

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

“Sobre la no existencia del ion
molecular H_3^{++} ”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
F Í S I C O
P R E E N T A :
HÉCTOR JAVIER MEDEL COBAXIN

Tutor: DR. ALEXANDER TURBINER ROSENBAUM

2006



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 esta 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.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas la personas que me han ayudado a concluir la licenciatura. De manera muy especial al Dr. Alexander Turbiner Rosenbaum quien es mi tutor y director de tesina, sinceramente gracias por todo.

A mis sinodales, el Dr. Julio Herrera Velázquez, el Dr. Rubén Santamaría Ortiz, el Dr. Julio Martinell Benito y el Dr. Horacio Martínez Valencia.

Al Dr. Juan Carlos López Vieyra por sus comentarios, correcciones y observaciones hechas en todo momento, en particular en este trabajo.

Al Dr. Nicolais Guevara León por los comentarios y sugerencias hechos sobre este trabajo.

A mi madre Rocío del Carmen Cobaxin Vázquez, gracias por su amor, apoyo, sacrificio, esfuerzo y ejemplo todos estos años. A mi padre José Luis Medel Amador. A mi hermana Carla por su apoyo y sacrificio. A toda mi familia, gracias. A mi segunda familia, Valeria e Isela por su amistad, apoyo y paciencia de estos años.

Índice general

Introducción	1
1. Los Métodos	3
1.1. El Método Variacional	3
1.2. El Método LCAO	6
1.3. Funciones de Prueba	7
2. El Ion Molecular H_3^{++}	9
2.1. Descripción del Sistema Físico	9
2.2. El Hamiltoniano	9
2.3. Elección de las Funciones de Prueba	12
3. Técnica Computacional	15
3.1. Estrategia de minimización	16
4. Resultados	18
4.1. Resultados obtenidos	18
4.2. Curvas de la Energía Total E_T y Parámetros Variacionales . .	21
Conclusión	26

Introducción

La *Mecánica Cuántica* es una teoría básica para comprender sistemas atómicos y moleculares. Sin embargo, dadas las dificultades técnicas que aparecen al tratar de resolver la ecuación de Schrödinger de tales sistemas, un entendimiento más claro se logró sólo a partir del desarrollo de la tecnología computacional.

En particular una comprensión básica de como aproximar, construir y resolver las ecuaciones de onda moleculares es resuelto en esencia por el uso correcto de métodos variacionales.

Actualmente existen incontables investigaciones teóricas acerca de las propiedades de sistemas moleculares, muchos de estos trabajos tratan diversos sistemas moleculares de hidrógeno pero no es el caso del ion H_3^{++} . Es un conocimiento común, en la comunidad científica, la no existencia del ion molecular H_3^{++} sin embargo existen pocas confirmaciones y referencias en la literatura, en particular en libros de texto, acerca de este tema.

En este trabajo se realiza un estudio variacional del estado base del sistema molecular formado por tres protones y un electrón (*pppe*) en configuración triangular equilátera, los protones fijos en los vértices del triángulo. El estudio se lleva a cabo mediante el uso de funciones de prueba físicas y considerando la aproximación de Born-Oppenheimer de orden cero en la cual los protones pueden considerarse infinitamente masivos. Para esta configuración se considera en el estudio posibles canales de decaimiento como $(pppe) \rightarrow H + p + p$ y $(pppe) \rightarrow H_2^+ + p$.

El objetivo del presente trabajo es demostrar la no existencia de estados ligados del ion molecular H_3^{++} utilizando un método variacional no-lineal y comparar los resultados con los obtenidos por el método LCAO¹.

Los estudios que se han realizado sobre este sistema se han hecho para las configuraciones triangular isósceles, es el caso de Conroy [1] y Hernández

¹Linear Combination of Atomic Orbitals (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos)

y Carbó [2], y equilátera como en el caso de Schoucri y Darling [3], en donde se concluye la no existencia del sistema. En todos los trabajos que se han realizado para estudiar al sistema (por ejemplo [1], [2], [3]) se ha utilizado el método LCAO con orbitales Gaussianos.

En este trabajo no se consideran configuraciones lineales, ya que se presume que es muy improbable que exista. Se ha estudiado² el sistema (*pppe*) en configuración lineal paralela a un campo magnético y se llegó a la conclusión de que la configuración lineal solo existe para campos magnéticos $B \geq 10^{11} G$. Además se considera solo la configuración triangular en analogía con el ion molecular H_3^+ donde la configuración del estado base es triangular.

En sistemas atómicos y moleculares es conveniente trabajar en unidades atómicas. En el presente trabajo se consideraran estas unidades,

$$e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1,$$

pero la energía se considerará en Rydbergs (*Ry*).

La organización de la tesina es como a continuación se describe.

El capítulo 1 se describen los principales métodos variacionales utilizados en el estudio de sistemas moleculares. Se hace una descripción de los puntos importantes del método variacional.

En el capítulo 2 se hace una descripción del sistema molecular del ion H_3^{++} y de cómo se obtiene el Hamiltoniano correspondiente.

En el capítulo 3 se hace una descripción general de la técnica computacional y la estrategia adecuada de minimización.

En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos. Se compara la energía total obtenida mediante el presente método variacional con los resultados conseguidos por otros métodos. Se presentan las curvas correspondientes para los parámetros variacionales como función de la distancia internuclear.

Finalmente se presenta la conclusión de este trabajo en donde se analizan algunas comparaciones y se concluye mencionando la importancia de este trabajo con énfasis en los resultados obtenidos por el método variacional.

²Este estudio se ha realizado por A. Turbina et al. ver [4]

Capítulo 1

Los Métodos

Uno de los principales problemas que uno se encuentra cuando trata de estudiar un sistema físico a nivel cuántico, es que la ecuación de Schrödinger tiene soluciones exactas sólo para un número muy reducido de potenciales. Para explorar un sistema que no es soluble exactamente, lo que se hace es utilizar métodos aproximados, y la elección entre uno y otro se basa en las características de cada sistema.

Existen diferentes métodos para aproximar la solución de sistemas no exactamente solubles. A continuación se describirá el método variacional general y en particular el método variacional de Ritz (un método variacional no-lineal) con el cual se abordará el problema del ion molecular H_3^{++} en configuración triangular equilátera.

1.1. El Método Variacional

Para un determinado sistema físico, descrito por un Hamiltoniano \hat{H} , es posible construir el funcional de energía

$$E(\psi) = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{r}}{\int \psi^* \psi d\mathbf{r}}, \quad (1.1)$$

en donde ψ corresponde a las llamadas funciones de onda, las cuales son funciones normalizables (en el caso de los estados ligados del sistema las funciones satisfacen $\int \psi^* \psi d\mathbf{r} = 1$), y para el cual se está interesado en encontrar el mínimo condicionado por $\int \psi \psi^* d\mathbf{r} - 1 = 0$. Para ello se utiliza el método de

multiplicadores de Lagrange, que establece que en un punto extremo, existe una constante λ tal que

$$\delta \int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{r} + \lambda \delta \left(\int \psi^* \psi d\mathbf{r} - 1 \right) = 0.$$

Identificando $\lambda = E$, la ecuación anterior se puede escribir como

$$\delta \int \psi^* (\hat{H} - E) \psi d\mathbf{r} = 0,$$

donde aplicando la variación sobre ψ^* se obtiene la ecuación de Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$, mientras que si la variación es sobre ψ , y considerando la Hermiticidad de \hat{H} , se obtiene la ecuación compleja conjugada $\hat{H}\psi^* = E\psi^*$. Así, la energía resulta ser un multiplicador de Lagrange, y ψ (la función de onda que da el *mínimo* del funcional (1.1)), corresponde a la función de onda de mínima energía (estado base) ψ_0 . Reformulando lo anterior, se enuncia el siguiente teorema¹:

Teorema 1 Sea \hat{H} el Hamiltoniano de un sistema, entonces el funcional de energía

$$E(\psi) = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{r}}{\int \psi^* \psi d\mathbf{r}}, \quad (1.2)$$

se minimiza cuando ψ es la eigenfunción del estado base de la ecuación de Schrödinger.

