

APLICACIÓ DE LA SEMBLANÇA MOLECULAR QUÀNTICA EN LA REDUCCIÓ DE L'ESPAI CONFIGURACIONAL PER A L'ESTAT FONAMENTAL I PRIMERS EXCITATS DE L'ÀTOM D'HELI

A. Bach i R. Carbó-Dorca

Institut de Química Computacional. Universitat de Girona. 17071 Girona. Catalunya (Espanya).

RESUM

Es presenta un mètode de selecció d'orbitals atòmics relacionat amb la teoria de la Semblança Molecular Quàntica, que permet reduir l'espai actiu quan es vol dur a terme un càlcul a nivell d'Interacció de Configuracions per a l'àtom d'heli.

RESUMEN

Se presenta un método de selección de orbitales atómicos relacionado con la teoría de la Semejanza Molecular Cuántica, que permite reducir el espacio activo cuando se quiere llevar a cabo un cálculo a nivel de Interacción de Configuraciones para el átomo de helio.

ABSTRACT

A theory for the selection of molecular orbitals on the basis of the Quantum Similarity Measures is presented. This method allows for the reduction of the active space when a configuration interaction calculation is performed for the helium atom.

Keywords: Molecular Quantum Similarity, Molecular Quantum Similarity Measures, Quantum Similarity Indices, Self Consistent Field Theory, Configuration Interaction, active space, helium atom.

INTRODUCCIÓ

En el nostre laboratori, durant els darrers 20 anys, s'ha dut a terme un intens treball en la que s'ha anomenat teoria de la Semblança Molecular Quàntica (QMS). Aquest ha consistit a definir de manera rigorosa aquesta teoria i a la vegada estudiar-ne diferents aplicacions, en concret dins sistemes atòmics i moleculars [1]. En aquest article es presenta una nova aplicació de la QMS relacionada amb el camp dels càlculs mecanoquàntics aplicats a un sistema químic bielectrònic, com és el cas de l'àtom d'He. En concret, s'estudia l'aplicació que té la QMS en la determinació de mesures de semblança molecular quàntiques (QMS) aplicades, no a tot el sistema atòmic com fins ara s'ha fet, sinó als orbitals atòmics provinents d'un càlcul fet d'acord amb la teoria del Camp Autocoherent (SCF). Alhora, es volen connectar aquestes QMS amb un estudi que es presenta per aconseguir una selecció dels orbitals atòmics que s'obtenen amb un càlcul en l'àmbit SCF. Dos són els objectius que es pretenen obtenir amb aquesta selecció: en primer lloc determinar, d'una manera totalment teòrica, quins orbitals atòmics són els que més contribueixen en l'expansió de

la funció d'ona total del sistema, i en segon lloc definir un espai configuracional reduït on es pugui fer un càlcul en l'àmbit d'Interacció de Configuracions (CI), i evitar així el càlcul *full CI*. Aquesta reducció s'ha de dur a terme de manera que l'energia total resultant no es vegi sensiblement empitjorada.

Tot seguit es presentarà de forma resumida els dos pilars teòrics sobre els quals descansa aquest treball: la teoria de CI pel cas d'un sistema bielectrònic i el de la QMS. Posteriorment es veurà com es pot establir un lligam entre ambdues teories per arribar als objectius abans esmentats. Finalment s'exposaran els resultats obtinguts pel cas de l'àtom d'He.

INTERACCIÓ DE CONFIGURACIONS EN SISTEMES BIELECTRÒNICS

Cal recordar que dins la teoria SCF es parteix d'un model teòric on els electrons es consideren independents els uns dels altres, de manera que el moviment d'un d'ells no afecta el d'un altre. Com a conseqüència, es diu que un càlcul realitzat a nivell SCF no incorpora *correlació electrònica*. Per tal d'incloure aquesta correlació, existeixen diferents teories, la més senzilla de les quals és la teoria CI. En aquesta es considera una aproximació millor a la funció d'ona associada a l'estat fonamental d'un sistema quàntic amb N electrons, que dins la teoria SCF pren la forma:

$$|\psi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_a, \chi_b, \dots, \chi_N\rangle \quad (1)$$

l'expressada com una combinació lineal dels diferents determinants excitats, juntament amb $|\psi_0\rangle$ [2]:

$$|\Psi_0\rangle = c_0|\psi_0\rangle + \sum_a^N \sum_r^{2k-N} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_a^N \sum_{b>a}^N \sum_r^{2k-N} \sum_{s>r}^{2k-N} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (2)$$

