



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

APROXIMACIONES A INTEGRALES
MOLECULARES

Tesis Profesional

Para obtener el Título de

F I S I C O

Presenta

ARMANDO SANCHEZ MENDEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

Introducción	1
Capítulo I	
1.1 Aproximación Born-Oppenheimer	4
1.2 Método Hartree-Fock	6
1.3 Cálculos moleculares y atómicos	15
Capítulo II	
2.1 Definición de STO y GTO	18
2.2 Propiedades de los STOs y GTOs	19
2.3 Desarrollos Gaussianos de orbitales Slater ...	25
Capítulo III	
3.1 Descripción general de la aproximación	30
3.2 Hamiltoniano efectivo	34
3.3 Energía cinética	38
3.4 Energía potencial	41
3.5 Integrales de interacción electrónica	44
3.6 Integral de traslape	47
3.7 Determinación del parámetro 'a'	52
Conclusiones	61
Apéndice A	64
Apéndice B	67

INTRODUCCION

En principio, buena parte de la investigación hecha sobre la estructura electrónica tanto de átomos como de moléculas, se ha encaminado a obtener mejores funciones de onda que describan mejor y más propiedades físicas y químicas de ellos. Para ello, ha sido necesario el uso de las computadoras, las cuales han facilitado grandemente los cálculos mecánico-cuánticos de tales sistemas. Sin embargo, el problema más difícil que se ha presentado, es el cálculo de las integrales moleculares.

Una función de onda en términos de orbitales tipo Slater (STO), es una de las formas más convenientes para describir los sistemas poliatómicos. Sin embargo, existe una gran dificultad para evaluar las integrales de tres y cuatro centros que se presentan, con una precisión adecuada y en un tiempo razonable. Ante esto, se han propuesto otros tipos de orbitales, tales como los orbitales tipo Gaussiano (GTO), los cuales facilitan el cálculo de tales integrales. Los GTOs han sido utilizados ya sea para desarrollar directamente la función de onda electrónica, o para desarrollar los STOs o las funciones SCF en términos de ellos. Sin embargo, tales orbitales no tienen un comportamiento tan apropiado como el de los STOs en regiones cercanas al núcleo, incrementándose así el número de GTOs necesarios comparado con el de los STOs para obtener una precisión dada.

El estudio realizado en esta tesis parte de una función de onda en términos de los STOs, en la cual no se trata de mejorar tal función de onda, sino desarrollar una aproxima-

ción integral que facilite el cálculo de las integrales moleculares con STOs. Aunque en esta tesis, la aproximación no se ha aplicado a las integrales de varios centros atómicos, sino a integrales de un solo centro, este estudio proporcionará las bases para la aplicación posterior de tal aproximación a integrales de varios centros.

En el capítulo I, se mostrarán algunos elementos indispensables de la química cuántica, como es el método SCF de Hartree-Fock y las ecs. de Roothaan correspondientes, donde las integrales electrónicas son piezas fundamentales.

En el capítulo II, se muestran las ventajas y desventajas que tienen los STOs y GTOs para describir los orbitales atómicos y moleculares, y la dificultad que presentan desde el punto de vista del cálculo de las integrales electrónicas. Además, se muestra que a partir del método variacional, se pueden obtener desarrollos Gaussianos que simulen a un STO. Estos desarrollos Gaussianos son de suma importancia en la aproximación integral propuesta.

En el capítulo III, se describe la aproximación a las integrales con STOs, la cual consiste en aproximar a dicha integral por la integral con los desarrollos Gaussianos correspondientes, más una corrección alrededor del origen. Esta corrección en el origen consiste en utilizar las series de Taylor de los STOs para evaluar la integral en dicha región, donde precisamente los GTOs no son apropiados para su uso, reduciendo de esta manera el número de GTOs de los desarrollos Gaussianos. Se analiza el comportamiento de dicha aproximación ante distintas integrales de un solo centro. Se encuentra que tal aproximación mejora considerablemente

la integral con desarrollos Gaussianos. También se encuentra que existe una fuerte dependencia del operador involucrado en la integral, impidiendo establecer en forma única el parámetro de la aproximación integral. A pesar de esto, se espera que la aproximación integral propuesta será una buena aproximación a las integrales con STOs de varios centros atómicos.

CAPITULO I

En este capítulo se describirán algunos elementos indispensables de la Química Cuántica, los cuales involucran las distintas aproximaciones para resolver la ec. de Schrödinger de una molécula.

1.1 Aproximación Born-Oppenheimer

Partimos del Hamiltoniano no-relativista de una molécula de S núcleos y N electrones

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^S \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{\rho=1}^S \sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^S \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.1)$$

Los dos primeros términos del Hamiltoniano representan los operadores de energía cinética de los núcleos y electrones respectivamente, con M_{α} la masa del núcleo α y m la masa del electrón. El tercer término representa la energía potencial de repulsión entre los núcleos α y β de números atómicos Z_{α} y Z_{β} respectivamente. El cuarto término representa la energía potencial de atracción entre electrones y núcleos. El último término representa la energía potencial de repulsión entre electrones.

La ec. de Schrödinger de la molécula es

$$\hat{H} \Psi(r, R) = |E \Psi(r, R) \quad (1.2)$$

donde $|E$ es la energía total interna de la molécula (electrónica, vibracional, y rotacional), y $\Psi(r, R)$ la función de onda que depende de las coordenadas electrónicas (r) y nucleares (R).

La ec. de Schrödinger (1.2) resulta ser muy difícil de resolver inclusive para moléculas muy pequeñas, por lo tanto es necesario hacer aproximaciones para simplificarla. La

primera aproximación es considerar a los núcleos fijos. Esta aproximación surge del hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones ($M_\alpha \gg m$), y por lo tanto los electrones se mueven más rápidamente que los núcleos. De la suposición anterior, la aproximación Born-Oppenheimer consiste de lo siguiente: Primero se resuelve la ec. (1.2) para una serie de posiciones fijas de los núcleos, obteniendo la energía electrónica para esa configuración nuclear particular; esta energía electrónica que depende de las posiciones nucleares puede ser usada como la energía potencial del movimiento nuclear. De esta manera, se puede separar el movimiento electrónico del nuclear.

Para una configuración nuclear fija, el término de energía cinética nuclear del Hamiltoniano (1.1) desaparece, y la energía potencial de repulsión entre núcleos es constante (no depende de las coordenadas electrónicas y las distancias internucleares son fijas), entonces la ec. de Schrödinger a resolver es

$$(\hat{H}_{el} + V_N) \Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = U(\mathbf{R}) \Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.3)$$

con

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha=1}^N \nabla_\alpha^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j>\alpha} \frac{e^2}{r_{\alpha j}} \quad (1.4)$$

el Hamiltoniano puramente electrónico y

$$V_N = \sum_{\beta=1}^N \sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (1.5)$$

la energía potencial de repulsión entre núcleos. Debido a que V_N es constante se tiene

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{el} \Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.6)$$

con

$$U(R) = E_{e1} + V_N \quad (1.7)$$

donde Ψ_{e1} y E_{e1} dependen de las distancias internucleares.

Al moverse los núcleos, los electrones se ajustan rápidamente al cambio modificando la energía $U(R)$, entonces esta energía suministra la energía potencial del movimiento nuclear. La ec. de Schrödinger del movimiento nuclear es

$$\hat{H}_N \Phi_N(R) = E \Phi_N(R) \quad (1.8)$$

con

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + U(R) \quad (1.9)$$

El eigenvalor de (1.8) es una aproximación a la energía total interna E de la molécula, y una buena aproximación a la función de onda molecular verdadera es

$$\Psi(r, R) = \Psi_{e1}(r, R) \Phi_N(R) \quad (1.10)$$

si $(\pi/M_\alpha)^{1/2} \ll 1$.

1.2 Método Hartree-Fock

Primero se define el concepto de orbital molecular (atómico). Un orbital molecular OM (atómico OA) es una función de onda de un solo electrón, el cual describe el estado del electrón en toda la molécula (átomo). Cada orbital molecular (atómico) está definido por ciertos números cuánticos, y está asociado con un valor de la energía la cual representa la energía orbital. Los orbitales moleculares son orbitales espaciales con muchos centros, en cambio los orbitales atómicos son orbitales de un solo centro. Los spin-orbitales moleculares (atómicos) describen tanto la parte espacial del

electrón como su estado de spin, los cuales tienen la forma

$$\Psi(\tau) = \phi(\tau) \omega(\sigma) \quad (1.11)$$

con $\phi(\tau)$ el orbital espacial y $\omega(\sigma)$ la función de spin, en donde se ha despreciado el acoplamiento spin-órbita.

Para resolver la ec. de Schrödinger electrónica de una molécula o de un átomo, es necesario hacer nuevas aproximaciones. Estas aproximaciones surgen del término de energía de repulsión electrónica, el cual impide que la ec. de Schrödinger sea separable, y por lo tanto impide obtener soluciones exactas.

La aproximación más usada es el método de Hartree-Fock o de campo autoconsistente (SCF), el cual considera que cada electrón se mueve en un potencial promedio producido por los electrones restantes y los núcleos. De esta manera se obtiene un operador de energía de repulsión electrónica promedio nuevo, el cual reemplazará al término $\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$ del Hamiltoniano (1.4), obteniendo el Hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^S \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + V_i^{ef} \right) \quad (1.12)$$

La nueva ec. de Schrödinger electrónica es separable, y su solución más simple es de la forma

$$\Psi = \Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_N(N) \quad (1.13)$$

en la cual se colocan no más de dos electrones en cada orbital espacial, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. En su forma más general el principio de exclusión de Pauli, obliga a que cualquier aproximación a la función de onda verdadera deba ser una función antisimétrica ante el

intercambio de los electrones. La antisimetría requerida se obtiene construyendo la función de onda en forma de un determinante de spin-orbitales, llamado determinante de Slater

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \cdots & \Psi_N(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \cdots & \Psi_N(2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Psi_1(N) & \Psi_2(N) & \cdots & \Psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (1.14)$$

En el caso especial de una molécula de $2N$ electrones con N orbitales espaciales doblemente ocupados, la energía total asociada con una función de onda*

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) \bar{\phi}_1(1) & \cdots & \phi_N(1) \bar{\phi}_N(1) \\ \phi_1(2) \bar{\phi}_1(2) & \cdots & \phi_N(2) \bar{\phi}_N(2) \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \phi_1(2N) \bar{\phi}_1(2N) & \cdots & \phi_N(2N) \bar{\phi}_N(2N) \end{vmatrix} \quad (1.15)$$

es

$$E = \langle \hat{H} \rangle = 2 \sum_{i=1}^N \epsilon_i^{(a)} + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.16)$$

donde

$$\begin{aligned} \epsilon_i^{(a)} &= \langle \phi_i(\mu) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\mu^2 - \sum_{\alpha=1}^Z \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\mu\alpha}} | \phi_i(\mu) \rangle \\ J_{ij} &= \langle \phi_i(\mu) \phi_j(\nu) | \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} | \phi_i(\mu) \phi_j(\nu) \rangle \\ K_{ij} &= \langle \phi_i(\mu) \phi_j(\nu) | \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} | \phi_j(\mu) \phi_i(\nu) \rangle \end{aligned} \quad (1.17)$$

donde μ, ν representan las coordenadas de los electrones e i, j representan los orbitales.

Del método variacional se encontrarán aquellos orbitales que produzcan un valor mínimo en la energía (1.16), los cuales forman una función de onda del tipo (1.15). Además se

* En lugar de escribir las funciones de spin, se pone una barra sobre la función espacial para indicar la función de spin $\omega(-1/2) = \beta$, mientras que una función espacial sin barra indica un factor de spin $\omega(+1/2) = \alpha$.

pedirá que los orbitales sean ortonormales. Los orbitales no tendrán una forma particular, es decir los orbitales mismos serán los parámetros de variación.

Se obtiene que los orbitales son soluciones de las ecs. Hartree-Fock

$$\mathcal{F} \phi_i = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j \quad (1.18)$$

con

$$\mathcal{F} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\alpha=1}^5 \frac{z_{\alpha} e^2}{r_{\mu\alpha}} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (1.19)$$

el operador de Fock, el cual actúa sobre un solo electrón,

y

$$\begin{aligned} \hat{J}_j(\mu) \phi_i(\mu) &= \langle \phi_j(\nu) | \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} | \phi_j(\nu) \rangle \phi_i(\mu) \\ \hat{K}_j(\mu) \phi_i(\mu) &= \langle \phi_j(\nu) | \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} | \phi_i(\nu) \rangle \phi_j(\mu) \end{aligned} \quad (1.20)$$

los operadores de Coulomb e intercambio respectivamente, los cuales representan el comportamiento de un electrón en el campo producido por los electrones restantes.

Las ecs. Hartree-Fock se pueden escribir en forma matricial

$$\mathcal{F} \Phi = \Phi \lambda \quad (1.21)$$

con

$$\Phi = [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N] \quad y \quad \lambda = \begin{vmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \dots & \lambda_{1N} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \dots & \lambda_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \lambda_{N1} & \lambda_{N2} & \dots & \lambda_{NN} \end{vmatrix} \quad (1.22)$$

donde λ es una matriz hermitiana formada por los multiplicadores indeterminados de Lagrange.

Resulta que los orbitales Hartree-Fock no son únicos; existen otros conjuntos de orbitales Φ' obtenidos por transformaciones unitarias

$$\Phi' = \Phi U \quad U^\dagger U = \mathbb{I} \quad (1.23)$$

los cuales producen esencialmente la misma función de onda. La función de onda se transforma de acuerdo con la relación

$$\Psi' = \Psi \text{Det}^2(U) \quad (1.24)$$

así que Ψ' representa la misma situación física que Ψ . Además, la ortonormalidad de los orbitales Hartree-Fock es invariante ante una transformación unitaria; el operador \mathcal{F} el cual está definido en términos del conjunto de orbitales Φ , resulta ser también invariante cuando Φ se transforma por (1.23). Entonces, es conveniente elegir una transformación unitaria tal que

$$U^\dagger U = \xi \quad \text{con} \quad \xi = \begin{bmatrix} \xi_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \xi_2 & 0 & \cdots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \xi_N \end{bmatrix} \quad (1.25)$$

donde ξ es una matriz diagonal. Se obtiene

$$\mathcal{F}' \Phi' = \Phi' \xi \quad (1.26)$$

en la cual, las ecs. Hartree-Fock toman la forma de un problema de pseudo-eigenvalor

$$\mathcal{F} \phi_i = \xi_i \phi_i \quad (1.27)$$

(se han quitado las primas por comodidad), donde los eigenvalores de las ecs. Hartree-Fock son buenas aproximaciones a las energías orbitales.

Debido a que las ecs. Hartree-Fock son ecs. integrodiferenciales, y que los operadores \hat{J} y \hat{K} dependen de los orbitales desconocidos ϕ_i , se suelen utilizar métodos numéricos

y un proceso iterativo para obtener los orbitales Hartree-Fock.

En lugar de utilizar el procedimiento anterior, Roothaan propuso representar a los orbitales Hartree-Fock como combinaciones lineales de un conjunto completo de funciones de base dadas

$$\phi_i = \sum_{p=1}^m C_{pi} \chi_p = \mathcal{X} C_i \quad (1.28)$$

con

$$\mathcal{X} = [\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m] \quad y \quad C_i = \begin{bmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \vdots \\ C_{mi} \end{bmatrix} \quad (1.29)$$

donde los coeficientes de desarrollo se determinan por el proceso iterativo SCF. Las funciones de base no necesitan ser ortogonales, la independencia lineal es suficiente. Para construir al menos N soluciones linealmente independientes es necesario que $m \gg N$. Las soluciones exactas de las ecs. Hartree-Fock requieren de un desarrollo infinito de funciones base, lo cual es imposible. En la práctica, los desarrollos se truncan a m funciones base, y entre más grande sea el número de funciones base utilizadas en los desarrollos, mayor será la aproximación a las soluciones exactas. Además, los resultados obtenidos dependen fuertemente del conjunto completo de funciones base elegido. Una base formada por los orbitales atómicos de los átomos que constituyen la molécula, es la más conveniente para el desarrollo de los orbitales ϕ_i .

De (1.28) se tiene

$$\epsilon_i^{(0)} = C_i^\dagger \langle \mathcal{X} | \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_m^2 - \sum_{\alpha=1}^Z \frac{Z_\alpha e^2}{r_{m\alpha}} \right) | \mathcal{X} \rangle C_i = C_i^\dagger H C_i \quad (1.30)$$

$$\begin{aligned}
 J_{ij} &= C_i^\dagger \langle \chi | \hat{J}_j | \chi \rangle C_i = C_i^\dagger J_j C_i \\
 K_{ij} &= C_i^\dagger \langle \chi | \hat{K}_j | \chi \rangle C_i = C_i^\dagger K_j C_i
 \end{aligned}
 \quad \Delta = \langle \chi | \chi \rangle \quad (1.30)$$

Utilizando (1.30), la energía (1.16) toma la forma

$$E = 2 \sum_{i=1}^M C_i^\dagger h C_i + \sum_{i,j} C_i^\dagger (2J_j - K_j) C_i \quad (1.31)$$

De la misma manera como se obtuvieron las ecs. Hartree-
 rock (1.26) y (1.27), y de la condición de ortonormaliza-
 ción

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = C_i^\dagger \langle \chi | \chi \rangle C_j = C_i^\dagger \Delta C_j = \delta_{ij} \quad (1.32)$$

las ecs. de Roothaan son

$$F C_i = \epsilon_i \Delta C_i \quad (1.33)$$

o en forma general

$$F C = \Delta C \epsilon \quad (1.34)$$

con

$$C = [C_1, C_2, \dots, C_m] \quad F = \langle \chi | \hat{F} | \chi \rangle \quad \epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ 0 & 0 & \dots & \epsilon_m \end{bmatrix} \quad (1.35)$$

Para obtener soluciones no triviales de la ec. (1.34),
 se necesita encontrar las m raíces del determinante secular

$$|F - \epsilon \Delta| = 0 \quad (1.36)$$

pero la matriz F depende de las C_i a través de J_j y K_j , así
 que las ecuaciones seculares (1.36) son no lineales, enton-
 ces es necesario utilizar un método iterativo. Se elige al-
 guna matriz $C^{(0)}$ como una primera aproximación para construir

$\mathbb{F}^{(n)}$, y se resuelven las ees. (1.36) obteniendo una primera matriz mejorada $\mathbb{C}^{(n)}$; con esta matriz se construye la matriz mejorada $\mathbb{F}^{(n)}$, y así repitiendo el mismo proceso hasta que las matrices $\mathbb{C}^{(n)}$ y $\mathbb{C}^{(n+1)}$ concuerden dentro de ciertos límites preestablecidos.

De las N raíces más bajas se calculan los eigenvalores $\{\epsilon_i\}$ correspondientes, obteniendo así los orbitales ϕ_i , los cuales se suponen que ocupan los $2N$ electrones en el estado base de la molécula. Las soluciones restantes son los llamados orbitales virtuales, los cuales se utilizan para describir configuraciones excitadas de la molécula, o son utilizados en el método de interacción de configuraciones (CI).

De (1.35)

$$\mathbb{F} = \langle \chi | \hat{h} | \chi \rangle + \langle \chi | \sum_{j=1}^N (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) | \chi \rangle = \mathbb{h} + \mathbb{G} \quad (1.37)$$

cuyos elementos de matriz son

$$\mathbb{h}_{pq} = \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle \quad (1.38)$$

$$\mathbb{G}_{pq} = \sum_{r,s} R_{rs} [2\langle \chi_r \chi_s | \hat{g} | \chi_p \chi_q \rangle - \langle \chi_r \chi_s | \hat{g} | \chi_r \chi_p \rangle]$$

con

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^S \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\mu\alpha}} \quad \hat{g} = \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}$$

$$R_{rs} = \sum_{j=1}^N C_{s,j}^* C_{r,j} \quad R = T T^+ \quad T = [C_1, C_2, \dots, C_N] \quad (1.39)$$

Para obtener la energía de la molécula se tiene de (1.31)

$$E = \sum_{i=1}^N C_i^+ \langle \chi | z\hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) | \chi \rangle C_i = \sum_{i=1}^N C_i^+ (z\mathbb{F} - \mathbb{G}) C_i \quad (1.40)$$

por lo tanto

$$E = z T^+ (R\mathbb{F}) - T^+ (R\mathbb{G}) \quad (1.41)$$

Una manera de mejorar la energía obtenida de las ecu. de Roothaan, es por medio del método de interacción de configuraciones (CI). Este método consiste en construir una función de onda del tipo

$$\Psi = \sum_{k=1}^m \gamma_k D_k \quad (1.42)$$

la cual representa una mezcla de configuraciones electrónicas, donde D_k es el determinante de Slater que describe a cierta configuración electrónica de la molécula. Las funciones de onda D_k son construidas del conjunto de orbitales (1.23), donde se incluye a los orbitales virtuales, y los parámetros γ_k son determinados del método variacional. Se tiene el problema de eigenvalores

$$H \Gamma_k = \Delta \Gamma_k \epsilon \quad (1.43)$$

con

$$\begin{aligned} D &= [D_1, D_2, \dots, D_m] \\ H &= \langle D | \hat{H} | D \rangle \\ \langle D | D \rangle &= \Delta \\ H \Gamma_k &= \begin{bmatrix} \gamma_{1k} \\ \gamma_{2k} \\ \vdots \\ \gamma_{mk} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1.44)$$

donde los elementos de matriz de H son

$$H_{pq} = \langle D_p | \hat{H} | D_q \rangle = \sum_{i=1}^N [\langle D_p | \hat{h}_i | D_q \rangle + \sum_{j>i} \langle D_p | \frac{e^2}{r_{ij}} | D_q \rangle] \quad (1.45)$$

con

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^S \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} \quad (1.46)$$

De (1.43), se tiene que resolver el determinante secular

$$| H - \epsilon \Delta | = 0 \quad (1.47)$$

obteniendo m raíces y los correspondientes eigenvectores $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_m$, donde la raíz más baja es la de principal en

terés.

