

APLICACIÓN DE UN FUNCIONAL DE ENERGÍA DE CORRELACIÓN EN CÁLCULOS SCF COMPARATIVOS CON LA TEORÍA G2, PARA LAS ENERGÍAS DE DISOCIACIÓN EN MOLÉCULAS DE LA SERIE CH_{4-n}Cl_n

Jesús A. Cjuno H.

Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos

RESUMEN

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar el comportamiento del funcional de energía de correlación $E_c = [\tilde{n}^\circ(R), \tilde{n}_2^\circ(R), \{z\}]$, a través del cálculo de las energías de disociación en moléculas de la serie metano - tetraclorometano (CH_{4-n}Cl_n), obtenidas a partir del conjunto de moléculas G2. El funcional, una vez incorporado al programa Gaussian 92/DFT, ha sido utilizado para desarrollar cálculos monoconfiguracionales comparativos con los del método G2, implementados en las versiones Gaussian 98 y 03. Los resultados muestran un error creciente con relación al incremento de átomos de cloro, lo mismo que con el número de electrones (N). En este sentido, el funcional muestra que la dependencia con N puede ser mejorada.

Palabras clave: Energía de correlación, metano, tetraclorometano, energía de disociación, SCF.

ABSTRACT

The objective of this work has been to study the behavior of the one correlation energy functional $E_c = [\tilde{n}^\circ(R), \tilde{n}_2^\circ(R), \{z\}]$, through the calculation the dissociation energy in molecules of the series methane - tetrachloromethane (CH_{4-n}Cl_n) obtained from the group of G2 molecules. The functional, once incorporate to the program Gaussian 92/DFT has been used to develop comparative monoconfigurational calculations with the method G2 implemented in the versions Gaussian 98 and 03.

The results show a growing error with relationship to the increment of chlorine atoms, or the same thing with the number of electrons (N). In this sense, the functional show that the dependence with N can be improved.

Keywords: Correlation energy, methane, tetrachloride of carbon, dissociation energy, SCF.

INTRODUCCIÓN

La energía de correlación (E_c), definida como «la diferencia de energía entre la energía exacta no-relativista (E_{ex}) y la proporcionada por un modelo de referencia (E°) usualmente HF»⁽¹⁾:

$$E_c = E_{ex} - E^\circ \quad (1),$$

es uno de los aspectos más importantes en la «complementación» de la energía total de un sistema atómico o molecular y determinante en los cálculos químico cuánticos computacionales.

Los funcionales de energía de correlación pueden clasificarse en: a) *locales*, que dependen solamente de la densidad (\tilde{n}), como el célebre funcional VWN5⁽²⁾ y b) *no-locales*, que dependen de la densidad y las correspondientes primeras derivadas, por lo que se les ha denominado también funcionales con corrección de gradiente (GGA), como el popular LYP⁽³⁾. Estos funcionales hoy son utilizados a través de todos los programas de cálculo que involucran los métodos DFT⁽¹⁸⁾.

Colle y Salvetti^(3, 4) desarrollaron un método en el que, empleando métodos químico cuántico tradicionales y utilizando la densidad de dos cuerpos (\tilde{n}_2) y no \tilde{n} , obtuvieron funcionales que dieron lugar a los denominados funcionales de densidad de dos cuerpos (TBDF)⁽¹⁰⁾. El formalismo se conoce como el del Factor de Correlación. La característica de los funcionales TBDF es que se pueden transformar en funcionales DFT, cuando la función de onda (químico cuántico) está aproximada a un determinante de Slater.