En aquesta expansió les funcions de base utilitzades són les anomenades *funcions de configuració d'estat* (CSF) [3]. Si les CSF es construeixen a partir de tots els orbitals —ocupats i virtuals— solucions del càlcul SCF, el càlcul CI rep el nom de *full CI* i (2) rep el nom de *funció d'ona full CI*. Cal comentar que:

$$a) \quad |\psi_a^r\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_r, \chi_b, \dots, \chi_N\rangle \quad (3)$$

representa un *determinant de Slater monoexcitat*, és a dir, la funció d'ona associada a la configuració electrònica en què un electró, que es trobava en el spin-orbital χ_a de $|\psi_0\rangle$, ha estat promocionat cap a un spin-orbital χ_r que té associat un valor propi superior.

$$b) \quad |\psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_r, \chi_s, \dots, \chi_N\rangle \quad (4)$$

s'anomena *determinant doblement excitat* i és representatiu de la configuració electrònica en què 2 electrons, que en l'estat fonamental es trobaven en χ_a i χ_b , han estat promocionats cap als spin-orbitals χ_r i χ_s respectivament.

En el cas particular de $N=2$, cadascuna d'aquestes funcions és 1 o la combinació lineal de 2 determinants de Slater, que alhora contindran a la seva diagonal 2 dels $2k$ spin-orbitals que s'obtenen d'un càlcul Hartree-Fock realitzat amb k funcions de base. A més, cal tenir present que en aquest tipus de sistemes no es poden definir determinants de Slater més enllà dels doblement excitats.

La funció d'ona *full CI*, doncs, es pot escriure de manera més simplificada així:

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{j=1}^p c_j |\psi_j\rangle \quad (5)$$

on l'índex j corre per totes i cadascuna de les excitacions possibles. Els coeficients c_j d'aquesta expansió es determinen segons el Principi Variacional, és a dir, seran aquells que minimitzen la integral variacional:

$$E = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (6)$$

on s'ha considerat que $\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1$. De manera més explícita, es pot escriure:

$$E = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p c_i h_{ij} c_j \quad (7)$$

on:

$$h_{ij} = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle \quad (8)$$

$$H = \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a^M \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_1|} \right] + \left[-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \sum_a^M \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_2|} \right] + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (9)$$

La condició de mínim dins el càlcul variacional ve donada per

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad (10)$$

per a cada coeficient c_i . En aquest cas s'obtindrà un sistema homogeni format pel conjunt d'equacions:

$$\sum_{j=1}^p (h_{ij} - E) c_j = 0; \quad i=1, \dots, p \quad (11)$$

que té com a representació matricial:

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{C} = 0 \quad (12)$$

\mathbf{H} s'anomena *matriu CI* o *full CI* en el cas que intervinguin totes les possibles mono i biexcitacions. Aquesta és una equació secular que es pot resoldre per diagonalització, de manera que s'obtenen simultàniament les energies i els corresponents coeficients de l'expansió. En concret, la solució per l'energia més baixa representa una aproximació a l'estat fonamental. Les restants solucions es poden considerar com aproximacions als estats excitats.

Fent servir les CSF resultants a partir de les funcions monoelèctriques SCF, els elements de la matriu *full CI*, un cop s'ha integrat la part de spin, corresponen a l'expressió general [4]:

$$\langle [ij] | H | [kl] \rangle = 2^{-(\delta_j + \delta_k)/2} \left[\delta_{ji} h_{ik} + \delta_{jk} h_{il} + \delta_{il} h_{jk} + \delta_{ik} h_{jl} + R_{ijkl} + R_{jkl} \right] \quad (13)$$

on:

$$h_{ij} = \langle \varphi_i | h | \varphi_j \rangle \quad (14)$$

$$R_{ijkl} = \langle \varphi_i \varphi_j | r^{-1} | \varphi_k \varphi_l \rangle \quad (15)$$

i cada φ és un orbital atòmic (AO) obtingut a partir d'un càlcul SCF.