Prueba Sea ψ una función cuadrado integrable que esta normalizada a 1 (esto es $\int \psi^* \psi d\mathbf{r} = 1$). Considerando el Hamiltoniano \hat{H} , junto con el conjunto completo de sus eigenfunciones y eigenvalores, es decir

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n,$$

la función ψ puede ser escrita como una combinación lineal de las eigenfunciones de \hat{H} , esto es

$$\psi = \sum_n C_n \psi_n. \quad (1.3)$$

¹L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics (Non-relativistic Theory)*, § 20, Butterworth-Heinemann, 2003, [5].

Desarrollando (1.2) a partir de (1.3) se obtiene

$$\begin{aligned}
 \int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{r} &= \sum_n \sum_m C_n^* C_m \int \psi_n^* \hat{H} \psi_m d\mathbf{r}, \\
 &= \sum_n \sum_m C_n^* C_m E_m \int \psi_n^* \psi_m d\mathbf{r}, \\
 &= \sum_n |C_n|^2 E_n,
 \end{aligned} \tag{1.4}$$

Ahora ordenando los eigenvalores de energía, esto es $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots$, se tiene que $(E_n - E_0) \geq 0$ por lo que (1.4) se puede escribir como

$$\sum_n |C_n|^2 E_n = \sum_n |C_n|^2 E_0 + \sum_n |C_n|^2 (E_n - E_0) \geq E_0 \sum_n |C_n|^2,$$

y de la condición de normalización $\int \psi^* \psi = 1$ se tiene que $\sum_n |C_n|^2 = 1$, por lo que finalmente se obtiene

$$\int \psi^* \hat{H} \psi \geq E_0, \tag{1.5}$$

es decir la igualdad se cumple solo si ψ es la eigenfunción del estado de menor energía, es decir ψ_0 , la función de onda del estado base. ■

En la práctica, al aplicar éste método de aproximación a un problema concreto, lo que se hace es tomar funciones normalizables, en principio arbitrarias,² que llamaremos funciones de prueba, $\psi_p = \psi_p(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots)$ que dependan de ciertos parámetros $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$. De este modo el valor de la energía depende de los valores que toman estos parámetros, y se define la energía variacional como

$$E_{var}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots) = \frac{\int \psi_p^* \hat{H} \psi_p d\mathbf{r}}{\int \psi_p^* \psi_p d\mathbf{r}}. \tag{1.6}$$

Nos interesa obtener el valor mínimo de E_{var} como función de los parámetros,

$$E_{var}^{min} = \min_{\alpha} E_{var}, \tag{1.7}$$

²Realmente, como se verá más adelante, se eligen las funciones de modo que describan hasta cierto punto las características del sistema a estudiar.

pues el valor obtenido será siempre mayor, y en el mejor de los casos igual al valor exacto de la energía del estado base, es decir, de (1.5)

$$E_{var}^{min} \geq E_0. \quad (1.8)$$

Una manera de interpretar la energía variacional resulta si se toma el Hamiltoniano ³ $\hat{H}_p = -\Delta + V_p$ para el cual la función de prueba ψ_p es una eigenfunción exacta, $\hat{H}_p\psi_p = E_p\psi_p$, en donde se cumple la relación $V_p = \frac{\Delta\psi_p}{\psi_p} + E_p$. Así que en la ecuación de la energía variacional E_{var} (1.6) se tiene

$$\begin{aligned} E_{var} &= \frac{\int \psi_p^* \hat{H} \psi_p d\mathbf{r}}{\int \psi_p^* \psi_p d\mathbf{r}}, \\ &= \frac{\int \psi_p^* \hat{H}_p \psi_p d\mathbf{r}}{\int \psi_p^* \psi_p d\mathbf{r}} + \frac{\int \psi_p^* (\hat{H} - \hat{H}_p) \psi_p d\mathbf{r}}{\int \psi_p^* \psi_p d\mathbf{r}}, \\ &= E_p + \frac{\int \psi_p^* (V - V_p) \psi_p d\mathbf{r}}{\int \psi_p^* \psi_p d\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

De ésta última ecuación se puede ver que la energía variacional resulta ser los dos primeros términos en una teoría perturbativa, en donde el potencial no perturbado es V_p y la perturbación es $V - V_p$. Desde este punto de vista, lo más importante es elegir funciones de prueba ψ_p cuyos potenciales V_p reproduzcan las características más importantes del potencial original lo más cercanamente posible, es decir que el potencial perturbativo $V - V_p$ sea en cierto sentido pequeño y conduzca a una teoría perturbativa convergente.

1.2. El Método LCAO

A continuación se describirá brevemente un método muy utilizado en el estudio de sistemas moleculares. Específicamente se describirán los orbitales moleculares y sus respectivas energías, las cuales se aplican de manera conjunta con el método variacional. Por ser los sistemas moleculares más complicados que los sistemas atómicos, la pregunta es cómo obtener una buena aproximación para la función de onda que describa adecuadamente a tales sistemas. Una posible respuesta se sustenta en el hecho de que cualquier función de onda puede ser escrita como una combinación lineal de un

³Escrito en unidades atómicas.

conjunto completo de funciones $\phi_n(\mathbf{r})$. Esto es

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \phi_n(\mathbf{r}). \quad (1.10)$$

Si se busca describir un sistema molecular, las funciones $\phi_n(\mathbf{r})$ son reemplazadas por orbitales atómicos conocidos y los coeficientes a_n son parámetros, teniendo de esta manera una función de prueba. Una aproximación es tomar sólo un número finito de términos de la suma en la ecuación (1.10). Y es aquí en donde se hace uso del método variacional para determinar el valor de los parámetros a_n que dan el mejor valor en la energía. De manera general, esta es la forma en la cual trabaja el llamado Método de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (Linear Combination of Atomic Orbitals) LCAO por sus siglas en inglés.

1.3. Funciones de Prueba

En el presente trabajo para la descripción de nuestro sistema, se utilizará una función de prueba que será una combinación lineal de la forma

$$\Psi_p = \sum_{j=1}^n A_j \psi_p^{(j)}, \quad (1.11)$$

en donde las funciones de prueba $\psi_p^{(j)}$ (en general no-ortogonales pero linealmente independientes) se eligen de manera tal que describan diferentes situaciones físicas bien definidas. Cada uno de estos términos también contiene parámetros variacionales (no-lineales). La forma explícita de estas funciones es

$$\psi_p^{(j)} = e^{-\sum_{i=1}^3 \alpha_i^{(j)} r_i},$$

con r_i la distancia del electrón al protón i -ésimo, las $\alpha_i^{(j)}$ son los parámetros variacionales. Los coeficientes A_j (lineales) en (1.11) también son parámetros variacionales. Cada función $\psi_p^{(j)}$ es considerada como una función de prueba, así realmente lo que se está haciendo es una combinación lineal de funciones de prueba (Linear Combination of Trial Functions LCTF). Un hecho esencial en la elección de las funciones de prueba, es que éstas deben de cumplir algunas condiciones a partir de las cuales se considera que describen

adecuadamente al sistema, a esto se le llama adecuación física. Los trabajos realizados en sistemas atómicos y moleculares en campos magnéticos intensos han demostrado la eficacia de esta elección, por ejemplo ver [4]. *El criterio para la elección de las funciones de prueba* es el siguiente:

- 1.- La función de prueba ψ_p , debe ser tal que el potencial asociado $V_p = \frac{\Delta\psi_p}{\psi_p}$, para el cual la función de prueba ψ_p es eigenfunción exacta de $\hat{H}_p = -\Delta + V_p$, reproduzca el potencial original cerca de las singularidades de Coulomb y el comportamiento asintótico.
- 2.- Se deben de incluir en las funciones de prueba las simetrías propias del sistema.
- 3.- Si se estudia el estado base, la función de prueba no deben anularse en todo el dominio de definición, esto es que no debe tener nodos.