F. Moscardó y J. A. Pérez J. (MPJ)⁽⁵⁾ desarrollaron funcionales TBDF, para lo que consideraron que la función de onda cumple con el teorema del virial. La forma final del funcional es:

$$Ec = 2\pi \int dR \int_0^\infty [\rho_2(R, r) - \rho_2^0(R, r)] r dr \quad (2)$$

donde $R = \frac{1}{2}(r_1 + r_2)$, $r = r_1 - r_2$ y $\tilde{n}_2(R, r)$ es la matriz de densidad de dos cuerpos, dependiente del modelo de referencia que, en este caso, es el de Hartree-Fock, según:

$$\rho_2(R, r) = \rho_2^0(R, r) [1 + F(R, r)] \quad (3)$$

Relacionando las ecuaciones (3) y (2) se obtiene:

$$Ec = 2\pi \int dr \int_0^\infty \rho_2^0(R, r) F(R, r) r dr \quad (4)$$

que es la expresión general para los funcionales MPJ⁽⁵⁾, donde el modelo propuesto para $F(R, r)$, que debe ser hermitico y antisimétrico, es:

$$F(R, r) = \Lambda^2(R, r) - 2\Lambda(R, r) \quad (5)$$

Una expresión para $\dot{E}(R, r)$, que satisface las condiciones de cúspide, de hermiticidad, de simetría y asintótica, ha sido inspirada en la ecuación de Colle y Salvetti⁽⁴⁾, planteada como:

$$\Lambda(R, r) = e^{-[\beta(R)r]^2} [1 - \xi(R, r)f(r)] \quad (6)$$

La ecuación (6) proporciona una buena descripción de la correlación a corto rango^(4,6) en $r \rightarrow 0$; sin embargo, cuando se obtiene la expresión para ρ_2 , y al aproximar a la función de onda, acusa un alejamiento de la N-representabilidad.

La N-representabilidad consiste en la representación de la densidad ρ o de ρ_2 usando N-orbitales ortonormales para los N-electrones (dependencia con N).

La expresión $\beta(R)$ se relaciona con el hueco de Coulomb, de modo que $\beta(R) = q[\rho(R)]^{1/3}\Phi(R)$ está ligada con la condición de reducibilidad de ρ_2 a ρ , donde $\rho^0 H \gg \rho$.

La función $f(r)$ ha sido definida en forma polinómica y exponencial según las ecuaciones siguientes:

$$f(r) = 1 + \frac{r}{2} + b_2 r^2 + b_3 r^3 + \dots + b_j r^j + \dots \quad (7)$$

$$f(r) = e^{\frac{r}{2}} \quad (8)$$

Las ecuaciones (7) y (8) tienen relación con la cúspide electrónica, donde se asume que el par de electrones coalesce. La condición de cúspide se define como:

$$\left. \frac{\partial \rho_2^0(R, r)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (9)$$

Con todo lo anterior la expresión final para la matriz de dos cuerpos será:

$$\rho_2(R, r) = \rho_2^0(R, 0) P(R, r) e^{-\frac{r^2}{\gamma(R)}} \left\{ e^{-q^2[\rho_2^0(R)]^2} [1 - \Phi(R)f(r)] - 1 \right\} \quad (10)$$

Reemplazando la ecuación (10) con (7) u (8) y relacionandola con (4), se obtiene la forma final del funcional MPJ:

$$Ec = 2\pi \int \rho_2^0(R) I(R) dR \quad (11)$$

$I(R)$ está dado por:

$$I(R) = I_1(R)\Phi^2(R) - 2I_2(R)\Phi(R) - I_3(R) \quad (12)$$

con:

$$I_1(R) = \int_0^\infty P(R, r) e^{-\xi(R)r^2} [f(r)]^2 r dr \quad (13)$$

$$I_2(R) = \int_0^\infty P(R, r) [e^{-\xi(R)r^2} - e^{-\sigma(R)r^2}] f(r) dr \quad (14)$$

$$I_3(R) = \int_0^\infty P(R, r) [e^{-\sigma(R)r^2} - e^{-\xi(R)r^2}] dr \quad (15)$$

Las formas explícitas de las ecuaciones (13) - (15) dependerán de la forma elegida para $f(r)$ dadas por las ecuaciones (7) y (8).