Cabe mencionar que en los métodos utilizados para resolver la ec. de Schrödinger electrónica de una molécula o de un átomo, es necesario calcular un gran número de integrales. En el caso de cálculos moleculares, el número de integrales a calcular es proporcional a m^4 , con m el número de funciones base utilizadas en los desarrollos de los OM.

De (1.38), las integrales \mathbb{h}_{pq} de un electrón contienen uno o dos centros atómicos, y las integrales G_{pq} de dos electrones contienen de uno a cuatro centros atómicos, estas últimas provocan que los cálculos sean aun más laboriosos.

La dificultad de calcular las integrales de dos a cuatro centros atómicos depende de las funciones base utilizadas. En el capítulo II se mostrará las ventajas y desventajas de utilizar los orbitales tipo Slater (STO) y los orbitales tipo Gaussiano (GTO) como funciones base.

1.3 Cálculos moleculares y atómicos

En la sección anterior se mencionó que el término de energía de repulsión electrónica impide que la ec. de Schrödinger electrónica de una molécula o de un átomo sea separable. El único sistema que se ha resuelto exactamente es el átomo de hidrógeno, debido principalmente a que su Hamiltoniano electrónico no contiene el término de energía de repulsión electrónica (un solo electrón). Otro problema en los cálculos electrónicos es el gran número de integrales a calcular. Por lo tanto, son inevitables las aproximaciones.

Los cálculos de estructuras electrónicas en moléculas y átomos son llevados a cabo en uno de los tres niveles de a-

proximación siguientes. En cada uno de ellos se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer.

a) Cálculos ab initio. En estos cálculos se consideran todos los electrones de una molécula o de un átomo, y todas las integrales que aparecen se calculan analíticamente. Aunque se mencionó que los cálculos moleculares involucran un gran número de integrales, se han realizado cálculos ab initio, lo cual ha requerido de un gran tiempo de computadora.

b) Cálculos semiempíricos. En este tipo de cálculos ciertas cantidades como integrales, se desprecian o son determinadas por la incorporación de datos experimentales o de algún tipo de parámetros, los cuales se ajustan para que los resultados concuerden con los datos experimentales. Los cálculos semiempíricos son justificados, siempre y cuando se predigan más propiedades físicas del sistema que las utilizadas para fijar los parámetros.

c) Modelos simplificados. En este tipo de cálculos se utiliza un Hamiltoniano más sencillo que el Hamiltoniano verdadero. Este nuevo Hamiltoniano está basado sobre cierto modelo simplificado. El uso de modelos simplificados requiere de gran cuidado, ya que puede suceder que el modelo no describa apropiadamente al sistema o aun peor, que no lo describa, como puede suceder con un modelo sobresimplificado. La utilización de cierto modelo es justificado, si los resultados que se obtienen de él concuerdan con los valores experimentales, y del número de propiedades que describe del sistema. Por lo general, los modelos simplificados involucran solamente algunos electrones de la molécula, con la utilización de ciertos potenciales simplificados. Frecuente

mente, las eigenfunciones del Hamiltoniano aproximado pueden ser obtenidas exactamente.

Naturalmente, siempre se desea evitar los cálculos semiempíricos y la utilización de modelos simplificados, sin embargo las moléculas de interés tienen muchos electrones y núcleos, lo cual impide utilizar otros métodos.

Referencias

- Filar F. L. : Elementary Quantum Chemistry. McGraw Hill
Levine I. N. : Química Cuántica. Ed. AC Madrid, España
McWeeny R. y Sutcliffe B. T. : Methods of Molecular Quantum Mechanics. Academic Press.

CAPITULO II

En este capítulo se mostrarán las ventajas y desventajas de utilizar los orbitales tipo Slater (STO) y los orbitales tipo Gaussiano (GTO) como funciones base, para la descripción de los orbitales atómicos y moleculares en los cálculos electrónicos de átomos y moléculas.

2.1 Definición de STO y GTO

Los orbitales tipo Slater (STO) normalizados están definidos como

$$\Psi_s = R_{n_s}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (2.1)$$

con

$$R_{n_s}(r) = \frac{1}{\sqrt{(2n_s)!}} (2Z_s)^{n_s + \frac{1}{2}} r^{n_s - 1} e^{-Z_s r} \quad (2.2)$$

y $\ell = 0, 1, \dots, (n-1)$. Estos orbitales satisfacen las siguientes ecuaciones (en unidades atómicas)

$$\hat{H}_{eF} \Psi_s = E_s \Psi_s \quad (2.3)$$

donde

$$\hat{H}_{eF} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} - \frac{1}{2r^2} [\ell(\ell+1) - n_s(n_s-1)] \quad E_s = -\frac{Z^2}{2n_s^2} \quad (2.4)$$

Los orbitales tipo Gaussiano (GTO) normalizados están definidos como

$$\chi_g = R_{n_g}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (2.5)$$

con

$$R_{n_g}(r) = N_g r^{n_g - 1} e^{-Z_g r^2} \quad N_g = \left[\frac{2^{2n_g + \frac{3}{2}}}{(2n_g - 1)! \sqrt{\pi}} \right]^{1/2} Z_g^{(2n_g + 1)/4} \quad (2.6)$$

y $\ell = 0, 1, \dots, (n-1)$. Estos orbitales satisfacen las siguientes ecuaciones

$$\hat{H}_{\text{eF}}^{(9)} \chi_g = E_g \chi_g \quad (2.7)$$

donde

$$\hat{H}_{\text{eF}}^{(9)} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + 2Z_g^2 r^{-2} - \frac{1}{2r^2} [l(l+1) - n_g(n_g-1)] \quad E_g = Z_g^2 (2n_g + 1) \quad (2.8)$$

La parte angular de ambos orbitales está descrita por los armónicos esféricos. Por lo tanto, estos orbitales son eigenfunciones de los operadores \hat{L}^2 y \hat{L}_z . En ambos orbitales las partes radiales son no ortogonales.

2.2 Propiedades de los STOs y GTOs

En los cálculos SCF de Hartree-Fock y CI de átomos, los orbitales tipo Slater forman una base satisfactoria y la más conveniente para la representación de los orbitales atómicos (OA). En tales cálculos, un orbital atómico de números cuánticos l y m se representa como una combinación lineal de funciones base (2.1)

$$\phi = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.9)$$

con

$$R(r) = \sum_{n_s} \sum_i c_{n_s i} R_{n_s}(r, \zeta_{si}) \quad (2.10)$$

Se ha encontrado generalmente que una base de tres a cinco STOs por orbital atómico, produce funciones de onda SCF y energías altamente precisas. Aun una base de dos STOs por orbital atómico produce aproximaciones bastante adecuadas; esta base se llama doble zeta.

Los orbitales tipo Slater forman también una base satisfactoria para describir los orbitales moleculares. Sin embargo los cálculos SCF de Hartree-Fock y CI en términos de ellos han sido llevado a cabo solamente para moléculas dia-

tómicas y algunas moléculas poliatómicas pequeñas. La causa de que los cálculos electrónicos se hallan realizado para moléculas pequeñas es debido a la gran dificultad de evaluar las integrales de interacción electrónica, como la siguiente

$$\langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_k(1) \phi_l(2) \rangle = \iint \frac{\phi_i^*(1) \phi_k(1) \phi_j^*(2) \phi_l(2)}{r_{12}} dV_1 dV_2 \quad (2.11)$$

las cuales aparecen en los elementos de matriz de V de las ecs. de Roothaan (1.33). Las dificultades se incrementan cuando los orbitales tipo Slater son centrados en tres o cuatro átomos no colineales de una molécula.

Un esfuerzo muy útil para manejar las integrales moleculares con orbitales tipo Slater fue el aplicar la transformada integral de exponenciales en gaussianas⁽¹⁾

$$\exp(-\zeta r) = \frac{\zeta}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \alpha^{-3/2} \exp(-\frac{\zeta^2}{4\alpha}) \exp(-\alpha r^2) d\alpha \quad (2.12)$$

La razón de esta transformación surge del hecho de que las integrales con funciones gaussianas $\exp(-\alpha r^2)$ son más fáciles de evaluar en comparación con aquellas sobre funciones exponenciales $\exp(-\zeta r)$, pero esta ganancia se pierde en parte debido a que es necesario hacer las integrales adicionales sobre las variables de transformación.

La relativa facilidad de evaluar las integrales moleculares con orbitales tipo Gaussiano, ha producido que el uso de los GTOs se halla incrementado grandemente. El primer tratamiento sistemático de las integrales moleculares con GTOs se debe a Boys⁽¹⁾, mostrando cómo se evalúan las distintas integrales moleculares. Boys define los orbitales tipo Gaussiano cartesianos en términos de todas las funciones

del tipo

$$x^l y^m z^n \exp(-\alpha r_A^2) \quad (2.13)$$

y de todas sus combinaciones lineales, con l, m, n cualesquiera valores enteros y con

$$r_A^2 = X_A^2 + Y_A^2 + Z_A^2 \quad y \quad X_A = X - A_x, \dots \quad (2.14)$$

Generalmente, esta definición de los orbitales tipo Gaussia no es la más usada en los cálculos moleculares.

Como ejemplo, se considera una integral de interacción electrónica, en la cual se utilizan orbitales Gaussianos ls de diferentes centros

$$\langle \chi(r_{A1}, a) \chi(r_{B2}, b) | \frac{1}{r_{12}} | \chi(r_{C1}, c) \chi(r_{D2}, d) \rangle = \iint e^{-(a r_{A1}^2 + c r_{C1}^2)} \frac{1}{r_{12}} e^{-(b r_{B2}^2 + d r_{D2}^2)} dv_1, dv_2 \quad (2.15)$$

donde

$$\chi(r_{A1}, a) = \exp(-a r_{A1}^2)$$

es un orbital Gaussiano ls (no normalizado) centrado en el punto A, los demás orbitales son de la misma forma. (Ver figura 1)

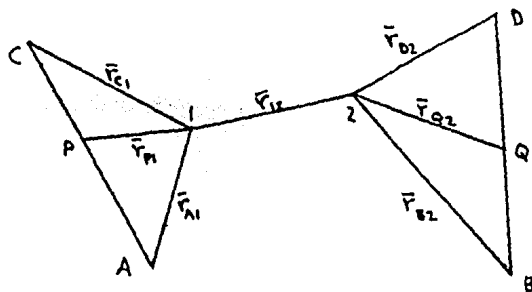


Fig. 1

Sea \bar{R}_A y \bar{R}_C los vectores de posición de los puntos A y C respecto a cierto sistema de coordenadas. Se define un punto P por

$$(a+c)\bar{R}_P = a\bar{R}_A + c\bar{R}_C \quad (2.16)$$

De (2.16) se obtiene

$$\chi(r_{A1}, a) \chi(r_{C1}, c) = \exp\left(\frac{-ac}{a+c} R_{Ac}^2\right) \chi(r_{P1}, a+c) \quad (2.17)$$

donde

$$\chi(r_{P1}, a+c) = \exp(- (a+c) r_{P1}^2) \quad (2.18)$$

es un orbital Gaussiano ls centrado en el nuevo centro P.

De manera similar, se define un punto Q por

$$(b+d) \bar{R}_Q = b \bar{R}_B + d \bar{R}_D \quad (2.19)$$

obteniendo

$$\chi(r_{B2}, b) \chi(r_{D2}, d) = \exp\left(\frac{-bd}{b+d} R_{BD}^2\right) \chi(r_{Q2}, b+d) \quad (2.20)$$

donde $\chi(r_{Q2}, b+d)$ es un orbital Gaussiano ls centrado en el punto Q. Sustituyendo (2.17) y (2.20) en (2.15) se obtiene

$$\begin{aligned} & \langle \chi(r_{A1}, a) \chi(r_{B2}, b) | \frac{1}{r_{12}} | \chi(r_{C1}, c) \chi(r_{D2}, d) \rangle = \\ & \exp\left(\frac{-ac}{a+c} R_{Ac}^2 - \frac{bd}{b+d} R_{BD}^2\right) \iint \frac{\chi(r_{P1}, a+c) \chi(r_{Q2}, b+d)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (2.21)$$

De esta manera, la integral de cuatro centros se reduce a una integral de dos centros, la cual puede evaluarse analíticamente, obteniéndose

$$\begin{aligned} & \langle \chi(r_{A1}, a) \chi(r_{B2}, b) | \frac{1}{r_{12}} | \chi(r_{C1}, c) \chi(r_{D2}, d) \rangle = \frac{2\pi^{5/4}}{(a+c)(b+d)(a+b+c+d)^{3/4}} \chi \\ & \exp\left(\frac{-ac}{a+c} R_{Ac}^2 - \frac{bd}{b+d} R_{BD}^2\right) F\left(\frac{(a+c)(b+d)}{(a+b+c+d)} R_{PQ}^2\right) \end{aligned} \quad (2.22)$$

con

$$F(z) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{z}} \operatorname{erf}(\sqrt{z}) \quad (2.23)$$

Las integrales moleculares con orbitales Gaussianos más generales se complican más que (2.22). Sin embargo, estas integrales pueden calcularse de las integrales con GTOs del tipo $\exp(-\alpha r^2)$ por simples diferenciaciones de estas res-

pecto a los parámetros α o A_{λ} , y tomando las combinaciones lineales adecuadas⁽¹⁾. Otra manera de evitar el cálculo de las integrales moleculares con GTOs de $\lambda > 0$, es simulando los GTOs por una superposición de orbitales Gaussianos esféricos ($e^{-\alpha r^2}$) distribuidos simétricamente⁽³⁾. En la figura 2 se muestra las distribuciones de los GTOs esféricos para simular los orbitales Gaussianos $2p_z$ y $3d_{xy}$

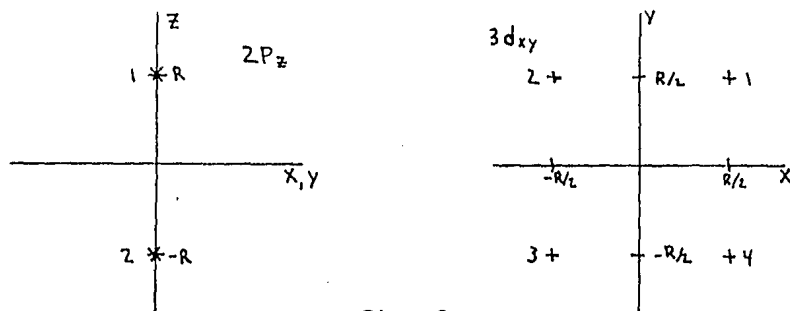


Fig. 2

Por ejemplo, en el caso del GTO $2p_z$ se tiene

$$P_z(\vec{r}) = \exp[-\gamma(x^2 + y^2 + (z-R)^2)] - \exp[-\gamma(x^2 + y^2 + (z+R)^2)] \quad (2.24)$$

con γ y R los parámetros. Estas funciones son llamadas l6bu los Gaussianos.

La principal desventaja de los orbitales tipo Gaussianos es que se necesitan muchos más GTOs que STOs para producir una precisión dada. Generalmente, se necesitan 10 GTOs (y a veces más) para producir la misma precisión obtenida con una base doble zeta de STOs. La principal razón de este incremento en el tamaño de la base, es debido a que los orbitales Gaussianos dan una descripción incorrecta cerca de los núcleos. Un STO ($\sim e^{-\beta r}$) tiene una derivada distinta de cero en $r=0$

$$\left. \frac{d}{dr} e^{-\beta r} \right|_{r=0} \neq 0 \quad (2.25)$$

esta es la propiedad llamada de cúspide, la cual es esencial para que la función de onda molecular o atómica describa correctamente la región más cercana al núcleo. En cambio, los orbitales Gaussianos ($\sim e^{-\alpha r^2}$) tienen una derivada igual a cero en $r=0$.

Se ha mostrado que la función de onda electrónica Gaussiana puede ser mejorada, si se agrega al conjunto base de STOs una función de la forma

$$\begin{aligned} \chi &= (\rho - r)^\lambda & r \leq \rho \\ \chi &= 0 & r > \rho \end{aligned} \quad (2.26)$$

centrada en cada núcleo, donde r es la distancia al núcleo, con ρ y λ los parámetros de variación. Este tipo de función describe mejor la propiedad de cúspide, y se ha demostrado que la mejora es mucho más grande que la obtenida al agregar varios GTOs adicionales al conjunto base⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

La mayoría de los GTOs del conjunto base son utilizados para describir la región más cercana al núcleo, y solamente unos pocos son requeridos para describir las regiones lejanas e intermedias del núcleo. Excepto por la región cercana al núcleo, los GTOs son casi tan buenos como los STOs a distancias intermedias y grandes del núcleo.

En el caso de moléculas, el problema de resolver un número relativamente pequeño de integrales difíciles de evaluar con orbitales tipo Slater, se ha reemplazado por el de evaluar un número mucho más grande de integrales más fáciles con orbitales tipo Gaussiano. Aunque el número de integrales Gaussianas de una molécula mediada llega a ser bastante grande ($\sim 10^8$), la evaluación de estas requiere de un tiempo

de cálculo menor que el de las integrales con STOs, es por ello que se utilizan los GTOs en cálculos moleculares. En cambio, en cálculos atómicos los STOs son los más adecuados, ya que las integrales (de un solo centro) son igual de difíciles de evaluar tanto para los STOs como para los GTOs.

Por último se menciona el conjunto Gaussiano contraído, donde una función Gaussiana contraída es una combinación lineal de GTOs con coeficientes fijos, la cual puede simular a un STO. Esto origina que el tiempo de cálculo se reduzca con poca pérdida de precisión.

2.3 Desarrollos Gaussianos de orbitales Slater

En la sección anterior se mostró que las integrales moleculares con GTOs pueden ser evaluadas en una forma más simple. Debido a esto se han desarrollado varios métodos para obtener desarrollos aproximados de orbitales Slater en términos de orbitales Gaussianos.

El método que se describe utiliza el hecho de que los orbitales Slater son soluciones exactas del Hamiltoniano efectivo (2.4); se construyen combinaciones lineales de orbitales Gaussianos para formar soluciones aproximadas del problema de eigenvalores por medio del método variacional. Más claramente, se reemplaza un orbital Slater Ψ_s por una combinación lineal de orbitales Gaussianos

$$\Phi_s = \sum_{\lambda=1}^m C_\lambda \chi_{s,\lambda} \quad (2.27)$$

y se varían todos los parámetros de la integral

$$\langle \hat{H}_{\text{ef}} \rangle = \frac{\langle \Phi_s | \hat{H}_{\text{ef}} | \Phi_s \rangle}{\langle \Phi_s | \Phi_s \rangle} \quad (2.28)$$

alcanzando así su valor más bajo, siendo esta la aproximación más cercana a E_s asociada a Φ_s . Además, del teorema variacional Φ_s es la mejor aproximación a Ψ_s de su clase. De (2.23) se tiene

$$\begin{aligned} \langle \Phi_s | \Phi_s \rangle &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n C_i^* C_j \langle \chi_{g_i} | \chi_{g_j} \rangle \\ \langle \Phi_s | \hat{H}_{ef} | \Phi_s \rangle &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n C_i^* C_j \langle \chi_{g_i} | \hat{H}_{ef} | \chi_{g_j} \rangle \end{aligned} \quad (2.29)$$

Es conveniente introducir la variable $\rho = Zr$, y el Hamiltoniano efectivo (2.4) se transforma en

$$Z^{-1} \hat{H}_{ef} = -\frac{1}{2\rho} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \rho - \frac{1}{\rho} + \frac{n_s(n_s-1)}{2\rho^2} \quad (2.30)$$

donde el primer término del potencial efectivo de (2.4) se cancela con la parte angular (\hat{L}^2) del operador de energía cinética. Los GTOs en función de la nueva variable son

$$\chi_g = R_{n_g}(\rho) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.31)$$

con

$$R_{n_g}(\rho) = N_g Z^{-(n_g-1)} \rho^{n_g-1} e^{-\alpha_g \rho^2} \quad (2.32)$$

y $N_g = \left[\frac{2^{2n_g + \frac{3}{2}}}{(2n_g-1)!! \sqrt{\pi}} \right]^{1/2} (Z^2 \alpha_g)^{(2n_g+1)/4} \quad \alpha_g = Z^{-2} \beta_g \quad Z = n_s \beta_s \quad (2.33)$

De (2.28) y (2.29) se obtiene

$$E = \langle Z^{-1} \hat{H}_{ef} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n C_i^* C_j Z^{-2} H_{ij}^{ef}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n C_i^* C_j S_{ij}} \quad (2.34)$$

donde

$$S_{j,i} = \langle \chi_{g_j} | \chi_{g_i} \rangle \quad Z^{-2} H_{j,i}^{ef} = \langle \chi_{g_j} | Z^{-1} \hat{H}_{ef} | \chi_{g_i} \rangle \quad (2.35)$$

estos elementos se calculan en forma directa, obteniéndose

$$\begin{aligned} S_{j,i} &= N_{g_i} N_{g_j} Z^{-(n_{g_i} + n_{g_j} + 1)} \frac{1}{2} \Gamma((n_{g_i} + n_{g_j} + 1)/2) \times \\ &(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})^{-(n_{g_i} + n_{g_j} + 1)/2} \end{aligned} \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned}
z^{-1} H_{j,i}^{EF} = & N_{g,i} N_{g,j} z^{-(n_{g,i} + n_{g,j} + 1)} \left\{ \frac{1}{4} [n_s(n_s - 1) - n_{g,i}(n_{g,i} - 1)] \times \right. \\
& \Gamma((n_{g,i} + n_{g,j} - 1)/2) (\alpha_{g,i} + \alpha_{g,j})^{-(n_{g,i} + n_{g,j} - 1)/2} + \alpha_{g,i} (2n_{g,i} + 1) \times \\
& \frac{1}{2} \Gamma((n_{g,i} + n_{g,j} + 1)/2) (\alpha_{g,i} + \alpha_{g,j})^{-(n_{g,i} + n_{g,j} + 1)/2} - \alpha_{g,i}^2 \times \quad (2.37) \\
& \Gamma((n_{g,i} + n_{g,j} + 3)/2) (\alpha_{g,i} + \alpha_{g,j})^{-(n_{g,i} + n_{g,j} + 3)/2} - \frac{1}{2} \times \\
& \left. \Gamma((n_{g,i} + n_{g,j})/2) (\alpha_{g,i} + \alpha_{g,j})^{-(n_{g,i} + n_{g,j})/2} \right\}
\end{aligned}$$

En la práctica, el desarrollo (2.27) contiene solamente orbitales Gaussianos del mismo número n_g , lo cual produce que los elementos $z^{-1} H_{j,i}^{EF}$ y $S_{j,i}$ tomen una forma más simple

$$S_{j,i} = \left[\frac{2(\alpha_{g,i} \alpha_{g,j})^{1/2}}{(\alpha_{g,i} + \alpha_{g,j})} \right]^{n_g + \frac{1}{2}} \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned}
z^{-2} H_{j,i}^{EF} = & \left[\frac{[n_s(n_s - 1) - n_{g,i}(n_{g,i} - 1)]}{(2n_g - 1)} (\alpha_{g,i} + \alpha_{g,j}) + (2n_g + 1) \times \right. \\
& \left. \frac{\alpha_{g,i} \alpha_{g,j}}{(\alpha_{g,i} + \alpha_{g,j})} - \frac{(n_g - 1)! 2^{n_g}}{(2n_g - 1)!! \sqrt{\pi}} (\alpha_{g,i} + \alpha_{g,j})^{1/2} \right] S_{j,i} \quad (2.39)
\end{aligned}$$

La ventaja de utilizar $\rho = Zr$ y α es debido a que permite reescalar el desarrollo Gaussiano para diferentes valores del exponente del STO, sin necesidad de calcular nuevamente los coeficientes del desarrollo.