Para el cálculo variacional es conveniente tener una expresión útil para la energía. Con la forma de las funciones de prueba dadas por la Ec. (1.11), junto con la ecuación (1.9) se observa que

$$\hat{H}_p \Psi_p = (-\Delta + V_p) \Psi_p = E_p \Psi_p,$$

que un simple rearrreglo conduce a $\Delta \Psi_p = (V_p - E_p) \Psi_p$. Así que para E_{var} se tiene

$$\begin{aligned} E_{var} &= \frac{\int \Psi_p^* (V - (V_p - E_p)) \Psi_p d\mathbf{r}}{\int \Psi_p^* \Psi_p d\mathbf{r}} \\ &= \frac{\int \Psi_p^* (V - \frac{\Delta \Psi_p}{\Psi_p}) \Psi_p d\mathbf{r}}{\int \Psi_p^* \Psi_p d\mathbf{r}}, \end{aligned}$$

y con Ψ_p de la forma (1.11) se obtiene

$$E_{var} = \frac{\int \Psi_p^* (V \Psi_p - \sum_{j=1}^n A_j V_j \psi_p^{(j)}) d\mathbf{r}}{\int \Psi_p^* \Psi_p d\mathbf{r}}, \quad (1.12)$$

donde se ha definido

$$V_p^{(j)} \equiv \frac{\Delta \psi_p^{(j)}}{\psi_p^{(j)}}, \quad (1.13)$$

como el potencial correspondiente a cada una de las funciones de prueba $\psi_p^{(j)}$.

Capítulo 2

El Ion Molecular H_3^{++}

En este capítulo se describe de manera detallada el sistema bajo estudio, el sistema de tres protones y un electrón (*pppe*) en configuración triangular equilátera, mediante el uso del método variacional, presentado en el capítulo anterior.

2.1. Descripción del Sistema Físico

El sistema que se considera en el presente estudio es el ion molecular H_3^{++} (el sistema de tres protones y un electrón (*pppe*)) con los protones en configuración triangular equilátera. Se consideran los protones infinitamente masivos (aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero) su posición estará en cada uno de los vértices del triángulo de lado R . Introduciendo coordenadas cartesianas y suponiendo que el triángulo esta en el plano $x-y$ con uno de sus lados paralelo al eje x y el origen de coordenadas situado en el baricentro del triángulo. En la Figura 2.1 se muestra la configuración del sistema.

2.2. El Hamiltoniano

Antes de escribir el Hamiltoniano es necesario hacer algunas consideraciones en el estudio del sistema:

- Por ser la masa del protón 1836.1375 veces mayor que la correspondiente a la del electrón, resulta natural considerar, en una primera

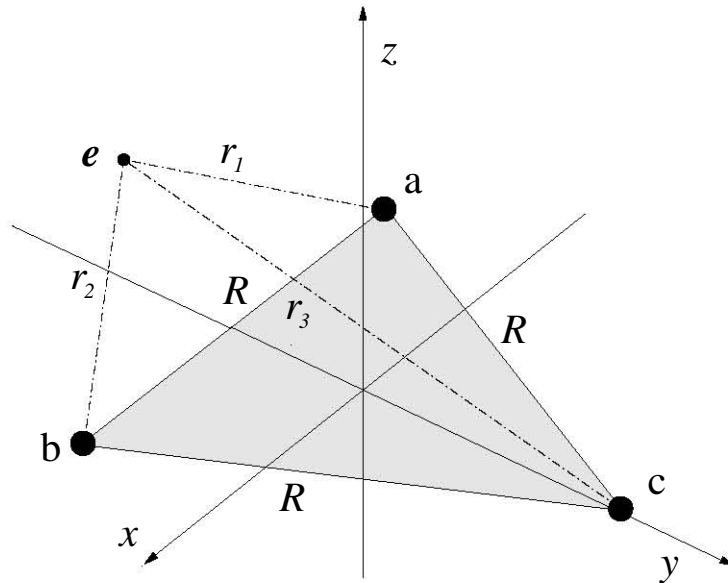


Figura 2.1: El ion molecular H_3^{++} en configuración triangular equilateral. Las posiciones de los protones están marcadas sobre los vértices del triángulo (sobre el plano x - y), el punto e representa la posición del electrón.

aproximación, a los centros de carga infinitamente masivos lo que nos permite considerarlos como fijos, es decir se considerará la aproximación de Born-Oppenheimer a orden cero. Así el problema de cuatro cuerpos se reduce al problema de un cuerpo (un electrón) en presencia de una superposición de potenciales Coulombianos.

- El sistema de referencia está situado de forma que el origen coincide con el baricentro del triángulo equilátero situado en el plano x - y . Uno de los lados del triángulo es paralelo al eje x (ver Fig. 2.1). Si se considera que los lados del triángulo tienen longitud R , se tiene que las coordenadas de los protones, localizados en los vértices del triángulo, son: $-\frac{R}{6}(3, \sqrt{3}, 0)$, $\frac{R}{6}(3, -\sqrt{3}, 0)$ y $\frac{R}{6}(0, 2\sqrt{3}, 0)$, mientras que las distancias del electrón a

cada uno de los protones es:

$$r_1 = \sqrt{\left(x + \frac{R}{2}\right)^2 + \left(y + R\frac{\sqrt{3}}{6}\right)^2 + z^2} \quad (2.1)$$

$$r_2 = \sqrt{\left(x - \frac{R}{2}\right)^2 + \left(y + R\frac{\sqrt{3}}{6}\right)^2 + z^2} \quad (2.2)$$

$$r_3 = \sqrt{x^2 + \left(y - R\frac{\sqrt{3}}{3}\right)^2 + z^2} \quad (2.3)$$

- Para este sistema que consiste de tres protones y un electrón (*pppe*), el potencial $V(x, y, z)$ corresponde a la suma de potenciales de Coulomb entre cada una de las partículas cargadas presentes, el cual es de la forma:

$$V(x, y, z) = -\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_3} + \frac{3}{R}, \quad (2.4)$$

con r_1 , r_2 y r_3 dadas por las ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.3) respectivamente. Los términos con signo negativo claramente corresponden a la interacción *atractiva* entre el electrón y cada uno de los protones, y el resto corresponde a la interacción *repulsiva* entre los diferentes núcleos.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, se tiene que el operador Hamiltoniano \hat{H} para el electrón está dado por:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2} + V(x, y, z),$$

donde $V(x, y, z)$ es el potencial dado por la ecuación (2.4), $\hat{\mathbf{p}}$ corresponde al operador de momento.

Así finalmente el Hamiltoniano tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\Delta}{2} + V(x, y, z), \quad (2.5)$$

donde Δ es el operador Laplaciano y en donde se usó el hecho de que el operador de momento tiene la forma $\hat{\mathbf{p}} = -i\nabla$.

