

# Prolongación analítica de la función momento dipolar en moléculas diatómicas

POR

A. REQUENA y F. TOMAS

## ABSTRACT

Using all the available experimental information about the matrix elements of the dipole moment function, a numerical method to produce the analytical continuation of this function expressed as Padé Approximants, is proposed. The procedure has been used to compute an improved dipole curve for the  $X^1\Sigma^+$  state of the HCl molecule enforcing several boundary conditions about the behavior of the dipole moment at both large and short internuclear distances.

## RESUMEN

Empleando toda la información experimental válida para los elementos matriz de la función momento dipolar, se propone un método numérico para obtener la prolongación analítica de esta función mediante el uso de los aproximantes de Padé. El procedimiento se ha empleado para obtener una curva momento dipolar mejorada para el estado  $X^1\Sigma^+$  de la molécula de ClH imponiendo varias condiciones límite para separaciones internucleares pequeñas y grandes.



## I. INTRODUCCION

El objeto de este trabajo consiste en proponer una aproximación a la función momento dipolar de moléculas diatómicas válida en un intervalo de separaciones internucleares suficientemente amplio, extendido desde cero hasta la máxima distancia a la cual podemos considerar que los dos átomos constituyen un sistema diatómico.

La función momento dipolar molecular,  $M(r)$ , expresa la variación con la separación internuclear del momento eléctrico dipolar molecular en un estado electrónico (1, 2).

El interés de este estudio reside en que, hasta la fecha, no se ha propuesto ninguna aproximación para la función momento dipolar válida fuera de la zona de equilibrio.

La prolongación analítica es, por lo tanto, de crucial importancia para el conocimiento de las probabilidades de transición vibracional en moléculas diatómicas, así como para el estudio de distribuciones de población, obtención de tiempos de vida media en estados excitados y cálculo de coeficientes de Einstein cuando entre los estados electrónicos implicados la diferencia entre las separaciones internucleares de equilibrio es grande (3).

Normalmente, la función momento dipolar se ha aproximado mediante un desarrollo en serie de Taylor (4-17), pero éste presenta serias desventajas, pues al ser preciso truncarlo en un término poco avanzado, las derivadas pueden resultar inadecuadas (18), y además es difícil obtener una estimación de la magnitud de los términos posteriores al truncamiento (18).

Otra alternativa válida consiste en emplear la «aproximación de la función de onda» (1), en la cual se basa este trabajo, y que radica en desarrollar la función momento dipolar en términos de una serie completa de funciones vibracionales (2), incorporando los elementos matriz no diagonales de vibración conocidos y momentos dipolares en niveles individuales de vibración ofrecidos por la técnica de resonancia eléctrica de haz molecular. Esta aproximación es muy útil, pues resulta eficaz pese a la escasez de datos experimentales que obliga a un truncamiento en la serie, pero es relativamente sencillo efectuar una estimación de los términos posteriores al truncamiento (1, 2, 19-22) y permite una determinación teórica de los mismos y una estimación de los errores asociados.

## II. APROXIMACION DE LA FUNCION DE ONDA

La «aproximación de la función de onda» fue propuesta por Trischka y Salwen (1), quienes expresaron la función  $M(r)\Psi_0$  en términos de las funciones propias vibracionales:

$$M(r)\Psi_0 = \sum_{j=0}^m a_j \Psi_j + \int_{E > D_e} a(E)\Psi(E)dE \quad [1]$$

El segundo término representa la contribución de los estados del continuo y el índice  $m$  denota el límite superior de la suma que representa el estado enlazante más elevado. Los coeficientes  $a_j$  son los elementos matriz no diagonales  $R^{j,0}$  (2) debido a que las funciones  $\Psi_j$  pertenecen a una serie ortonormal.

$$a_j = R^{j,0} = \int \Psi_j^* M(r)\Psi_0 dr \quad [2]$$

A partir de la ecuación [1], podemos aislar la función momento dipolar obteniendo para ella la expresión [3]. Según demuestra Cashion (23), la contribución del término correspondiente al continuo es despreciable.

$$M(r) = \sum_{j=0}^m R^{j,0} \Psi_j / \Psi_0 + \int_{E > D_e} a(E)\Psi(E) / \Psi_0 dE \quad [3]$$

Trischka y Salwen (1), sugieren que cuando sólo conocemos los elementos matriz  $R^{v,0}$  para  $v \leq n$  podemos suponer que los  $R^{v,0}$  para  $v > n$  son nulos, y la expresión resultante se conoce como «aproximación de la función de onda» (4).

$$M(r) = \sum_{j=0}^n R^{j,0} \Psi_j / \Psi_0 \text{ (A.F.O.)} \quad [4]$$

La conexión de los coeficientes del desarrollo polinómico con las amplitudes de transición  $R^{j,0}$  se establece expresando la función momento dipolar,  $M(r)$ , mediante un desarrollo en serie de potencias en torno al punto de equilibrio:

$$M(r) = \sum_{l=0} c_l (r - r_e)^l = \sum_{l=0} \frac{1}{l!} \frac{d^l}{dr^l} [M(r)]_{r=r_e} (r - r_e)^l \quad [5]$$

y sustituyendo  $M(r)$  en esta expresión por su equivalente según la A.F.O., obtenemos la expresión [6], con lo que los coeficientes del desarrollo de Taylor vienen dados por la expresión [7]:

$$M(r) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} \frac{d^i}{dr^i} \left[ \sum_{j=0}^n R^{j,0} \Psi_j / \Psi_0 \right]_{r=r_e} (r - r_e)^i \quad [6]$$

$$c_i = \frac{1}{i!} \frac{d^i}{dr^i} \left[ \sum_{j=0}^n R^{j,0} \Psi_j \Psi_0 \right]_{r=r_e} \quad [7]$$

La incidencia del potencial molecular se efectúa a través de las funciones propias de vibración utilizadas,  $\Psi_j$ . Para la resolución de la ecuación de Schrodinger hemos recurrido al potencial Morse (24, 25), por dos razones fundamentales: primera, porque con él puede resolverse la ecuación de forma analítica, y segunda, porque las funciones propias Morse forman una serie completa. Utilizaremos la formulación Morse correspondiente a las funciones generalizadas de Laguerre (26),

$$\Psi_v(r) = A_v \exp \left[ -\frac{1}{2} k e^{-\beta \rho} \right] \left[ k e^{-\beta \rho} \right]^{\frac{(k-2v-v)}{2}} L_{k,v}(k e^{-\beta \rho}) \quad [8]$$

donde  $A_v$  es la constante de normalización,  $L_{k,v}(x)$  son los polinomios de Laguerre,

$$A_v = [\beta \frac{(k-2v-1)}{v!} (k-v-1) \Gamma(k-v-1)^{-1}]^{1/2} \quad [9]$$

$$L_{k,v}(x) = \sum_{j=0}^v \frac{(-1)^j (v)_j (k-v-1)_j x^{(v-j)}}{j!} \quad [10]$$

con la definición

$$(a)_j = \begin{cases} 1 & \text{para } j = 0 \\ a(a-1)(a-2) \dots (a-j+1) \end{cases} \quad [11]$$

$k$  es una constante dada por la expresión [12], donde  $D_e$  es la energía de disociación,  $w_e$  la frecuencia de equilibrio y  $\Psi_e$  la constante de anarmonicidad:

$$k = \frac{4D_e}{w_e} = \frac{w_e}{w_e \Psi_e} \quad [12]$$

$\beta$  es la constante de Morse, en la cual interviene la masa reducida del sistema diatómico en cuestión,  $\mu$  y la constante de Planck,  $h$ .

$$\beta = (2\pi^2\mu c w_e^2 / D_e h)^{1/2} \quad [13]$$

$$\rho = r - r_e \quad [14]$$

$\rho$  es la separación internuclear referida al punto de equilibrio.

De este modo, obtenemos la relación [15] para las funciones propias vibracionales de Morse:

$$\Psi_j / \Psi_0 = \frac{A_j}{A_0} \sum_{l=0}^v \frac{(-1)^l (v)_l (k - v - 1)_l}{l! k^l} e^{-\beta \rho^2} \quad [15]$$

que sustituida en la expresión correspondiente a los coeficientes del desarrollo de Taylor, obtiene la expresión [16], válida para todo  $i$ , tomando  $j^i = 1$  para  $j = i = 0$ :

$$c_i = \frac{\beta^i}{i!} \sum_{v=0}^u R^{v,0} \frac{A_v}{A_0} \sum_{j=0}^v \frac{(-1)^j (v)_j (k - v - 1)_j}{j! k^j} j^i \quad [16]$$

Del examen de las expresiones que nos dan las aproximaciones polinómica y de la función de onda, se deduce de inmediato la divergencia de ambas con el aumento de la distancia internuclear, hecho inadmisibles desde el punto de vista físico (3). Por tanto, estas aproximaciones pueden describir propiedades locales correspondientes a niveles individuales de vibración suficientemente bajos, mientras que para las propiedades que impliquen una descripción del momento dipolar en niveles vibracionales elevados o en tránsitos electrónicos correspondientes a estados con gran diferencia entre las separaciones internucleares de equilibrio (3), será necesario disponer de una función momento dipolar más adecuada.