TRANSFORMADES INTEGRALS DE LA DENSITAT

S'anomena *Transformada de la Integral de la Densitat* (TID) d'ordre n , i també *Transformada de la Densitat* (TD), l'expressió:

$$P^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{p}) = \int \Omega(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{u}, \mathbf{p}) \rho^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{p}) d\mathbf{u} \quad (16)$$

on $\Omega(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{u}, \mathbf{p})$ és un operador que s'anomena *nucli de la transformació*. El vector \mathbf{p} és opcional i fa referència a la dependència de la funció o de l'operador respecte a un conjunt de paràmetres, com ara les coordenades nuclears en la funció d'ona si es treballa dins de l'aproximació de Born-Oppenheimer [5]. Si es pren:

$$\Omega(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{u}, \mathbf{p}) = \delta(\mathbf{u} - \mathbf{s}) \quad (17)$$

llavors:

$$P^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{p}) = \rho^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{p}) \quad (18)$$

on:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{p}) = n! \binom{N}{n} \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_n, r_{n+1}, \dots, r_N, \mathbf{p}) \Psi(u_1, u_2, \dots, u_n, r_{n+1}, \dots, r_N, \mathbf{p}) dr_{n+1} dr_{n+2} \dots dr_N \quad (19)$$

és la funció densitat d'ordre n per a un sistema de N partícules. Cal dir que \mathbf{r} i \mathbf{u} són les coordenades de les partícules i diferencien les que són de la funció d'ona de les que són de la seva funció conjugada. Treballant amb els orbitals atòmics φ_A que s'obtenen d'un càlcul SCF, l'expressió (18) es redueix a:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{p}) = \rho_A(\mathbf{r}) = |\varphi_A(\mathbf{r})|^2 \quad (20)$$

MESURES DE SEMBLANÇA QUÀNTIQUES

Donats dos sistemes quàntics A i B, ambdós amb TID d'ordre n , es defineix la QSM entre els dos, així:

$$Z_{AB}^{(n)}(\mathbf{W}, \mathbf{p}) = \iiint \mathbf{W}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{p}) P_A^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1, \mathbf{p}) P_B^{(n)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2, \mathbf{p}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}_2 \quad (21)$$

on \mathbf{W} és un operador definit positiu que actua de pes. A partir d'aquesta definició general es poden generar un gran nombre de diferents tipus de mesures. Així, quan l'operador \mathbf{W} es defineix com a:

$$\mathbf{W}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{p}) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2) \quad (22)$$

s'obté l'anomenada *QSM de recobriment*:

$$Z_{AB}^{(n)}(\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2), \mathbf{p}) = \iint P_A^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{p}) P_B^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{s} \quad (23)$$

on, tenint en compte l'expressió (18):

$$Z_{AB}^{(n)}(\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2), \mathbf{p}) = \iint \rho_A^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{p}) \rho_B^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{s} \quad (24)$$

o de forma més abreujada:

$$Z_{AB}^{(n)} = \iint \rho_A^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{p}) \rho_B^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{s} \quad (25)$$

que resulta, segons (20):

$$Z_{AB} = \int \rho_A(\mathbf{r}_1) \rho_B(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (26)$$

ÍNDIXS DE SEMBLANÇA MOLECULAR QUÀNTICA

Donat un conjunt d'objectes quàntics i la TID associada a ells, la QSM es pot calcular un cop s'ha escollit l'operador adequat per fer-ho. El que s'ha de tenir present és que aquesta mesura és única. Tot i això, les mesures de semblança poden ser transformades o combinades de múltiples maneres per tal d'obtenir nous tipus d'elements, que poden ser anomenats *Índexs de Semblança Quàntics* (QSI). En aquest treball s'utilitza l'anomenat índex de semblança, o Índex de Carbó. Aquest índex representa, dins els espais funcionals infinit-dimensionals, la generalització del cosinus de l'angle que formen dues funcions de distribució de probabilitat, ponderat

per un operador definit positiu. L'expressió d'aquest índex, fent servir els corresponents elements de la matriu de semblança, és:

$$C_{AB} = \frac{Z_{AB}}{\sqrt{Z_{AA}Z_{BB}}} \quad (27)$$

i té valors compresos dins l'interval $[0,1]$. Els valors extrems de l'interval representen, respectivament, una completa dissemblança (parella ortogonal de funcions de distribució de probabilitat) o una completa semblança (funcions de distribució de probabilitat colineals).