Para el cálculo de las energías electrónicas (E_e) se tiene el funcional:

$$E = E^0[\rho_2^0(r_1', r_1; r_1, r_2)] + Ec[\rho^0(R), \rho_2^0(R), \{Z\}] \quad (16)$$

donde $E^0[\rho_2^0(r_1', r_1; r_1, r_2)] = T_e[\rho_1^0] + V_{ne}[\rho^0] + V_{ee}[\rho_2^0]$ siendo T_e el funcional para la energía cinética electrónica, V_{ne} el potencial de interacción núcleo-electrón y V_{ee} el potencial de repulsión interelectrónico, todos ellos para el modelo de referencia.

$\{Z\}$ es el conjunto de parámetros que han sido optimizados⁽⁵⁾ en base a valores de energías de correlación para átomos entre el He y el Ne.

La aplicación del funcional (16) a los cálculos, consiste en la minimización variacional de dicho funcional, incluyendo la correlación. Con ello, se obtiene matrices de uno y dos

cuerpos en base al sistema de referencia. Elijiendo un determinante de Slater, la minimización se lleva a cabo sobre el conjunto de orbitales que se utiliza para construir \tilde{n}^{det} y \tilde{n}_2^{det} , así como el conjunto de parámetros $\{z\}$.

La aproximación monodeterminantal para construir E^0 ha dado lugar a que el funcional (16) se transforme en:

$$E = E_{det}[\rho_{1det}] + E_C[\rho_{det}, \rho_{2det}] = E_{HF}[\rho_1] + E_C[\rho_{det}, \rho_{2det}] \quad (17)$$

donde $E_C[\rho_{det}, \rho_{2det}]$ incluye los parámetros $\{z\}$. Está relacionada con la ecuación (11) y:

$$E_{det}[\rho_{1det}] = E_{HF}[\rho_1] = T[\rho_1] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] - K[\rho_1] \quad (18)$$

siendo $T[r]$ la contribución cinética, $V_{ne}[r]$ el potencial de interacción núcleo-electrón, $J[r]$ el potencial de Coulomb y $K[\rho_1]$ el potencial de intercambio.

Si la función ρ_{1det} es expandida en términos de un conjunto de orbitales ortonormales, el procedimiento variacional conducirá a un conjunto de ecuaciones de Euler, cuyas soluciones se llevan a cabo de forma autoconsistente (SCF); los mismos que tienen una estructura similar a las ecuaciones Hartree-Fock y Kohn-Sham (HF-KS)⁽⁷⁾ monodeterminantales, que se pueden expresar como:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_x^\sigma([\rho_\alpha, \rho_\beta]r) + v_c^\sigma([\rho_\alpha, \rho_\beta]r) \right\} \phi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(r) \quad (19)$$

La ecuación (19) es válida para $i = 1, \dots, N_\sigma$, donde el potencial de intercambio HF está dado por:

$$v_c^\sigma([\rho_\alpha, \rho_\beta]r) \phi_{i\sigma}(r) = \int \phi_{i\sigma}(r') \frac{\rho_1^{\sigma\sigma}(r, r')}{|r-r'|} dr' \quad (20)$$

y el potencial de correlación queda expresado como:

$$v_c^\sigma(\rho_\alpha, \rho_\beta, r) = \frac{\delta E_c[\rho_\alpha, \rho_\beta]}{\delta \rho_\sigma(r)} \quad (21)$$

Considerando las ecuaciones (20) y (21), la ecuación (19) se resuelve de forma autoconsistente, donde el potencial de correlación (21) relaciona al funcional de energía de correlación dado por la expresión (12), según:

$$\frac{\delta E_c}{\delta \rho_\alpha} = \frac{\partial E_c}{\partial \rho_\alpha} = 2\pi\rho_\beta \left(I + \rho_\alpha \frac{\partial I}{\partial \rho_\sigma} \right) \quad (22)$$

donde:

$$\frac{\partial I}{\partial \rho_\alpha} = \left(\Phi^2 \frac{\partial I_1}{\partial \rho_\alpha} - 2\Phi \frac{\partial I_2}{\partial \rho_\alpha} - \frac{\partial I_3}{\partial \rho_\alpha} \right) y$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \rho_\sigma} = -\frac{1}{2(C_1\Phi - C_2)} \left(\Phi^2 \frac{\partial C_1}{\partial \rho_\sigma} - 2\Phi \frac{\partial C_2}{\partial \rho_\sigma} - \frac{\partial C_3}{\partial \rho_\sigma} \right)$$

así como C1, C2 y C3 están dados por:

$$C_1(R) = \int_0^\infty P(R, r) e^{-\varepsilon(R)r^2} [f(r)]^2 r^2 dr \quad (23)$$

$$C_2(R) = \int_0^\infty P(R, r) [e^{-\varepsilon(R)r^2} - e^{-\sigma(R)r^2}] f(r) r^2 dr \quad (24)$$

$$C_3(R) = \int_0^\infty P(R, r) [2e^{-\sigma(R)r^2} - e^{-\varepsilon(R)r^2}]^2 r^2 dr \quad (25)$$

Como se ve en las ecuaciones (23), (24) y (22), el potencial de correlación (20) depende de la función f(r) dada por (7) funcional F1 u (8) funcional F2.

Una vez definido el potencial de correlación (21), éste se incluye en la ecuación de

pseudoautovalores expresado según la ecuación (19), cuya solución de forma autoconsistente, conducirá a la obtención de las respectivas autofunciones $\phi_{i\sigma}(r)$, que se utilizan en la ecuación (17).

INCORPORACIÓN DEL FUNCIONAL EN GAUSSIAN-92/DFT

Los métodos utilizados en el programa Gaussian 92, 98^(8,9) y posteriores están basados en la solución de las ecuaciones de Kohn y Sham⁽⁷⁾, son autoconsistentes y similares a los del método HF.

En el programa fuente de Gaussian 92⁽⁸⁾, uno de los módulos correspondiente a la subrutina del funcional VWN 5,0, que incluye su derivada funcional, ha sido reemplazado por el funcional F1 o F2. Bajo estas condiciones, el esquema de cálculo es parecido al esquema KS y permite desarrollar cálculos monodeterminantales, pero no sólo para el estado fundamental, sino extensible a cualquier estado electrónico, ya que no está limitado por el teorema de HK.

Este procedimiento ha sido desarrollado en la Universidad de Alicante (España)^(5,10), dando lugar a una versión modificada del programa, que se ha denominado Gaussian modificado (G92mod) y que, tras su compilación, permite desarrollar todas las formas de cálculo, sin pérdida de sus características originales.

LAS ENERGÍAS DE DISOCIACIÓN

Dentro de las aproximaciones no-relativista y de Born-Oppenheimer, la diferencia entre el valor límite de las energías total es de la molécula U_{R_∞} , correspondiente a una separación internuclear infinita (R_∞) y su valor para la geometría de equilibrio U_{Req} , se denomina *Energía de atomización o disociación de equilibrio*⁽¹¹⁾ (De). Esto es:

$$De \equiv U_{R_\infty} - U_{Req} = \sum Ee_{(atomos)} - Ee_{(molécula)} = -[Ee_{(molécula)} - \sum Ee_{(atomos)}] \quad (26)$$

donde $U_{R\infty} \approx \sum Ee_{(átomos)}$, siendo $Ee_{(átomos)}$ la suma de las energías independientes de cada átomo de la molécula, con separaciones internucleares infinitas.

En el estado molecular de más baja energía, la energía rotacional es nula, mientras que la energía vibracional (energía en el punto cero «E(ZPE)), no lo es. En este punto, se aproxima la energía de atomización al estado fundamental del movimiento nuclear correspondiente a 0°K y se representa como Do , lo que se expresa como:

$$\sum Do \approx De - \frac{1}{2}h \sum_i^{modos.norm.} \nu_i = De - \Delta E(ZPE) \quad (27)$$

siendo h la constante de Planck y ν_i los modos normales de las frecuencias vibracionales. Los valores $\sum Do$ se utilizan para obtener las entalpías de formación teóricas a $\Delta^\circ K$, « H_f° »⁽¹²⁾. Suponiendo que la molécula sea $A_x B_y C_z$, se tiene:

$$\Delta H_{f(A_x B_y C_z, 0^\circ K)}^0 = [x\Delta H_{f(A, 0^\circ K)}^0 + y\Delta H_{f(B, 0^\circ K)}^0 + z\Delta H_{f(C, 0^\circ K)}^0] - \sum Do \quad (28)$$