Al minimizar (2.34) se tienen las condiciones

$$\frac{\partial}{\partial C_i} \langle z^{-2} \hat{H}_{ef} \rangle_{\Phi_s} = 0 \quad \frac{\partial}{\partial \alpha_{g,i}} \langle z^{-2} \hat{H}_{ef} \rangle_{\Phi_s} = 0 \quad (2.40)$$

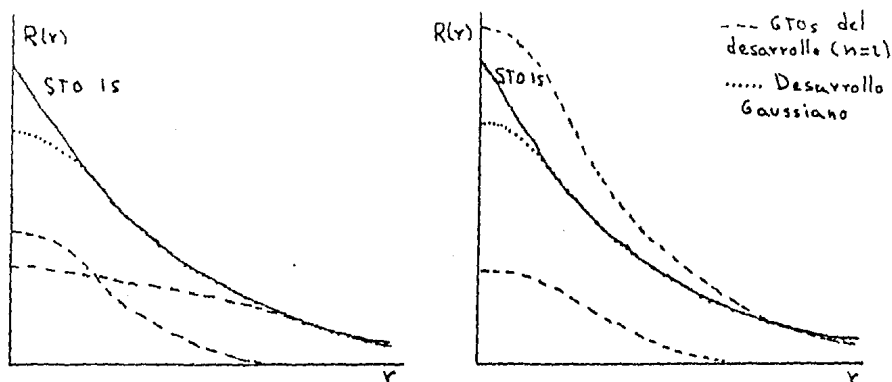
De la primera condición se obtiene

$$\sum_{k=1}^n [z^{-2} H_{k,i}^{EF} - S_{k,i} E] C_k = 0 \quad k = 1, \dots, n \quad (2.41)$$

Para obtener soluciones no nulas del sistema de ecuaciones lineales anterior, se tiene que resolver el determinante secular

$$\begin{vmatrix} Z^{-1}H_{11}^{EF} - S_{11}E & \cdot & \cdot & \cdot & Z^{-1}H_{1n}^{EF} - S_{1n}E \\ Z^{-1}H_{21}^{EF} - S_{21}E & \cdot & \cdot & \cdot & Z^{-1}H_{2n}^{EF} - S_{2n}E \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ Z^{-1}H_{n1}^{EF} - S_{n1}E & \cdot & \cdot & \cdot & Z^{-1}H_{nn}^{EF} - S_{nn}E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.42)$$

La segunda condición de (2.40) requiere de un procedimiento por separado para obtener el conjunto óptimo $\{\alpha_{j\lambda}\}$, pero existe una gran dificultad para obtener dicho conjunto. Esto se debe a que el espacio generado por los parámetros de variación $\{\alpha_{j\lambda}\}$ tiene una región mínima bastante plana, es decir, existen diferentes conjuntos $\{\alpha_{j\lambda}\}$ que pueden dar esencialmente la misma energía. Esto se puede ver cualitativamente en las siguientes figuras



Figs. 3 y 4

La tabla I muestra los resultados obtenidos por este método⁽⁶⁾.

Existen otros métodos para obtener desarrollos Gaussianos de los orbitales Slater, en los cuales se utiliza una combinación lineal de GTOs (2.27), y un método de mínimos cuadrados. Sin embargo, el método desarrollado en esta sección es el más conveniente desde el punto de vista de la energía, ya que el método variacional proporciona la mejor aproximación a E_3 asociada a Φ_3 .

Tabla I. Desarrollos Gaussianos de STOs.
(GTOs ls en el desarrollo)

	$n_s = 1$	$n_s = 1.5$	$n_s = 2$
$n = 1$ E	$E_{\text{exac.}} = -0.5$	$E_{\text{exac.}} = -0.22222222$	$E_{\text{exac.}} = -0.125$
$n = 1$	$E = -0.424413$ α_i C_i 0.282943 1	$E = -0.212207$ α_i C_i 0.0707292 1	$E = -0.115749$ α_i C_i 0.0210486 1
$n = 2$	$E = -0.485813$ α_i C_i 0.201478 0.821187 1.33221 0.274465	$E = -0.216408$ α_i C_i 0.0379502 0.563115 0.122055 0.495241	$E = -0.123802$ α_i C_i 0.0264879 1.007251 1.04312 -0.048408
$n = 3$	$E = -0.496979$ α_i C_i 0.150724 0.645262 0.676633 0.409889 4.46993 0.071064	$E = -0.221222$ α_i C_i 0.0425413 0.626130 0.145331 0.437185 8.92151 -0.015341	$E = -0.124407$ α_i C_i 0.0139144 0.390346 0.0357518 0.655905 0.945331 -0.054620

Referencias

- (1) S. Huzinaga, J. Chem. Phys. 42, 1293 (1965)
- (2) S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. A200, 542 (1950)
- (3) J. L. Whitten, J. Chem. Phys. 39, 349 (1963)
- (4) D. M. Bishop, J. Chem. Phys. 48, 291 (1968)
- (5) E. Steiner y Sykes, Molec. Phys. 23, 643 (1972)
- (6) J. P. Daudey, Manual PSATOM

Steiner E. : The determination and interpretation of
molecular wave functions. Cambridge University Press.

CAPITULO III

En este capítulo se desarrollará el principal objetivo de esta tesis, el cual consiste en obtener una aproximación de las integrales electrónicas de un centro atómico con orbitales Slater, con el fin de que los resultados obtenidos proporcionen la base para la aplicación posterior de dicha aproximación a integrales electrónicas de varios centros atómicos, las cuales aparecen en los cálculos moleculares. Cabe mencionar que no se trata de obtener una aproximación de la función de onda electrónica, sino una aproximación a las integrales mismas.

3.1 Descripción general de la aproximación

En el capítulo II se mostró que las integrales moleculares con orbitales Slater son muy difíciles de evaluar, ante esto, la aproximación desarrollada en este capítulo hace uso de los desarrollos Gaussianos de los orbitales Slater descritos en el capítulo II, en los cuales para obtener una muy buena aproximación del STO se necesita que el desarrollo Gaussiano contenga por lo menos 6 GTOs, esto es debido principalmente a que los GTOs no describen adecuadamente las regiones cercanas al núcleo.

La aproximación consiste en la suma de dos partes: La primera consiste en calcular la integral con desarrollos Gaussianos de los STOs en regiones lejanas e intermedias del núcleo, donde solamente se necesitan desarrollos Gaussianos de 2 o 3 GTOs para una descripción adecuada del STO; la segunda consiste en calcular la integral con las series de

Taylor de los STOs en regiones cercanas al núcleo, evitando así el uso de los GTOs, los cuales no describen adecuadamente estas regiones, además, las series de Taylor facilitarán el cálculo de las integrales en el caso molecular. De una manera más clara, si $\Psi_{s_i}^t$ es la serie de Taylor (truncada) del STO Ψ_{s_i} , y Φ_{s_i} su desarrollo Gaussiano, igualmente para el STO Ψ_{s_j} , entonces la aproximación a la integral de STOs es:

$$A_{i,j} = \langle \Psi_{s_i} | \hat{A} | \Psi_{s_j} \rangle \approx \int_0^\alpha \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} \Psi_{s_i}^{t*} \hat{A} \Psi_{s_j}^t dV + \int_\alpha^\infty \int_\alpha^\infty \int_0^{2\pi} \Phi_{s_i}^* \hat{A} \Phi_{s_j} dV \quad (3.1)$$

Una forma más conveniente es

$$A_{i,j} \approx \int_0^\alpha \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} \Psi_{s_i}^{t*} \hat{A} \Psi_{s_j}^t dV - \int_0^\alpha \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} \Phi_{s_i}^{t*} \hat{A} \Phi_{s_j}^t dV + \langle \Phi_{s_i} | \hat{A} | \Phi_{s_j} \rangle \quad (3.2)$$

donde $\Phi_{s_j}^t$ es la serie de Taylor (truncada) del desarrollo Gaussiano Φ_{s_j} , igualmente para Φ_{s_i} . Y α es un parámetro por determinar.

En las secciones siguientes, se analizan las distintas integrales electrónicas de un solo centro atómico ante la aproximación descrita anteriormente. Además de realizar los cálculos con las series de Taylor de Ψ_s y Φ_s , también se hacen con sus relaciones exactas, con el fin de determinar el rango de validez de las series de Taylor utilizadas. Los cálculos realizados con las relaciones exactas de Ψ_s y Φ_s son justificados, ya que proporcionan también el comportamiento general de la aproximación (3.2) en las distintas integrales analizadas, lo cual será casi imposible de realizar en el caso de integrales electrónicas de varios centros atómicos.

Debido a que la aproximación (3.2) involucra simoles de desarrollos de Taylor e integraciones elementales, resultaría

engorroso describir tales procesos en cada una de las integrales analizadas; además, algunos resultados generales llegan a tener una extensión muy grande, por lo tanto se decidió remitirlos al apéndice B por claridad.

En las secciones siguientes, se describirán solamente los hechos importantes referentes a cada una de las integrales analizadas. Se mostrarán las expresiones obtenidas de las expresiones generales del apéndice B, y los resultados obtenidos de estas, para los siguientes dos casos utilizados como ejemplos.

a) STOs 1s con desarrollos Gaussianos de N=2 GTOs 1s.

Los exponentes de los GTOs y los coeficientes del desarrollo son: (Tabla I, cap. II)

$$\begin{array}{ll} \alpha_1 = 0.201478 & C_1 = 0.821187 \\ \alpha_2 = 1.33221 & C_2 = 0.274465 \end{array}$$

la grafica 1 muestra el STO 1s y su desarrollo Gaussiano correspondiente.

b) STOs 1s con desarrollos Gaussianos de N=3 GTOs 1s.

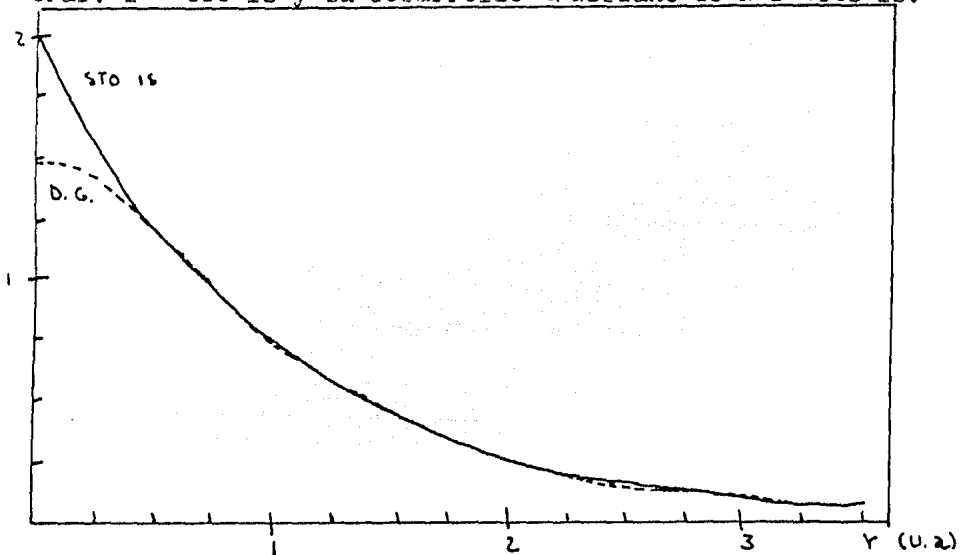
Los exponentes de los GTOs y los coeficientes del desarrollo son: (Tabla I, cap. II)

$$\begin{array}{ll} \alpha_1 = 0.150724 & C_1 = 0.645262 \\ \alpha_2 = 0.676633 & C_2 = 0.409889 \\ \alpha_3 = 4.46993 & C_3 = 0.071064 \end{array}$$

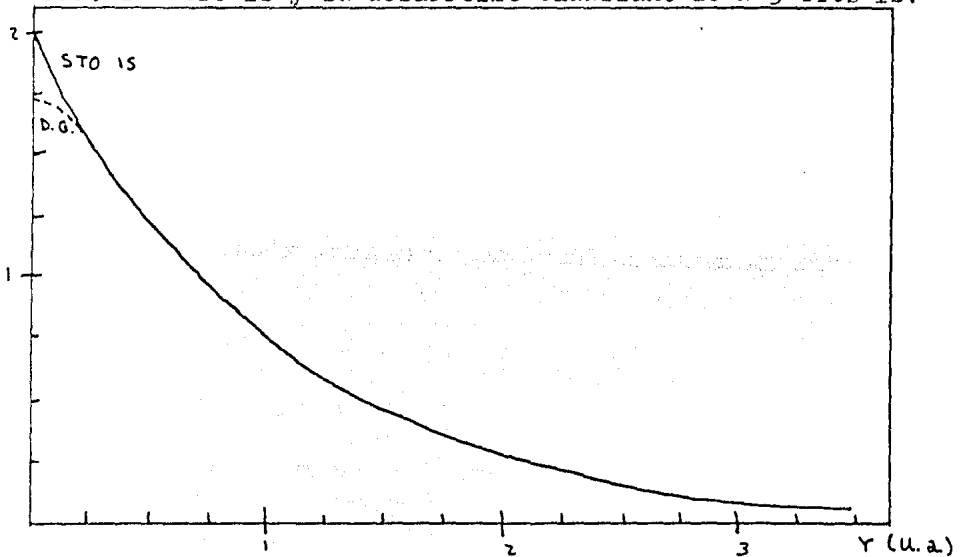
la grafica 2 muestra el STO 1s y su desarrollo Gaussiano correspondiente.

La elección de los ejemplos anteriores, se debe principalmente a que los desarrollos Gaussianos y los GTOs mismos, muestran claramente la desventaja que tienen para describir las regiones cercanas al núcleo, justificando así, el uso

Graf. 1 : STO 1s y su desarrollo Gaussiano de $N=2$ GTOs 1s.



Graf. 2 : STO 1s y su desarrollo Gaussiano de $N=3$ GTOs 1s.



de las series de Taylor en las regiones cercanas al núcleo en la aproximación (3.2).

3.2 Hamiltoniano efectivo

La primer integral que se analiza es precisamente el valor de expectación del Hamiltoniano efectivo \hat{H}_{eF} , el cual fue definido en (2.4), siendo los STOs sus soluciones exactas, y los desarrollos Gaussianos sus soluciones aproximadas, como se vio en la sección 2.3.

Para este caso, de la aproximación (3.2) se define la función

$$H_{eF}(b) = \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_1^* z^{-1} \hat{H}_{eF} \Psi_2 dV - \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Phi_1^* z^{-1} \hat{H}_{eF} \Phi_2 dV + \langle z^{-1} \hat{H}_{eF} \rangle_{\Phi_1} \quad (3.3)$$

En las dos primeras integrales de $H_{eF}(b)$, surge un problema debido a que el operador de energía cinética ($-\frac{1}{2}\nabla^2$) no es hermitiano en un volumen finito, es decir

$$\int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [\Psi_1^* (\hat{H} \Psi_2) - (\hat{H} \Psi_1)^* \Psi_2] dV = -\frac{1}{2} \left[r R_1^*(r) \frac{d}{dr} r R_2(r) - r R_2(r) \frac{d}{dr} r R_1^*(r) \right]_{r=a} \neq 0 \quad (3.4)$$

con

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V$$

Para resolver este problema, se utiliza la siguiente expresión para la energía cinética (apéndice A)

$$\int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_1^* \hat{H} \Psi_2 dV = \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[\frac{1}{2} \nabla \Psi_1^* \cdot \nabla \Psi_2 + V \Psi_1^* \Psi_2 \right] dV \quad (3.5)$$

$$= \int_0^a \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d}{dr} R_1^*(r) \right) \left(\frac{d}{dr} R_2(r) \right) + \left(\frac{l(l+1)}{2r^2} + V \right) R_1^*(r) R_2(r) \right] r^2 dr$$

la cual proporciona la hermiticidad requerida. Esta nueva expresión coincide con la del operador ($-\frac{1}{2}\nabla^2$) cuando $a \rightarrow \infty$.

Como ejemplo de esta nueva expresión para la energía cinética, la primera integral de $H_{ef}(b)$ toma la forma

$$\int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_s Z^{-1} \hat{H}_{ef} \Psi_s dV = Z^{-2} \int_0^a \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d}{dr} R_{ns}(r) \right)^2 + \left(\frac{-Z}{r} + \frac{1}{2r^2} n_s(n_s-1) \right) |R_{ns}(r)|^2 \right] r^2 dr \quad (3.6)$$

Como se habrá notado, se ha normalizado $H_{ef}(b)$ respecto a Z^2 ($Z = n_s \zeta_s$), permitiendo realizar el cambio de variable $\rho = Zr$. De esta manera, los resultados quedarán en función de las α_{g_i} de los desarrollos Gaussianos, y del nuevo parámetro $b = Za$, permitiendo así que los resultados puedan ser reescalados para diferentes valores del exponente del STO.

Ahora, se muestran los resultados obtenidos para los ejemplos a) y b).

$$\langle Z^{-2} \hat{H}_{ef} \rangle_{\Psi_s} = -0.5 \quad (3.7a)$$

Taylor

$$H_{ef}(b) \approx 4b^4 \left(-\frac{1}{2} + \frac{5}{6}b - \frac{7}{4}b^2 + \frac{7}{15}b^3 - \frac{1}{4}b^4 \right) - \frac{2^{7/2}}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N C_i C_j \times (\alpha_{g_i} \alpha_{g_j})^{3/4} b^2 \left[-\frac{1}{2} + \frac{1}{4}(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})b^2 + \frac{2}{5}\alpha_{g_i} \alpha_{g_j} b^3 - \frac{1}{12}(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})^2 b^4 \right. \\ \left. - \frac{3}{4}\alpha_{g_i} \alpha_{g_j} (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})b^5 + \frac{1}{4}\alpha_{g_i} \alpha_{g_j} (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})^2 b^7 \right] + \langle Z^{-2} \hat{H}_{ef} \rangle_{\Phi_s}$$

Exacta

$$H_{ef}(b) = e^{-2b} \left(-b^2 + b + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} - \frac{2^{5/2}}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N C_i C_j \frac{(\alpha_{g_i} \alpha_{g_j})^{3/4}}{(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})} \times \\ \left[\left(1 - 3 \frac{\alpha_{g_i} \alpha_{g_j}}{(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})} b - 2 \alpha_{g_i} \alpha_{g_j} b^2 \right) e^{-(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})b^2} + 3 \frac{\alpha_{g_i} \alpha_{g_j}}{(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})} \times \right. \\ \left. \int_0^b e^{-(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})\rho^2} d\rho - 1 \right] + \langle Z^{-2} \hat{H}_{ef} \rangle_{\Phi_s} \quad (3.7c)$$

Las expresiones (3.7) son igualmente válidas para ambos ejemplos, y con

a) $N = 2$ y $\langle Z^{-2} \hat{H}_{ef} \rangle_{\Phi_s} = -0.485813$ (Tabla I, cap. II)

b) $N = 3$ y $\langle Z^{-2} \hat{H}_{ef} \rangle_{\Phi_s} = -0.496979$ (Tabla I, cap. II)

Tabla I. $\langle z^{-1} \hat{H}_{ef} \rangle$ en u.a.: STO 1s

Desarrollo Gaussiano de N=2 GTOs 1s. (Grafica 3)

$H_{ef}(b)$ (Taylor)	$H_{ef}(b)$	$b=Za$
-0.487669	-0.487668	0.05
-0.491853	-0.491854	0.10
-0.496694	-0.496699	0.15
-0.501005	-0.501030	0.20
-0.504025	-0.504119	0.25
-0.505337	-0.505615	0.30
-0.504789	-0.505480	0.35
-0.502389	-0.503909	0.40
-0.498222	-0.501259	0.45
-0.492362	-0.497969	0.50
-0.484825	-0.494497	0.55
-0.475577	-0.491264	0.60
-0.464618	-0.488615	0.65