2.3. Elección de las Funciones de Prueba

Para ver que el tipo de funciones prueba que se elijan cumplan con *el criterio para la elección de las funciones de prueba*, dado en la sección 1.3, se calcula el potencial asociado $V_p^{(j)} = \frac{\Delta\psi_p}{\psi_p}$ para cada uno de los términos de la función de prueba Ψ_p Ec. (1.11). Además nótese que, definiendo $\xi^{(j)}(r_1, r_2, r_3; \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = \sum_{i=1}^3 \alpha_i^{(j)} r_i$, se tiene

$$V_p^{(j)} = \frac{\Delta\psi_p^{(j)}}{\psi_p^{(j)}} = \frac{\Delta e^{-\xi^{(j)}(r_1, r_2, r_3; \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)}}{e^{-\xi^{(j)}(r_1, r_2, r_3; \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)}} \quad (2.6)$$

con lo cual la expresión general para el potencial $V_p^{(j)}$ es

$$V_p^{(j)} = -2 \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha_i^{(j)}}{r_i} + \sum_{i,k=1}^3 \alpha_i^{(j)} \alpha_k^{(j)} (\hat{n}_i \cdot \hat{n}_k) \quad (2.7)$$

donde el producto escalar entre los vectores unitarios en la dirección \hat{r}_i y \hat{r}_k es

$$\hat{n}_i \cdot \hat{n}_k = \frac{1}{r_i r_k} \{(x - x_i)(x - x_k) + (y - y_i)(y - y_k) + z^2\}.$$

Así en el potencial (2.7), con $\alpha = 1$ se reproduce el comportamiento del potencial original cerca de las singularidades de Coulomb (el origen de coordenadas), es decir cuando $r_i \rightarrow 0$ (ver Ec. (2.4)).

La segunda condición, es también satisfecha, pues las funciones de prueba ψ_p se eligen simétricas ante el intercambio de los centros de carga.

Para ver que se cumpla la condición de la no existencia de nodos para el estado base, se elige una función de onda Ψ_p sin nodos. El método variacional asegura que se obtendrá el estado de menor energía (el estado base) el cual no tiene nodos (Teorema de Perron-Frobenius).

Así las funciones elegidas describen de manera correcta los aspectos importantes del sistema, siendo estas funciones de prueba físicamente adecuadas.

Ahora se construirá cada uno de los términos de la función de prueba Ψ_p . Estos corresponderán a todos los casos particulares que tienen una interpretación física ya sea como sistemas moleculares o atómicos que se pueden formar a partir de 3 protones y un electrón. Cada término de la función de onda (1.11) se obtiene al establecer condiciones sobre el valor de algunos parámetros α 's y hacer una combinación lineal de todas las posibilidades.

Los parámetros variacionales α 's pueden ser interpretados como la carga efectiva que origina la interacción entre el electrón y el i -ésimo protón. Por lo tanto los parámetros variacionales tienen un sentido físico bien identificado. Con estas observaciones se obtienen las diferentes funciones de prueba:

- Tomando todos los parámetros α 's iguales (por lo anterior, interpretamos que la carga neta con la cual el electrón interactúa de manera atractiva con cada uno de los protones es la misma), se piensa que esta situación en la que describe al sistema cerca de la configuración de equilibrio, y corresponde a un tipo de interacción *coherente* entre el electrón y cada uno de los protones. Así, con todos los α 's iguales $\alpha_1^{(1)} = \alpha_2^{(1)} = \alpha_3^{(1)} \equiv \alpha_1$ se obtiene la función de prueba

$$\psi_p^{(1)} = e^{-\alpha_1(r_1+r_2+r_3)},$$

que es una función del tipo Heitler-London¹, usadas originalmente para sistemas H_2^+ o H_2 .

- Ahora consideramos todos los α 's iguales a cero excepto uno al que designamos como $\alpha_2 \equiv \alpha_i^{(2)} \neq 0$; $\alpha_j^{(2)} = \alpha_k^{(2)} = 0$, $i, j, k = 1, 2, 3$. La combinación simétrica resulta

$$\psi_p^{(2)} = e^{-\alpha_2 r_1} + e^{-\alpha_2 r_2} + e^{-\alpha_2 r_3}$$

Para cada término, si $\alpha_2 = 1$, reproducimos exactamente una interacción del electrón con un solo centro. Así se tiene una descripción del sistema a grandes distancias en donde el electrón interactúa esencialmente con un solo protón. Por ello a este tipo de interacción se le denomina interacción *incoherente*. Esta función es del tipo de las llamadas Hund-Mulliken², usadas originalmente para sistemas H_2^+ o H_2 .

- Con un α igual a cero y dos diferentes de cero llamadas α_3 se tiene $\alpha_3 \equiv \alpha_i^{(3)} = \alpha_j^{(3)}$; $\alpha_k^{(3)} = 0$, $i, j, k = 1, 2, 3$ obtenemos

$$\psi_p^{(3)} = e^{-\alpha_3(r_1+r_2)} + e^{-\alpha_3(r_1+r_3)} + e^{-\alpha_3(r_2+r_3)}.$$

Con cada término de esta función es posible la descripción del sistema H_2^+ más un protón.

¹W. Heitler y F. London ver [6], [7]

²F. Hund ver [6], [8]; R. S. Mulliken ver [6], [9]

- Eligiendo tres α 's diferentes $\alpha_4 \equiv \alpha_i^{(4)} \neq 0$, $\alpha_5 \equiv \alpha_j^{(4)} \neq 0$, $\alpha_6 \equiv \alpha_k^{(4)} \neq 0$, la función que se obtiene es ($i, j, k = 1, 2, 3$)

$$\begin{aligned}\psi_p^{(4)} = & e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_2 - \alpha_6 r_3} + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_3 - \alpha_6 r_2} \\ & + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_1 - \alpha_6 r_3} + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_3 - \alpha_6 r_1} \\ & + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_1 - \alpha_6 r_2} + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_2 - \alpha_6 r_1}.\end{aligned}$$

con la cual se describe el estado mezclado de tres átomos de Hidrógeno.

Cada una de las $\psi_p^{(j)}$, puede ser tomada como una función de prueba, sin embargo como ya se mencionó, se espera que el sistema se encuentre en una situación intermedia. Aunado al hecho de que parece natural que con el incremento del número de parámetros sea posible obtener una mejor energía, la función de prueba será

$$\begin{aligned}\Psi_p = & A_1 \psi_p^{(1)} + A_2 \psi_p^{(2)} + A_3 \psi_p^{(3)} + A_4 \psi_p^{(4)} \quad (2.8) \\ = & A_1 e^{-\alpha_1(r_1+r_2+r_3)} + A_2 \{e^{-\alpha_2 r_1} + e^{-\alpha_2 r_2} + e^{-\alpha_2 r_3}\} \\ & + A_3 \{e^{-\alpha_3(r_1+r_2)} + e^{-\alpha_3(r_1+r_3)} + e^{-\alpha_3(r_2+r_3)}\} \\ & + A_4 \{e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_2 - \alpha_6 r_3} + e^{-\alpha_4 r_1 - \alpha_5 r_3 - \alpha_6 r_2} + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_1 - \alpha_6 r_3} \\ & + e^{-\alpha_4 r_2 - \alpha_5 r_3 - \alpha_6 r_1} + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_1 - \alpha_6 r_2} + e^{-\alpha_4 r_3 - \alpha_5 r_2 - \alpha_6 r_1}\}\end{aligned}$$

Esta función depende en total de 10 parámetros variacionales contando los coeficientes A_i . Uno de los A_i se puede considerar $A_i = 1$ ya que se tiene la condición de normalización. La distancia internuclear R no es un parámetro variacional ya que en los cálculos se considera un valor fijo.

Hay que destacar que las funciones de prueba anteriores permiten estudiar cualquier configuración geométrica del sistema ($pppe$), ya sea lineal, triangular equilátera o triangular isósceles considerando las distancias internucleares R_1, R_2 dadas por la configuración en cada caso: Lineal $R_1 = 2R_2$; triangular equilátera $R_1 = R_2$; triangular isósceles R_1, R_2 cualesquiera, esta configuración es más general y tiene como casos particulares los casos lineal y equilátero.

Capítulo 3

Técnica Computacional

En este trabajo se utilizó un programa para computadora para calcular la energía variacional del estado base del ion H_3^{++} . Se diseñó un programa en FORTRAN denominado *h3++Tgv1.f*.