Los valores $\Delta H_{f(A, 0^\circ K)}^0$ corresponden a los de átomos en fase gaseosa y se obtienen de tablas estandarizadas⁽¹²⁾. Las entalpías de formación teórica a 298° K son calculadas por correcciones a la ecuación (29), a través de:

$$\Delta H_{f(A_x B_y C_z, 198^\circ K)}^0 = \Delta H_{f(A_x B_y C_z, 0^\circ K)}^0 + [H_{(A_x B_y C_z, 298^\circ K)}^0 - H_{(A_x B_y C_z, 0^\circ K)}^0] - x[H_{(A, 298^\circ K)}^0 - H_{(A, 0^\circ K)}^0]_{st} - y[H_{(B, 298^\circ K)}^0 - H_{(B, 0^\circ K)}^0]_{st} - z[H_{(C, 298^\circ K)}^0 - H_{(C, 0^\circ K)}^0]_{st} \quad (29)$$

Los valores $[H_{(A, 298^\circ K)}^0 - H_{(A, 0^\circ K)}^0]$ y análogos se obtienen de tablas⁽¹²⁾; $\Delta H_{f(A_x B_y C_z)}^0$ se obtiene con la ecuación (28) y st indica que se trata de valores estándares. Con todo, la ecuación (29) permite obtener valores de ΔH_f° a 298°K, contrastables con los valores experimentales.

A partir de los valores ΔH_f° a 298°K, siguiendo la secuencia contraria de las ecuaciones (26)-(29), se obtienen los valores De contrastables directamente con los obtenidos en cálculos computacionales. Así, se puede establecer la secuencia de conversiones:

$$\begin{aligned} A) \quad & De \rightarrow \sum Do \rightarrow \Delta H_{f(298^\circ K)}^0 \\ B) \quad & \Delta H_{f(298^\circ K)}^0 \rightarrow \sum Do \rightarrow De \end{aligned}$$

La ecuación final para la conversión (B) es:

$$De = \left\{ \sum \Delta H_{f(A, 0^\circ K)} - [\Delta H_{f(M, 298^\circ K)}^0 - (H_{f(M, 298^\circ K)}^0 - H_{f(M, 0^\circ K)}^0) + \sum (H_{f(A, 298^\circ K)}^0 - H_{f(A, 0^\circ K)}^0)] + \Delta E(ZPE) \right\} 0,0015936 \quad (30)$$

donde A se refiere a cada uno de los átomos de la molécula M . El factor 0,0015936 se ha utilizado para la conversión de Kcal/mol a Hartrees.

CÁLCULOS SCF PARA LAS ENERGÍAS SE DISOCIACIÓN EN MOLÉCULAS DE LA SERIE METANO-TETRACLOROMETANO

En la teoría G2⁽¹³⁾ se propusieron un conjunto de 148 moléculas como referenciales para el estudio de las bondades de las diversas teorías y funcionales que estén relacionadas con la química teórica y la química cuántica computacional. De dicho conjunto, se han

elegido las moléculas CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ y CCl_4 , consideradas en este trabajo como la serie metano-tetraclorometano y que se puede generalizar como $CH_{4-n}Cl_n$.

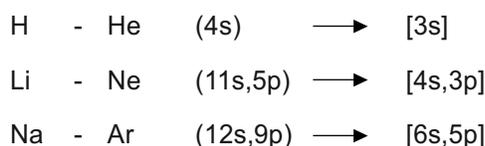
Para las cinco moléculas de las serie $CH_{4-n}Cl_n$ se han calculado las correspondientes

energías de disociación D_e . Éstas se han comparado con los valores calculados y reportados en la teoría G2⁽¹³⁾, los mismos que han sido transformados según las ecuaciones (26)-(29) y la secuencia de conversión B propuesta en éste trabajo.

