
3.579794	0.245003	0.105517
9.346767	0.447349	0.164331
0.739610	0.012064	-0.556289
0.222617	-0.001891	-0.571781
Exponentes P	2P	
-----	-----	
26.868987	0.014478	
5.991227	0.091156	
1.750842	0.297420	
0.560511	0.493796	
0.175948	0.342691	

Desdoblamientos	BM	(7, 2/5)
	SV	(6, 1, 2/4, 1)
	DZ	(6, 1, 1, 1/4, 1)

OXIGENO

Conjunto (5S3P)

Exponentes S	1S	2S
-----	-----	-----
825.325000	0.018929	0.004328
124.506000	0.131637	0.028761
27.991200	0.447642	0.130892
7.516440	0.532543	0.181609
0.578470	0.024213	-1.043610
Exponentes P	2P	
-----	-----	
8.142200	0.122835	
1.684710	0.474453	
0.374850	0.616427	

Desdoblamientos	BM (4,1/3)
	SV (3,1,1/2,1)
	DZ (2,1,1,1/2,1)

Conjunto (9S5P)

Exponentes S	1S	2S
-----	-----	-----
10662.284940	0.000799	0.000180
1599.709689	0.006153	0.001420
364.725257	0.031157	0.007038
103.651793	0.115596	0.028463
33.905805	0.301552	0.076637
4.756803	0.243172	0.102146
12.287469	0.444870	0.170109
1.004271	0.013176	-0.562082
0.300686	-0.001986	-0.567341
Exponentes P	2P	
-----	-----	
34.856463	0.015648	
7.843131	0.098197	
2.308269	0.307748	
0.723164	0.492470	
0.214882	0.339516	

Desdoblamientos	BM (7,2/5)
	SV (6,1,2/4,1)
	DZ (6,1,1,1/4,1)

FLUOR

Conjunto (5S3P)

Exponentes S	1S	2S
-----	-----	-----
1049.410000	0.018901	0.004416
158.333000	0.131659	0.029291
35.661300	0.447765	0.134658
9.615830	0.531617	0.181834
0.753660	0.024869	-1.044248
Exponentes P	2P	
-----	-----	
10.559800	0.126663	
2.192980	0.477755	
0.478820	0.614012	

Desdoblamientos BM (4,1/3)  
 SV (3,1,1/2,1)  
 DZ (2,1,1,1/2,1)

Conjunto (9S5P)

Exponentes S	1S	2S
-----	-----	-----
13521.522627	0.000801	0.000184
2028.691629	0.006164	0.001451
462.373920	0.031244	0.007205
131.373661	0.116081	0.029190
42.974531	0.303589	0.079100
6.032232	0.239115	0.098401
15.571440	0.445904	0.175263
1.307215	0.013129	-0.565720
0.388869	-0.001761	-0.565009
Exponentes P	2P	
-----	-----	
44.147303	0.016509	
9.993426	0.103481	
2.953246	0.315418	
0.918597	0.489353	
0.266824	0.335899	

Desdoblamientos BM (7,2/5)  
 SV (6,1,2/4,1)  
 DZ (6,1,1,1/4,1)

## SODIO

## Conjunto (9S5P)

Exponentes S	1S	2S	3S
12262.838000	0.001499	-0.000369	0.000055
1836.780200	0.011566	-0.002804	0.000415
414.620040	0.058205	-0.014888	0.002241
115.111780	0.208932	-0.054687	0.008086
36.166133	0.458121	-0.157844	0.024365
12.162366	0.389581	-0.183029	0.027421
2.281453	0.032135	0.506150	-0.082946
0.721455	-0.006971	0.621108	-0.211292
0.040188	0.000678	0.012725	1.038732

Exponentes P	2P
80.830968	0.013840
18.510942	0.091273
5.536469	0.298264
1.761295	0.494603
0.536547	0.344947

Desdoblamientos	BM	(6,2,1/5)
	SV	(5,1,2,1/4,1)
	DZ	(4,1,1,1,1,1/4,1)

AZUFRE

Conjunto (9S5P)

Exponentes S	1S	2S	3S
25328.814800	0.001558	0.000434	-0.000122
3828.327900	0.011761	0.003238	-0.000933
883.481960	0.057395	0.016591	-0.004673
250.694510	0.202462	0.060592	-0.017797
80.477167	0.445957	0.173715	-0.049502
27.596666	0.399671	0.215398	-0.707386
5.962898	0.424815	-0.462892	0.203456
2.253677	-0.010389	-0.659878	0.340483
0.267085	0.001254	-0.023620	-1.106639
Exponentes P	2P	3P	
108.611750	0.037079	-0.009811	
24.852610	0.218350	-0.052559	
7.293135	0.519765	-0.165823	
2.330864	0.416765	-0.014874	
0.299749	0.019860	0.998341	

Desdoblamientos BM (6,2,1/4,1)  
 SV (5,1,2,1/3,1,1)  
 DZ (4,1,1,1,1,1/2,1,1,1)

CLORO

Conjunto (9S5P)

Exponentes S	1S	2S	3S
2951.9614000	0.001500	0.000424	-0.000125
4428.215700	0.011536	0.003223	-0.000971
1005.394000	0.057523	0.016872	-0.049555
282.569020	0.204182	0.062080	-0.019097
90.520124	0.446961	0.177521	-0.052693
31.171590	0.396786	0.216981	-0.075449
6.843526	0.042690	-0.466847	0.221898
2.635215	-0.010581	-0.656326	0.344888
0.328484	0.126868	-0.024942	-1.113029
Exponentes P	2P	3P	
111.478890	0.044362	0.012666	
25.411289	0.253866	0.067107	
7.396893	0.553973	0.195109	
2.399912	0.343778	-0.037075	
0.364046	0.012008	-0.984636	

Desdoblamientos BM (6,2,1/4,1)  
 SV (5,1,2,1/3,1,1)  
 DZ (4,1,1,1,1,1/2,1,1,1)