El tipo de función elegida para este propósito han sido los aproximantes de Padé, que por su relación directa con la A. F. O. a través del desarrollo de Taylor, constituyen una aproximación local, y a la vez permiten globalizar una aproximación en virtud de las propiedades de las fracciones continuas, con las que están íntimamente ligados. De este modo, la f. m. e. d. representada por un aproximante de Padé resulta ser una aproximación más consistente que las anteriores, pues consigue evitar la discrepancia entre la realidad molecular y la aproximación que la representa, lo cual se refuerza por la posibilidad que ofrecen estas funciones de aceptar la imposición de condiciones auxiliares con objeto de describir el comportamiento de la función momento dipolar en las situaciones límite (27).



### III. APROXIMANTES DE PADÉ

Un aproximante de Padé  $p_{mn}(z)$  de la función  $f(z)$  es un elemento del cono de fracciones racionales  $\mathfrak{D}_N^M$  tal que su desarrollo en serie de Taylor coincide con el de  $f$  hasta el término  $z^{m+n}$ . Es decir, se verifica que el grado de la diferencia entre el aproximante de Padé  $p_{mn}$  y la función  $f$  es como mínimo  $m + n + 1$ :

$$w(p_{mn} - f) \geq m + n + 1 \quad [17]$$

siendo el grado del numerador del aproximante menor o igual que  $m$  y el grado del denominador menor o igual que  $n$ .

En forma general, un aproximante  $p_{mn}(z)$  viene representado por la expresión

$$p_{mn}(z) = \frac{a_0 + a_1z + \dots + a_mz^m}{1 + b_1z + \dots + b_nz^n} = \frac{\sum_{j=0}^m a_j z^j}{\sum_{i=0}^n b_i z^i} \quad (b_0 = 1) \quad [18]$$

cumpliéndose, según indica la propia definición, la condición:  $N = m + n$

$$\begin{aligned} f^{(k)}(0) &= p_{mn}^{(k)}(0) \quad \forall k \in \{1, 2, \dots, N\} \\ f(0) &= p_{mn}(0) \end{aligned}$$

La tabla de Padé a  $f$  es una matriz infinita de fracciones racionales  $p_{mn}$ , donde  $p_{mn}$  es el aproximante de Padé a  $f$  de orden  $(m, n)$ .

Teniendo en cuenta (17), la diferencia entre un aproximante de Padé  $p_{mn}$  y la función  $f$  a la que aproxima viene dada por la expresión [20], siendo distinta de cero a partir del término  $N + 1$ , siendo  $N = m + n$ :

$$f(z) - p_{mn}(z) = \frac{\left( \sum c_j z^j \right) \left( \sum_{i=0}^n b_i z^i \right) - \left( \sum_{j=0}^m a_j z^j \right) \left( \sum_{i=N+1}^{\infty} d_i z^i \right)}{\sum_{i=0}^n b_i z^i} \quad [20]$$

De las ecuaciones anteriores obtenemos el sistema de  $N + 1$  ecuaciones lineales en las  $N + 1$  incógnitas,  $a_i, b_i$ , cuya solución, si existe, es la aproximación  $p_{mn}$  a  $f$ :

$$\sum_{j=0}^n c_{N-s-j} b_j = 0 \quad \begin{aligned} s &= 0, 1, \dots, N - m = 1 = n - 1 \\ (c_j &= 0 \quad \text{si } j < 0 \quad \text{y } b_0 = 1) \end{aligned} \quad [21]$$

$$a_r = \sum_{j=0}^r c_{r-j} b_j \quad \begin{aligned} r &= 0, 1, \dots, m \\ b_j &= 0 \quad \text{si } j > n \end{aligned} \quad [22]$$

En forma matricial sería:

$$\begin{vmatrix} c_{-n} & c_{1-n} & \dots & c_{-1} & c_0 \\ c_{1-n} & c_{2-n} & \dots & c_0 & c_1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{m-n} & c_{m-n+1} & c_{m-1} & c_m \\ c_{m-n+1} & c_{m-n+2} & c_m & c_{m+1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_m & c_{m+1} & c_{m+n-1} & c_{m+n} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} b_n \\ b_{n-1} \\ \dots \\ \dots \\ b_1 \\ 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \dots \\ a_m \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{vmatrix} \quad [23]$$

Es clara, pues, la conexión entre un aproximante de Padé y la A. F. O., ya que los coeficientes  $a_i, b_i$  de cada aproximante se obtienen en función de los de Taylor por el sistema de ecuaciones [23], y estos últimos, a su vez, se relacionan directamente con las amplitudes de transición vibracional según la ecuación:

$$c_i = \frac{\beta^i}{i!} \sum_{v=0}^n R^{v,0} \frac{A_v}{A_0} \sum_{j=0}^v \frac{(-1)^j (v)_j (k-v-1)_j}{j! k^j} \quad [24]$$

Por ejemplo, el aproximante simétrico  $M_{2,2}(r)$  vendría dado por la expresión

$$M_{2,2}(r) = \frac{a_0 + a_1 (r - r_e) + a_2 (r - r_e)^2}{1 + b_1 (r - r_e) + b_2 (r - r_e)^2} \quad [25]$$

donde sus coeficientes vienen dados en función de los de Taylor por las expresiones:

$$a_1 = \frac{c_0 c_1 c_4 - c_0 c_2 c_3 + c_1 c_2^2 - c_1^2 c_3}{c_2^2 - c_1 c_3} \quad [26]$$

$$a_2 = \frac{c_0 c_3^2 - c_0 c_2 c_4 + c_1^2 c_4 - 2c_1 c_2 c_3 + c_2^3}{c_2^2 - c_1 c_3} \quad [27]$$

$$b_1 = \frac{c_1 c_4 - c_2 c_3}{c_2^2 - c_1 c_3} \quad [28]$$

$$b_2 = \frac{c_3^2 - c_2 c_4}{c_2^2 - c_1 c_3} \quad [29]$$

En el caso de que la función  $f$  a la que aproxima este aproximante fuera la f. m. e. d.,  $a_0 = c_0$  sería el momento dipolar permanente de la molécula.

Por otra parte, los elementos de una tabla normal de Padé (es decir, los aproximantes de Padé) son las únicas funciones racionales irreducibles del cono  $\mathfrak{P}_N^M$ , coincidiendo con las convergencias sucesivas del desarrollo en fracción continua (s-fracción) de  $f(z)$  (28).



Esta es la relación que existe entre las fracciones continuas y los aproximantes de Padé, en virtud de la cual podemos aplicar a éstos las buenas propiedades de convergencia que poseen dichas fracciones. Así, los aproximantes resultan particularmente aptos para globalizar una aproximación, utilizándose para una descripción no local, como es nuestro caso, en el que se intenta la prolongación analítica de la f. m. e. d.

Una vez sabido el método mediante el que se pueden construir los aproximantes, y justificada su utilización en la prolongación analítica de nuestra función, se plantea el problema de elegir un aproximante óptimo entre un conjunto finito de ellos. Su resolución ha sido abordada hasta ahora utilizando solamente métodos numéricos empíricos (28), que, no obstante, han obtenido resultados satisfactorios en problemas de tipo físico (28).

Aunque en teoría podemos construir la tabla infinita de aproximantes de Padé, en la práctica el número de coeficientes de Taylor con error despreciable que se pueden obtener es limitado, debido al error que afecta a los elementos matriz  $R^{v,0}$ . Esto obliga a un truncamiento en la serie, y, por tanto, nos vemos obligados a trabajar con un conjunto finito de aproximantes, que será un triángulo L perteneciente a un dominio  $\Omega$ , incluido en el espacio E de funciones analíticas en el origen, en el cual trabajamos. Supuesto que todos los aproximantes son buenas aproximaciones locales, queremos averiguar cuál es la mejor aproximación no local, sobre  $\Omega$ .

