

Función momento dipolar para moléculas diatómicas

POR

A. Requena, J. A. Losana y J. Zúñiga

RESUMEN

Se formula la aproximación de la función de onda optimizada (AFOO) para la obtención de la función momento dipolar en moléculas diatómicas. El método consiste en la obtención de una función momento dipolar autoconsistente, combinando la información teórica y experimental disponible para los elementos matriz diagonales y no diagonales de la función momento dipolar, mediante el empleo del algoritmo de programación lineal (APL).

El método permite determinar, de forma unívoca, los signos adecuados para las amplitudes, y calcular, de forma precisa, cualquier elemento de matriz de la función momento dipolar mediante la optimización de una función lineal, correspondiente a la expresión del elemento de matriz, mediante un esquema de cuadratura numérica.

El método se aplica a la molécula de ClH en su estado fundamental $X^1\Sigma^+$ y se generan nueve funciones momento dipolar compatibles con la información experimental disponible sobre momentos dipolares en niveles vibracionales individuales.

I. INTRODUCCION

Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, el cálculo de las probabilidades de transición vibracional lleva consigo el conocimiento de



la función momento dipolar $M(r)$, dada por la variación del momento eléctrico dipolar con la distancia internuclear, en un estado electrónico dado (1, 2).

El método más común de aproximación de la función momento dipolar es un desarrollo en serie de Taylor (3-16). Este método, sin embargo, presenta serias desventajas debidas al truncamiento de la serie, ya que los coeficientes de los términos no considerados no son menores que la derivada enésima de la función, por lo que estas derivadas pueden resultar inadecuadas. Además está la dificultad inherente al truncamiento, ya que la serie no tiene por qué converger necesariamente de forma uniforme (17).

La escasez de datos experimentales y el hecho de que el truncamiento debe hacerse en el segundo o tercer miembro, sugiere el empleo de la aproximación de la función de onda para obtener la función momento dipolar (1). Perdemos entonces la información que puede obtenerse a partir de los datos de vibración-rotación, pero el problema se resuelve más fácilmente y es posible obtener buenos resultados (1, 2, 18-21).

Una dificultad sería se deriva del desconocimiento de los signos de los elementos de matriz no diagonales involucrados en la aproximación de la función de onda para la función momento dipolar (2, 17, 20, 21). Cashion (2) propone un método para resolver esta ambigüedad, pero es necesario suponer el signo y el valor de algún elemento de matriz no diagonal para determinar los signos y los valores de todos los demás. Este método proporciona la interesante conclusión de que todos los elementos de matriz no diagonales correspondientes a la primera fila o a la primera columna de la función momento dipolar tienen el mismo signo (usando las funciones propias adecuadas).

Los estudios de resonancia eléctrica en haces moleculares pueden ofrecer valores precisos para el momento dipolar en estados fundamentales y excitados (22, 23). Varios autores señalan que no es posible determinar la expansión dipolar, solamente mediante la variación vibracional del momento dipolar (17, 23-25).

Kaiser (17) combina los datos procedentes de la técnica de resonancia eléctrica para los elementos de matriz diagonales con los datos de intensidades infrarrojas para obtener los signos de los elementos de matriz no diagonales y corregir los valores experimentales de éstos con objeto de obtener una expansión dipolar realista.

Alexander (25) combina los datos de resonancia eléctrica con los valores de la función momento dipolar obtenidos por cálculos *ab initio*, considerando el sistema restringido a los posibles errores asociados con los datos experimentales y teóricos empleados para este propósito.

En este trabajo, nosotros proponemos en la sección II un método denominado aproximación de la función de onda optimizado (AFOO), para obtener una función momento dipolar en la aproximación de la función de onda usando un algoritmo de programación lineal (APL) para resolver: a) la ambigüedad de signos de los elementos de matriz no diagonales, y b) la propagación en los cálculos del error experimental asociado a cada valor determinado experimentalmente. El sistema restringido por los elementos de matriz diagonales obtenidos por técnicas de resonancia eléctrica y la función momento dipolar teórica es usado iterativamente hasta optimizar de forma autoconsistente la función momento dipolar. En la sección III se discute la dificultad de las soluciones y en la IV se hace una aplicación a la molécula de HCl en su estado $X^1\Sigma$.