El programa usa la rutina MINUIT [10] de la biblioteca CERN-LIB para minimizar y la rutina D01FCF de la biblioteca NAG-LIB [11] para integrar numéricamente integrales tridimensionales.

El paquete MINUIT actúa sobre una función FORTRAN a la cual se le da el nombre genérico FCN. El valor de FCN en general dependerá de uno o más parámetros cuyo significado está definido por el programa, pero cuyos valores son determinados por MINUIT de acuerdo con los requisitos del programa en FCN (generalmente minimización). Cada uno de los parámetros en FCN está definido por el usuario y pertenece a uno de los siguientes tipos: Variable libre, variable con límites e indefinida.

Una característica importante de MINUIT es que los parámetros pueden cambiar de tipo durante las corridas de MINUIT. Muchos comandos de MINUIT son capaces de fijar o liberar los parámetros y viceversa; imponer, cambiar o remover límites de los parámetros y además definir completamente nuevos parámetros mientras que la rutina corre. MINUIT es el programa de minimización más sofisticado que existe.

Para realizar los cálculos se hace lo siguiente: primero se fija un valor del parámetro R , que es la distancia internuclear, y con el programa de minimización se encuentran valores para los parámetros restantes que minimizan la energía total del sistema. Esto se realizó para un número determinado de valores fijos de $R \in [0.5, 6]$ (en este caso se considero aproximadamente 75 puntos distribuidos uniformemente). El tiempo promedio para obtener valo-

res óptimos de los parámetros variacionales que minimizan la energía fue de alrededor de cuatro horas de CPU (Computadora Portátil HP Pentium 4 de 3.06 GHz) para cada valor de la distancia internuclear R . El programa de minimización busca los valores de los parámetros que minimizan la energía variacional. Una vez que se han encontrado estos parámetros, el cálculo de la energía toma unos segundos.

3.1. Estrategia de minimización

Una minimización “directa”, en donde se varían todos los parámetros simultáneamente, no conduce en general a la mejor energía, por lo que se debe diseñar una estrategia adecuada de minimización. Los parámetros iniciales son elegidos, por ejemplo, de manera que el potencial V_p reproduzca las características físicas más importantes del potencial original usando cada una de las funciones $\psi_p^{(j)}$ de manera individual para finalmente utilizar todas las funciones juntas. La rutina MINUIT permite fijar y liberar parámetros con lo cual podemos establecer alguna estrategia de minimización.

Los parámetros variacionales son funciones de la distancia internuclear R . Así al variar R se espera que los parámetros variacionales varíen de forma suave, es decir de forma continua y regular.

Cuando se han calculado los valores de los parámetros y la energía variacional para una cierta distancia internuclear R , es necesario hacer cálculos sobre puntos vecinos $R \pm \delta$ ($\delta =$ distancia pequeña) para confirmar que los parámetros obtenidos para el punto de partida son en realidad los mejores. En la práctica esto significa que para verificar los resultados obtenidos para un punto R , se minimiza la energía para puntos vecinos y a partir de los parámetros obtenidos para estos puntos se vuelve a minimizar la energía del punto original. Si el resultado no se verifica, los cálculos sobre ese punto deben continuar. Si los cálculos se verifican entonces los resultados obtenidos para ese valor de la distancia internuclear R se toman como los valores de inicio para el cálculo de los siguientes valores de R .

En general, aunque los parámetros varían de manera regular con la distancia internuclear R , la superficie paramétrica es muy compleja y es necesario usar frecuentemente la estrategia mencionada anteriormente para evitar mínimos locales.

A continuación se muestra el diagrama de flujo del programa utilizado en el presente trabajo.

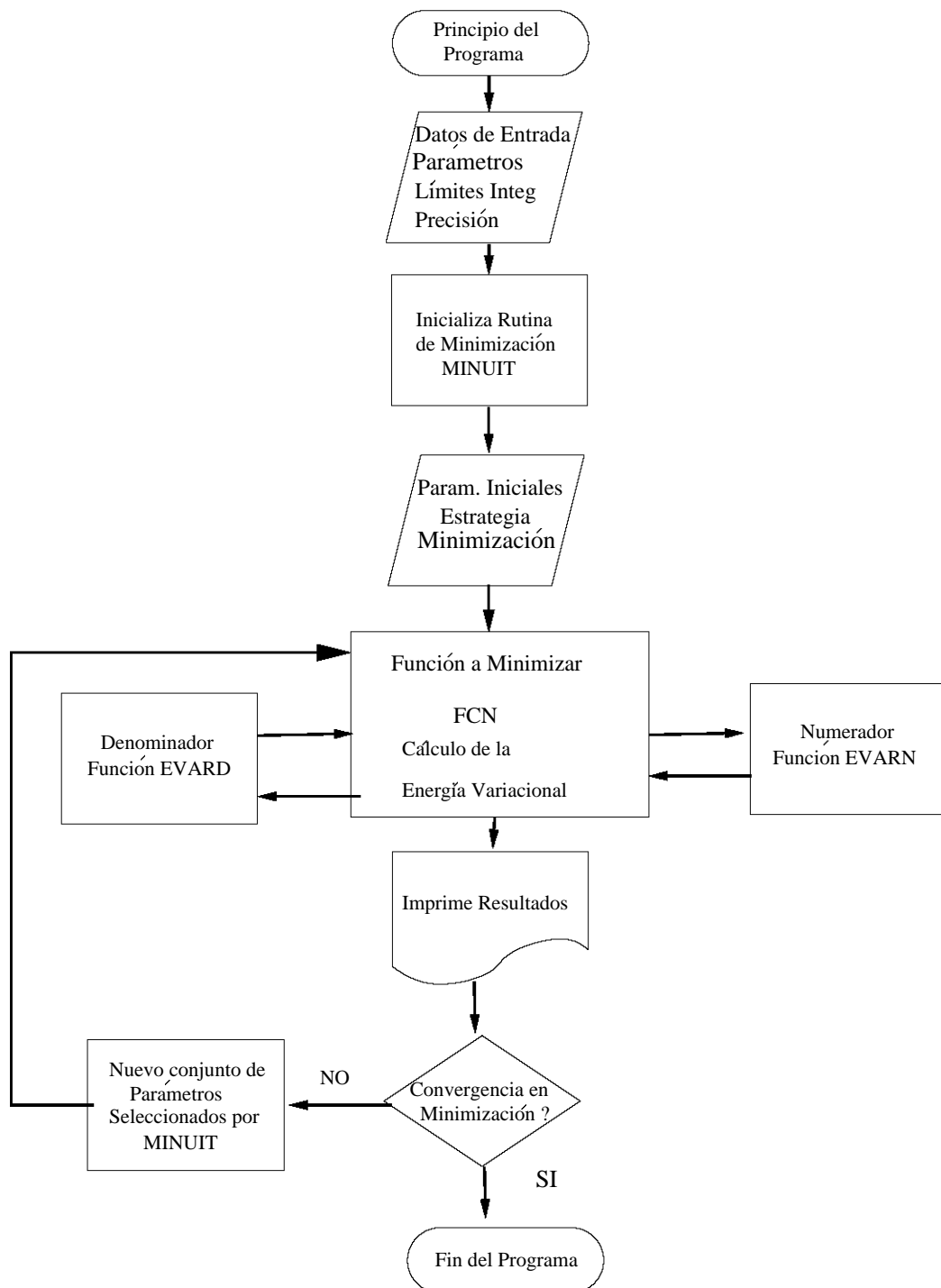


Figura 3.1: Diagrama de flujo del programa utilizado en el presente trabajo

Capítulo 4

Resultados

Se consideró el sistema (*pppe*) de tres protones infinitamente masivos en configuración triangular equilátera ¹ y un electrón. Usando el método variacional se realizaron cálculos para obtener valores de la energía total E_T del sistema para diferentes valores fijos de la distancia internuclear R . La minimización fue hecha con base en las estrategias planteadas en el capítulo 3.