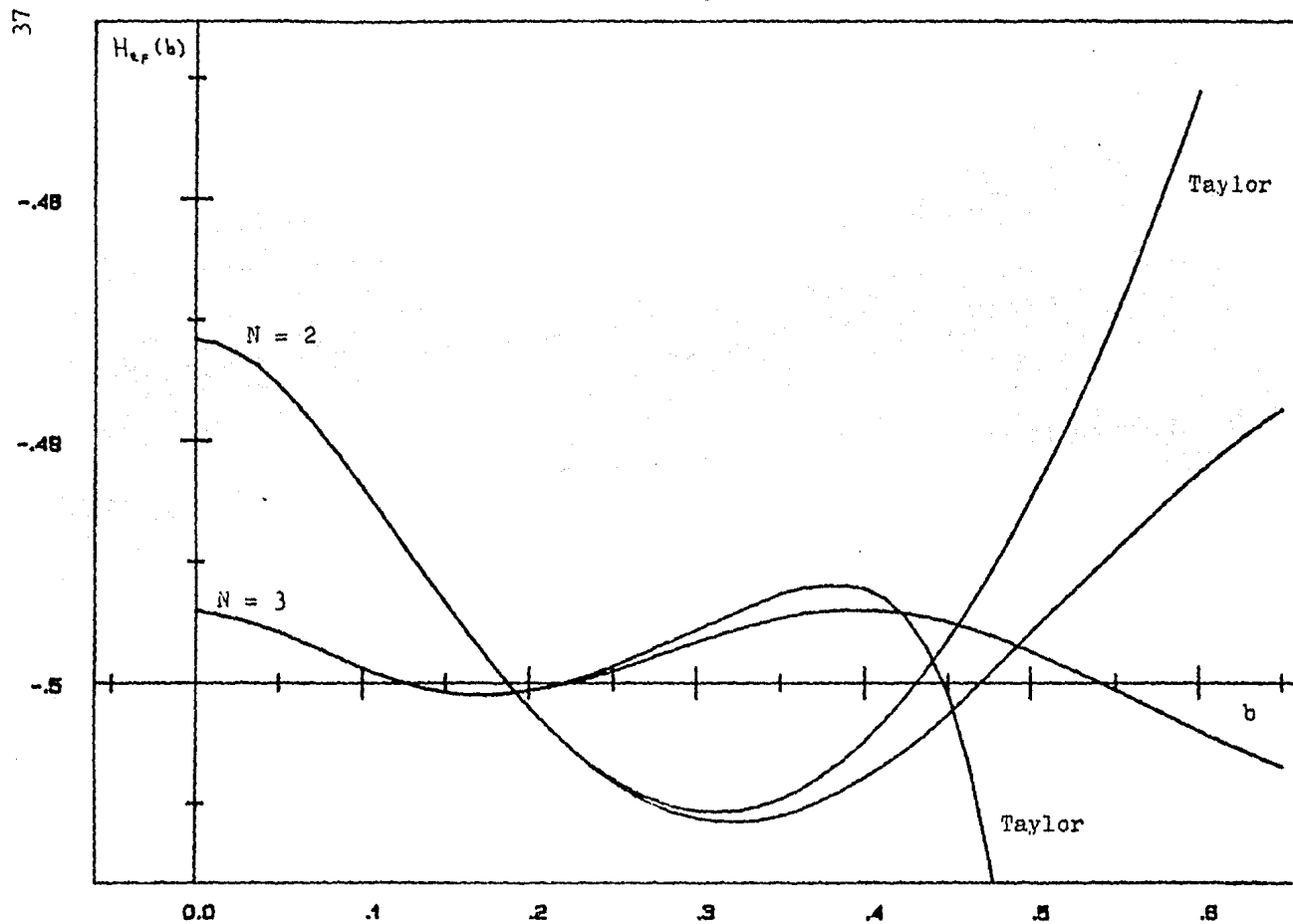
Exacto $\langle z^{-1} \hat{H}_{ef} \rangle_{\psi_s} = -0.5$ Tabla II. $\langle z^{-1} \hat{H}_{ef} \rangle$ en u.a.: STO 1s

Desarrollo Gaussiano de N=3 GTOs 1s. (Grafica 3)

$H_{ef}(b)$ (Taylor)	$H_{ef}(b)$	$b=Za$
-0.497905	-0.497905	0.05
-0.499447	-0.499448	0.10
-0.500395	-0.500402	0.15
-0.500306	-0.500347	0.20
-0.499291	-0.499460	0.25
-0.497757	-0.498253	0.30
-0.496291	-0.497291	0.35
-0.496089	-0.496986	0.40
-0.500523	-0.497493	0.45
-0.512739	-0.498706	0.50
-0.572362	-0.500342	0.55
-0.707075	-0.502047	0.60
-1.010651	-0.503491	0.65

Exacto $\langle z^{-1} \hat{H}_{ef} \rangle_{\psi_s} = -0.5$

Gráfica 3 : $\langle r^{-2} \hat{H}_{eF} \rangle$, STO 1s con desarrollos
Gaussianos de N=2 y N=3 GTOs 1s.



3.3 Energía cinética

En la sección anterior, se analizó el comportamiento de la aproximación (3.2) sobre el valor de expectación del Hamiltoniano efectivo \hat{H}_{ef} . En esta integral se involucran dos tipos de operadores: El primero proporcional a r^{-2} , como son el operador de energía cinética, y el del potencial efectivo; y el segundo proporcional a r^{-1} , como es el de la energía potencial de atracción entre núcleo y electrón.

En esta sección, se analiza el comportamiento de la aproximación (3.2) sobre el valor de expectación de la energía cinética, el cual involucra solamente un tipo de operador, el proporcional a r^{-2} . Nuevamente se tiene el problema de que el operador de energía cinética ($-\frac{1}{2}\nabla^2$) resulta ser no hermitiano en un volumen finito; para resolverlo se utiliza la nueva expresión para la energía cinética descrita en (3.5) con $V = 0$. Además, se normaliza la integral respecto a Z^3 , para trabajar nuevamente con la variable $\rho = Zr$.

Para este caso, de la aproximación (3.2) se define la función

$$T(b) = \frac{1}{2} Z^{-3} \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \nabla \Psi_s^* \cdot \nabla \Psi_s \, dV - \frac{1}{2} Z^{-3} \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \nabla \Phi_s^* \cdot \nabla \Phi_s \, dV + \langle Z^{-1} \hat{T} \rangle_{\Phi_s} \quad (3.8)$$

y los resultados obtenidos para ejemplos a) y b) son:

$$\langle Z^{-1} \hat{T} \rangle_{\Psi_s} = 0.5 \quad (3.9a)$$

Taylor

$$T(b) \approx 4b^3 \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{4}b + \frac{1}{5}b^2 - \frac{1}{9}b^3 \right) - \frac{Z^{7/2}}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N C_i C_j (\alpha_{g_i} \alpha_{g_j})^{3/4} \chi$$

$$b^5 \left[\frac{2}{5} - \frac{2}{7}(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})b^2 + \frac{1}{9}(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})^2 b^4 \right] + \langle Z^{-1} \hat{T} \rangle_{\Phi_s} \quad (3.9b)$$

Tabla III. $\langle z^{-1} \hat{T} \rangle$ en u.a.: STO 1s
 Desarrollo Gaussiano de N=2 GTOs 1s. (Grafica 4)

T(b) (Taylor)	T(b)	b=Za
0.485833	0.485333	0.05
0.486329	0.486329	0.10
0.487513	0.487513	0.15
0.489529	0.489531	0.20
0.492377	0.492338	0.25
0.495935	0.495974	0.30
0.499965	0.500082	0.35
0.504135	0.504438	0.40
0.508019	0.508740	0.45
0.511085	0.512632	0.50
0.512641	0.515994	0.55
0.511723	0.518466	0.60
0.506883	0.519964	0.65

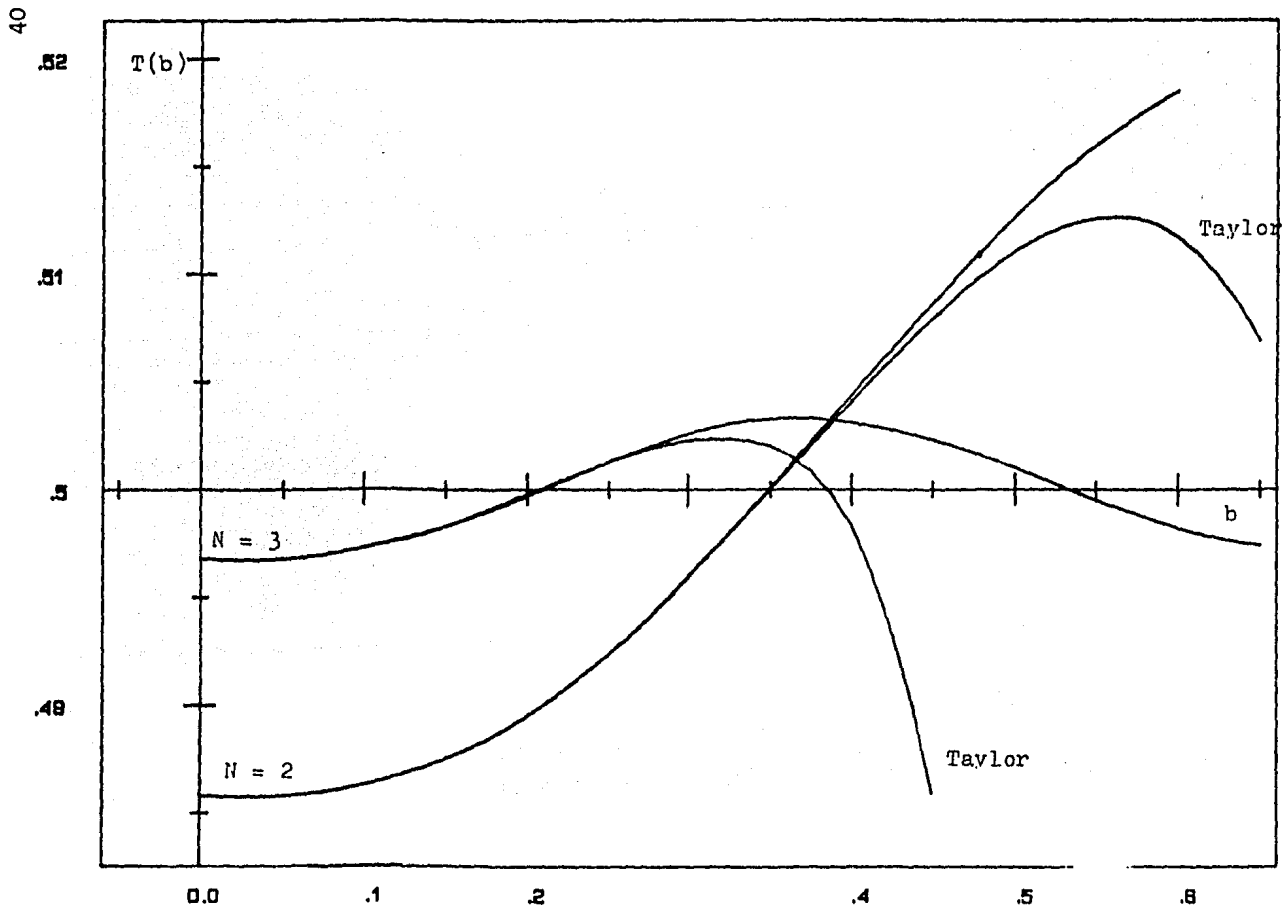
Exacto $\langle z^{-1} \hat{T} \rangle_{\psi_0} = 0.5$

Tabla IV. $\langle z^{-1} \hat{T} \rangle$ en u.a.: STO 1s
 Desarrollo Gaussiano de N=3 GTOs 1s. (Grafica 4)

T(b) (Taylor)	T(b)	b=Za
0.496829	0.496829	0.05
0.497292	0.497292	0.10
0.498302	0.498302	0.15
0.499746	0.499751	0.20
0.501277	0.501319	0.25
0.502348	0.502602	0.30
0.502032	0.503265	0.35
0.498266	0.503147	0.40
0.485885	0.502306	0.45
0.452601	0.500982	0.50
0.371737	0.499509	0.55
0.190189	0.498227	0.60
-0.190322	0.497399	0.65

Exacto $\langle z^{-1} \hat{T} \rangle_{\psi_0} = 0.5$

Gráfica 4 : $\langle z^{-2} \hat{T} \rangle$, STO 1s con desarrollos
Gaussianos de N=2 y N=3 GTOs 1s.



Exacta

$$T(b) = \frac{1}{2} - e^{-2b} \left(b^2 + b + \frac{1}{2} \right) - \frac{2^{5/2}}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N C_i C_j \frac{(\alpha_{g_i} \alpha_{g_j})^{3/4}}{(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})} X \quad (3.9c)$$

$$\left[- \left(\frac{3}{2(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})} b + b^3 \right) e^{-(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})b^2} + \frac{3}{2(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})} \int_0^b e^{-(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})\rho^2} d\rho \right] + \langle z^{-1} \hat{T} \rangle_{\Phi_s}$$

Las expresiones (3.9) son igualmente validas para ambos ejemplos, con

a) $N = 2$ y $\langle z^{-1} \hat{T} \rangle_{\Phi_s} = 0.485761$

b) $N = 3$ y $\langle z^{-1} \hat{T} \rangle_{\Phi_s} = 0.496753$

3.4 Energía potencial

Se analiza el comportamiento de la aproximación (3.2) sobre el valor de expectación de la energía potencial Coulombiana de repulsión entre el núcleo y el electrón. Esta integral involucra el otro tipo de operador mencionado al principio de la sección anterior, el proporcional a r^{-1} .

Para este caso, de la aproximación (3.2) se define la función

$$V(b) = z^{-1} \int_0^{\alpha} \int_0^{\alpha} \int_0^{2\pi} \Psi_s^* \left(\frac{-1}{r} \right) \Psi_s dV - z^{-1} \int_0^{\alpha} \int_0^{\alpha} \int_0^{2\pi} \Phi_s^* \left(\frac{-1}{r} \right) \Phi_s dv + \langle z^{-1} \hat{T} \rangle_{\Phi_s} \quad (3.10)$$

donde se ha normalizado respecto a Z , para trabajar con la variable $\rho = Zr$.

Ahora, se muestran los resultados obtenidos para los ejemplos a) y b).

$$\langle z^{-1} \left(\frac{-1}{r} \right) \rangle_{\Psi_s} = -1.0 \quad (3.11a)$$

Taylor

$$V(b) \approx -4b^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{2}{3}b + \frac{1}{2}b^2 - \frac{4}{15}b^3 \right) + \frac{2^{5/2}}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N C_i C_j X \quad (3.11b)$$

$$(\alpha_{g_i} \alpha_{g_j})^{3/4} b^2 \left[1 - \frac{1}{2} (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j}) b^2 + \frac{1}{6} (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})^2 b^4 \right] + \langle z^{-1} \left(\frac{-1}{r} \right) \rangle_{\Phi_s}$$

Tabla V. $\langle z^{-1}(-\frac{1}{r}) \rangle$ en u.a.: STO 1s
 Desarrollo Gaussiano de N=2 GTOs 1s. (Grafica 5)

V(b) (Taylor)	V(b)	b=Za
-0.973507	-0.973507	0.05
-0.978182	-0.978183	0.10
-0.984207	-0.984212	0.15
-0.990534	-0.990562	0.20
-0.996402	-0.996508	0.25
-1.001272	-1.001589	0.30
-1.004754	-1.005561	0.35
-1.006524	-1.008348	0.40
-1.006241	-1.009999	0.45
-1.003446	-1.010650	0.50
-0.997467	-1.010490	0.55
-0.987300	-1.009730	0.60
-0.971500	-1.008579	0.65

Exacto $\langle z^{-1}(-\frac{1}{r}) \rangle_{\psi_s} = -1.0$

Tabla VI. $\langle z^{-1}(-\frac{1}{r}) \rangle$ en u.a.: STO 1s
 Desarrollo Gaussiano de N=3 GTOs 1s. (Grafica 5)

V(b) (Taylor)	V(b)	b=Za
-0.994734	-0.994734	0.05
-0.996739	-0.996740	0.10
-0.998697	-0.998704	0.15
-1.000052	-1.000097	0.20
-1.000569	-1.000779	0.25
-1.000105	-1.000855	0.30
-0.998323	-1.000556	0.35
-0.994356	-1.000133	0.40
-0.986414	-0.999799	0.45
-0.971340	-0.999687	0.50
-0.944107	-0.999852	0.55
-0.897264	-1.000275	0.60
-0.820329	-1.000889	0.65

Exacto $\langle z^{-1}(-\frac{1}{r}) \rangle_{\psi_s} = -1.0$

Tabla V. $\langle z^{-1}(-\frac{1}{V}) \rangle$ en u.a.: STO 1s
 Desarrollo Gaussiano de N=2 GTOs 1s. (Grafica 5)

V(b) (Taylor)	V(b)	b=Za
-0.973507	-0.973507	0.05
-0.978182	-0.978183	0.10
-0.984207	-0.984212	0.15
-0.990534	-0.990562	0.20
-0.996402	-0.996508	0.25
-1.001272	-1.001589	0.30
-1.004754	-1.005561	0.35
-1.006524	-1.008348	0.40
-1.006241	-1.009999	0.45
-1.003446	-1.010650	0.50
-0.997467	-1.010490	0.55
-0.987300	-1.009730	0.60
-0.971500	-1.008579	0.65

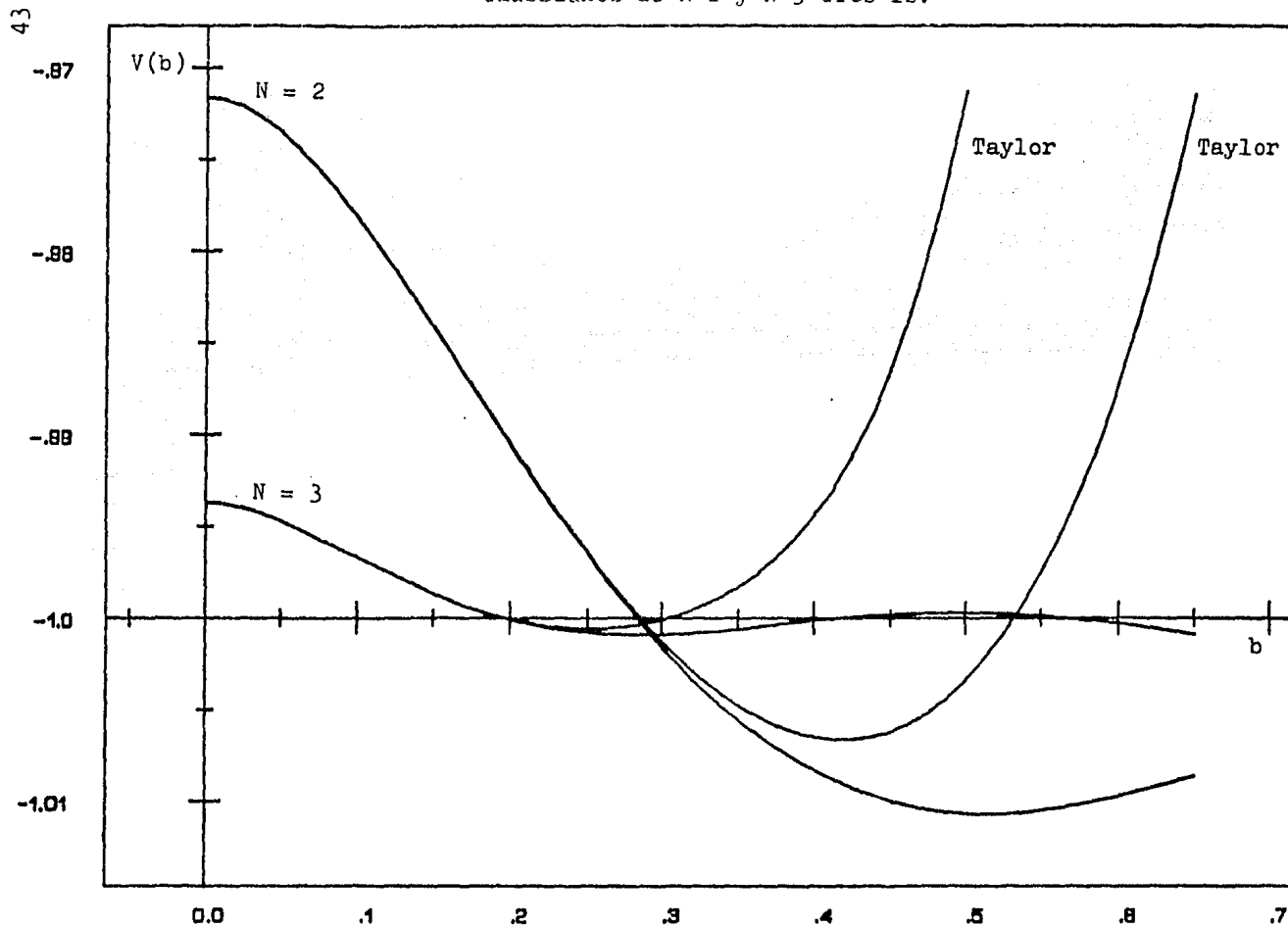
Exacto $\langle z^{-1}(-\frac{1}{V}) \rangle_{\psi_s} = -1.0$

Tabla VI. $\langle z^{-1}(-\frac{1}{V}) \rangle$ en u.a.: STO 1s
 Desarrollo Gaussiano de N=3 GTOs 1s. (Grafica 5)

V(b) (Taylor)	V(b)	b=Za
-0.994734	-0.994734	0.05
-0.996739	-0.996740	0.10
-0.998697	-0.998704	0.15
-1.000052	-1.000097	0.20
-1.000569	-1.000779	0.25
-1.000105	-1.000855	0.30
-0.998323	-1.000556	0.35
-0.994356	-1.000133	0.40
-0.986414	-0.999799	0.45
-0.971340	-0.999687	0.50
-0.944107	-0.999852	0.55
-0.897264	-1.000275	0.60
-0.820329	-1.000889	0.65

Exacto $\langle z^{-1}(-\frac{1}{V}) \rangle_{\psi_s} = -1.0$

Gráfica 5 : $\langle Z^{-1}(\frac{-1}{\sqrt{b}}) \rangle$, STO ls con desarrollos
Gaussianos de N=2 y N=3 GTOs ls.