II. TEORIA

Los elementos de matriz de la función momento dipolar en un estado electrónico dado, asumiendo la aproximación de Born-Oppenheimer vienen dados por la expresión [1],

$$R_v^v = \int \Psi_v M(r) \Psi_v d\tau \quad (1)$$

donde Ψ_v es la función propia radial, y $M(r)$ es la denominada función momento dipolar.

Supongamos que evaluamos, mediante integración numérica, los elementos de matriz,

$$R_v^v = \sum_{i=1}^n c_i \Psi_v(r_i) M(r_i) \Psi_v(r_i) \quad (2)$$

necesitando para ello n puntos y n coeficientes c_n . Escogiendo un método de cuadratura con un grado de precisión de cuatro, aseguraremos que la evaluación, de los elementos de matriz, numéricamente no lleve consigo pérdidas de precisión (25), para cualquier función momento dipolar físicamente razonable, en la región del espacio correspondiente a las funciones vibracionales (2).

Usando la aproximación de la función de onda [1], la función momento dipolar está dada por (1, 2),

$$M(r) = \sum_{i=1}^m R_0^i \Psi_i / \Psi_0 \quad (3)$$

donde m es el nivel vibracional más alto para el cual conocemos el elemento de matriz R_0^l , suponiendo, además, que los superiores a éste tienen valor cero.

El criterio para escoger la función momento dipolar es su capacidad para reproducir los elementos de matriz no diagonales procedentes de los estudios de resonancia eléctrica, considerando los errores asociados a los valores experimentales. Para este propósito definimos el siguiente sistema de restricciones:

$$\begin{aligned} \overline{A} \cdot \underline{x} &> \underline{b}' \\ \overline{A} \cdot \underline{x} &< \underline{b}'' \\ \underline{x} &> \underline{x}' \\ \underline{x} &< \underline{x}'' \end{aligned} \quad [4]$$

donde la matriz A se define de la forma

$$a_{vl} = \Psi_{v's, J_s}(r_s) \Psi_{vs, J_s}(r_l) \quad [5]$$

$$1 < l < n$$

donde $v's = vs$ para $1 \leq s \leq p$ y $v's = vs = 0$; $J_s = 0$ para $p \leq s \leq q$, si consideramos los elementos de matriz diagonales p y los no diagonales $(q-p)$ que intervienen en la función momento dipolar definida en la ecuación [3].

El vector \underline{x} se define por

$$x_l = M(r_l) \quad [6]$$

$$1 \leq l \leq n$$

y los vectores \underline{x}' y \underline{x}'' son los límites superior e inferior, respectivamente, de la función momento dipolar dados por,

$$\begin{aligned} x'_l &= M(r_l) - \Delta M(r_l) \\ x''_l &= M(r_l) + \Delta M(r_l) \end{aligned} \quad [7]$$

donde $\Delta M(r_l)$ es el error asociado a la función momento dipolar, que procede de los errores presentes en R_0^l en la ecuación [3].

Finalmente, los vectores \underline{b}' y \underline{b}'' están dados por:

$$\begin{aligned} b'_s &= R_{vs, J_s}^{v's, J_s} - \Delta R_{vs, J_s}^{v's, J_s} \\ b''_s &= R_{vs, J_s}^{v's, J_s} + \Delta R_{vs, J_s}^{v's, J_s} \end{aligned} \quad [8]$$

donde $v's = vs$ para $1 \leq s \leq p$ y $v's \neq vs = 0$; $J_s = 0$ para $p \leq s \leq q$.