#### IV. METODO $\rho$

Entre los diversos métodos numéricos empíricos capaces de abordar la resolución de este problema, hemos utilizado un algoritmo numérico llamado algoritmo  $\rho$ , ya que es el más capaz y fiable para nuestro propósito. Este método es debido a Gilewicz (28, 29, 30), y se basa en descubrir el comportamiento asintótico de una función a partir del análisis de los primeros coeficientes de su desarrollo en serie de Taylor. El método determina el menor aproximante de un triángulo L, para lo cual se construye la sucesión:

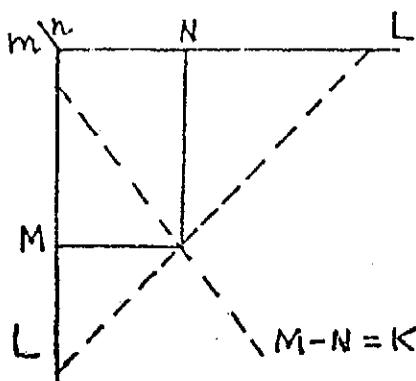
$$(\rho_n)_{n \in \mathbb{N}}, \text{ con } \rho_n = \left| \frac{C_{n+1}}{C_n} \right| \quad [30]$$

obtenida hallando el valor absoluto del cociente entre dos coeficientes consecutivos del desarrollo en serie de la función considerada. El compor-

tamiento de esta sucesión se estudia por examinación directa del grafo  $n \rightarrow \rho_n$ .

$$f(z) = \sum c_n z^n \quad ; \quad c_j \neq 0 \quad ; \quad \forall j \in \mathbb{N} \quad [31]$$

El «mejor aproximante de Padé empírico» se define como el más avanzado sobre la paradiagonal  $M - N = K$  en el triángulo L de la fig. 1. Los grados del numerador y denominador del aproximante se obtienen hallando la parte entera de los cocientes que aparecen en la fig. 1.



$$M = E \left( \frac{L + K}{2} \right)$$

$$N = E \left( \frac{L - K}{2} \right)$$

Fig. 1.—Triángulo L.

La determinación del entero K es el punto crucial del algoritmo  $\rho$ , aunque en ocasiones no es posible por no apreciarse regularidad en el grafo  $n \rightarrow \rho_n$ . Es preciso no olvidar que éste es un método empírico, y, por tanto, su rigurosidad está íntimamente relacionada con la cantidad y calidad de los datos, de forma que cuando éstos son escasos presenta dificultad precisa cuál es la parte monótona regular del grafo  $n \rightarrow \rho_n$ , la cual nos da los coeficientes  $c_j$  «bien calculados». Por otra parte, este método tampoco selecciona un aproximante concreto de forma definitiva, lo cual obliga a pensar en algún otro procedimiento que examine alguna propiedad de naturaleza física para elegir unívocamente una aproximación global adecuada.

## V. ALGORITMO PARA LA DETERMINACION DE LA FUNCION MOMENTO DIPOLAR

El truncamiento en el desarrollo de Taylor puede originar la pérdida de las buenas propiedades de aproximación local de algunos aproxima-

tes en torno a la zona de equilibrio, con lo que dejarían de ser aproximaciones válidas.

Para comprobar la satisfactoriedad de la aproximación obtenida con el aproximante, hemos formulado un algoritmo que usa el algoritmo de programación lineal, consistente en optimizar una función objetivo en la que interviene el aproximante describiendo a la f. m. e. d. y se imponen una serie de restricciones derivadas de los valores de los elementos matriz diagonales obtenidos mediante la técnica de resonancia eléctrica de haz molecular, y los no diagonales proporcionados por la aproximación de la función de onda optimizada.

Si representamos por  $[M_{i,j}(r)]$  el aproximante  $[i, j]$  de la f. m. e. d., el elemento matriz vibracional  $R^{v,v'}$  de esta función viene dado por:

$$R^{v,v'} = \int \Psi_v^* [M_{i,j}(r)] \Psi_{v'} dr \quad [32]$$

con  $\Psi_v$  la función de estado vibracional.

Para resolver la integral [32] recurrimos a un esquema de cuadratura numérica:

$$R^{v,v'} = \sum_{l=0}^n c_l \Psi_v^*(R_l) [M_{i,j}(R_l)] \Psi_{v'}(R_l) \quad [33]$$

donde  $c_l$  son los coeficientes del esquema de cuadratura. Podemos hacer la suma finita siempre que se mantenga la ortonormalidad de las funciones  $\Psi_v$  (21, 31, 32):

$$\int_0^{R_n} \Psi_v^* \Psi_{v'} dr \approx \delta_{v,v'} \quad [34]$$

La expresión lineal [34] se optimiza empleando el algoritmo de programación lineal.

Las restricciones precisas se construyen definiendo una matriz  $\bar{A}$  cuyos elementos vienen dados en la expresión:

$$a_{sl} = c_l \Psi_v^*(R_l) \Psi_{v'}(R_l) \quad [35]$$

y un vector  $\bar{x}$  formado por los valores puntuales correspondientes de la f. m. e. d.

$$X_l = M_{i,j}(R_l) \quad [36]$$

con lo cual la función objetivo vendrá dada por la expresión:

$$R^{v,v'} = \sum_{l=0}^n a_{sl} X_l \quad [37]$$

y en forma matricial, supuestos conocidos m elementos matriz diagonales y t no diagonales, tendremos:

$$\underline{R} = \begin{vmatrix} R^{1,1} \\ \cdot \\ \cdot \\ R^{m,m} \\ R^{1,0} \\ \cdot \\ \cdot \\ R^{t,0} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \\ a_{m+1,1} & a_{m+1,2} & \dots & a_{m+1,n} \\ \cdot \\ \cdot \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m+t,1} & a_{m+t,2} & \dots & a_{m+t,n} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ X_n \end{vmatrix} \quad [38]$$

resumido en la igualdad

$$\underline{R} = \bar{A} \cdot \underline{X} \quad [39]$$

El error que afecta a los elementos matriz obliga a definir dos nuevos vectores, b' y b'', cuyos elementos son, respectivamente, los valores máximo y mínimo de dichos elementos matriz

$$\begin{aligned} b'_s &= R^{r,v'} + \Delta R^{r,v'} \\ b''_s &= R^{r,v'} - \Delta R^{r,v'} \end{aligned} \quad [40]$$

Así, la igualdad [39] origina las dos desigualdades [41]

$$\begin{aligned} \bar{A} \cdot \underline{X} &< b' \\ \bar{A} \cdot \underline{X} &> b'' \end{aligned}$$

A su vez, los errores de los elementos matriz determinan un intervalo de error en los coeficientes de Taylor, con lo que obtenemos la ecuación:

$$c_1 \pm \Delta c_1 = \frac{\beta^1}{i!} \sum_{v=0}^t (R^{v,0} \pm \Delta R^{v,0}) \frac{A^v}{A_0} \sum_{j=0}^v \frac{(-1)^j (v)_j (k-v-1)_j}{j! k^j} j^i \quad [42]$$

y como los coeficientes ai, bi de los aproximantes están relacionados con los coeficientes del desarrollo de Taylor, obtenemos unas cotas de error entre las que está comprendido el aproximante:

$$\begin{aligned} X_1 &< M_{i,j}(R_1) + \Delta M_{i,j}(R_1) = (M_{i,j})_{\max} \\ X_1 &> M_{i,j}(R_1) - \Delta M_{i,j}(R_1) = (M_{i,j})_{\min} \end{aligned} \quad [43]$$

El algoritmo propuesto se resume, pues, en la optimización de la función objetivo R<sup>r,v'</sup> sujeta a las restricciones:

$$\begin{aligned}
 \bar{A} \cdot \underline{x} &< b' \\
 \bar{A} \cdot \underline{x} &> b'' \\
 \underline{x} &< (M_{i,j})_{\max} \\
 \underline{x} &> (M_{i,j})_{\min}
 \end{aligned}
 \tag{44}$$

Nos encontramos ante un problema clásico de programación lineal (33, 34, 35) que presenta tres soluciones posibles:

**NINGUNA SOLUCIÓN.** No existe ninguna función que satisfaga el sistema de restricciones [44]. El aproximante es inaceptable (diremos incompatible o infactible).

**SOLUCIÓN ÚNICA.** Indica que sólo hay una colección de valores que satisfaga el conjunto de restricciones. Por tanto, el aproximante es óptimo y su valor puntual máximo y mínimo coincide. (El aproximante es compatible o factible.)

**MÁS DE UNA SOLUCIÓN.** Quiere decir que hay más de una colección de valores que cumplen las restricciones. En este caso, el algoritmo de programación lineal selecciona dos funciones, una que maximice y otra que minimice la función objetivo.

Así pues, un aproximante será o no aceptable en función de su compatibilidad con el sistema de restricciones formulado. Esto nos permite rechazar aquellos aproximantes que hayan perdido las propiedades de aproximación local.