Exacta

$$V(b) = 2 e^{-2b} \left(b + \frac{1}{2} \right) - 1 - \frac{2^{5/4}}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M C_i C_j \frac{(\alpha_{g_i} - \alpha_{g_j})^{3/4}}{(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})} \times \\ \left(e^{-(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j}) b^2} - 1 \right) + \langle z^{-1} \left(-\frac{1}{z} \right) \rangle_{\Phi_5} \quad (3.11c)$$

Las expresiones (3.11) son igualmente validas para ambos ejemplos, con

$$a) N = 2 \quad y \quad \langle z^{-1} \left(-\frac{1}{z} \right) \rangle_{\Phi_5} = -0.971574$$

$$b) N = 3 \quad y \quad \langle z^{-1} \left(-\frac{1}{z} \right) \rangle_{\Phi_5} = -0.993732$$

3.5 Integrales de interacción electrónica

Se ha mencionado en capítulos anteriores que las integrales de interacción electrónica son las más difíciles de evaluar, y aun más si estas contienen varios centros atómicos. Como se verá la aproximación de estas integrales es la más difícil.

Extendiendo la aproximación (3.2) a integrales de dos cuerpos, se tiene que la aproximación a la integral de interacción electrónica más general de un centro con STOs es

$$\langle \Psi_{s_i}(1) \Psi_{s_j}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_{s_r}(1) \Psi_{s_t}(2) \rangle \approx \int_0^a \int_0^a \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \Psi_{s_i}^*(1) \Psi_{s_r}(1) \times \\ \frac{1}{r_{12}} \Psi_{s_j}^*(2) \Psi_{s_t}(2) dV_1 dV_2 - \int_0^a \int_0^a \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \Phi_{s_i}^*(1) \Phi_{s_r}(1) \frac{1}{r_{12}} \Phi_{s_j}(2) \times \\ \Phi_{s_t}(2) dV_1 dV_2 + \langle \Phi_{s_i}(1) \Phi_{s_j}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_{s_r}(1) \Phi_{s_t}(2) \rangle \quad (3.12)$$

donde

$$\langle \Psi_{s_i}(1) \Psi_{s_j}(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_{s_r}(1) \Psi_{s_t}(2) \rangle = \delta(m_{s_i}, m_{s_r}) \delta(m_{s_j}, m_{s_t}) \times \\ \delta(m_{s_i} + m_{s_j}, m_{s_r} + m_{s_t}) \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} R_{n_{s_i}}^*(r_1) R_{n_{s_r}}(r_1) \frac{r_1^k}{r_{12}^{k+1}} R_{n_{s_j}}^*(r_2) \times \\ R_{n_{s_t}}(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 C_k(l_i, m_i; l_r, m_r) C_k(l_t, m_t; l_j, m_j) \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned}
 & \text{y} \\
 & \langle \Phi_{s_I}(1) \Phi_{s_J}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_{s_R}(1) \Phi_{s_T}(2) \rangle = \sum_I \sum_J \sum_R \sum_T C_{I,I} C_{J,J} C_{R,R} C_{T,T} \\
 & \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} R_{n_{J,R}}^* R_{n_{J,R}} R_{n_{J,S}} \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} R_{n_{J,S}}^* R_{n_{J,T}} R_{n_{J,T}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 C_k(l_I, m_I; l_R, m_R) \\
 & C_k(l_T, m_T; l_J, m_J) \delta(m_I + m_J; m_R + m_T) \delta(m_{s_I}, m_{s_R}) \delta(m_{s_J}, m_{s_T}) \quad (3.14)
 \end{aligned}$$

con m_s el número cuántico de spin, y

$$C_k(l_1, m_1; l_2, m_2) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \int \gamma_{l_1}^{m_1} \gamma_k^{m_2} \gamma_{l_2}^{m_1} d\Omega \quad (3.15)$$

conocidos como los coeficientes de Slater, los cuales se encuentran tabulados en varios textos de estructura atómica.

Debido a la dificultad que presentan estas integrales, se analiza solamente la integral de interacción electrónica más sencilla, la integral de Coulomb. Además, solamente se está interesado por conocer el comportamiento de la aproximación (3.2) sobre estas integrales.

En la integral de Coulomb se utilizan STOs 1s, y sus desarrollos Gaussianos de $N = 2$ GTOs 1s. En este caso se tiene $C_k(0, 0; 0, 0) = \delta_{k,0}$, eliminando así las sumatorias sobre k de las integrales. Para este caso, de (3.12) se define la función

$$\begin{aligned}
 I(b) = & Z^{-1} \int_0^a \int_0^a \int_0^a \int_0^a |\Psi_{1s}(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Psi_{1s}(2)|^2 dV_1 dV_2 - Z^{-1} \int_0^a \int_0^a \int_0^a \int_0^a \\
 & |\Phi_{1s}(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Phi_{1s}(2)|^2 dV_1 dV_2 + \langle \Phi_{1s}(1) \Phi_{1s}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_{1s}(1) \Phi_{1s}(2) \rangle \quad (3.16)
 \end{aligned}$$

donde se ha normalizado respecto a Z , para trabajar con la variable $\rho = Zr$.

Los resultados obtenidos son:

$$\langle \Psi_{1s}(1) \Psi_{1s}(2) | \frac{Z^{-1}}{r_{12}} | \Psi_{1s}(1) \Psi_{1s}(2) \rangle = 0.625 \quad (3.17a)$$

$$\langle \Phi_{1s}(1) \Phi_{1s}(2) | \frac{Z^{-1}}{r_{12}} | \Phi_{1s}(1) \Phi_{1s}(2) \rangle = 0.624640 \quad (3.17b)$$

Taylor

$$\begin{aligned}
I(b) &\approx \frac{16}{3} b^5 \left(\frac{2}{5} - \frac{7}{6} b + \frac{62}{35} b^2 - \frac{37}{20} b^3 + \frac{172}{135} b^4 - \frac{44}{75} b^5 + \frac{16}{99} b^6 \right) \\
&- \frac{2^7}{\pi} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \sum_{R=1}^N \sum_{T=1}^N C_I C_J C_R C_T (\alpha_{g_I} \alpha_{g_J} \alpha_{g_R} \alpha_{g_T})^{3/4} b^5 \left\{ \frac{2}{15} \right. \\
&- \frac{8}{105} (\alpha_{g_I} + \alpha_{g_R} + \alpha_{g_J} + \alpha_{g_T}) b^2 + \frac{1}{9} \left[\frac{5}{21} (\alpha_{g_I} + \alpha_{g_R})^2 + \frac{5}{21} (\alpha_{g_J} + \alpha_{g_T})^2 \right. \\
&+ \frac{2}{5} (\alpha_{g_I} + \alpha_{g_R}) (\alpha_{g_J} + \alpha_{g_T}) \left. \right] b^4 - \frac{6}{385} [(\alpha_{g_I} + \alpha_{g_R})^2 (\alpha_{g_J} + \alpha_{g_T}) \\
&+ (\alpha_{g_I} + \alpha_{g_R}) (\alpha_{g_J} + \alpha_{g_T})^2] b^6 + \frac{1}{182} (\alpha_{g_I} + \alpha_{g_R})^2 (\alpha_{g_J} + \alpha_{g_T})^2 b^8 \left. \right\} \\
&+ \langle \Phi_{15}(1) \Phi_{15}(2) | \frac{Z^{-1}}{\sqrt{12}} | \Phi_{15}(1) \Phi_{15}(2) \rangle \quad (3.17c)
\end{aligned}$$

exacta

$$\begin{aligned}
I(b) &= 4 \left[e^{-4b} \left(\frac{11}{32} + \frac{1}{8} b + \frac{7}{4} b^2 + b^3 \right) - e^{-2b} \left(b + \frac{1}{2} \right) \right. \\
&+ \left. \frac{5}{32} \right] - \frac{2^7}{\pi} \sum_{I=1}^N \sum_{R=1}^N \sum_{J=1}^N \sum_{T=1}^N C_I C_J C_R C_T (\alpha_{g_I} \alpha_{g_J} \alpha_{g_R} \alpha_{g_T})^{3/4} \times \\
&\int_0^b \int_0^b e^{-(\alpha_{g_I} + \alpha_{g_R}) p_1^2} \frac{1}{P_3} e^{-(\alpha_{g_J} + \alpha_{g_T}) p_2^2} p_1^2 p_2^2 dp_1 dp_2 \\
&+ \langle \Phi_{15}(1) \Phi_{15}(2) | \frac{Z^{-1}}{\sqrt{12}} | \Phi_{15}(1) \Phi_{15}(2) \rangle \quad (3.17d)
\end{aligned}$$

Las integrales que aparecen en la expresión anterior, se calcularon por medio de métodos numéricos.

Tabla VII. $\langle \Psi_{1s}(1) \Psi_{1s}(2) | \frac{Z^{-1}}{\sqrt{12}} | \Psi_{1s}(1) \Psi_{1s}(2) \rangle$ en u.a.: STOs 1s
Desarrollos Gaussianos de $N=2$ STOs 1s. (Grafica 6)

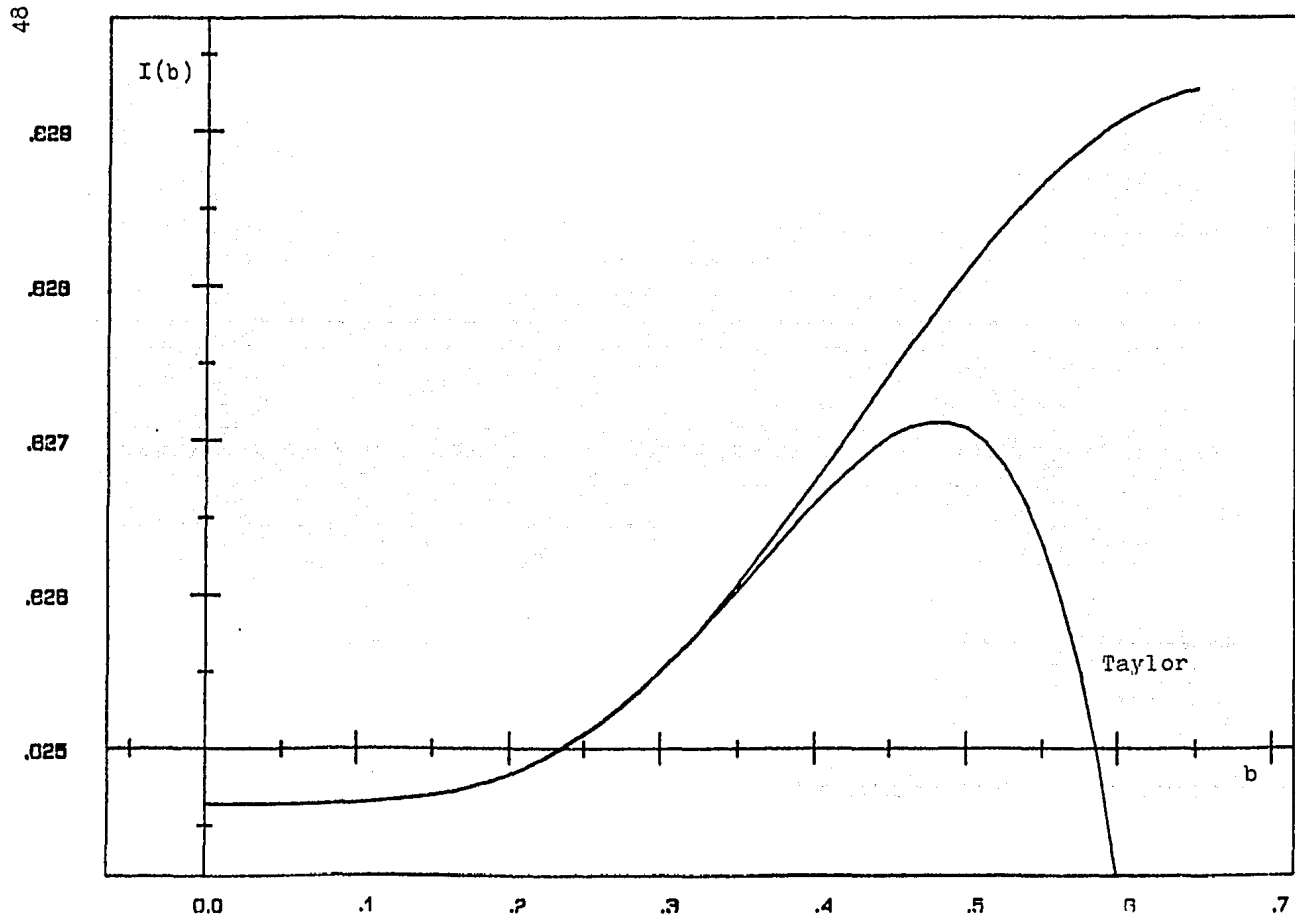
I(b) (Taylor)	I(b)	b=Za
0.624641	0.624641	0.05
0.624650	0.624650	0.10
0.624698	0.624698	0.15
0.624832	0.624832	0.20
0.625094	0.625095	0.25
0.625501	0.625511	0.30
0.626027	0.626069	0.35
0.626588	0.626732	0.40
0.627023	0.627434	0.45
0.627071	0.628100	0.50
0.626324	0.628660	0.55
0.624164	0.629059	0.60
0.619666	0.629270	0.65

Exacto $\langle \Psi_{1s}(1) \Psi_{1s}(2) | \frac{Z^{-1}}{\sqrt{12}} | \Psi_{1s}(1) \Psi_{1s}(2) \rangle = 0.625$

3.6 Integral de traslape

En las secciones anteriores, los STOs utilizados en las integrales son todos del mismo tipo, y del mismo exponente orbital, mostrándose que la aproximación (3.2) a estas integrales tiene un comportamiento muy similar. En esta sección se analiza el comportamiento de la aproximación (3.2) sobre la integral de traslape entre dos STOs, siendo esta un caso más general desde el punto de vista de que esta integral involucra distintos STOs, y también distintos exponentes orbitales. Debido a esto, se espera que el comportamiento de la aproximación (3.2) a estas integrales sea algo diferente al

Gráfica 6 : $\langle \Psi_1(b) \Psi_1(b) | \frac{Z^{-1}}{V_{12}} | \Psi_1(b) \Psi_1(b) \rangle$, STOs 1s con desarrollos Gaussianos de N=2 GTOs 1s.



mostrado en las secciones anteriores. Además, no se podrá hacer uso de la variable $\rho = Zr$ utilizada en las secciones anteriores, la cual permite el reescalamiento de los resultados para diferentes exponentes del STO.

Para este caso, de la aproximación (3.2) se define la función

$$O(\alpha) = \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_{s_1}^* \Psi_{s_2} dV - \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Phi_{s_1}^* \Phi_{s_2} dV + \langle \Phi_{s_1} | \Phi_{s_2} \rangle \quad (3.18)$$

Como ejemplos, se considera la integral de traslape entre dos STOs 1s con exponentes

$$\zeta_{s_1} = 1 \qquad \zeta_{s_2} = 2$$

cada uno con desarrollos Gaussianos de N=2 GTOs 1s, y con desarrollos Gaussianos de N=3 GTOs 1s, donde sus exponentes estan dados en términos de las α_{g_i}

$$\zeta_{g_{1i}} = \alpha_{g_i} \qquad \zeta_{g_{2i}} = 4 \alpha_{g_i}$$

Los resultados obtenidos para estos ejemplos son:

$$\langle \Psi_{1s_1} | \Psi_{1s_2} \rangle = 0.838052 \quad (3.19a)$$

Taylor

$$O(\alpha) \approx 8\sqrt{2} \alpha^3 \left(\frac{1}{3} - \frac{3}{4} \alpha + \frac{9}{10} \alpha^2 - \frac{3}{4} \alpha^3 \right) - \frac{32}{\sqrt{\pi}} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N C_I C_J \times \\ (\alpha_{g_I} \alpha_{g_J})^{3/4} \alpha^3 \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{5} (\alpha_{g_I} + 4\alpha_{g_J}) \alpha^2 + \frac{1}{14} (\alpha_{g_I} + 4\alpha_{g_J})^2 \alpha^4 \right] \\ + \langle \Phi_{1s_1} | \Phi_{1s_2} \rangle \quad (3.19b)$$

Exacta

$$O(\alpha) = \frac{8}{3} \sqrt{2} \left[\frac{2}{9} - e^{-3\alpha} \left(\alpha^2 + \frac{2}{3} \alpha + \frac{2}{9} \right) \right] - \frac{16}{\sqrt{\pi}} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N C_I C_J \times \\ \frac{(\alpha_{g_I} \alpha_{g_J})^{3/4}}{(\alpha_{g_I} + 4\alpha_{g_J})} \left[-\alpha e^{-(\alpha_{g_I} + 4\alpha_{g_J}) \alpha^2} + \int_0^\alpha e^{-(\alpha_{g_I} + 4\alpha_{g_J}) r^2} dr \right] \\ + \langle \Phi_{1s_1} | \Phi_{1s_2} \rangle \quad (3.19c)$$

Tabla VIII. $\langle \Psi_{s_1} | \Psi_{s_2} \rangle$: STOs ls con $\xi_{s_1}=1$ y $\xi_{s_2}=2$
 Desarrollos Gaussianos de N=2 GTOs ls. (Grafica 7)

O(a) (Taylor)	O(a)	a
0.803357	0.803357	0.05
0.804186	0.804186	0.10
0.805683	0.805693	0.15
0.807469	0.807540	0.20
0.808980	0.809332	0.25
0.809463	0.810781	0.30
0.807691	0.811765	0.35
0.801393	0.812313	0.40
0.786326	0.812550	0.45
0.754969	0.812625	0.50
0.694790	0.812659	0.55
0.586043	0.812715	0.60
0.399056	0.812790	0.65

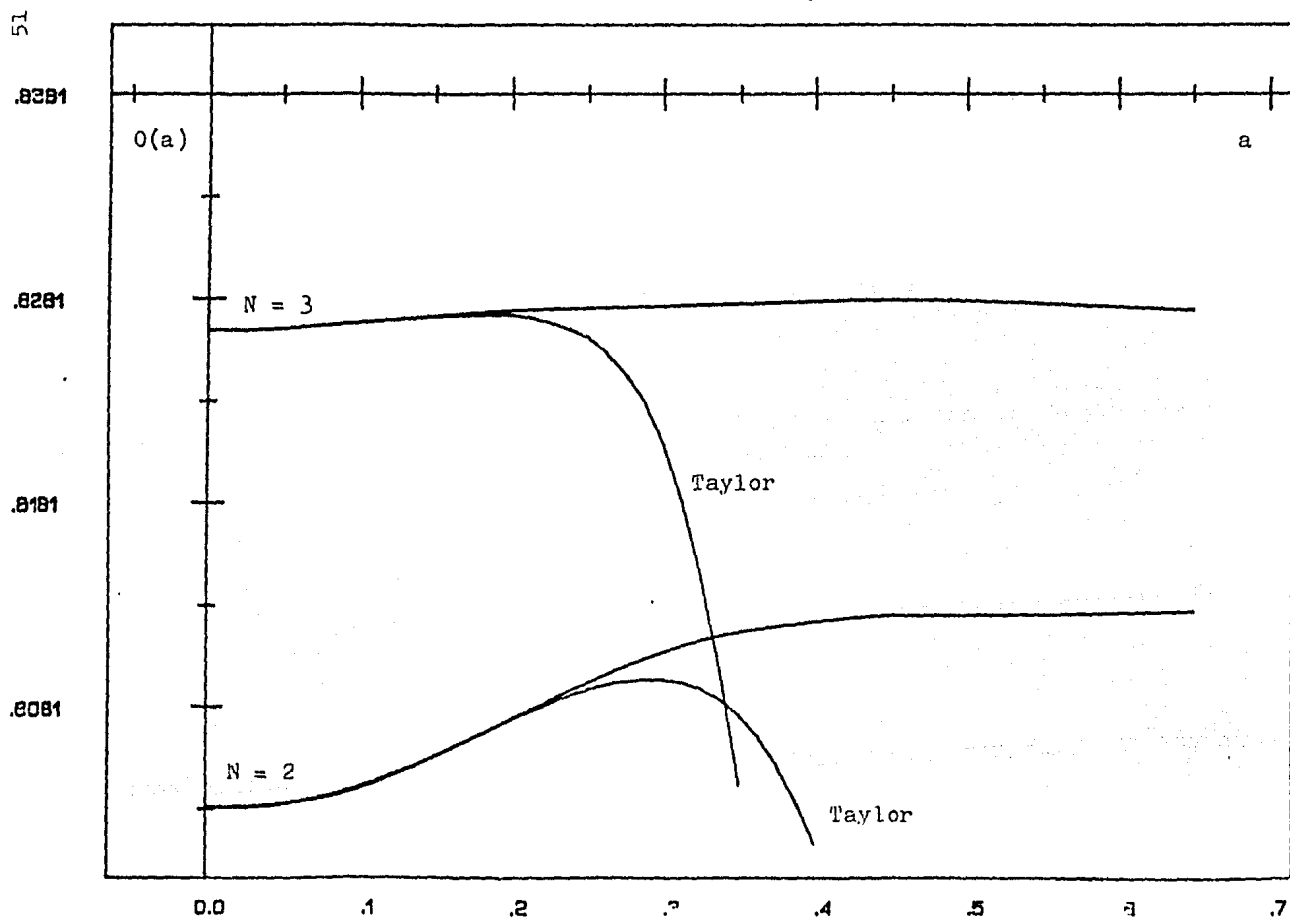
Exacto $\langle \Psi_{s_1} | \Psi_{s_2} \rangle = 0.838052$

Tabla IX. $\langle \Psi_{s_1} | \Psi_{s_2} \rangle$: STOs ls con $\xi_{s_1}=1$ y $\xi_{s_2}=2$
 Desarrollos Gaussianos de N=3 GTOs ls. (Grafica 7)

O(a) (Taylor)	O(a)	a
0.826648	0.826648	0.05
0.826940	0.826941	0.10
0.827263	0.827286	0.15
0.827285	0.827523	0.20
0.826153	0.827653	0.25
0.821041	0.827752	0.30
0.804309	0.827867	0.35
0.758953	0.827976	0.40
0.652006	0.828025	0.45
0.425588	0.827978	0.50
-0.014745	0.827845	0.55
-0.814651	0.827675	0.60
-2.188991	0.827530	0.65

Exacto $\langle \Psi_{s_1} | \Psi_{s_2} \rangle = 0.838052$

Gráfica 7 : $\langle \Psi_{1,1} | \Psi_{1,1} \rangle$, STOs 1s con $i_{x_1}=1$ y $i_{s_j}=2$
Desarrollos Gaussianos de $N=2$ y $N=3$ GTOs 1s.