Si el sistema de restricciones (Eqs. 4) es factible, la función momento dipolar definida en la ecuación [3] es aceptable, y en cualquier otro caso será rechazada (posteriormente discutiremos detalladamente las diferentes formas de construir la función momento dipolar inicial).

Para comprobar la factibilidad del sistema de restricciones (Eqs. 4) utilizamos el algoritmo de programación lineal (26, 27, 28). Escogemos un elemento de matriz, que cumpla las restricciones del sistema, como función objetivo. Si estas restricciones son factibles, el algoritmo de programación lineal nos dará automáticamente los valores máximo y mínimo para la función objetivo (25, 26, 27, 28). Es obvio, si todas las restricciones son compatibles, que obtendremos elementos de matriz no diagonales mucho más precisos que aquellos que teníamos inicialmente; si las restricciones aplicadas a los elementos de matriz diagonales tienen alguna información acerca de la función momento dipolar no contenida ya en la función momento dipolar, teórica, inicial. En este caso, si tomamos sucesivamente todos los elementos de matriz no diagonales que intervienen en la función momento dipolar (ec. 3) como función objetivo, obtendremos una función momento dipolar nueva mucho más precisa que la inicial, después de la aplicación del algoritmo de programación lineal (q-p) veces.

De esta forma, proponemos realizar un sistema iterativo autoconsistente. Los elementos de matriz no diagonales obtenidos después de la primera aplicación del APL, nos darán una nueva función momento dipolar $M_i(r)$ a partir de la cual definiremos los nuevos vectores \underline{x}^1 , \underline{x}'^1 y \underline{x}''^1 como:

$$\begin{aligned} x_1^1 &= M_i(r_1) \\ x_1'^1 &= M_i(r_1) - \Delta M(r_1) \\ x_1''^1 &= M_i(r_1) + \Delta M(r_1) \end{aligned} \tag{9}$$

y, al mismo tiempo, consideramos los nuevos elementos de matriz no diagonales $R_{0,0}^{v's,0(1)}$ definirán dos nuevos vectores, \underline{b}'^1 y \underline{b}''^1 :

$$\begin{aligned} b'^1 &= \begin{cases} b'_s & \text{para } 1 < s < p \\ R_{0,0}^{v's,0(1)} - \Delta R_{0,0}^{v's,0(1)} & \text{para } p < s < q \end{cases} \\ b''^1 &= \begin{cases} b''_s & \text{para } 1 < s < p \\ R_{0,0}^{v's,0(1)} + \Delta R_{0,0}^{v's,0(1)} & \text{para } p < s < q \end{cases} \end{aligned} \tag{10}$$

donde $\Delta R_{0,0}^{v's,0(1)}$ se obtiene a partir de los valores máximo y mínimo procedentes del APL para el elemento de matriz $R_{0,0}^{v's,0(1)}$.



Para el nuevo sistema de restricciones, optimizamos los elementos de matriz no diagonales y obtendremos una nueva función momento dipolar $M_2(r)$. Continuaremos así, hasta que, de forma autoconsistente, obtenemos una función momento dipolar optimizada.

Por último podemos obtener cualquier elemento de matriz si optimizamos la función objetivo correspondiente a ese elemento.

III. AMBIGÜEDADES EN LA AFO Y SOLUCION EN LA AFOO

La aproximación AFOO propuesta en la sección anterior es un excelente método para probar la fiabilidad de la función momento dipolar obtenida usando la aproximación de la función de onda (AFO) (1) y resolver sus ambigüedades.

Podemos clasificar las aplicaciones de la AFO en los siguientes casos:

I. Uso solamente de los valores experimentales de los elementos de matriz no diagonales procedentes de intensidades absolutas del infrarrojo (1).

II. Uso de los valores experimentales de los elementos de matriz no diagonales procedentes de intensidades infrarrojas, y obtención del resto de los elementos, teóricamente, mediante una relación de recurrencia, a partir de aquéllos (2).