## VI. INTERPRETACION DEL ALGORITMO

El significado de este algoritmo es el siguiente:

Hemos representado la función momento dipolar como un desarrollo en serie en términos de las funciones de onda vibracionales de Morse, por lo que trabajamos en el subespacio  $M$  engendrado por el conjunto finito de funciones vibracionales  $\{\Psi_0, \Psi_1, \dots, \Psi_n\}$  en el cual conocemos la proyección de la función  $M(r)\Psi_0$  ya que tenemos la aproximación:

$$M(r)\Psi_0 \approx \sum_{j=0}^n R^{j,0}\Psi_j \tag{45}$$

y hemos considerado una buena aproximación a la función momento dipolar el desarrollo correspondiente a la A. F. O. en el subespacio  $M$ , tal como podemos apreciar en la figura 2;

$$M(r) \approx \frac{P_M[M(r)\Psi_0]}{\Psi_0} = \sum_{j=0}^n R^{j,0} \Psi_j / \Psi_0 \quad [46]$$

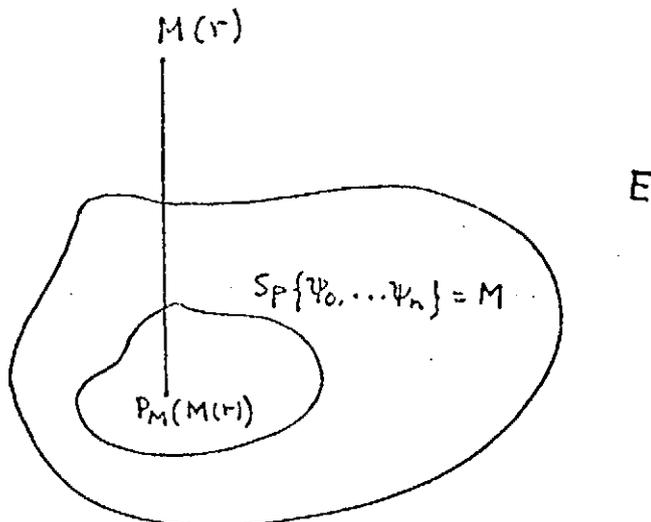


FIG. 2.—Proyección de la función momento dipolar sobre el subespacio M.

Debido a la presencia de error en los coeficientes

$$R^{j,0} \pm \Delta R^{j,0} \quad , \quad j \in \{0, \dots, n\} \quad [47]$$

hay asociado un error en la proyección de la función momento dipolar sobre M:

$$\Delta P_M[M(r)\Psi_0] / \Psi_0 \quad [48]$$

Una solución factible del sistema de inecuaciones propuesto en nuestro algoritmo significa que una función  $f$  (en nuestro caso un aproximante de Padé discretizado mediante el vector  $x$ ), es una buena aproximación a  $M(r)$  si se verifica que el valor de expectación de  $f$  está comprendido en el intervalo de error definido por los elementos matriz vibracionales:

$$\int_{\mathbb{R}} \Psi_v^* f \Psi_v \in [R^{v,v} - \Delta R^{v,v} \quad , \quad R^{v,v} + \Delta R^{v,v}] \quad [49]$$

Es decir, realizando el producto escalar  $f\Psi_v$  y proyectando sobre M:

$$f\Psi_v = \sum_{i=0}^n a_i \Psi_i \Psi_v \quad [50]$$



obtendremos los coeficientes  $a_i$  del desarrollo en serie de dicha función, puesto que las funciones  $\Psi_v$  son ortonormales:

$$\int f\Psi_v = \int \sum_{i=0}^n a_i\Psi_v\Psi_v = a_i \quad [51]$$

Comparando los coeficientes  $a_i$  con los elementos matriz vibracionales, debe cumplirse la condición [49].

Así, considerando  $M$  como espacio finito dimensional, podemos definir un subconjunto  $U_v \subset M$  constituido por todas aquellas funciones  $f \in M$  tales que el valor absoluto de la diferencia entre los coeficientes  $a_i$  de su proyección sobre  $M$  y los elementos matriz vibracionales sea menor que el error de que éstos vienen afectados. Es decir,  $U_v$  será un entorno de la proyección de  $M(r)\Psi_v$  sobre  $M$ :

$$U_v = \{f \in M / |(f \cdot \Psi_v) - R^{v,v}| < \Delta R^{v,v}\} \\ (v' \in \{0, \dots, n\} \text{ y } v = 0)$$

$$U_v \text{ es un entorno de } P_M[M(r)\Psi_v] = \sum_{v'=0}^n R^{v',v'}\Psi_v \quad [52] \\ \text{en } M \text{ (para } v' \in \{0, \dots, n\} \text{ y } v = 0)$$

cumpléndose que una función cualquiera  $f$  será una aproximación factible a  $M(r)$  si y sólo si se verifica que su proyección sobre  $M$  pertenece a  $U_v$ :

$$f \text{ es una aproximación factible a } M(r) \\ \text{si y sólo si } \forall v' \in \{0, \dots, n\}, v = 0 \text{ es } P_M(f \cdot \Psi_v) \in U_v \quad [53]$$

La situación se complica más cuando el aproximante  $f$  está determinado con un cierto error [ $\forall R \in \mathbb{R}$ , tenemos  $f(R) \pm \Delta f(R)$ ], es decir, un entorno  $V$  producto de entornos  $V_R$  en la topología sobre  $\mathbb{R}^{\mathbb{R}}$ ,

$$V = \prod V_R, R \in \mathbb{R} = \prod [f(R) - \Delta f(R), f(R) + \Delta f(R)] \quad [54]$$

de modo que lo que en realidad se tiene es una banda  $V$  que integra un número de posibles funciones (fig. 3):

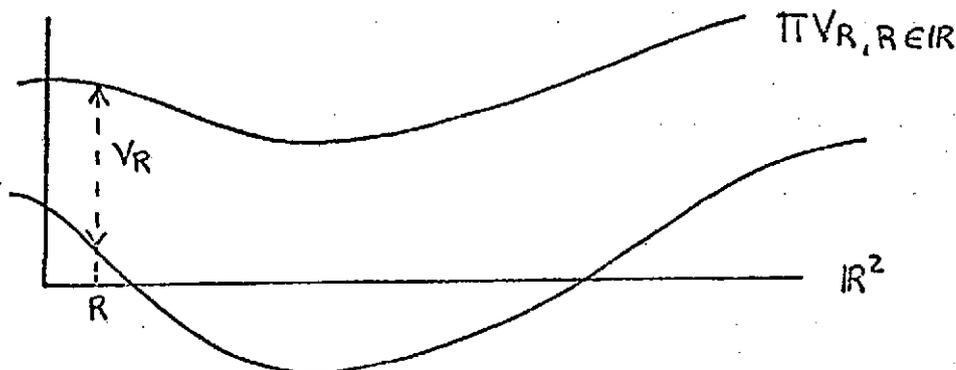


FIG. 3.—La banda  $V = \Pi V_R$  determina el intervalo de error de un aproximante.

Es decir, podemos definir a  $V$  como «el conjunto de posibles funciones comprendidas entre los intervalos de error de un aproximante». En este caso,  $f$  es factible si existe como mínimo una función  $g$  perteneciente a  $V$  tal que  $g$  sea factible, esto es, se verifica que la proyección de  $g$  sobre  $M$  pertenece al subconjunto de factibilidad  $U_v$ :

$f$  es factible si  $\exists g \in V/g$  es factible, es decir:

$$\forall v' \in \{0, \dots, n\} \quad , \quad v = 0 \quad , \quad P_M(g \Psi_{v'}) \in U_v \quad [55]$$

Este es el caso que podemos observar en la figura 4:

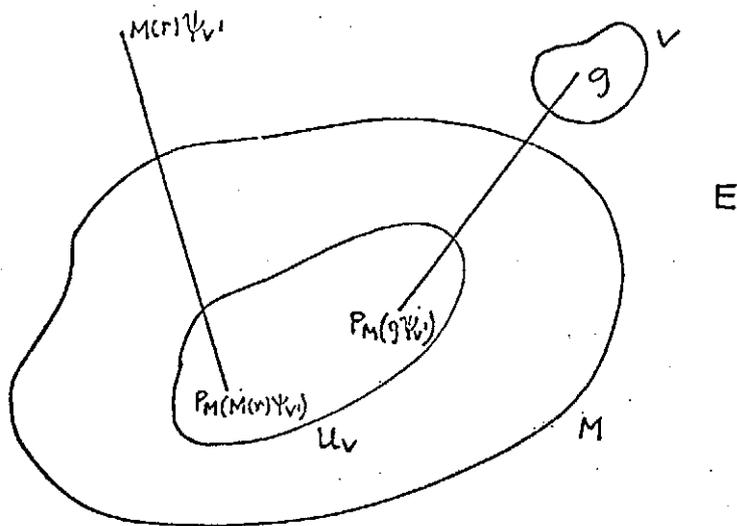


FIG. 4.—La función  $g \in V$  es factible, pues su proyección sobre  $M$  pertenece a  $U_v$ .