REDUCCIÓ DE L'ESPAI CONFIGURACIONAL

A la pràctica, és important reduir la dimensió de l'espai sobre el qual es fa la representació de la funció d'ona *full CI* del sistema. La importància d'aquesta reducció rau en el fet que el cost computacional depèn directament d'aquesta dimensió. Per això cal tenir especial cura en l'elecció dels orbitals atòmics sobre els quals es construeixen les CSF. En aquest treball s'ha pretès fer aquesta reducció i relacionar-la amb la teoria de la QSM. En concret, s'han calculat QSM de recobriment aplicades als AO φ_A i φ_B , obtinguts d'un càlcul SCF, dut a terme mitjançant un conjunt de k funcions gaussianes conegudes $\{\phi_\nu(\mathbf{r})\}$, de manera que dins l'aproximació LCAO [6]:

$$\varphi_A(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^k c_{\nu A} \phi_\nu(\mathbf{r}), A=1, \dots, N/2 \quad (28)$$

i llavors:

$$\rho_A(\mathbf{r}) = |\varphi_A(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\mu=1}^k \sum_{\nu=1}^k c_{\mu A} c_{\nu A} \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) \quad (29)$$

Per això, les mesures tipus (25), dins l'aproximació LCAO, prenen la forma:

$$Z_{AB} = \sum_{\mu}^k \sum_{\nu}^k \sum_{\sigma}^k \sum_{\lambda}^k c_{\mu A}^* c_{\nu A} c_{\sigma B}^* c_{\lambda B} \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \phi_{\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (30)$$

i aquesta darrera expressió és la que s'utilitza a la pràctica.

APLICACIÓ A L'ÀTOM D'He

Pel cas de l'heli, fent servir 7 funcions de base GTO de simetria s, centrades al nucli i amb els exponents trobats a la bibliografia [7]:

Funció	Exponent
1	0,1833150
2	0,5362410
3	1,6079970
4	5,0809050
5	18,036064
6	79,275179
7	528,39034

s'ha dut a terme un càlcul a nivell SCF amb els resultats mostrats a la taula 1.

Tipus d'energia	Valor (hartrees)
Total	-2,86151422
Kinetic	2,86151257
Potential	-5,72302679

Taula 1: Resultats del càlcul SCF amb un total d'11 iteracions necessàries per a la convergència. El valor del potencial d'ionització obtingut és de 0,91784862 hartrees i el virial de 0,99999971.

L'energia electrònica experimental és de -2,90376113 hartrees. Una millor energia s'obté si s'introdueix correlació electrònica fent un càlcul CI. A continuació es mostren a les taules 2, 3 i 4, per a l'estat fonamental i per als dos primers estats excitats, càlculs a nivell full CI i amb espais configuracionals reduïts per tal de determinar quins són els conjunts d'AO òptims.

a) Per a l'estat fonamental:

Etiquetes AO triats	Energia estat fonamental CI (hartree)
1,2	-2,86471927
<i>1,3</i>	<i>-2,86595138</i>
1,4	-2,86255122
1,5	-2,86162131
1,6	-2,86151907
1,7	-2,86151428
<i>1,2,3</i>	<i>-2,87551515</i>
1,3,4	-2,86873948
1,3,5	-2,86606319
1,3,6	-2,86595601
1,3,7	-2,86595144
<i>1,2,3,4</i>	<i>-2,87863733</i>
1,2,3,5	-2,87561941
1,2,3,6	-2,87551924
1,2,3,7	-2,87551512
<i>1,2,3,4,5</i>	<i>-2,87880867</i>
1,2,3,4,6	-2,87864094
1,2,3,4,7	-2,87863738
<i>1,2,3,4,5,6</i>	<i>-2,87881283</i>
1,2,3,4,5,7	-2,87880872
<i>Full CI</i>	-2,87881287
Exp.	-2,90376113

Taula 2: Per a cada conjunt de n AO triats, on n pren valors de 2 fins a 6, es mostra quin és el conjunt d'AO que dona una millor energia en un càlcul de CI. Cal tenir en compte que en l'estat fonamental es fa sempre intervenir l'AO 1 que és el que té més pes en la corresponent funció d'ona, i que el conjunt òptim es mostra en negreta i cursiva. Es pot observar que per n=4 l'error en l'energia obtinguda és tan sols del 6,0E-03 %. A més, la seqüència de conjunts, a excepció del primer, correspon a la canònica.

b) Per al primer estat excitat:

Etiquetes AO triats	Energia primer estat excitat CI (hartree)
<i>1,2,3</i>	-1,83917932
1,2,4	-1,82846537
1,2,5	-1,82732262
1,2,6	-1,82725889
1,2,7	-1,82725581
<i>1,2,3,4</i>	-1,84203244
1,2,3,5	-1,83925520
1,2,3,6	-1,83918254
1,2,3,7	-1,83917937
<i>1,2,3,4,5</i>	-1,84216434
1,2,3,4,6	-1,84203518
1,2,3,4,7	-1,84203248
<i>1,2,3,4,5,6</i>	-1,84216758
1,2,3,4,5,7	-1,84216437
<i>Full CI</i>	-1,84216762
Exp.	-2,14516110