Para todos los cálculos se han utilizado las versiones de cálculo Gaussian modificado G92mod, 98/DFT y el reciente Gaussian 03.

El esquema de cálculo se ha considerado como ROHF-KS(HF-F15)/6-311G, en la que ROHF hace referencia a la teoría restringida de Hartree-Fock para capa abierta de McWeeny y Diercksen⁽¹⁴⁾ utilizado como modelo de referencia; KS corresponde al uso del esquema pseudo Kohn-Sahm; HF al uso del funcional de intercambio de Slater con correcciones en el gradiente de la densidad; y finalmente, F15 está referido al uso del funcional de energía de correlación descrita en las ecuaciones (4)-(11), que involucra la forma polinómica de la ecuación (7) cuyos coeficientes han sido determinados⁽⁵⁾.

El conjunto de funciones de base utilizados fué el 6-311G propuesto^(15,16) con el siguiente esquema de contracciones:



Los cálculos referidos al uso de G92mod se han desarrollado en una estación DEC ALPHA 600 5/266 bajo UNIX-OSF de la Universidad de Alicante (España), posteriormente, los

cálculos relacionados a la teoría G2, se han desarrollado con las versiones de Gaussian 98 y 03 para Windows, implementados en una computadora personal Compaq con procesador Intel Pentium (R) 4 CPU 2.00GHz y 1GB de RAM.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla N.º 1, se muestran los valores para las energías de disociación en Hartrees, así como los valores calculados con la teoría G2.

Los resultados de la Tabla N.º 1 muestran que, con el funcional F15 para el metano y clorometano, las energías de disociación son muy cercanas al valor experimental, mientras que con el diclorometano, cloroformo y tetraclorometano las discrepancias se acrecientan considerablemente.

Se puede observar que las discrepancias aumentan con el mayor número de electrones, situación que inmediatamente puede relacionarse con la naturaleza del funcional F15 y en especial, con la dependencia de N. Sin embargo, cabe la posibilidad de relacionar tales discrepancias con la presencia del cloro o con los elementos del grupo, casos aún no analizados. Los errores obtenidos por la comparación entre los valores experimentales y los calculados con el funcional F15 y la teoría G2 (mostrados en los gráficos 1 y 2) hacen notar una marcada regularidad, situación que puede permitir una modificación empírica o mejor, una mejora en la dependencia del funcional con el número de electrones para la serie de moléculas estudiadas.

Tabla N.º 1. Energías de disociación- D_e (Hartrees)

MOLECULA	Nº. electrones	De-F15	De-G2	De-experim. ^a
CH ₄	10	0.67914	0.66926	0.66814
CH ₃ Cl	26	0.67909	0.62928	0.62778
CH ₂ Cl ₂	42	0.71549	0.58987	0.58896
CHCl ₃	58	0.76466	0.54845	0.54695
CCl ₄	74	0.81806	0.50289	0.49850

a, Obtenido a partir de valores experimentales^(12,17) y transformados a Hartrees a través de las ecuaciones (26)-(29) y la secuencia de transformación B.

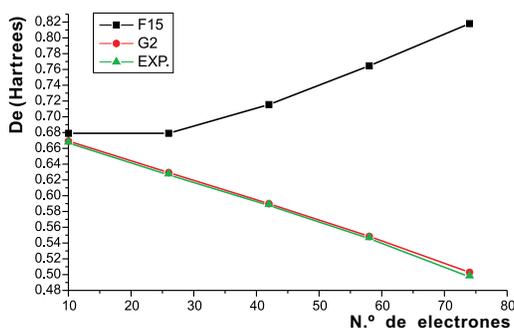


Gráfico N.º 1. Comparación de valores D_e de experimentales y calculados frente al número de electrones.