El algoritmo del Simplex determina cuál es el subconjunto de funciones  $W \subset V$  que compatibilizan las restricciones propuestas. En este caso, es posible determinar mediante el algoritmo de programación lineal dos funciones, una que maximiza y otra que minimiza la función objetivo. Dichas funciones, llamadas genéricamente  $h$ , pertenecen al intervalo de error del aproximante, definido por  $V$ :

$$h \rightarrow (\Psi_v \cdot h \cdot \Psi_v') \text{ sobre } w = \{g \in V/g \text{ es factible}\} \quad [56]$$

Tales valores se aceptan como refinamientos en la determinación de  $R^{v,v'}$  en cuanto al intervalo de definición.

En la figura 5 se resumen los resultados obtenidos con el algoritmo propuesto:

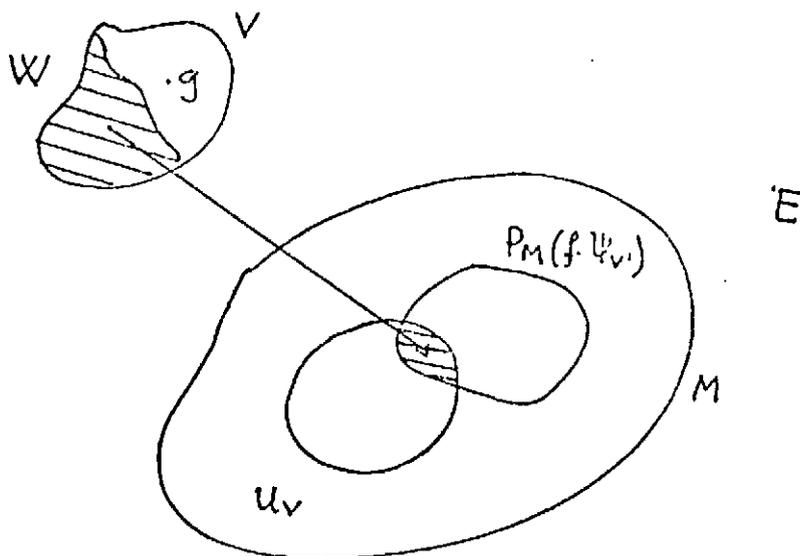


FIG. 5.—La función  $h \in W \subset V$  será factible si su proyección sobre  $M$  pertenece al conjunto intersección  $\{U_v \cap P_M(f \cdot \Psi_v')\}$

Cada aproximante de Padé, definido como una banda  $V$  de funciones, obtiene en el subespacio  $M$  la proyección  $P_M(f \cdot \Psi_v')$ . Al mismo tiempo,  $U_v$  es el conjunto en el cual debe estar contenida la proyección de una función cualquiera para que dicha función sea factible, con lo que la proyección de las funciones  $h$  debe pertenecer forzosamente al conjunto intersección  $\{U_v \cap P_M(f \cdot \Psi_v')\}$ .

El estudio realizado hasta aquí se refiere a los aproximantes obtenidos con el desarrollo de Taylor original, sin modificar.

La imposición de condiciones auxiliares a un aproximante para que satisfaga ciertos requerimientos físicos, supone una alteración del desarrollo de Taylor original, la cual implica la sustitución de uno o varios coeficientes del desarrollo original por otros deducidos de las condiciones aplicadas. En este caso, la interpretación de los resultados obtenidos es análoga a la de los aproximantes sin modificar:

De la proyección  $P_M$  de la función  $M(r)\Psi_0$  podemos deducir su desarrollo de Taylor  $T_1$ , del que obtenemos un aproximante  $P_1$ , cuya proyección sobre  $M$  intersectará con  $U_V$  si el aproximante es factible.

Ahora modificamos el desarrollo de Taylor  $T_1$ , obteniendo de él otro nuevo  $T_2$ , que a su vez origina un aproximante  $P_2$ . En la figura 6 se ha representado el caso más favorable, en el que los aproximantes  $P_1$  y  $P_2$  son factibles, con lo que las proyecciones de ambos en  $M$  ( $P'_{M1}$  y  $P'_{M2}$ , respectivamente), presentan zonas de intersección con  $U_V$ . La zona sombreada representa la intersección de todas las proyecciones: los subconjuntos  $U_V$  y  $U_{V'}$  intersectan entre sí y con las proyecciones de los dos aproximantes, requisito imprescindible en este caso en que ambos son factibles. Podemos decir en este ejemplo que la modificación realizada para obtener un nuevo desarrollo de Taylor a partir del primitivo no es sustancial.

En cualquier caso debe verificarse que la intersección de  $U_V$  y  $U_{V'}$  no sea el conjunto vacío.

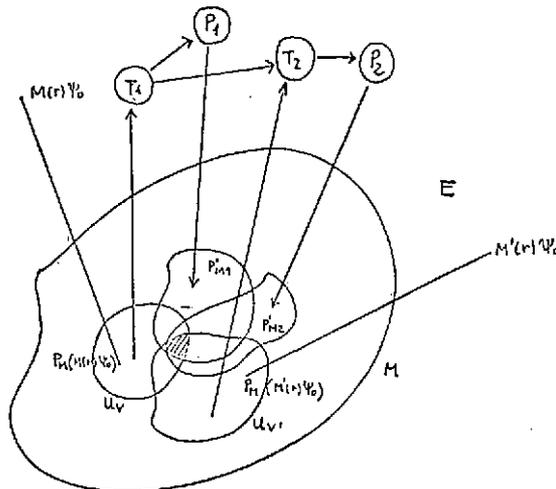


FIG. 6.—Caso en que los aproximantes  $P_1$  y  $P_2$  son factibles. La zona sombreada representa el conjunto intersección  $\{U_V \cap P'_{M1} \cap P'_{M2} \cap U_{V'}\}$

## VII. OPTIMO GLOBAL

Ahora se trataría de dilucidar, entre todos los aproximantes factibles, cuál sería el óptimo globalmente.

El algoritmo que proponemos obtiene aproximaciones de carácter global, por la definición de los elementos matriz, y local, ya que coincide con el desarrollo de Taylor en las  $N$  primeras derivadas. Por tanto, este algoritmo está capacitado para verificar cuál de las aproximaciones obtenidas es más precisa globalmente, y será aquella que reproduzca las amplitudes de transición vibracional de referencia con menor intervalo de error.

Así pues, la importancia del algoritmo radica en que detecta los aproximantes aceptables y, entre ellos, el más preciso globalmente. En cambio, el método  $\rho$  da como resultado final una opción entre varios aproximantes que pueden considerarse «candidatos empíricos».

Otra alternativa para hallar el aproximante más preciso globalmente es utilizar como criterio el error promedio mínimo de la función considerada.

Ambos criterios están íntimamente ligados, ya que si con el criterio del error promedio seleccionamos un aproximante con mínimo error entre todos los factibles, este aproximante reproducirá también las amplitudes de transición de referencia con mínimo error. En el presente trabajo se ha utilizado la opción del error promedio, obedeciendo únicamente a razones de simplificación en el cálculo.

Resumiendo, la mejor aproximación a la función momento dipolar será aquella función que, cumpliendo las restricciones del algoritmo propuesto por nosotros, responda además a la distancia mínima.

## VIII. RESULTADOS. CONSTRUCCION DE APROXIMANTES

La aplicación práctica del estudio teórico general expuesto se ha llevado a cabo con la molécula de cloruro de hidrógeno en su estado electrónico fundamental,  $^1\Sigma^+$ .

Hemos explicado anteriormente el motivo por el cual debemos trabajar con un conjunto limitado de aproximantes de Padé. Para la molécula de cloruro de hidrógeno es preciso truncar el desarrollo de Taylor en el término quinto, ya que a partir del coeficiente  $c_5$  el error de que van afectados los coeficientes es del mismo orden de magnitud que los propios valores. Según esto, el orden de los aproximantes que podemos obtener está limitado a aquellos aproximantes  $[m, n]$  que satisfagan

$m + n = 4$ , si no imponemos condiciones auxiliares. Pero como los aproximantes de Padé poseen una naturaleza sumamente flexible, esto nos permite imponer condiciones auxiliares adecuadas, y de este modo podemos conseguir aproximantes de orden superior a 4.