Taula 3: Per a cada conjunt de n AO triats, on n pren valors de 3 fins a 6, es mostra quin és el conjunt d'AO que dona una millor energia en un càlcul de CI. Igualment, per estudiar el primer estat excitat es fa intervenir sempre tant l'AO 1 com el 2, que són els que tenen més pes en la funció d'ona, i el conjunt òptim es mostra en negreta i cursiva. Es pot observar que per n=4 l'error en l'energia obtinguda és tant sols del 7,3E-03 %. La seqüència de conjunts correspon a la canònica. La diferència respecte als valors experimentals és atribuïble al fet que només s'han fet servir funcions de simetria s.

c) Per al segon estat excitat:

Etiquetes A0 triats	Energia segon estat excitat CI (hartree)
<i>1,2,3,4</i>	<i>-0,49691173</i>
1,2,3,5	-0,49519851
1,2,3,6	-0,49518516
1,2,3,7	-0,49518502
<i>1,2,3,4,5</i>	<i>-0,49693064</i>
1,2,3,4,6	-0,49691190
1,2,3,4,7	-0,49691174
<i>1,2,3,4,5,6</i>	<i>-0,49693080</i>
1,2,3,4,5,7	-0,49693064
<i>Full CI</i>	<i>-0,49693081</i>
Exp.	-2,01989410

Taula 4: Per a cada conjunt de n AO triats, on n pren valors de 4 fins a 6, es mostra quin és el conjunt d'AO que dona una millor energia en un càlcul de CI. Igualment, per estudiar el primer estat excitat es fa intervenir sempre tant l'AO 1,2 com el 3, que són els que tenen més pes en la funció d'ona, i el conjunt òptim es mostra en negreta i cursiva. Es pot observar que per n=4 l'error en l'energia obtinguda és tant sols del 3,8E-03 %. La seqüència de conjunts correspon a la canònica. A l'igual que a la taula 3, la diferència respecte als valors experimentals és atribuïble al fet que només s'han fet servir funcions de simetria s.

Paral·lelament, les QSM de recobriment, aplicades als AO obtinguts a partir del càlcul SCF, són:

Parella AO	QSM de recobriment	Parella AO	QSM de recobriment
(1, 1)	0,190	(5, 5)	8,607
(2, 1)	0,043	(6, 1)	1,113
(2, 2)	0,014	(6, 2)	0,293
(3, 1)	0,155	(6, 3)	1,305
(3, 2)	0,037	(6, 4)	4,824
(3, 3)	0,154	(6, 5)	19,12
(4, 1)	0,358	(6, 6)	98,55
(4, 2)	0,088	(7, 1)	1,482
(4, 3)	0,351	(7, 2)	0,397
(4, 4)	1,071	(7, 3)	1,813
(5, 1)	0,689	(7, 4)	7,010
(5, 2)	0,177	(7, 5)	33,43
(5, 3)	0,767	(7, 6)	222,4
(5, 4)	2,402	(7, 7)	2076

I les ordenacions, en ordre decreixent, dels Índexs de Carbó calculats a partir d'aquestes QSM, donen lloc a:

– Estat fonamental.

Parella AO	Índex de Carbó
(1,1)	1,000
(1,3)	0,905
(1,2)	0,809
(1,4)	0,794
(1,5)	0,538
(1,6)	0,254
(1,7)	0,074

– Primer estat excitat.

Parella AO	Índex de Carbó
(2,2)	1,000
(2,3)	0,790
(2,4)	0,703
(2,5)	0,496
(2,6)	0,242
(2,7)	0,071

– Segon estat excitat.

Parella AO	Índex de Carbó
(3,3)	1,000
(3,4)	0,864
(3,5)	0,666
(3,6)	0,334
(3,7)	0,101

S'observa que si s'agafa com a criteri de reducció de l'espai configuracional, per fer els càlculs CI partint del conjunt d'AO, la que indica la seqüència en ordre decreixent dels Índexs de Carbó, aquesta seqüència dona lloc, en els tres casos estudiats, a la millor tria de conjunts d'AO, és a dir, aquells que estan en negreta i cursiva en les taules 2,3 i 4. Alhora, aquests conjunts coincideixen amb els canònics, a excepció del conjunt de dos AO per a l'estat fonamental. Aquests dos AO són també trobats quan es mira la seqüència decreixent dels valors dels Índexs de Carbó per a l'estat fonamental. Es pot confirmar, doncs, que si es fa una tria de n -AO a partir dels Índexs de Carbó per a l'àtom d'He, aquesta sempre serà la millor de les possibles en les quals intervenen n -AO.