Se presentan los resultados obtenidos en este trabajo, observaciones e interpretaciones de los datos y una comparación con resultados obtenidos con métodos estándar utilizados en química cuántica, finalmente se presentan las curvas de la energía total E_T y los parámetros variacionales como función de la distancia internuclear R .

Todos los cálculos fueron hechos con una precisión numérica de 10^{-8} en las integrales. Los cálculos se realizaron en una computadora portátil HP con un procesador Pentium 4 de 3.06 GHz.

4.1. Resultados obtenidos

En la Tabla 4.1 donde se muestran los resultados de la minimización para la energía total E_T (en unidades de Rydbergs (Ry)), como función de la distancia internuclear R (en unidades atómicas). Se muestran los resultados obtenidos por el método estándar de química cuántica LCAO con orbitales Gaussianos, estos datos fueron proporcionados por J. Burda (Universidad Charles, Praga, República Checa, comunicación privada).

¹Ver Capítulo 2

Dist. $R(\text{au})$	Energía $E_T(\text{Ry})$		Dist. $R(\text{au})$	Energía $E_T(\text{Ry})$	
	Este Trabajo	Burda		Este Trabajo	Burda
0.50	5.277	–	1.70	-0.263	–
0.52	4.902	–	1.80	-0.331	-0.34
0.54	4.559	–	1.90	-0.388	–
0.56	4.244	–	1.96	-	-0.42
0.58	3.955	–	2.00	-0.436	–
0.60	3.689	–	2.13	-	-0.48
0.62	3.443	–	2.20	-0.509	–
0.64	3.215	–	2.29	-	-0.48
0.66	3.004	–	2.40	-0.562	–
0.68	2.809	–	2.45	-0.573	-0.58
0.70	2.626	–	2.60	-0.600	–
0.72	2.456	–	2.62	-0.603	-0.60
0.74	2.298	–	2.78	-0.626	-0.62
0.76	2.150	–	2.80	-0.628	–
0.78	2.011	–	2.95	-0.644	-0.64
0.80	1.881	–	3.00	-0.649	–
0.82	1.759	–	3.11	-0.657	-0.66
0.84	1.644	–	3.27	-0.668	-0.66
0.86	1.537	–	3.44	-0.677	-0.68
0.88	1.435	–	3.50	-0.679	–
0.90	1.339	–	3.60	-0.683	-0.68
0.92	1.249	–	3.76	-0.688	-0.68
0.94	1.164	–	3.93	-0.693	-0.70
0.96	1.083	–	4.00	-0.694	–
0.98	1.007	1.00	4.09	-0.696	-0.70
1.00	0.935	–	4.25	-0.699	-0.70
1.05	0.770	–	4.42	-0.702	-0.70
1.10	0.625	–	4.50	-0.703	–
1.15	0.498	0.50	4.58	-0.704	-0.70
1.20	0.385	–	4.75	-0.706	-0.70
1.25	0.284	–	4.91	-0.708	-0.70
1.30	0.195	–	5.00	-0.709	–
1.31	0.178	0.18	5.07	-0.710	-0.70
1.35	0.115	–	5.24	-0.712	-0.72
1.40	0.043	–	5.42	-0.714	-0.72
1.45	-0.022	–	5.50	-0.715	–
1.47	-0.046	-0.04	5.56	-0.716	-0.72
1.50	-0.080	–	5.73	-0.719	-0.72
1.60	-0.180	–	5.89	-0.721	-0.72
1.64	-	-0.22	6.00	-0.723	–

Tabla 4.1: Datos del presente trabajo y de J. Burda para la Energía Total E_T como función de la distancia internuclear R para el sistema *pppe* en configuración equilátera de los protones.

Como resultado de analizar los datos (ver Tabla 4.1) hacemos las siguientes observaciones:

- La Energía Total E_T es una función monótonamente decreciente con el aumento de la distancia internuclear R .
- El comportamiento de la Energía Total E_T para valores grandes de R es asintótico hacia el valor de la energía del átomo de hidrógeno del estado base $1s$,

$$E_T(R) \rightarrow E_T^H = -1 Ry \quad \text{con} \quad R \rightarrow \infty.$$

En esta configuración triangular equilátera el canal de decaimiento corresponde al átomo de hidrógeno y dos protones



- El sistema no exhibe la aparición de un mínimo en la curva de potencial para valores finitos de R .

Sobre los datos de Burda (ver Tabla 4.1) se pueden hacer las siguientes observaciones:

- La Energía Total E_T como función de la distancia internuclear R tiene un comportamiento similar al obtenido en el presente trabajo, esto es que es una función monótonamente decreciente con el aumento de R .
- El comportamiento de la Energía total para valores grandes de R es asintótico hacia el valor de la energía del átomo de hidrógeno.
- Las observaciones anteriores conducen a decir que los resultados obtenidos en el presente trabajo y los obtenidos en los métodos estándar de química cuántica (LCAO con orbitales Gaussianos) concuerdan.

Antes de hacer una comparación cuantitativa de los datos obtenidos en el presente trabajo y los datos de Burda es necesario observar que *la energía variacional siempre es mayor que el valor exacto de la energía total*². Además se debe notar que al usar métodos variacionales se tiene que en general un

²Ver la sección 1.1

4.2. Curvas de la Energía Total E_T y Parámetros Variacionales 21

método es comparativamente mejor que otro, considerando las mismas condiciones, sí el valor de la energía es menor que el dado por el otro. Entonces se tiene que en general los resultados del presente trabajo y los datos de Burda coinciden con excepción de los valores de la energía para $R = 0.98, 1.80, 2.45, 3.93, 5.24$ y 5.42 donde el valor es menor para los obtenidos por el método de LCAO con orbitales Gaussianos pero también tenemos que para los valores de $R = 1.47, 2.78, 3.27, 3.76, 4.75$ y 5.07 los valores de la energía son menores para el método utilizado en el presente trabajo.

4.2. Curvas de la Energía Total E_T y Parámetros Variacionales

Un objetivo de este trabajo es obtener la curva de la Energía total E_T como función de la distancia internuclear R en una configuración triangular equilátera para el sistema *pppe*.

En los cálculos para obtener la curva de potencial se consideraron los cuatro Ansätze (2.8) y se calcularon 75 puntos. El tiempo de cálculo para cada punto fue de aproximadamente cuatro horas de CPU (computadora portátil HP Pentium 4 de 3.06 GHz), en promedio.

En la Fig. 4.1 se presenta la curva de E_T como función de R para los datos obtenidos en el presente trabajo y los datos proporcionados por Burda. De aquí se puede ver claramente que los resultados del presente trabajo concuerdan con los obtenidos por J. Burda.

En la Figura 4.2 se presentan las gráficas para los parámetros variacionales, como función de la distancia internuclear R con $R \in [0.5, 6]$, obtenidas de la minimización. Se debe notar que la normalización de la función de prueba permite considerar un parámetro lineal fijo (en este caso $A_4 = 1$). Se tiene que los parámetros α tienen un sentido físico de (anti)apantallamiento de las cargas eléctricas mientras que los parámetros lineales A_i tienen el sentido de ser el peso relativo de las configuraciones diferentes que se considerarán. Como se presenta en el Capítulo 3 en general los parámetros varían en forma regular con la distancia internuclear R , las superficie paramétrica puede ser muy compleja.