Para realizar el estudio sistemático de todos los aproximantes posibles, proponemos tres aproximaciones que incluyen las dos situaciones límite de interés, átomos unidos y átomos separados. El esquema es el siguiente:

I) APROXIMACIÓN DE ÁTOMOS SEPARADOS.

I-A) Criterio  $M(r) \rightarrow 0$  para  $r \rightarrow \infty$ .

Se incluyen aquí todos aquellos aproximantes que tienen como mínimo un grado más en el denominador que en el numerador, tendiendo a cero de forma natural cuando  $r$  tiende a infinito. También, y debido a la posibilidad de aplicar condiciones auxiliares, pertenecen a este criterio los aproximantes  $M_{1,1}(r)$  y  $M_{2,2}(r)$  que tienden a cero si anulamos el coeficiente de mayor grado del numerador, con lo cual coinciden con los aproximantes sin modificar  $M_{0,1}(r)$  y  $M_{1,2}(r)$ , respectivamente.

I-B) Criterio  $M(r) \rightarrow 0$  para  $r \rightarrow r_{\max}$ .

Los aproximantes de este apartado tendrán como mínimo grado 1 en el numerador, para poder aplicar la condición auxiliar. El valor  $r_{\max}$  se define como la máxima distancia hasta la cual puede considerarse que los dos átomos, cloro e hidrógeno, constituyen un sistema diatómico. Una manera de obtener dicha distancia es igualando la energía promedio por grado de libertad con la parte atractiva del potencial de Lennard-Jones 6-12 (3); siendo  $D_e$  la energía de disociación y  $R$  la constante de los gases:

$$\left. \begin{aligned} V(r_{\max}) &= \frac{1}{2} RT \\ V(r) &= 2D_e(R_e/R)^6 \end{aligned} \right\} r_{\max} = (4D_e/RT)^{1/6} R_e \quad [57]$$

II) APROXIMACIÓN DE ÁTOMOS UNIDOS.

Criterio  $M(r) \rightarrow 0$  para  $r \rightarrow 0$ .

Estos aproximantes se seleccionan de la misma forma que los del criterio I-B), la única diferencia estriba en la sustitución de  $r_{\max}$  por cero.

En esta aproximación se supone que los dos átomos pueden estar superpuestos a distancia internuclear nula.



## III) APROXIMACIÓN DE ÁTOMOS UNIDOS Y SEPARADOS.

III-A) Criterio  $M(r) \rightarrow 0$  para  $r \rightarrow 0$  y  $r \rightarrow \infty$ .

La satisfacción de este criterio exige:

— Aproximantes en los que el denominador sea de grado superior al numerador.

— Que el numerador del aproximante sea como mínimo de grado 1, para poder hacer efectiva la condición de que la función tienda a cero al aumentar la separación internuclear.

III-B) Criterio  $M(r) \rightarrow 0$  para  $r \rightarrow 0$  y  $r \rightarrow r_{\max}$ .

En este criterio pueden incluirse cualquier tipo de aproximantes, con la única salvedad de que el numerador sea como mínimo de grado dos, ya que en este caso se modifican dos coeficientes del desarrollo de Taylor original, a diferencia del resto de los criterios, que sólo exigen la modificación de un coeficiente de dicho desarrollo.

De acuerdo con esta distribución, hemos construido la tabla I, en la que aparecen reflejados todos los posibles aproximantes de todos los criterios. Con (c) o con (i) se ha señalado la compatibilidad o incompatibilidad de los aproximantes en el sistema de restricciones propuesto en nuestro algoritmo. Los aproximantes  $[M_{1,2}(r)]_{0,r_{\max}}$ ,  $[M_{2,3}(r)]_{0,r_{\max}}$ , y  $[M_{3,3}(r)]_{0,r_{\max}}$  presentan su solución en el cuerpo complejo C y no en el R en el que estamos trabajando, por lo que aparecen señalados con el símbolo (\*).

TABLA I

## APROXIMANTES POSIBLES DE TODOS LOS CRITERIOS

	M	0	1	2	3	4	5	6
N	0		(i)(i)	(i)(i)	(i)(i)	(i)(c)	(c)(c)	(c)
	1	(i)	(i)(i)	(i)(i)	(c)(c)	(c)(c)	(c)	
	2	(c)	(c)(c)	(c)(c)	(c)(c)	(*)		
	3	(c)	(i)(i)	(i)(i)	(*)			
	4	(c)	(i)(i)	(i)(*)	(*)			
			(i)	(i)				

c = Compatible

i = Incompatible

M = Numerador

N = Denominador

(\*) = Solución en el cuerpo complejo C

Los resultados correspondientes al criterio  $M(r) \rightarrow 0$  para  $r \rightarrow \infty$  son fácilmente comprensibles, considerando que en este criterio no se han impuesto condiciones auxiliares [excepto para los aproximantes  $M_{1,1}(r)$  y  $M_{2,2}(r)$ ], por lo que los coeficientes de Taylor utilizados son los originales. Así, podemos constatar el grado de imprecisión creciente de los coeficientes del aproximante en función de la participación del coeficiente de Taylor más impreciso,  $c_4$ , hasta el extremo de que el aproximante  $M_{1,3}(r)$  es ya incompatible, debido a la incorporación de dicho coeficiente.

El resto de los criterios presentan el rasgo común de modificar los aproximantes. En ellos, los aproximantes serán o no factibles en función de que la sustitución de unos coeficientes primitivos por otros obtenidos con las condiciones auxiliares resulte o no nociva dependiendo de la mayor o menor precisión de los coeficientes sustituidos.

Del examen de los resultados reflejados en la tabla I, podemos deducir dos consecuencias importantes:

A) No es posible averiguar a priori si un aproximante constituye o no una prolongación analítica correcta a la función momento dipolar de partida, ya que la factibilidad o infactibilidad de los aproximantes no responde en absoluto a un comportamiento monótono, necesario para poder inferir conclusiones de carácter general. Por tanto, el algoritmo que proponemos es un excelente medio de detectar la validez de un aproximante como aproximación global.

B) En ningún caso ha sucedido que un aproximante infactible haya dejado de serlo por la imposición de condiciones auxiliares. Por ejemplo, el aproximante  $M_{1,3}(r)$  es infactible en el criterio  $M(r) \rightarrow 0$  para  $r \rightarrow \infty$ , y continúa siéndolo en todos los criterios estudiados. En cambio, sí ha ocurrido que aproximantes factibles han pasado a ser infactibles al ser aplicadas dichas condiciones. Esta es la situación correspondiente al aproximante  $M_{2,2}(r)$ , que es compatible en el criterio  $M(r) \rightarrow 0$  para  $r \rightarrow \infty$  y deja de serlo al aplicarle las dos condiciones auxiliares precisas en el criterio  $M(r) \rightarrow 0$  para  $r \rightarrow 0$  y  $r \rightarrow r_{\max}$ . Esto evidencia que las condiciones auxiliares consiguen efectivamente en cualquier caso que la función responda físicamente de la forma deseada, pero no son suficientes para convertir en adecuada una aproximación inválida, aunque su aplicación puede provocar, sin embargo, que una aproximación a la función momento dipolar correcta deje de serlo.

En la figura 7 han sido representados a modo de ejemplo tres aproximantes factibles de la aproximación de átomos separados [criterio  $M(r) \rightarrow 0$  para  $r \rightarrow \infty$ ]:  $[M_{0,2}(r)]_-$ ,  $[M_{1,2}(r)]_-$  y  $[M_{0,4}(r)]_-$ . Cada uno de