Las expresiones (3.19) son igualmente validas para ambos ejemplos, con

$$a) N = 2 \text{ y } \langle \Phi_{s_1} | \Phi_{s_2} \rangle = 0.803193$$

$$b) N = 3 \text{ y } \langle \Phi_{s_1} | \Phi_{s_2} \rangle = 0.826570$$

3.7 Determinación del parámetro 'a'

En las secciones anteriores no se ha mencionado como determinar el parámetro 'a', tal que la aproximación (3.2) converga a la integral exacta con STOs. En esta sección se trata de establecer un criterio para determinar tal parámetro. Para ello, se calcula la integral de traslape entre Ψ_s y Φ_s con la corrección en el origen descrita en la aproximación (3.2). Esto dará una medida de que tanto se parece Φ_s (más la corrección en el origen) al STO Ψ_s . Entonces se buscará el valor de 'a' tal que

$$I = \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_s^* \Psi_s \, dV - \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_s^* \Phi_s \, dV + \langle \Psi_s | \Phi_s \rangle \quad (3.20)$$

De la expresión anterior, se define la función

$$P(b) = \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_s^* \Psi_s \, dV - \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_s^* \Phi_s \, dV + \langle \Psi_s | \Phi_s \rangle \quad (3.21)$$

donde nuevamente se trabaja con la variable $\rho = Zr$, permitiendo nuevamente el reescalamiento del parámetro 'a'. Debido a que este criterio involucra un solo STO, se espera que este sea particularmente aplicable a las integrales de un solo tipo de STO de las secciones (3.2), (3.3), y (3.4).

Se analizan los casos a) y b), obteniendose los siguientes resultados

Taylor

$$\begin{aligned}
 P(b) &\approx 4b^3 \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{2}b + \frac{2}{5}b^2 - \frac{2}{9}b^3 \right] - 2 \left[\frac{2^{7/2}}{\sqrt{\pi}} \right]^{1/2} \sum_{i=1}^N C_i \alpha_{g_i}^{3/4} \\
 &b^3 \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{4}b + \left(\frac{1}{2} - \alpha_{g_i} \right) \frac{b^2}{5} + \left(\alpha_{g_i} - \frac{1}{6} \right) \frac{b^3}{6} + \alpha_{g_i} (\alpha_{g_i} - 1) \frac{b^4}{14} \right. \\
 &\left. + \alpha_{g_i} \left(\frac{1}{3} - \alpha_{g_i} \right) \frac{b^5}{16} + \frac{1}{36} \alpha_{g_i}^2 b^6 - \frac{1}{120} \alpha_{g_i}^2 b^7 \right] + \langle \Psi_s | \Phi_s \rangle \quad (3.22a)
 \end{aligned}$$

Exacta

$$\begin{aligned}
 P(b) &= 1 - 2e^{-2b} \left(b^2 + b + \frac{1}{2} \right) - \left[\frac{2^{7/2}}{\sqrt{\pi}} \right]^{1/2} \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{\alpha_{g_i}^{1/4}} \times \\
 &\left[\left(\frac{1}{2\alpha_{g_i}} - b \right) e^{-(\alpha_{g_i} b^2 + b)} - \frac{1}{2\alpha_{g_i}} + \left(1 + \frac{1}{2\alpha_{g_i}} \right) e^{\frac{1}{4\alpha_{g_i}}} \times \right. \\
 &\left. \int_{\frac{1}{2\alpha_{g_i}}}^{b + \frac{1}{2\alpha_{g_i}}} e^{-\alpha_{g_i} t^2} dt \right] + \langle \Psi_s | \Phi_s \rangle \quad (3.22b)
 \end{aligned}$$

Las expresiones (3.22) son igualmente validas para ambos ejemplos, con

- a) $N = 2$ y $\langle \Psi_s | \Phi_s \rangle = 0.996652$
 b) $N = 3$ y $\langle \Psi_s | \Phi_s \rangle = 0.999392$

En el caso a), se encuentra que el valor de 'b = Za' que satisface la expresión (3.20) es

$$b_{op} \approx 0.35$$

Para este valor, solamente la aproximación al valor de expectación de la energía cinética es satisfactoria. En cambio, en las demás integrales (excepto la de traslape) los valores optimos de 'b' difieren del encontrado aquí, siendo la diferencia hasta de 0.15.

En el caso b), se encuentra que el valor de 'b' que sa.

Tabla X. $\langle \Psi_{15} | \Phi_{15} \rangle$: STO 1s
 Desarrollo Gaussiano de N=2 GTOs 1s. (Grafica 8)

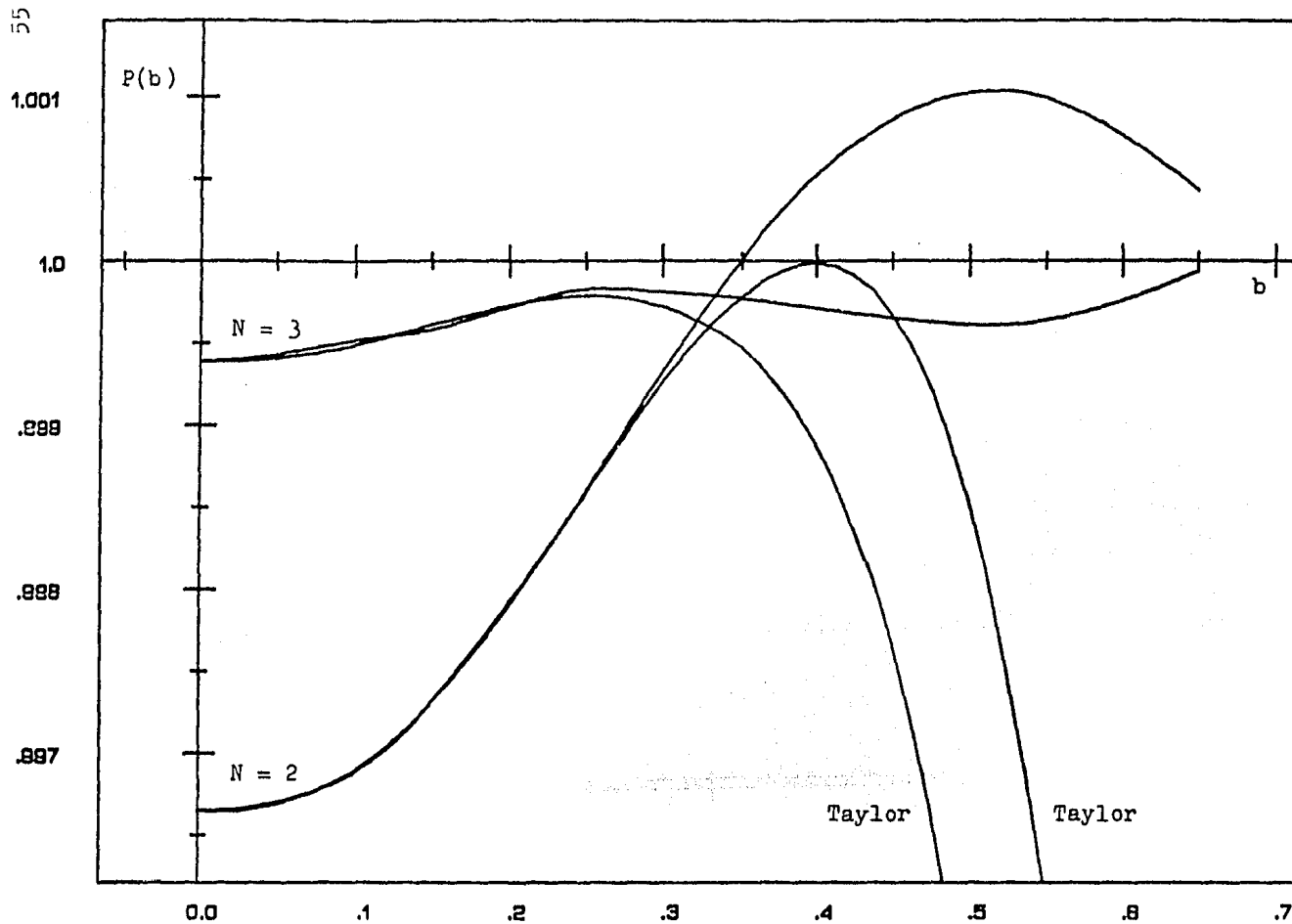
P(b) (Taylor)	P(b)	b=Za
0.996683	0.996702	0.05
0.996887	0.996875	0.10
0.997300	0.997259	0.15
0.997893	0.997913	0.20
0.998583	0.998586	0.25
0.999258	0.999319	0.30
0.999782	<u>1.000009</u>	0.35
<u>0.999990</u>	1.000526	0.40
0.999869	1.000872	0.45
0.998523	1.001029	0.50
0.996153	1.000991	0.55
0.991955	1.000764	0.60
0.985103	1.000423	0.65

Tabla XI. $\langle \Psi_{15} | \Phi_{15} \rangle$: STO 1s
 Desarrollo Gaussiano de N=3 GTOs 1s. (Grafica 8)

P(b) (Taylor)	P(b)	b=Za
0.999409	0.999433	0.05
0.999458	0.999518	0.10
0.999613	0.999534	0.15
0.999731	0.999720	0.20
<u>0.999736</u>	<u>0.999826</u>	0.25
0.999724	0.999811	0.30
0.999470	0.999774	0.35
0.998830	0.999703	0.40
0.997874	0.999645	0.45
0.995334	0.999608	0.50
0.991001	0.999643	0.55
0.983341	0.999763	0.60
0.970495	<u>0.999941</u>	0.65

Gráfica 8 : Criterio 1 para determinar $b=Za$

STOs ls con desarrollos Gaussianos de $N=2$ y $N=3$ GTOs ls.



tisface (3.20) es

$$b_{op} \approx 0.66$$

Sin embargo, este valor difiere grandemente de los valores optimos de 'b' de cada una de las integrales analizadas en el capítulo. Otro valor de 'b' de posible interés, es aquel en el cual $P(b)$ alcanza su primer máximo local (ver grafica). En este caso se encuentra

$$b' \approx 0.27$$

aun este valor difiere de los valores optimos de 'b' (origen de los nodos) de cada una de las integrales analizadas. Sin embargo, este punto proporciona aproximaciones mejores a cada una de las integrales, que las proporcionadas por el valor b_{op} .

De este análisis, se encuentra que el criterio (3.20) no es tan bueno como se pensaba. Esto muestra que existe cierta dificultad para determinar el valor optimo de 'b', debido principalmente a que este depende del tipo de operador involucrado en la integral.

Otro intento para determinar el parámetro $b = Za$ es el siguiente. Se podrá notar que en los casos analizados (STO 1s), el valor de expectación del Hamiltoniano efectivo \hat{H}_{ef} resulta ser igual a la suma de los valores de expectación de las energías cinética y potencial, es decir $\langle z^{-2} \hat{H}_{ef} \rangle$ coincide con la energía total

$$\langle z^{-2} \hat{H}_{ef} \rangle = \langle z^{-2} \hat{T} \rangle + \langle z^{-1} \left(-\frac{1}{r} \right) \rangle. \quad (3.23)$$

ya que para estos casos (1s) el potencial efectivo se anula. Para mostrar (3.23), se han graficado cada uno de los térmi

nos de (3.23) en una sola gráfica (gráficas 9 y 10). Esta gráfica revela cierta región (encerrada en un círculo), en la cual las aproximaciones son bastante buenas. En tal región, los errores de las aproximaciones a los valores de expectación de las energías cinética y potencial respecto a los valores exactos son iguales, y además mínimos. Aunque tales errores se suman al obtener la energía total, lo cual no es deseable. Lo mostrado anteriormente podría servir como un criterio para la elección de 'b', aunque sería aplicable solamente a estas integrales. Los valores de 'b' encontrados por este medio son:

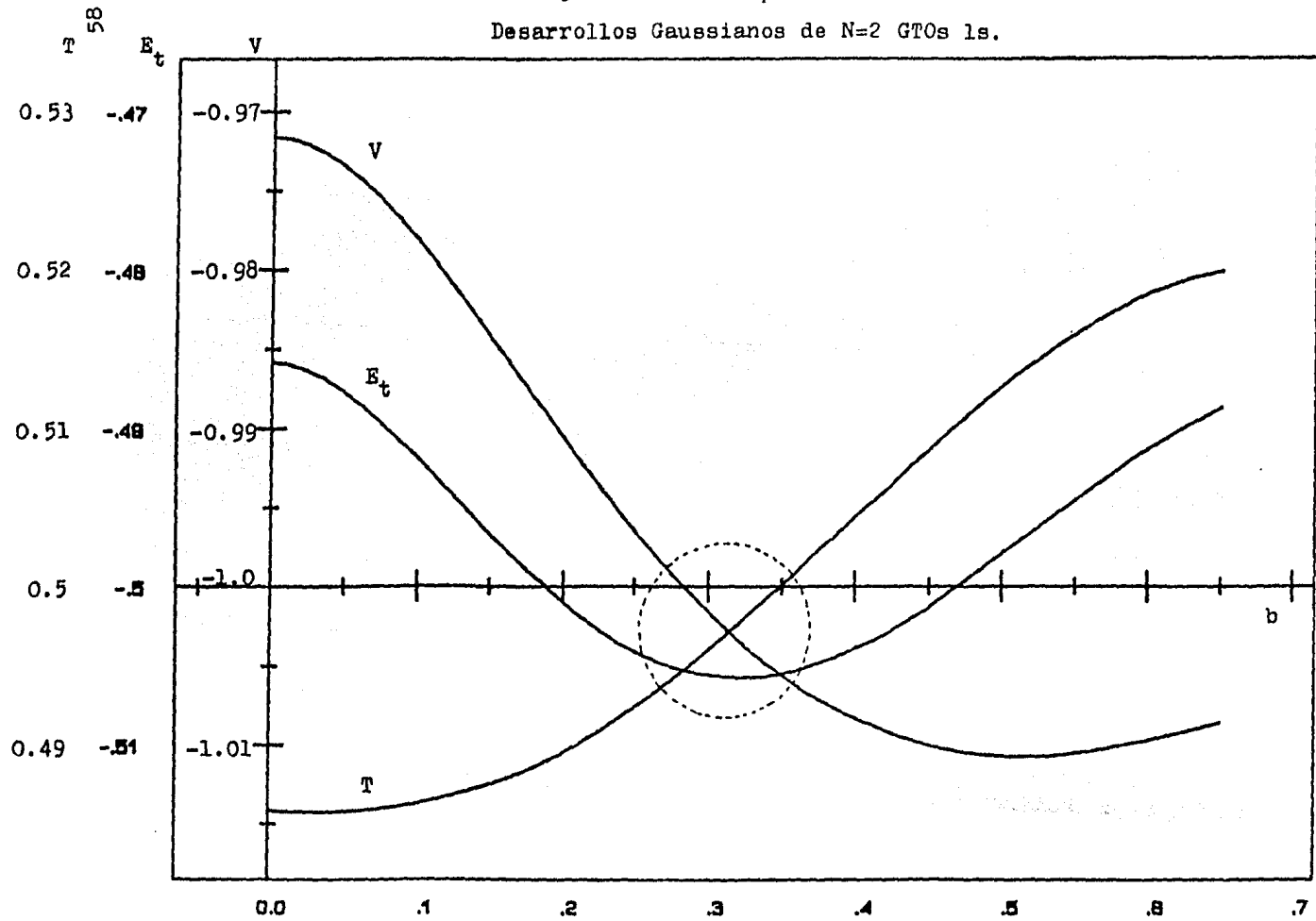
- a) $N = 2$ $b \approx 0.316$
 b) $N = 3$ $b \approx 0.204$

donde las aproximaciones del caso b) (desarrollos Gaussianos de $N=3$ GTOs 1s) son claramente mejores que las proporcionadas por el caso a), como lo muestran las gráficas 9 y 10.

Respecto a la integral de traslape entre dos STOs distintos, hay muy poco por discutir, solamente que el comportamiento de la aproximación (3.2) a esta integral es diferente al observado en las demás integrales analizadas (un solo tipo de STO). La causa del comportamiento lento de la aproximación a esta integral hacia su valor exacto, se debe principalmente a que para un valor dado de 'a', la corrección en el origen de la aproximación (3.2) puede ser suficiente para describir correctamente a un STO, mientras que la descripción del otro STO puede ser no tan buena, y viceversa. Por lo tanto, se pueden tener efectos compensatorios entre las aproximaciones de los STOs de la integral. Ante esto, será un poco difícil determinar el mejor valor de 'a'.

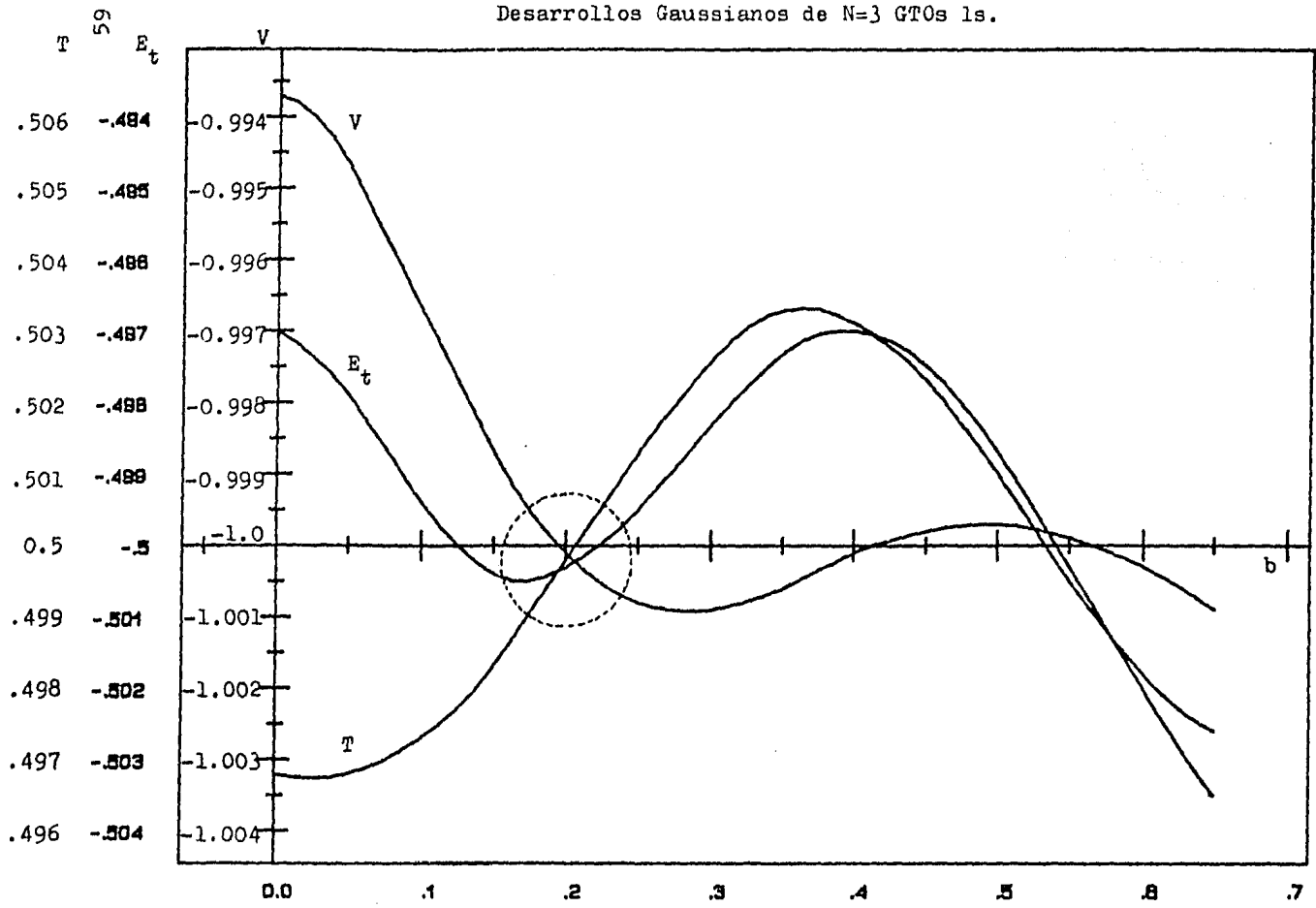
Gráfica 9 : Criterio 2 para determinar $b=Za$

Desarrollos Gaussianos de $N=2$ GTOs 1s.



Gráfica 10 : Criterio 2 para determinar $b=Za$

Desarrollos Gaussianos de $N=3$ GTOs ls.



Claro que para reafirmar o no lo discutido anteriormente, es necesario el análisis de la aproximación (3.2) a distintas integrales con diferentes STOs, el cual no está contemplado en esta tesis.

CONCLUSIONES

El problema de facilitar el cálculo de las integrales moleculares con STOs no se ha resuelto aun, ya que la aproximación integral desarrollada para tal fin, ha sido aplicada a integrales con STOs de un solo centro atómico. Sin embargo, tal estudio proporcionará las bases para la aplicación posterior de tal aproximación integral a dichas integrales.