De la Figura 4.2 se ve que las curvas de los parámetros variacionales como función de R tienen un comportamiento suave (continuo y regular) excepto en algunas regiones, y además se puede observar que alrededor del valor de la

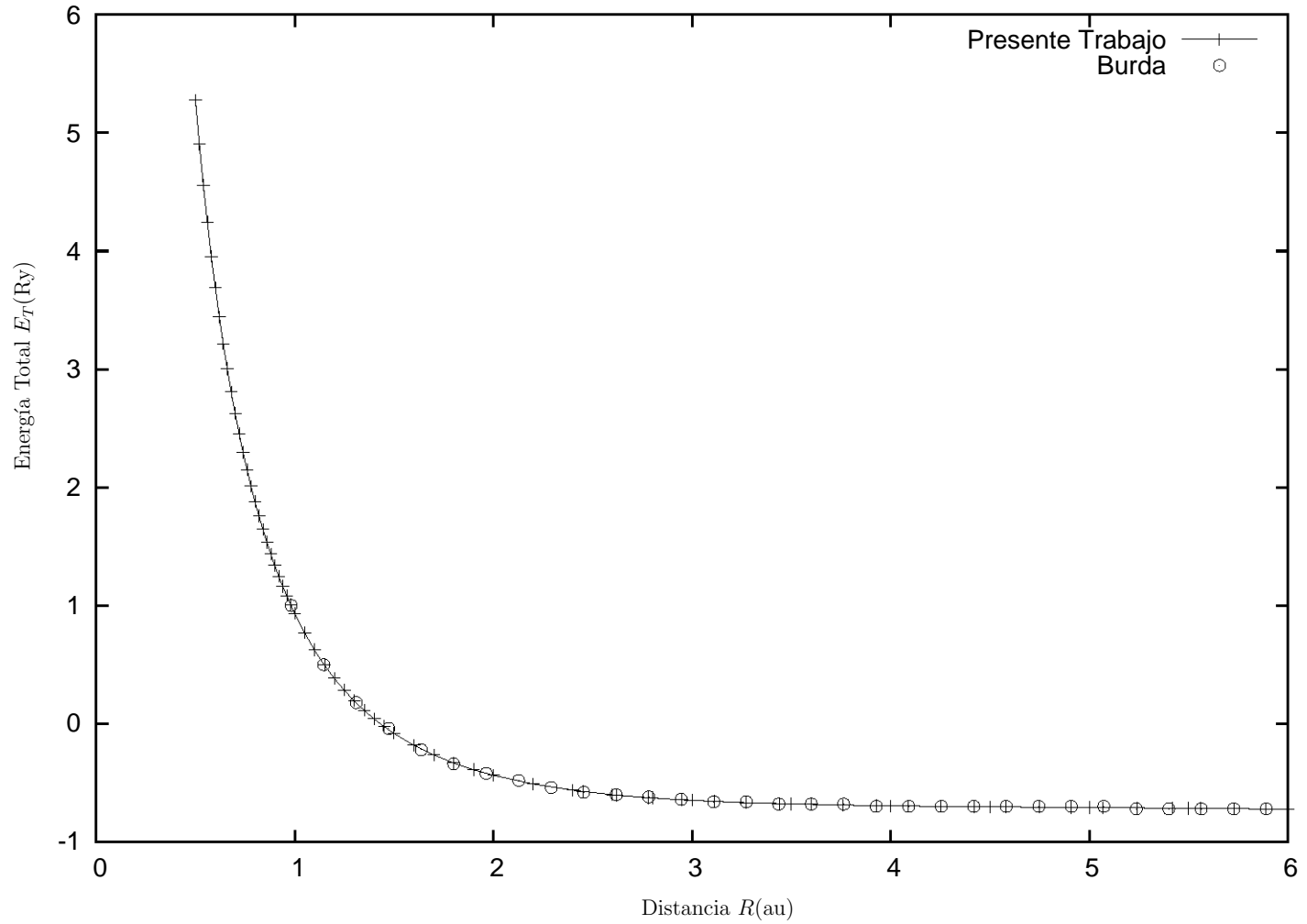


Figura 4.1: Se muestran la curva de la Energía Total E_T (+) como función de la distancia internuclear R . Además se presentan los datos proporcionados por J. Burda (⊙) para comparar.

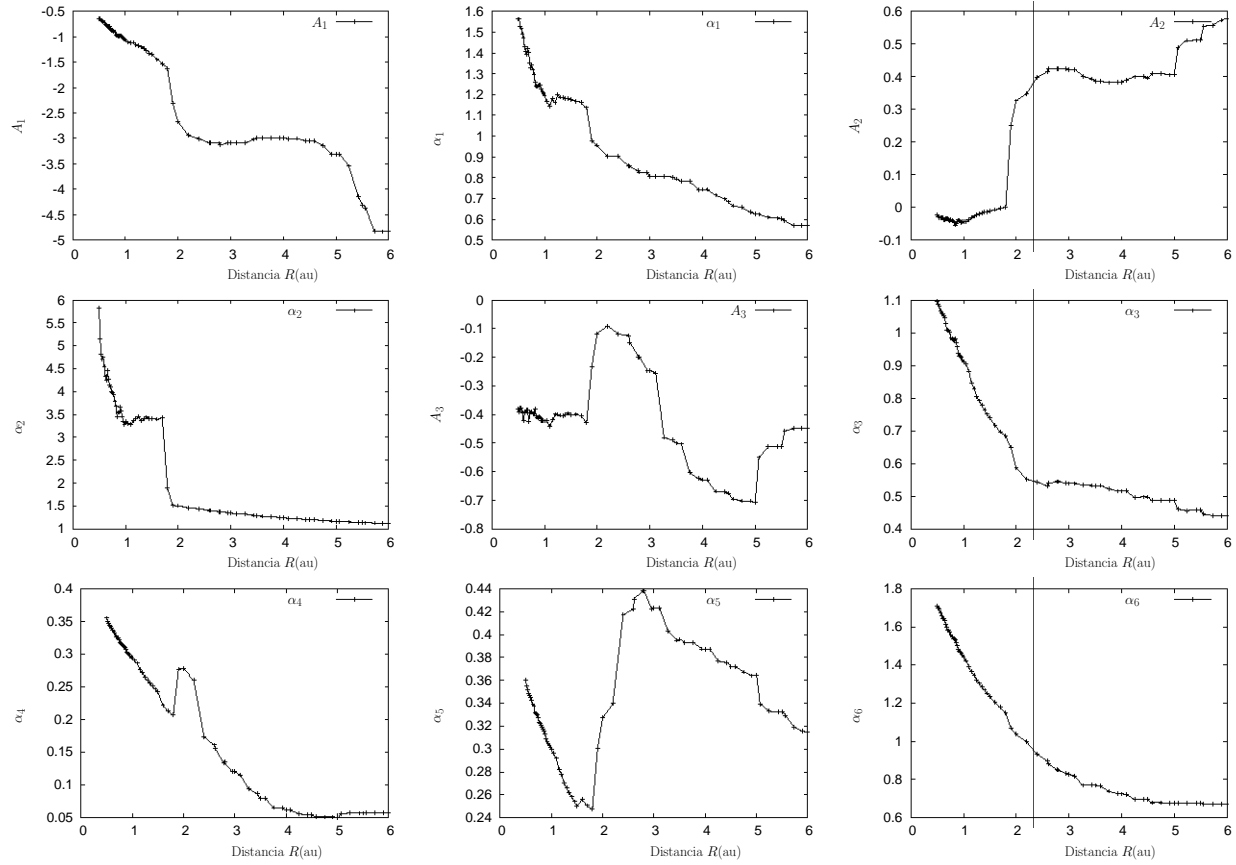


Figura 4.2: Gráficas de la evolución de los parámetros de la configuración como función de la distancia internuclear R .

4.2. Curvas de la Energía Total E_T y Parámetros Variacionales 24

distancia internuclear $R \approx 2$ hay una pérdida de la suavidad para la mayoría de ellos. Se presume que el cambio en la regularidad de las curvas se debe a un cambio en la configuración del sistema, esto es cuando el sistema decae en el átomo de hidrógeno ($pppe \rightarrow H + p + p$), esta afirmación se apoya al hacer un análisis del comportamiento de los parámetros. Haciendo un análisis de los parámetros más significativos de las funciones de prueba³, se tiene:

- Análisis de $\psi_p^{(1)}$: Esta función de prueba describe un tipo de interacción *coherente* entre el electrón y los protones.
 - A_1 : Disminuye conforme R aumenta, en valor absoluto aumenta
 - α_1 : El comportamiento es decreciente para valores de R grandes.