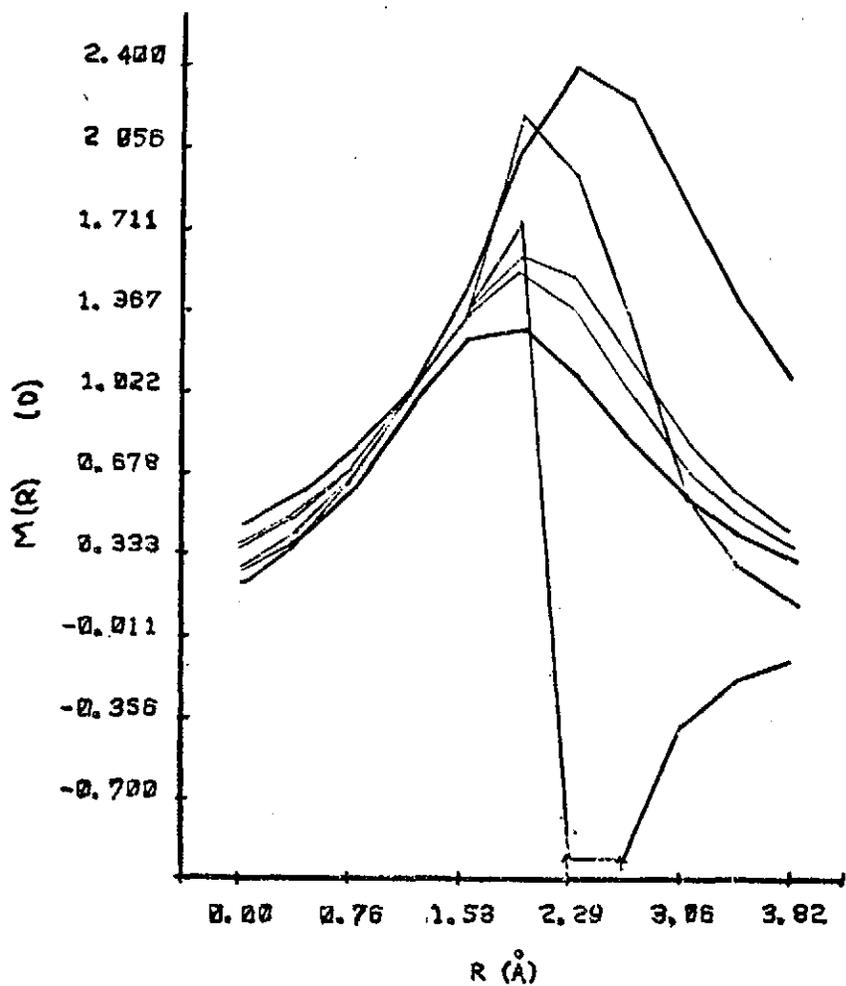


FIG. 7.—Aproximantes de Padé de la función momento dipolar factibles en el criterio  $M(r) \rightarrow 0$  para  $r \rightarrow \infty$ .

ellos está reflejado en un par de curvas, correspondientes a los valores máximo y mínimo del aproximante. El aproximante  $[M_{0,2}(r)]_{\infty}$  es el que menor error promedio presenta, seguido del  $[M_{1,3}(r)]_{\infty}$  y el  $[M_{0,4}(r)]_{\infty}$ , en este orden. El aproximante  $[M_{0,2}(r)]_{\infty}$  es también el que presenta menor error promedio entre todos los factibles de este criterio.

## IX. APROXIMANTE OPTIMO PARA LA MOLECULA DE CLH

Para calcular el aproximante más preciso globalmente de todos los criterios estudiados, es decir, el óptimo, hemos calculado el valor medio de los intervalos en  $M(r)$  proporcionados por cada aproximante a lo largo de un intervalo en  $r$  cuyos extremos son 0 y 3.8020 Å, que es el valor estimado para la distancia hasta la cual los átomos cloro e hidrógeno se comportan como molécula, considerando un potencial atractivo de Lennard-Jones (6-12) (3). Según esto, el aproximante óptimo para todos los criterios resultó ser el  $[M_{0,2}(r)]_{\infty}$ , perteneciente al criterio  $M(r) \rightarrow 0$  para  $r \rightarrow \infty$ , cuyo error promedio es  $2.94944 \cdot 10^{-2}$ . A este aproximante no se le han impuesto condiciones auxiliares, ya que tiende a cero de forma natural al tender  $r$  a infinito. Además, el aproximante  $[M_{0,2}(r)]_{\infty}$  es también uno de los propuestos como óptimo para este criterio en el estudio realizado mediante el algoritmo  $\rho$ , que no fue capaz de dictaminar cuál era el aproximante óptimo, sino solamente proponer el  $[M_{1,3}(r)]_{\infty}$  y el  $[M_{0,2}(r)]_{\infty}$  como mejores aproximantes globales y se hacía necesario hacer un estudio de errores para tomar una decisión. Aquí queda claramente puesta de manifiesto la potencia del método propuesto frente a los ya existentes.

Las amplitudes de transición vibracional para el aproximante  $(M_{0,2}(r))_{\infty}$  vienen dadas en la tabla II, en la que hemos reflejado también los valores conseguidos por la aproximación de la función de onda optimizada. Así, podemos constatar que todas las amplitudes calculadas con nuestro aproximante mantienen la misma precisión que los valores de referencia, e incluso se mejora en los elementos matriz  $R^{5,0}$  y  $R^{7,0}$ , con lo que este aproximante mejora global y localmente a la función momento dipolar proporcionada por la aproximación de la función de onda optimizada.

Finalmente, en la figura 8, hemos representado las aproximaciones polinómica, aproximación de la función de onda optimizada y aproximantes óptimos de Padé para la función momento dipolar de la molécula de cloruro de hidrógeno en el estado  $^1\Sigma^+$ . Los aproximantes de Padé óptimos para cada criterio son:  $[M_{0,2}(r)]_{\infty}$  (óptimo de todos los criterios),  $[M_{1,2}(r)]_{\max}$ ,  $[M_{4,0}(r)]_0$ ,  $[M_{1,2}(r)]_{0,\infty}$ ,  $[M_{5,0}(r)]_{0,\max}$ .

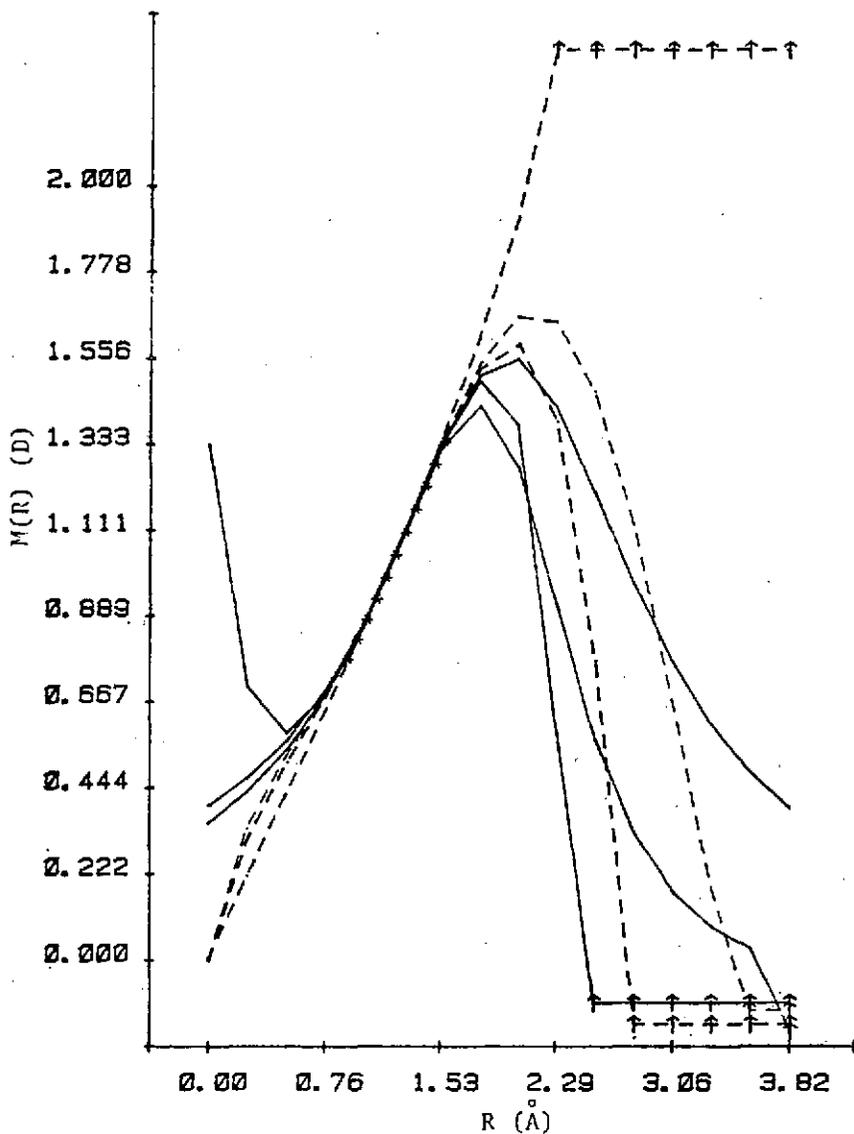


FIG. 8.—Aproximaciones polinómicas, aproximación de la función de onda optimizada y aproximantes óptimos de Padé para la función momento dipolar de la molécula de CH en el estado  $X^1 \Sigma^+$ .