Del estudio realizado, se encuentra que la aproximación integral proporciona resultados que mejoran considerablemente las integrales de desarrollos Gaussianos. Esto muestra que la corrección alrededor del origen de la aproximación integral, cumple con su objetivo de mejorar la integral de GTOs precisamente donde estos orbitales no son apropiados para su uso. Además, tal corrección evita el uso innecesario de muchos GTOs para describir mejor tales regiones, justificando así el uso de desarrollos Gaussianos de solamente 2 y 3 GTOs.

Se encuentra que existen ciertos valores del parámetro 'b' de la aproximación integral, tal que esta proporciona los valores exactos de cada una de las integrales con STOs. Por lo tanto, a partir de la integral de desarrollos Gaussianos, y una corrección en el origen, se pueden calcular las integrales con STOs. Mostrando claramente la ventaja que tiene la aproximación integral propuesta en integrales moleculares con STOs.

Se observa que el parámetro 'b' varía de un tipo de integral a otro, innidiendo establecer en forma clara un criterio general para la elección del valor óptimo de 'b', tal

que las aproximaciones a cada una de las integrales con STOs sean satisfactorias.

En la integral que involucra la energía potencial ($\sim r^{-1}$), el integrando tendrá la forma $rR(r)R^*(r)$, donde el término $rR(r)$ producirá que el STO y su desarrollo Gaussiano difieran mucho menos en el origen, dando así un menor peso a la corrección en el origen. En cambio, esto no sucede completamente en la integral de energía cinética, necesitando así una mayor corrección en el origen, y por lo tanto un valor mayor de 'b'. Esto muestra que el valor óptimo de 'b' depende fuertemente del operador involucrado en la integral.

En la integral de dos STOs distintos como la de traslape, se encuentra que el comportamiento de la aproximación a esta integral es diferente al observado en las demás integrales analizadas. La causa de tal comportamiento se debe principalmente a que para un valor dado de 'a', la corrección en el origen de la aproximación puede ser suficiente para describir correctamente a un STO, mientras que la descripción del otro STO puede no ser tan buena. Por lo tanto, se pueden tener efectos compensatorios entre las aproximaciones de los STOs, dando lugar a una muy poca mejora sobre la integral de desarrollos Gaussianos.

A manera de sugerencia, antes de llevar la aproximación integral propuesta a integrales con STOs de varios centros atómicos, será necesario un análisis de la aproximación a integrales de un solo centro atómico, pero con distintos STOs, para poder reafirmar o no lo discutido en la conclusión anterior.

Por último, se encuentra que las series de Taylor del

STO y de su desarrollo Gaussiano, cumplen con su objetivo al describir casi correctamente la aproximación integral en las regiones de interés. Y por lo tanto, muestran que podrán ser utilizadas en las aproximaciones a integrales con STOs de varios centros atómicos.

Apéndice A

En la sección 3.2 se mostró que la forma más conocida del operador de energía cinética

$$\hat{T} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (\text{A.1})$$

resulta ser no hermitiano para un volumen finito. Siendo esta una propiedad indispensable de los operadores (observables).

En este apéndice, se muestra la expresión alternativa de la energía cinética, la cual fue utilizada en el estudio de la aproximación (3.2) sobre los valores de expectación del Hamiltoniano efectivo \hat{H}_{ef} , y de la energía cinética. En general, se desea calcular

$$\int \psi_1^* \hat{T} \psi_2 dV = \int \psi_1^* \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi_2 dV \quad (\text{A.2})$$

(sobre todo el espacio) donde

$$\hat{p}^2 = \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 \quad \text{con} \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (\text{A.3})$$

Considerando solamente la componente \hat{p}_x , de (A.2) se tiene

$$\int \psi_1^* \hat{p}_x^2 \psi_2 dV = \int \psi_1^* \hat{p}_x (\hat{p}_x \psi_2) dV$$

definiendo $\phi = \hat{p}_x \psi_2$ y del hecho de que el operador \hat{p}_x es hermitiano se tiene

$$\int \psi_1^* \hat{p}_x^2 \psi_2 dV = \int (\hat{p}_x \psi_1)^* \phi dV$$

Por lo tanto, de (A.3) se obtiene

$$\int \psi_1^* \hat{p}_x^2 \psi_2 dV = \hbar^2 \int \left(\frac{\partial}{\partial x} \psi_1^* \right) \left(\frac{\partial}{\partial x} \psi_2 \right) dV \quad (\text{A.4})$$

El mismo resultado se obtiene para \hat{p}_y^2 y \hat{p}_z^2 . Entonces

$$\int \Psi_1^* \hat{T} \Psi_2 dV = \frac{\hbar^2}{2m} \int \nabla \Psi_1^* \cdot \nabla \Psi_2 dV \quad (\text{A.5})$$

siendo esta la expresión apropiada para el estudio de la aproximación (3.2) sobre las integrales que contienen la energía cinética.

Si se supone que las funciones de onda son de la forma

$$\Psi(\vec{r}) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

entonces se tiene de (A.5) (en u.a.)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \nabla \Psi_1^* \cdot \nabla \Psi_2 dV &= \frac{1}{2} \int_0^a \left[\left(\frac{d}{dr} R_1^*(r) \right) \left(\frac{d}{dr} R_2(r) \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{l(l+1)}{r^2} R_1^*(r) R_2(r) \right] r^2 dr \int_{\theta, \varphi} \delta_{m_1, m_2} \delta_{m_1, m_2} \quad (\text{A.6}) \end{aligned}$$

esta integral muestra que la expresión (A.5) para el operador de energía cinética es hermitiana en un volumen finito.

Ahora, del operador de energía cinética (A.1) se tiene

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_1^* \nabla^2 \Psi_2 dV &= -\frac{1}{2} \int_0^a \left[R_1^*(r) \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r R_2(r)) \right. \\ &\quad \left. - \frac{l(l+1)}{r^2} R_1^*(r) R_2(r) \right] r^2 dr \int_{\theta, \varphi} \delta_{m_1, m_2} \delta_{m_1, m_2} \end{aligned}$$

Esta última integral y la integral (A.6) solamente difieren en la parte radial, las cuales están relacionadas por simples integraciones por partes

$$\begin{aligned} -\int_0^a r R_1^*(r) \frac{d^2}{dr^2} (r R_2(r)) dr &= -r^2 R_1^*(r) \frac{d}{dr} R_2(r) \Big|_{r=a} \\ &\quad + \int_0^a \left(\frac{d}{dr} R_1^*(r) \right) \left(\frac{d}{dr} R_2(r) \right) r^2 dr \end{aligned}$$

Por lo tanto, las expresiones de los operadores de energía cinética (A.1) y (A.5) solo difieren en una condición de contorno, en el caso de un volumen finito. Y serán iguales, cuando $a \rightarrow \infty$ siempre y cuando $R_1(r)$, $R_2(r)$, y sus derivadas se

anulen en infinito; o cuando $R_1(r)$, $R_2(r)$, o sus derivadas cumplen ciertas condiciones regulares de contorno.

Además, si se considera el problema variacional de encontrar $\Psi(\vec{r})$ y $\Psi^*(\vec{r})$, bajo la restricción

$$\int \Psi(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}) dV = 1$$

las cuales causen que la variación sobre

$$\langle H \rangle = \int \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \Psi^* \cdot \nabla \Psi + V \Psi^* \Psi \right) dV \quad (\text{A.7})$$

se anule. Se encuentra que las dos ecs. diferenciales (las de Euler-Lagrange) obtenidas, son precisamente las ecs. de Schrödinger de Ψ y Ψ^*

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V \Psi - E \Psi = 0 \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi^* + V \Psi^* - E \Psi^* = 0$$

donde para asegurar que E (multiplicador indeterminado de Lagrange) sea un número real, es necesario que Ψ^* sea elegida como la complejo conjugada de Ψ .

Así que, la densidad Hamiltoniana

$$\mathcal{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla \Psi^* \cdot \nabla \Psi + V \Psi^* \Psi$$

y por lo tanto, la expresión (A.5) de la energía cinética, resultan ser más generales, además de ser hermitianas en un volumen finito.

Además, la expresión (A.5) amplía el espacio de funciones, al considerar las funciones que tienen al menos su primera derivada*. Esto produce que se encuentre un menor mínimo en (A.7).

* El operador de energía cinética (A.1) requiere de funciones de onda que tengan al menos segunda derivada.

Apéndice B

En este apéndice se muestran las expresiones generales obtenidas para cada una de las aproximaciones integrales descritas en el capítulo III, y algunos detalles referentes a su cálculo.

Hamiltoniano efectivo

La aproximación integral al valor de expectación del Hamiltoniano efectivo $\langle Z^{-2} \hat{H}_{ef} \rangle_{\psi_s}$ es

$$H_{ef}(b) = \int_0^a \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi_s^* Z^{-2} \hat{H}_{ef} \psi_s dV - \int_0^a \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \Phi_s^* Z^{-2} \hat{H}_{ef} \Phi_s dV + \langle Z^{-2} \hat{H}_{ef} \rangle_{\Phi_s} \quad (B.1)$$

$$\text{con} \quad \langle Z^{-2} \hat{H}_{ef} \rangle_{\psi_s} = -\frac{1}{2n_s^2} \quad (B.2)$$

Utilizando la expresión para la energía cinética descrita en el apéndice A, y realizando el cambio de variable $\rho = Zr$, los resultados obtenidos de cada uno de los términos de $H_{ef}(b)$ son:

Exacta

$$\int_0^a \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi_s^* Z^{-2} \hat{H}_{ef} \psi_s dV = \frac{1}{(2n_s)!} \left(\frac{Z}{n_s}\right)^{2n_s+1} \int_0^b \left[\frac{1}{2} (n_s-1)(2n_s-1) - \frac{(2n_s-1)}{n_s} \rho + \frac{1}{2n_s^2} \rho^2 \right] \rho^{2n_s-2} e^{-2\rho/n_s} d\rho \quad (B.3a)$$

$$\int_0^a \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \Phi_s^* Z^{-2} \hat{H}_{ef} \Phi_s dV = \sum_i \sum_j C_j C_i N_{ij} \int_0^b \left[\frac{1}{2} (n_{g_i}-1)(n_{g_j}-1) + n_s(n_s-n) - (n_{g_i}-1)\alpha_{g_j} + (n_{g_j}-1)\alpha_{g_i} \right] \rho^2 - \rho + 2\alpha_{g_i}\alpha_{g_j}\rho^4 \rho^{n_{g_i}+n_{g_j}-2} e^{-(\alpha_{g_i}+\alpha_{g_j})\rho^2} d\rho \quad (B.3b)$$

con

$$N_{ij} = \left[\frac{Z^{2n_{g_i}+\frac{3}{2}} Z^{2n_{g_j}+\frac{3}{2}}}{(2n_{g_i}-1)!(2n_{g_j}-1)!} \right]^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \alpha_{g_i}^{(2n_{g_i}+1)/4} \alpha_{g_j}^{(2n_{g_j}+1)/4}$$

Taylor

$$\int_0^{\alpha} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \Psi_s^* z^{-2} \hat{H}_{eF} \Psi_s dV \approx \frac{1}{(2n_s)!} \left(\frac{z}{n_s}\right)^{2n_s+1} \left\{ \frac{1}{2} (n_s-1)(2n_s-1) \frac{b^{2n_s-1}}{2n_s-1} \right. \\ \left. - (2n_s-1) \frac{b^{2n_s}}{2n_s} + \frac{1}{2n_s^2} [1 + 2(2n_s-1)(n_s+1)] \frac{b^{2n_s+1}}{2n_s+1} - \frac{1}{n_s^3} \times \right. \\ \left. [1 + \frac{z}{3} (2n_s-1)(n_s+2)] \frac{b^{2n_s+2}}{2n_s+2} + \frac{1}{3n_s^4} (8n_s-1) \frac{b^{2n_s+3}}{2n_s+3} \right. \\ \left. - \frac{z}{3n_s^5} \frac{b^{2n_s+4}}{2n_s+4} \right\} \quad (B.3c)$$

$$\int_0^{\alpha} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \Phi_s^* z^{-2} \hat{H}_{eF} \Phi_s dV \approx \sum_i \sum_j C_i C_j N_{ij} \left\{ \frac{1}{2} [(n_{g_i}-1)(n_{g_j}-1) \right. \\ \left. + n_s(n_s-1)] \frac{b^{n_{g_i}+n_{g_j}-1}}{n_{g_i}+n_{g_j}-1} - \frac{b^{n_{g_i}+n_{g_j}}}{n_{g_i}+n_{g_j}} - \left[\frac{1}{2} (n_s(n_s-1) + (n_{g_i}-1)(n_{g_j}-1)) \times \right. \right. \\ \left. \left. (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j}) + (n_{g_i}-1)\alpha_{g_j} + (n_{g_j}-1)\alpha_{g_i} \right] \frac{b^{n_{g_i}+n_{g_j}+1}}{n_{g_i}+n_{g_j}+1} + \right. \\ \left. (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j}) \frac{b^{n_{g_i}+n_{g_j}+2}}{n_{g_i}+n_{g_j}+2} + \left[\frac{1}{4} ((n_{g_i}-1)(n_{g_j}-1) + n_s(n_s-1)) (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})^2 \right. \right. \\ \left. \left. + ((n_{g_i}-1)\alpha_{g_j} + (n_{g_j}-1)\alpha_{g_i}) (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j}) + 2\alpha_{g_i}\alpha_{g_j} \right] \frac{b^{n_{g_i}+n_{g_j}+3}}{n_{g_i}+n_{g_j}+3} \right. \\ \left. - \frac{1}{2} (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})^2 \frac{b^{n_{g_i}+n_{g_j}+4}}{n_{g_i}+n_{g_j}+4} - \left[\frac{1}{2} ((n_{g_i}-1)\alpha_{g_j} + (n_{g_j}-1)\alpha_{g_i}) (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})^2 \right. \right. \\ \left. \left. + 2\alpha_{g_i}\alpha_{g_j} (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j}) \right] \frac{b^{n_{g_i}+n_{g_j}+5}}{n_{g_i}+n_{g_j}+5} + \alpha_{g_i}\alpha_{g_j} (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})^2 \frac{b^{n_{g_i}+n_{g_j}+7}}{n_{g_i}+n_{g_j}+7} \right\}$$

Las series de Taylor utilizadas son

$$e^{-z\rho/n_s} \approx 1 - \frac{z}{n_s} \rho + \frac{z^2}{n_s^2} \rho^2 - \frac{4}{3n_s^3} \rho^3$$

y

$$e^{-(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})\rho^2} \approx 1 - (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})\rho^2 + \frac{1}{2} (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})^2 \rho^4 \quad (B.4)$$

Las integrales (B.3a) y (B.3b) son evaluadas facilmente con las siguientes relaciones

$$\int x^m e^{\alpha x} dx = \frac{e^{\alpha x}}{\alpha} \left[x^m - m \frac{x^{m-1}}{\alpha} + \dots + (-1)^m \frac{m!}{\alpha^m} \right] \quad (B.5)$$

$$\int x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{e^{-\alpha x^2}}{(-2\alpha)} \left[x^{2n} + 2n \frac{x^{2n-2}}{2\alpha} + \dots + \frac{2n(2n-2)\dots 2}{(2\alpha)^n} \right]$$

$$\int x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{e^{-\alpha x^2}}{(-2\alpha)} \left[x^{2n-1} + (2n-1) \frac{x^{2n-3}}{2\alpha} + \dots + \frac{(2n-1)\dots 3 \cdot 1}{(2\alpha)^{n-1}} x \right]$$

$$+ (-1)^n \frac{(2n-1)\dots 3 \cdot 1}{(-2\alpha)^n} \int e^{-\alpha x^2} dx \quad (\text{B.6})$$

El único término de (B.1) que falta por calcular es $\langle z^{-2} H_{ef} \rangle_{\Phi_s}$, pero este ya ha sido calculado en la sección 2.3 (Tabla I, can. II).

Energía cinética

La aproximación integral al valor de expectación de la energía cinética $\langle z^{-2} \hat{T} \rangle_{\Psi_s}$ es

$$T(b) = \frac{z^{-2}}{2} \int_0^a \int_0^{2\pi} \nabla \Psi_s^* \cdot \nabla \Psi_s dv - \frac{z^{-2}}{2} \int_0^a \int_0^{2\pi} \nabla \Phi_s^* \cdot \nabla \Phi_s dv + \langle z^{-2} \hat{T} \rangle_{\Phi_s} \quad (\text{B.7})$$

donde se utiliza nuevamente la expresión de la energía cinética descrita en el apéndice A, y se realiza el cambio de variable $\rho = zr$. Los resultados obtenidos son:

$$\langle z^{-2} \hat{T} \rangle_{\Psi_s} = \frac{1}{n_s^2} \left[\frac{n_s^2 + \ell(\ell+1)}{n_s(2n_s-1)} - \frac{1}{2} \right] \quad (\text{B.8a})$$

$$\langle z^{-2} \hat{T} \rangle_{\Phi_s} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j C_i C_j N_{ij} \left\{ \frac{1}{2} \left[(n_{gi}-1)(n_{gj}-1) + \ell(\ell+1) \right] \right\} \quad (\text{B.8b})$$

$$\left[\frac{(n_{gi}+n_{gj}-1)}{2} - \frac{(n_{gi}-1)\alpha_{gj} + (n_{gj}-1)\alpha_{gi}}{(\alpha_{gi} + \alpha_{gj})} \right] \Gamma \left(\frac{n_{gi}+n_{gj}+1}{2} \right)$$

$$+ \frac{z \alpha_{gi} \alpha_{gj}}{(\alpha_{gi} + \alpha_{gj})^2} \Gamma \left(\frac{n_{gi}+n_{gj}+3}{2} \right) \left\} (\alpha_{gi} + \alpha_{gj})^{-(n_{gi}+n_{gj}-1)/2}$$

Exacta

$$\frac{z^{-2}}{2} \int_0^a \int_0^{2\pi} \nabla \Psi_s^* \cdot \nabla \Psi_s dv = \frac{1}{2(2n_s)!} \left(\frac{z}{n_s} \right)^{2n_s+1} \int_0^b \left[(n_s-1)^2 \right.$$

$$\left. + \ell(\ell+1) - \frac{z(n_s-1)}{n_s} \rho + \frac{1}{n_s^2} \rho^2 \right] \rho^{2n_s-2} e^{-z\rho/n_s} d\rho \quad (\text{B.8c})$$

$$\begin{aligned} \frac{\pi^{-2}}{2} \int_0^{\alpha} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \nabla \Phi_s^* \cdot \nabla \Phi_s \, dV &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j C_i C_j N_{ij} \int_0^b \left\{ (n_{g_i}-1)(n_{g_j}-1) \right. \\ &+ \ell(\ell+1) - 2 \left[(n_{g_i}-1)\alpha_{g_j} - (n_{g_j}-1)\alpha_{g_i} \right] \rho^2 + 4\alpha_{g_i}\alpha_{g_j}\rho^4 \left. \right\} \times \\ &\rho^{n_{g_i}+n_{g_j}-2} e^{-(\alpha_{g_i}+\alpha_{g_j})\rho^2} \, d\rho \end{aligned} \quad (\text{B.8d})$$

Taylor

$$\begin{aligned} \frac{\pi^{-2}}{2} \int_0^{\alpha} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \nabla \Psi_s^* \cdot \nabla \Psi_s \, dV &\approx \frac{1}{(2n_s)!} \left(\frac{2}{n_s} \right)^{2n_s+1} \left\{ \frac{1}{2} \left[(n_s-1)^2 + \ell(\ell+1) \right] \frac{b^{2n_s-1}}{2n_s-1} \right. \\ &- \frac{1}{n_s} \left[(n_s-1)^2 + \ell(\ell+1) + n_s-1 \right] \frac{b^{2n_s}}{2n_s} + \frac{1}{n_s^2} \left[(n_s-1)^2 + \ell(\ell+1) + \right. \\ &+ 2(n_s-1) + \frac{1}{2} \left. \right] \frac{b^{2n_s+1}}{2n_s+1} - \frac{2}{3n_s^3} \left[(n_s-1)^2 + \ell(\ell+1) + 3(n_s-1) + \frac{3}{2} \right] \frac{b^{2n_s+2}}{2n_s+2} \\ &\left. + \frac{1}{n_s^4} \left[\frac{4}{3}(n_s-1) + 1 \right] \frac{b^{2n_s+3}}{2n_s+3} - \frac{2}{3n_s^5} \frac{b^{2n_s+4}}{2n_s+4} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.8e})$$

$$\begin{aligned} \frac{\pi^{-2}}{2} \int_0^{\alpha} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \nabla \Phi_s^* \cdot \nabla \Phi_s \, dV &\approx \sum_i \sum_j C_i C_j N_{ij} \left\{ \frac{1}{2} \left[(n_{g_i}-1)(n_{g_j}-1) \right. \right. \\ &+ \ell(\ell+1) \left. \right] \frac{b^{n_{g_i}+n_{g_j}-1}}{n_{g_i}+n_{g_j}-1} - \left[\frac{1}{2} \left((n_{g_i}-1)(n_{g_j}-1) + \ell(\ell+1) \right) (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j}) \right. \\ &+ (n_{g_i}-1)\alpha_{g_j} + (n_{g_j}-1)\alpha_{g_i} \left. \right] \frac{b^{n_{g_i}+n_{g_j}+1}}{n_{g_i}+n_{g_j}+1} + \left[\frac{1}{4} \left((n_{g_i}-1)(n_{g_j}-1) + \ell(\ell+1) \right) \times \right. \\ &(\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})^2 + \left. \left((n_{g_i}-1)\alpha_{g_j} + (n_{g_j}-1)\alpha_{g_i} \right) (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j}) + 2\alpha_{g_i}\alpha_{g_j} \right] \times \\ &\frac{b^{n_{g_i}+n_{g_j}+3}}{n_{g_i}+n_{g_j}+3} - \left[\frac{1}{2} \left((n_{g_i}-1)\alpha_{g_j} + (n_{g_j}-1)\alpha_{g_i} \right) (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})^2 + 2\alpha_{g_i}\alpha_{g_j} \times \right. \\ &\left. (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j}) \right] \frac{b^{n_{g_i}+n_{g_j}+5}}{n_{g_i}+n_{g_j}+5} + \alpha_{g_i}\alpha_{g_j} (\alpha_{g_i} + \alpha_{g_j})^2 \frac{b^{n_{g_i}+n_{g_j}+7}}{n_{g_i}+n_{g_j}+7} \left. \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.8f})$$

Donde se utilizan las series de Taylor (B.4), y las integrales (B.8c) y (B.8d) se calculan facilmente de las relaciones (B.5) y (B.6).