CONCLUSIONS

S'ha comprovat que si es calculen les QSM de recobriment associades als AO obtinguts mitjançant un càlcul SCF, i posteriorment es manipulen aquestes en forma d'Índexs de Carbó, la seqüència decreixent d'aquests ens diu quin és el millor AO a afegir al conjunt d'AO que es farà intervenir en el càlcul CI truncat. S'observa, alhora, en el cas de l'àtom d'He, que els conjunts resultants són els canònics.

AGRAÏMENTS

Aquest treball ha estat parcialment finançat per la beca CICYT SAF 96-0158, pel projecte de la Comisió Europea #ENV-CT97-0508 i per la Fundació Maria Francisca de Roviralta. Alhora, un de nosaltres (A. B.) es beneficia de la beca de "Formació de Personal Investigador" 1997 FI 00665, de la Generalitat de Catalunya.

Bibliografia

1. a) CARBO, R., ARNAU, M., and LEYDA, L. *Int. J. Quantum Chem.*, 1980, 17, 1185.
- b) CARBO, R., and ARNAU, C. *Medicinal Chemistry Advances*. De las Heras, F. G., Vega, S., (eds.) Pergamon Press, Oxford. Vol. 85, 1981.
- c) CARBÓ, R., and DOMINGO, L.I., *Int. J. Quantum Chem.*, 1987, 23, 517
- d) CARBÓ, R., and CALABUIG, B., *Comp. Phys. Commun.*, 1989, 55, 117.
- e) CARBÓ, R., and CALABUIG, B., "Concepts and Applications of Molecular Similarity.", Johnson, M.A., Maggiora, G. (eds.) John Wiley & Sons. New York, 1990, Ch.6.
- f) CARBÓ, R., and CALABUIG B., "Proceedings del XIX Congresso Internazionale del Chimici Teorici dei Paesi di Espressione Latina". Roma, Italy. September 10-14, 1990. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1992, 254, 517.
- g) CARBÓ, R., and CALABUIG, B., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1992, 32, 600.
- h) CARBÓ, R., and CALABUIG, B., In "Structure, Interactions and Reactivity". Fraga, S. (Ed.) Elsevier Pub. Amsterdam, 1992.
- i) CARBÓ, R., and CALABUIG, B. *Int. J. Quantum Chem.*, 1992, 42, 1681.
- j) CARBÓ, R., and CALABUIG, B. *Int. J. Quantum Chem.*, 1992, 42, 1695.
- k) CARBÓ, R., CALABUIG, B., BESALÚ E., and MARTÍNEZ A. *Molecular Engineering*, 1992, 2, 43.
- l) CARBÓ, R., BESALÚ, E., CALABUIG, B. and VERA, L. *Adv. Quant. Chem.*, 1994, 25, 253.
- m) CARBÓ, R., and BESALÚ, E., "Molecular Similarity and Reactivity: From Quantum Chemical to Phenomenological Approaches". Carbó, R. (Ed.) Kluwer Acad. Amsterdam, 1995.
- n) BESALÚ E., CARBÓ, R., MESTRES, J., and SOLÀ, M. "Topics in Current Chemistry". Sen, K. (Ed.) Springer-Verlag. Berlin, 1995. Vol. 173, pp 31-62.
2. SZABO, A., and OSTLUND, N.S., "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory". MacMillan Publishing. New York, 1982.
3. a) PAUNCZ, R. "Spin Eigenfunctions". Plenum Press, New York, 1979.
- b) BOCKHOFF, F. J. "Elements of Quantum Theory". Addison-Wesley, 1976.
- c) GODDRICH, F.G. "A primer of quantum chemistry". Wiley-Interscience, Inc. New York, 1972.
4. CARBO-DORCA, R., and BESALU, E. *J. Math. Chem.*, 1996, 20, 263.
5. BORN, H., and OPPENHEIMER, R., *Ann. Phys.*, 1927, 84, 457.

6. C. C. J. Roothan, *C. C. J. rev. Mod. Phys.*, 1951, 23, 69.
7. POIRIER, R., KARI, R. and CSIZMADIA, I.G. "Handbook of gaussian basis set"
Elsevier. Amsterdam, 1985.