TABLA II

AMPLITUDES DE TRANSICION VIBRACIONAL PARA EL APROXIMANTE  $[M_{0,2}(r)]_-$  Y LA A. F. O. OPTIMIZADA

$R^{1,0}$	$[M_{0,2}(r)]_-$	A. F. O. OPTIMIZADA
0	$1.108995 \pm 5 \cdot 10^{-6}$	$1.108995 \pm 5 \cdot 10^{-6}$
1	$-0.714625 \cdot 10^{-1} \pm 3.655 \cdot 10^{-4}$	$-0.714625 \cdot 10^{-1} \pm 3.655 \cdot 10^{-4}$
2	$-0.686433 \cdot 10^{-2} \pm 1.48325 \cdot 10^{-4}$	$-0.686433 \cdot 10^{-2} \pm 1.48325 \cdot 10^{-4}$
3	$-0.000532 \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$-0.000532 \pm 2 \cdot 10^{-5}$
4	$-0.103416 \cdot 10^{-3} \pm 3.8056 \cdot 10^{-6}$	$-0.103416 \cdot 10^{-3} \pm 3.8056 \cdot 10^{-6}$
5	$-0.024203 \cdot 10^{-3} \pm 6.28 \cdot 10^{-7}$	$-0.0242517 \cdot 10^{-3} \pm 6.7665 \cdot 10^{-7}$
6	$-0.668647 \cdot 10^{-5} \pm 0.000001 \cdot 10^{-6}$	$-0.668647 \cdot 10^{-5} \pm 0.000001 \cdot 10^{-6}$
7	$-0.201052 \cdot 10^{-5} \pm 0.000001 \cdot 10^{-6}$	$-0.200808 \cdot 10^{-5} \pm 0.52790 \cdot 10^{-7}$

Podemos apreciar con toda claridad que las distintas aproximaciones función de onda-Padé propuestas en el presente trabajo presentan todas en la zona correspondiente a la separación internuclear de equilibrio (1.2746 Å para el cloruro de hidrógeno) idéntica precisión que nuestra función de partida (superándola en algunos casos, como ya hemos constatado) y, además, globalizan la función al presentar un comportamiento físico correcto en las situaciones límite, por lo que constituyen en total una prolongación analítica adecuada a la función momento dipolar inicial.

X. CONCLUSIONES

Se propone la aproximación función de onda-Padé como prolongación analítica de la función momento dipolar en moléculas diatómicas.

Se establecen cinco criterios de globalización de la función momento dipolar en los que se incluyen las dos situaciones límite de interés, átomos unidos y átomos separados, para dar una significación física realista a la función momento dipolar molecular.

Se formula un método numérico para determinar el aproximante óptimo, que haciendo uso del algoritmo de programación lineal e incorporando los valores teóricos y experimentales disponibles de las propiedades de equilibrio, comprueba la validez de los aproximantes como aproximación global y mediante el análisis de errores, en el intervalo extendido desde cero hasta la separación internuclear a la que se considera que los átomos forman una molécula, se determina la precisión de los mismos.

Del estudio de los cinco criterios formulados para la globalización de la función momento dipolar se concluye la necesidad de efectuar un análisis exhaustivo de los errores en los coeficientes del desarrollo de Taylor



y una comprobación de la validez del aproximante como aproximación global. Cualquiera de los criterios impuestos supone una adaptación de la función para la descripción en regiones lejanas al equilibrio y el mantenimiento de las propiedades en este último punto debe quedar salvaguardado para aceptar la globalización. No se puede saber a priori qué criterio es el óptimo ni qué globalización es la conveniente. El método propuesto para la determinación del aproximante óptimo permite discernir cuál es el aproximante adecuado.

Se ha obtenido la aproximación de la función de onda-Padé con los criterios de átomos unidos, átomos separados y átomos unidos y separados para la molécula de ClH en su estado fundamental  $^1\Sigma^+$ . El criterio que dio el aproximante óptimo fue el  $M(R) \rightarrow 0$  para  $R \rightarrow \infty$ , siendo el aproximante correspondiente el  $[M_{0,2}(R)]_{\infty}$ , que no precisa de la imposición de condiciones auxiliares.

La ambigüedad en la respuesta de otros métodos numéricos ensayados para la elección del mejor aproximante para la función momento dipolar queda soslayada con el empleo del algoritmo propuesto por nosotros, que permite escoger el aproximante óptimo entre los distintos aproximantes posibles obtenidos haciendo uso de otros métodos numéricos.

La imposición de condiciones auxiliares en los aproximantes de Padé para la función momento dipolar de la molécula de ClH para conseguir un comportamiento límite adecuado no permitió obtener en ningún caso un aproximante factible a partir de uno infactible. Sin embargo, el proceso contrario se dio en numerosos casos, lo cual pone de manifiesto la necesidad de comprobar la validez de la aproximación tras la obtención de los aproximantes.

La aproximación función de onda-Padé para la función momento dipolar en moléculas diatómicas se revela, pues, como una poderosa técnica de prolongación analítica de la citada función y en ocasiones llega incluso a mejorar la aproximación local de la que procede.

## XI. REFERENCIAS

1. TRISCHKA, J. and SALWEN, H., *J. Chem. Phys.*, 31, 218 (1959).
2. CASHION, K., *J. Mol. Spectrosc.*, 10, 182 (1963).
3. HERBELIN, J. M. and EMANUEL, G., *J. Chem. Phys.*, 60, 689 (1974).
4. HEAPS, H. S. and HERZBERG, G., *Z. Physik.*, 133, 8 (1952).
5. HERMAN, R. C. and SHULER, K. E., *J. Chem. Phys.*, 22, 481 (1954).
6. HERMAN, R. and WALLIS, R. F., *J. Chem. Phys.*, 23, 637 (1955).
7. HERMAN, R. and RUBIN, R. G., *J. Astrophys. J.*, 121, 533 (1955).
8. HERMAN, R., ROTHERY, R. W. and RUBIN, R. J., *J. Mol. Spectry.* 2, 369 (1958).
9. YOUNG, L. A., and EACHUS, W. J., *J. Chem. Phys.*, 44, 4195 (1966).
10. BENEDICT, W. S., HERMAN, R., MOORE, G. E. and SILVERMAN, A., *J. Chem. Phys.*, 26, 1671 (1957).
11. TIPPING, R. H., *J. Mol. Spectry*, 61, 272 (1976).
12. TIPPING, R. H., *J. Mol. Spectry*, 43, 31 (1972).
13. TIPPING, R. H. and FLERMAN, R., *J. Mol. Spectry*, 36, 404 (1970).
14. BOUANICH, J. P. and BRODBECK, C., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 15, 873 (1975).
15. BOUANICH, J. P. and BRODBECK, C., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 16, 153 (1976).
16. BOUANICH, J. P., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 16, 1119 (1976).
17. BOUANICH, J. P., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 17, 639 (1977).
18. KAISER, E. W., *J. Chem. Phys.*, 53, 1686 (1970).
19. BENESCH, W., *J. Mol. Spectry.*, 15, 140 (1965).
20. HERMAN, R. and RUBIN, R. J., *J. Mol. Phys.*, 32, 1393 (1960).
21. REQUENA, A., LOSADA, J. A., FUSTER, A., y SERNA, A., *An. Quím.*, 73, 1881 (1977):
22. REQUENA, A., LOSADA, J. A., FUSTER, A., y SERNA, A., *Gazz. Quím. Ital.*, 108, 393 (1978).
23. CASHION, K., *Air Force Report, Wis-AF. 20, Series 3* (1963).
24. HUFFAKER, J. N. and DWIVEDI, P. H., *J. Math. Phys.*, 16, 862 (1975).
25. PEKERIS, C. L., *Phys. Rev.*, 45, 98 (1934).
26. ABRAMOWITZ, M. and STEGUN, I., *Handbook of mathematical functions*, Dover publications, Inc., New York (1970).
27. JORDAN, K. D., *Chem. Phys. Letters*, 33, 340 (1975).
28. GILEWICZ, J., *Approximants de Padé*, Lecture Notes in Math. Ed. Springer-Verlag, New York (1978).
29. GILEWICZ, J., *Numerical detection of the best Padé approximant and determination of the Fourier coefficients of the insufficiently sampled function*, Ac. Press, 99-103 (1973).
30. GILEWICZ, J., *Meilleur approximant de Padé en analyse numérique*, Journées Padé. Accélération des convergences, Centre Universitaire de Toulon (1973).
31. CASHION, K., *J. Mol. Spectrosc.*, 10, 182-231 (1963).
32. REQUENA, A., LOSANA, J. A.; FUSTER, A., y SERNA, A., *Anal. R.S.E.F.Q.*, 77 (3), 336 (1981)
33. DANTZING, *Linear Programming and Extensions* (Princeton V. P. Princeton, N. J.) (1963).
34. HADLEY, G., *Linear Programing* (Addison-Wesley, Reading, Mass) (1962).
35. GASS, S. L., *Programación Lineal*, Ed. Continental (1972).