Energía potencial

La aproximación integral al valor de expectación de la energía potencial Coulombiana de repulsión núcleo-electrón $\langle -\frac{Z^{-1}}{r} \rangle_{\Psi_s}$ es:

$$V(b) = \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_s^* \left(-\frac{Z^{-1}}{r} \right) \Psi_s dV - \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Phi_s^* \left(-\frac{Z^{-1}}{r} \right) \Phi_s dV + \langle -\frac{Z^{-1}}{r} \rangle_{\Phi_s} \quad (\text{B.9})$$

Realizando el cambio de variable $\rho = Zr$, los resultados obtenidos son :

$$\langle -\frac{Z^{-1}}{r} \rangle_{\Psi_s} = -\frac{1}{n_s^2} \quad (\text{B.10a})$$

$$\langle -\frac{Z^{-1}}{r} \rangle_{\Phi_s} = -\sum_i \sum_j C_i C_j N_{ij} \frac{\Gamma((n_{gi} + n_{gj})/2)}{Z(\alpha_{gi} + \alpha_{gj})^{(n_{gi} + n_{gj})/2}} \quad (\text{B.10b})$$

Exacto

$$\int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_s^* \left(-\frac{Z^{-1}}{r} \right) \Psi_s dV = \frac{-1}{(2n_s)!} \left(\frac{Z}{n_s} \right)^{2n_s+1} \int_0^b \rho^{2n_s-1} e^{-\rho/n_s} d\rho \quad (\text{B.10c})$$

$$\int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Phi_s^* \left(-\frac{Z^{-1}}{r} \right) \Phi_s dV = -\sum_i \sum_j C_i C_j N_{ij} \int_0^b \rho^{n_{gi} + n_{gj} - 1} e^{-(\alpha_{gi} + \alpha_{gj})\rho} d\rho \quad (\text{B.10d})$$

Taylor

$$\int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_s^* \left(-\frac{Z^{-1}}{r} \right) \Psi_s dV \approx \frac{-1}{(2n_s)!} \left(\frac{Z}{n_s} \right)^{2n_s+1} \left\{ \frac{b^{2n_s}}{2n_s} - \frac{Z}{n_s} \frac{b^{2n_s+1}}{2n_s+1} + \frac{Z^2}{n_s^2} \frac{b^{2n_s+2}}{2n_s+2} - \frac{4}{3n_s^3} \frac{b^{2n_s+3}}{2n_s+3} \right\} \quad (\text{B.10e})$$

$$\int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Phi_s^* \left(-\frac{Z^{-1}}{r} \right) \Phi_s dV \approx -\sum_i \sum_j C_i C_j N_{ij} \left\{ \frac{b^{n_{gi} + n_{gj}}}{n_{gi} + n_{gj}} - (\alpha_{gi} + \alpha_{gj}) \frac{b^{n_{gi} + n_{gj} + 2}}{n_{gi} + n_{gj} + 2} + \frac{1}{2} (\alpha_{gi} + \alpha_{gj})^2 \frac{b^{n_{gi} + n_{gj} + 4}}{n_{gi} + n_{gj} + 4} \right\} \quad (\text{B.10f})$$

Donde nuevamente se utilizaron las series de Taylor (B.4), y las integrales se calculan facilmente de (B.5) y (B.6).

Integral de interacción electrónica

La aproximación a la integral más general de interacción electrónica $\langle \Psi_{s_i}(1) \Psi_{s_j}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_{s_r}(1) \Psi_{s_t}(2) \rangle$ de un centro atómico es:

$$I(b) = \int_0^a \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^a \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \Psi_{s_i}^*(1) \Psi_{s_r}(1) \frac{1}{r_{12}} \Psi_{s_j}^*(2) \Psi_{s_t}(2) dV_1 dV_2 - \int_0^a \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^a \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \Phi_{s_i}^*(1) \times \\ \Phi_{s_r}(1) \frac{1}{r_{12}} \Phi_{s_j}^*(2) \Phi_{s_t}(2) dV_1 dV_2 + \langle \Phi_{s_i}(1) \Phi_{s_j}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_{s_r}(1) \Phi_{s_t}(2) \rangle \quad (B.11)$$

En este caso a diferencia de las demás integrales analizadas, la aproximación se aplica solamente a un ejemplo particular. El ejemplo utilizado es la integral de Coulomb de STOs 1s, y el uso de desarrollos Gaussianos de N GTOs 1s. Realizando nuevamente el cambio de variable $\rho = Zr$, los resultados obtenidos son:

$$\langle \Psi_{1s}(1) \Psi_{1s}(2) | \frac{Z^{-1}}{r_{12}} | \Psi_{1s}(1) \Psi_{1s}(2) \rangle = \frac{5}{8} \quad (B.12a)$$

$$\langle \Phi_{1s}(1) \Phi_{1s}(2) | \frac{Z^{-1}}{r_{12}} | \Phi_{1s}(1) \Phi_{1s}(2) \rangle = \frac{16}{\sqrt{\pi^4}} \sum_I \sum_J \sum_R \sum_T C_I C_J C_R C_T \times \\ \frac{(\alpha_{g_I} \alpha_{g_J} \alpha_{g_R} \alpha_{g_T})^{3/4}}{(\alpha_{g_I} + \alpha_{g_R})(\alpha_{g_J} + \alpha_{g_T})} \frac{1}{(\alpha_{g_I} + \alpha_{g_J} + \alpha_{g_R} + \alpha_{g_T})^{1/2}} \quad (B.12b)$$

Exacto

$$\int_0^a \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^a \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |\Psi_{1s}(1)|^2 \frac{Z^{-1}}{r_{12}} |\Psi_{1s}(2)|^2 dV_1 dV_2 = 4 \left\{ e^{-4b} \left[b^3 + \frac{7}{4} b^2 \right] \right. \\ \left. + \frac{11}{8} b + \frac{11}{32} \right\} - e^{-2b} \left[b + \frac{1}{2} \right] + \frac{5}{32} \quad (B.12c)$$

$$\int_0^a \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^a \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |\Phi_{1s}(1)|^2 \frac{Z^{-1}}{r_{12}} |\Phi_{1s}(2)|^2 dV_1 dV_2 = \frac{Z^7}{\pi^4} \sum_I \sum_J \sum_R \sum_T C_I C_J C_R C_T \times \\ (\alpha_{g_I} \alpha_{g_J} \alpha_{g_R} \alpha_{g_T})^{3/4} \int_0^b \int_0^b e^{-(\alpha_{g_I} + \alpha_{g_R})\rho_1^2} \frac{1}{\rho_1} \times \\ e^{-(\alpha_{g_J} + \alpha_{g_T})\rho_2^2} \rho_1^2 \rho_2^2 d\rho_1 d\rho_2 \quad (B.12d)$$

Taylor

$$\int_0^a \int_0^a \int_0^a \int_0^a \int_0^a |\Psi_{15}(1)|^2 \frac{z^{-1}}{Y_{12}} |\Psi_{15}(2)|^2 dv_1 dv_2 \approx \frac{16}{3} b^5 \left\{ \frac{2}{5} - \frac{7}{6} b + \frac{67}{35} b^2 - \frac{37}{20} b^3 + \frac{172}{135} b^4 - \frac{44}{75} b^5 + \frac{16}{99} b^6 \right\} \quad (\text{B.12e})$$

$$\int_0^a \int_0^a \int_0^a \int_0^a \int_0^a |\Phi_{15}(1)|^2 \frac{z^{-1}}{Y_{12}} |\Phi_{15}(2)|^2 dv_1 dv_2 \approx \frac{2^7}{\pi} \sum_{\mathbb{I}} \sum_{\mathbb{J}} \sum_{\mathbb{R}} \sum_{\mathbb{T}} C_{\mathbb{I}} C_{\mathbb{J}} C_{\mathbb{R}} C_{\mathbb{T}} (\alpha_{g_{\mathbb{I}}} \alpha_{g_{\mathbb{J}}} \alpha_{g_{\mathbb{R}}} \alpha_{g_{\mathbb{T}}})^{3/4} b^5 \left\{ \frac{2}{15} - \frac{8}{105} (\alpha_{g_{\mathbb{I}}} + \alpha_{g_{\mathbb{J}}} + \alpha_{g_{\mathbb{R}}} + \alpha_{g_{\mathbb{T}}}) b^2 + \frac{1}{4} \left[\frac{5}{21} (\alpha_{g_{\mathbb{I}}} + \alpha_{g_{\mathbb{R}}})^2 + \frac{2}{5} (\alpha_{g_{\mathbb{J}}} + \alpha_{g_{\mathbb{T}}}) (\alpha_{g_{\mathbb{I}}} + \alpha_{g_{\mathbb{T}}}) + \frac{5}{21} (\alpha_{g_{\mathbb{J}}} + \alpha_{g_{\mathbb{T}}})^2 \right] b^4 - \frac{6}{385} \left[(\alpha_{g_{\mathbb{I}}} + \alpha_{g_{\mathbb{R}}})^2 (\alpha_{g_{\mathbb{J}}} + \alpha_{g_{\mathbb{T}}}) + (\alpha_{g_{\mathbb{I}}} + \alpha_{g_{\mathbb{R}}}) (\alpha_{g_{\mathbb{J}}} + \alpha_{g_{\mathbb{T}}})^2 \right] b^6 + \frac{1}{182} (\alpha_{g_{\mathbb{I}}} + \alpha_{g_{\mathbb{R}}})^2 (\alpha_{g_{\mathbb{J}}} + \alpha_{g_{\mathbb{T}}})^2 b^8 \right\} \quad (\text{B.12f})$$

Las integrales (B.12d) resultan ser difíciles de evaluar analíticamente, así que se recurre al uso de métodos numéricos de integración. Antes de ello se realiza el cambio de variable

$$x_1 = \frac{\rho_1}{b} \quad x_2 = \frac{\rho_2}{b}$$

obteniendo

$$\int_0^b \int_0^b e^{-(\alpha_{g_{\mathbb{I}}} + \alpha_{g_{\mathbb{R}}}) \rho_1^2} \frac{1}{\rho_2} e^{-(\alpha_{g_{\mathbb{J}}} + \alpha_{g_{\mathbb{T}}}) \rho_2^2} \rho_1^2 \rho_2^2 d\rho_1 d\rho_2 = b^5 \int_0^1 \int_0^1 e^{-(\alpha_{g_{\mathbb{I}}} + \alpha_{g_{\mathbb{R}}}) b^2 x_1^2} \frac{1}{x_2} e^{-(\alpha_{g_{\mathbb{J}}} + \alpha_{g_{\mathbb{T}}}) b^2 x_2^2} x_1^2 x_2^2 dx_1 dx_2$$

Ahora se tiene

$$\int_0^1 x^k f(x) dx \approx \sum_{\lambda=1}^n w_{\lambda} f(x_{\lambda}) \quad (\text{B.13})$$

con x_{λ} el λ -ésimo cero del polinomio

$$q_n(x) = \sqrt{k+2n+1} P_n^{(k,0)}(1-2x)$$

y

$$\omega_i = \left\{ \sum_{j=0}^{n-1} [q_j(x_i)]^2 \right\}^{-1}$$

donde $P_n^{(k,0)}$ es el polinomio de Jacobi. Generalizando (B.13) a una integral bidimensional, se tiene

$$\int_0^1 \int_0^1 x_1^{k_1} x_2^{k_2} f(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \approx \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_2} \omega_i^{(1)} \omega_j^{(2)} f(x_i^{(1)}, x_j^{(2)}) \quad (\text{B.14})$$

En el cálculo numérico de nuestras integrales, se utiliza (B.14) con

$$K_1 = K_2 = 2 \qquad n_1 = n_2 = 8$$

donde los ceros de q_n y los factores de peso ω_i se encuentran tabulados en Abramowitz M. y Stegun I. A., Handbook of Mathematical Functions.

Integral de Traslape

La aproximación a la integral de traslape entre dos STOs distintos es:

$$O(a) = \int_0^a \int_0^a \int_0^{2\pi} \Psi_{s_i}^* \Psi_{s_j} dV - \int_0^a \int_0^a \int_0^{2\pi} \Phi_{s_i}^* \Phi_{s_j} dV + \langle \Phi_{s_i} | \Phi_{s_j} \rangle \quad (\text{B.15})$$

En este caso no se podrá hacer uso de la variable $\rho = Zr$.

Los resultados obtenidos son

$$\langle \Psi_{s_i} | \Psi_{s_j} \rangle = \frac{(2\zeta_{s_i})^{n_{s_i} + \frac{1}{2}} (2\zeta_{s_j})^{n_{s_j} + \frac{1}{2}} (n_{s_i} + n_{s_j})!}{[(2n_{s_i})! (2n_{s_j})!]^{1/2} (\zeta_{s_i} + \zeta_{s_j})^{n_{s_i} + n_{s_j} + 1}} \quad (\text{B.16a})$$

$$\langle \Phi_{s_i} | \Phi_{s_j} \rangle = \sum_{\mathbb{I}} \sum_{\mathbb{J}} C_{i\mathbb{I}} C_{j\mathbb{J}} \left[\frac{2^{2n_{s_i\mathbb{I}} + \frac{3}{2}}}{(2n_{s_i\mathbb{I}} - 1)!! \sqrt{\pi}} \right]^{1/2} \left[\frac{2^{2n_{s_j\mathbb{J}} + \frac{3}{2}}}{(2n_{s_j\mathbb{J}} - 1)!! \sqrt{\pi}} \right]^{1/2} \quad (\text{B.16b})$$

$$\zeta_{s_i\mathbb{I}}^{(2n_{s_i\mathbb{I}} + 1)/4} \zeta_{s_j\mathbb{J}}^{(2n_{s_j\mathbb{J}} + 1)/4} \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n_{s_i\mathbb{I}} + n_{s_j\mathbb{J}} + 1}{2}\right) (\zeta_{s_i\mathbb{I}} + \zeta_{s_j\mathbb{J}})^{-(n_{s_i\mathbb{I}} + n_{s_j\mathbb{J}} + 1)/2}$$

Exacto

$$\int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_{s_i}^* \Psi_{s_j} dv = \frac{(2\beta_{s_i})^{n_{s_i} + \frac{1}{2}} (2\beta_{s_j})^{n_{s_j} + \frac{1}{2}}}{[(2n_{s_i})! (2n_{s_j})!]^{\frac{1}{2}}} \int_0^a r^{n_{s_i} + n_{s_j}} e^{-(\beta_{s_i} + \beta_{s_j})r^2} dr \quad (\text{B.16c})$$

$$\int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Phi_{s_i}^* \Phi_{s_j} dv = \sum_I \sum_J C_{iI} C_{jJ} \left[\frac{2^{2n_{g_{iI}} + \frac{3}{2}}}{(2n_{g_{iI}} - 1)! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{2^{2n_{g_{jJ}} + \frac{3}{2}}}{(2n_{g_{jJ}} - 1)! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \int_0^a r^{n_{g_{iI}} + n_{g_{jJ}}} e^{-(\beta_{g_{iI}} + \beta_{g_{jJ}})r^2} dr \quad (\text{B.16d})$$

Taylor

$$\int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_{s_i}^* \Psi_{s_j} dv \approx \frac{(2\beta_{s_i})^{n_{s_i} + \frac{1}{2}} (2\beta_{s_j})^{n_{s_j} + \frac{1}{2}}}{[(2n_{s_i})! (2n_{s_j})!]^{\frac{1}{2}}} a^{n_{s_i} + n_{s_j} + 1} \left[\frac{1}{n_{s_i} + n_{s_j} + 1} - \frac{(\beta_{s_i} + \beta_{s_j})}{n_{s_i} + n_{s_j} + 2} a + \frac{1}{2} \frac{(\beta_{s_i} + \beta_{s_j})^2}{n_{s_i} + n_{s_j} + 3} a^2 - \frac{1}{6} \frac{(\beta_{s_i} + \beta_{s_j})^3}{n_{s_i} + n_{s_j} + 4} a^3 \right] \quad (\text{B.16e})$$

$$\int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Phi_{s_i}^* \Phi_{s_j} dv \approx \sum_I \sum_J C_{iI} C_{jJ} \left[\frac{2^{2n_{g_{iI}} + \frac{3}{2}}}{(2n_{g_{iI}} - 1)! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{2^{2n_{g_{jJ}} + \frac{3}{2}}}{(2n_{g_{jJ}} - 1)! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \int_0^a r^{n_{g_{iI}} + n_{g_{jJ}} + 1} \left[\frac{1}{n_{g_{iI}} + n_{g_{jJ}} + 1} - \frac{\beta_{g_{iI}} + \beta_{g_{jJ}}}{n_{g_{iI}} + n_{g_{jJ}} + 3} a^2 + \frac{1}{2} \frac{(\beta_{g_{iI}} + \beta_{g_{jJ}})^2}{n_{g_{iI}} + n_{g_{jJ}} + 5} a^4 \right] \quad (\text{B.16f})$$

donde las series de Taylor utilizadas son del mismo tipo que (B.4), y las integrales se calculan facilmente de (B.5) y (B.6).

Determinación del parámetro 'a'

El criterio propuesto para la determinación del parámetro 'a', consiste en que

$$P(b) = \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_s^* \Psi_s dv - \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_s^* \Phi_s dv + \langle \Psi_s | \Phi_s \rangle \quad (\text{B.17})$$

sea igual a uno. Los resultados obtenidos son:

$$\langle \Psi_s | \Phi_s \rangle = \frac{1}{\sqrt{(2n_s)!}} \left(\frac{2}{n_s} \right)^{n_s + \frac{1}{2}} \sum_i C_i \left[\frac{2^{2n_{g_i} + \frac{3}{2}}}{(2n_{g_i} - 1)! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \alpha_{g_i}^{(2n_{g_i} + 1)/4} \chi$$

$$\rho^{\frac{1}{4n_s^2} \alpha_{g_i}} \int_{\frac{1}{2\alpha_{g_i} n_s}}^{\infty} \left(t - \frac{1}{2\alpha_{g_i} n_s} \right)^{n_s + n_{g_i}} e^{-\alpha_{g_i} t^2} dt \quad (\text{B.18a})$$

Exacto

$$\int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_s^* \Psi_s dV = \frac{1}{(2n_s)!} \left(\frac{2}{n_s} \right)^{2n_s + 1} \int_0^b \rho^{2n_s} e^{-2\rho/n_s} d\rho \quad (\text{B.18b})$$

$$\int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_s^* \Phi_s dV = \frac{1}{\sqrt{(2n_s)!}} \left(\frac{2}{n_s} \right)^{n_s + \frac{1}{2}} \sum_i C_i \left[\frac{2^{2n_{g_i} + \frac{3}{2}}}{(2n_{g_i} - 1)! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \chi$$

$$\alpha_{g_i}^{(2n_{g_i} + 1)/4} e^{\frac{1}{4n_s^2} \alpha_{g_i}} \int_{\frac{1}{2\alpha_{g_i} n_s}}^{b + \frac{1}{2\alpha_{g_i} n_s}} \left(t - \frac{1}{2\alpha_{g_i} n_s} \right)^{n_s + n_{g_i}} e^{-\alpha_{g_i} t^2} dt \quad (\text{B.18c})$$

Taylor

$$\int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_s^* \Psi_s dV \approx \frac{1}{(2n_s)!} \left(\frac{2}{n_s} \right)^{2n_s + 1} b^{2n_s + 1} \left[\frac{1}{2n_s + 1} - \frac{2}{n_s} \frac{b}{2n_s + 2} \right.$$

$$\left. + \frac{2}{n_s^2} \frac{b^2}{2n_s + 3} - \frac{4}{3n_s^3} \frac{b^3}{2n_s + 4} \right] \quad (\text{B.18d})$$

$$\int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_s^* \Phi_s dV \approx \frac{1}{\sqrt{(2n_s)!}} \left(\frac{2}{n_s} \right)^{n_s + \frac{1}{2}} \sum_i C_i \left[\frac{2^{2n_{g_i} + \frac{3}{2}}}{(2n_{g_i} - 1)! \sqrt{\pi}} \right]^{\frac{1}{2}} \alpha_{g_i}^{(2n_{g_i} + 1)/4}$$

$$b^{n_s + n_{g_i} + 1} \left\{ \frac{1}{n_s + n_{g_i} + 1} - \frac{1}{n_s} \frac{b}{n_s + n_{g_i} + 2} + \left(\frac{1}{2n_s^2} - \alpha_{g_i} \right) \frac{b^2}{n_s + n_{g_i} + 3} \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\alpha_{g_i}}{n_s} - \frac{1}{6n_s^3} \right) \frac{b^3}{n_s + n_{g_i} + 4} + \left(\frac{\alpha_{g_i}^2}{2} - \frac{\alpha_{g_i}}{2n_s^2} \right) \frac{b^4}{n_s + n_{g_i} + 5} + \left(\frac{\alpha_{g_i}}{6n_s^3} - \frac{\alpha_{g_i}^2}{2n_s} \right) \chi \right.$$

$$\left. \frac{b^5}{n_s + n_{g_i} + 6} + \frac{1}{4} \frac{\alpha_{g_i}^2}{n_s^2} \frac{b^6}{n_s + n_{g_i} + 7} - \frac{\alpha_{g_i}^3}{12n_s^3} \frac{b^7}{n_s + n_{g_i} + 8} \right\}$$

donde las series de Taylor utilizadas son del mismo tipo que (B.4), y las integrales se calculan facilmente de (B.5) y (B.6).