Lo anterior dice que la contribución de esta función disminuye ya que el parámetro α_1 disminuye, físicamente significa que la interacción coherente disminuye.

- Análisis de $\psi_p^{(2)}$: Esta función de prueba describe un tipo de interacción *incoherente* del electrón con los protones.
 - A_2 : El comportamiento es estrictamente creciente para valores de R grandes.
 - α_2 : El comportamiento es decreciente para valores de R grandes, además es asintótico al valor $\alpha_2 = 1$.

Lo anterior dice que la contribución de esta función de aumenta conforme R aumenta. El parámetro α_2 tiene un acercamiento al valor $\alpha_2 \rightarrow 1$, físicamente significa que la interacción del electrón con un solo centro aumenta, esto es que el sistema decae en un átomo de hidrógeno y dos protones ($pppe \rightarrow H + p + p$).

- Análisis de $\psi_p^{(3)}$: Esta función de prueba describe al sistema H_2^+ más un protón.
 - A_3 : El comportamiento es cambiante, en algunas regiones es creciente y en otras decreciente, como función de R , en general tiene un valor pequeño en valor absoluto.

³Ver sección 2.3

4.2. Curvas de la Energía Total E_T y Parámetros Variacionales 25

- α_3 : En general el comportamiento es decreciente conforme aumenta R .

Lo anterior dice que la contribución de esta función de prueba disminuye con el aumento de R . El valor del parámetro α_3 disminuye, físicamente significa que la constricción de la configuración triangular equilátera no permite describir el canal de decaimiento $pppe \rightarrow H_2^+ + p$. Si liberáramos esta constricción a un triángulo isósceles tendríamos este decaimiento como el más probable, H. Conroy [1].

A continuación se muestra la evolución de las distribuciones electrónicas para el sistema ($pppe$) en configuración triangular equilátera como función de la distancia internuclear R .

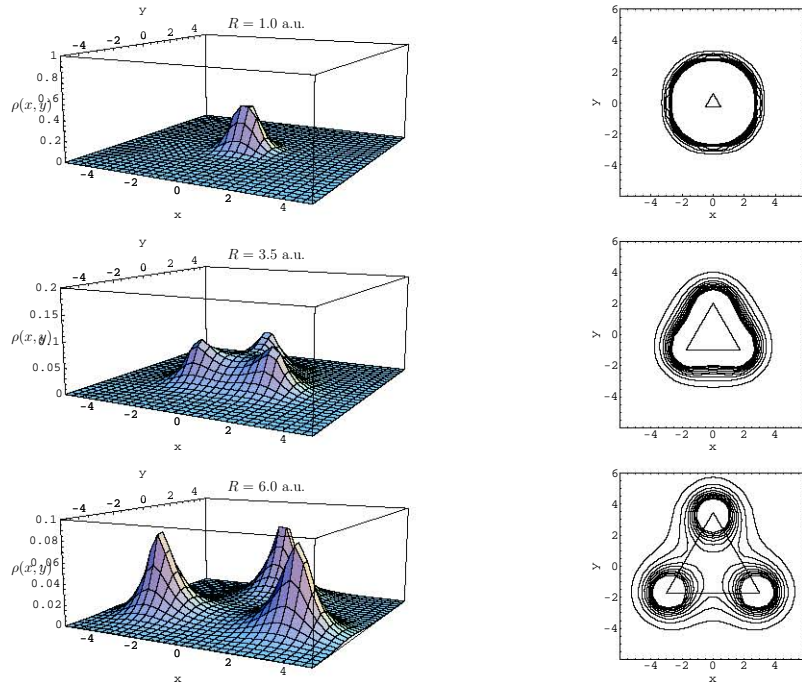


Figura 4.3: Evolución de las distribuciones electrónicas $\rho(x, y) = \int |\Psi_p|^2(x, y, z) dz$, integradas y normalizadas (a la unidad), con respecto a R para el sistema ($pppe$) en configuración triangular equilátera. Las coordenadas x, y están en a.u.

Conclusión

En la presente tesina se estudió la posible existencia de un estado ligado del sistema (*pppe*) de tres protones, infinitamente masivos y fijos en los vértices de un triángulo equilátero, y un electrón. En otras palabras, se estudió la posible existencia del ion molecular H_3^{++} en configuración triangular equilátera (aproximación de Born-Oppenheimer). El estudio se realizó utilizando el método variacional. Como parte central del método se eligieron funciones de prueba con un criterio de adecuación física que describen las diferentes situaciones físicas relevantes al problema de la manera más adecuada posible.

Se utilizó una estrategia de minimización para encontrar los valores óptimos de los parámetros, aquellos que minimizan el valor de la energía. En total la función de prueba tenía nueve parámetros variacionales, dependientes de la distancia internuclear R , donde cada uno de ellos tiene una cierta interpretación física.

Los resultados obtenidos para la energía total E_T como función de la distancia internuclear R (ver Fig. 4.1) no muestran ni la aparición de un mínimo ni alguna irregularidad para valores de R finitos. En base a lo antes mencionado se llega a la conclusión que el ion molecular H_3^{++} *no existe* en configuración triangular equilátera en la aproximación de Born-Oppenheimer.

El comportamiento del sistema para valores grandes de la distancia internuclear R indica que el sistema decae al de un átomo de hidrógeno y dos protones libres, $pppe \rightarrow H + p + p$ (Ver Fig.4.3). Este comportamiento corresponde a la contribución dominante en la función de prueba (2.8) de la función $\psi_p^{(2)}$ (ver sección 2.3). La función $\psi_p^{(2)}$ es del tipo Hund-Mulliken correspondiente al caso de una interacción *incoherente*, en donde el electrón interactúa esencialmente con un solo protón (átomo de hidrógeno). En este

caso el comportamiento del parámetro α_2 para valores grandes de R corresponde al de un átomo de hidrógeno ($\alpha_2 \rightarrow 1$, ver Fig. 4.2).

Los presentes resultados se obtuvieron con una función de prueba muy simple con muy pocos parámetros variacionales. Se demostró que los presentes resultados coinciden con los resultados obtenidos mediante el método estándar de química cuántica LCAO que usa orbitales atómicos optimizados, con una precisión relativa de 10^{-2} . Es importante señalar que para los presentes cálculos se requiere de recursos computacionales suficientemente modestos (Computadora portátil Pentium 4 de 3.06 Ghz) comparados con los recursos necesarios en los métodos tradicionales.

Bibliografía

- [1] H. Conroy, J. Chem. Phys. 51, 3979 (1969).
- [2] J. A. Hernández and R. Carbó, J. Chem. Phys. 62, 2637 (1975)
- [3] R. M. Schoucri and B. T. Darling, J. Chem. Phys. 56, 1789 (1972)
- [4] A. Turbinder and J. C. López Vieyra, *Physics Reports*, 424 (2006), 309-396
- [5] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics (Non-relativistic Theory)*, Butterworth-Heinemann, 2003.
- [6] L. C. Pauling. *Introduction to Quantum Mechanics: With applications to chemistry*, Dover, 1985.
- [7] W. Heitler and F. London, Z. f. Phys. 44, 455 (1927).
- [8] F. Hund, Z. f. Phys. 51, 759 (1928).
- [9] R. S. Mulliken, Phys. Rev. 32, 186, 761 (1928).
- [10] CERN Program Library Long Writeup D506. MINUIT. *Function Minimization and Error Analysis* Reference Manual, Version 94.1, F. James, CERN Geneva, Switzerland (1994-1998).
- [11] NAG Fortran Library Mark 19.