En publicaciones anteriores,^(5, 10) se ha demostrado que los funcionales basados en la modelo del factor de correlación mejoran sustancialmente los resultados obtenidos con los métodos DFT⁽¹⁸⁾ en sistemas hasta con 50 electrones, de modo que en este trabajo no se han considerado estos resultados.

CONCLUSIÓN

En el estudio del funcional F15, desarrollado dentro del formalismo del factor de correlación (TBDF) a través del cálculo de las energías de disociación en moléculas de la serie metano-tetraclorometano ($\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$) obtenidas a partir del conjunto de moléculas G2, se han obtenido errores crecientes con relación al incremento de átomos de cloro, lo mismo que con el número de electrones (N). En este sentido, el funcional ha mostrado que su dependencia con N puede ser mejorada.

Parece ser que la serie de cinco moléculas puede ser una buena alternativa para el estudio de funcionales, en lugar de las 148 propuestas en la teoría G2.

Debe tenerse en cuenta que los cálculos de energías de disociación D_e son los más apropiados para la evaluación de metodologías teóricas, debido a que permiten una apreciación más cercana a los valores experimentales de uso frecuente, como las entalpías de formación.

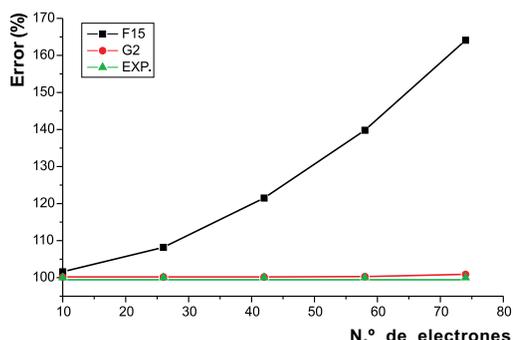


Gráfico N.º 2. Error de las D_e calculados frente al número de electrones.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] McWeeny R. Some recent advances in density matrix theory. *Reviews of Modern Physics*, 32:335 (1969).
- [2] Vosko S. H., L. Wilk and M. Nusair. *Canadian J. Phys.*, 58, 1200 (1980).
- [3] Lee, W. Yang and R. G. Parr. *Physical Review B*, 37, 785 (1988).
- [4] Colle Renato and Oriano Salvetti. *Theor. Chim. Acta. (Berl.)*, 37, 55 (1975).
- [5] Moscardó F. and A. J. Pérez-Jimenez. *Int. J. Quant. Chem.*, 61, 313 (1997).
- [6] Colle Renato and Oriano Salvetti. *Theor. Chim. Acta. (Berl.)*, 53, 55 (1979).
- [7] Kohn W. and L. J. Sham. *Phys. Rev. A*, 44, 1549 (1991).
- [8] Frish M., J. Foresman and E. Firsch, *Gaussian 92, User's Guide*, Carnegie Mellon University, Gaussian Inc. (1992).
- [9] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., *et al.* GAUSSIAN 98W, Revision A.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (1998).
- [10] Pérez-Jimenez A. J., F. Moscardó and J. A. Cjuno H. *J. of Comp. Chem.* 19, 1899 (1998).
- [11] Warren J. Hehre, *et al.* *Ab initio molecular orbital theory*. J. Wiley and Sons, USA (1986).

- [12] Curtiss Larry A. *et al.*, J. Chem. Phys. 106, 1063 (1997).
- [13] Ragavachari K., Trucks L.A., Curtiss and J.A. Pople. J. Chem. Phys., 94, 7221 (1991).
- [14] McWeeny R. and G. Dierksen, J. Chem. Phys. 49, 4852 (1968).
- [15] Krishnan R. *et al.*, J. Chem. Phys. 72, 650 (1980).
- [16] McLean A. D. and G. S. Chandler. J. Chem. Phys. 72, 5639 (1980).
- [17] Lide Dr, *Handbook of Chemistry and Physics*, 74th.ed. CRC, Boca Raton (1994).
- [18] Parr R. and Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York (1989).