III. Un elemento de matriz no diagonal no obtiene a partir de elementos de matriz diagonales procedentes de estudios de resonancia eléctrica y los elementos restantes se calculan teóricamente mediante una relación de recurrencia a partir de aquéllos (2).

IV. Los elementos de matriz no diagonales se calculan corrigiendo los valores experimentales procedentes de intensidades infrarrojas para reproducir los valores experimentales de los elementos de matriz diagonales, obtenidos mediante técnicas de resonancia eléctrica (17, 20, 21).

En el caso I hay dos problemas a resolver: a) los signos para los elementos de matriz no diagonales, y b) el grado de precisión de los valores absolutos procedentes de las intensidades infrarrojas.

Necesitamos los signos de los elementos de matriz no diagonales para construir la función momento dipolar (ec. 3). La elección del signo del elemento R_0^0 se hace generalmente de forma arbitraria (17), aunque la intuición química es muy útil en este caso. Las intensidades infrarrojas sólo proporcionan valores absolutos para los elementos R_0^1 . Sin embargo, el algoritmo propuesto en la sección II nos permite decidir los signos adecuados para todos los elementos de matriz presentes en la función momento dipolar así como la combinación de signos para los elementos de

matriz no diagonales para los cuales el sistema de restricciones es factible (ec. 4). No necesitamos suponer ningún signo de los elementos de matriz no diagonales.

Es muy importante apuntar que los signos de los elementos de matriz no diagonales están de acuerdo con las ψ_i empleadas en la AFO. Si usamos funciones de Morse incluyendo polinomios de Laguerre, con lo que todas las funciones propias comienzan siendo positivas para $r = 0$ y se aproximan asintóticamente a cero por la parte positiva o negativa según sean pares o impares, respectivamente, los signos de los elementos de matriz no diagonales son todos positivos o negativos (al menos para las secuencias Δv más bajas) (2, 29).

Asumiendo estas funciones de onda, solamente necesitamos tomar dos combinaciones para los signos, todos positivos o todos negativos para decidir la combinación adecuada, usando el algoritmo propuesto en la sección II.

Si después de cambiar todos los signos, las ambigüedades permanecen, podemos pensar en el grado de precisión de los valores absolutos procedentes de las intensidades infrarrojas. Aun así, es posible calcular los signos si construimos un esquema menos restringido modificando el problema de manera que no incluya como restricciones las correspondientes a los elementos de matriz no diagonales, por ejemplo, haciendo en la matriz \bar{A} los coeficientes a_{si} iguales a cero para $p \leq s \leq q$, y, por lo tanto, $b'_s = b''_s = 0$ para $p \leq s \leq q$. De esta forma, los valores experimentales para los elementos de matriz R_0^i solamente toman parte en los términos \underline{x}' y \underline{x}'' :

En este caso, la compatibilidad supondría que la elección de los signos es la adecuada, pero es evidente que los valores de los elementos de matriz no diagonales no son los correctos. Desde luego, cabría que la holgura en los límites impuestos por la función momento dipolar a través de los vectores \underline{x}' y \underline{x}'' fuese suficiente para que las dos posibles combinaciones de signos resultaran compatibles, en cuyo caso también debido a lo inadecuado de los valores de los elementos matriz, tampoco sabríamos cuál es el criterio de signos correcto. En cualquiera de los casos planteados en este punto, se hace necesaria una modificación de los valores iniciales de los elementos de matriz no diagonales.

Vemos, pues, cómo el algoritmo propuesto es capaz de rechazar una función momento dipolar inadecuada, construida mediante la AFO si el grado de precisión en las medidas de las intensidades infrarrojas no es capaz de reproducir los elementos de matriz diagonales considerando el error asociado a cada uno de ellos. Si los elementos de matriz no diag-

nales son correctos, entonces podemos obtener el signo adecuado de cada uno, así como optimizar la función momento dipolar inicial aplicando el algoritmo propuesto.

En el caso II, necesitamos conocer R_0^a y algunos R_0^i (normalmente el R_0^i se obtiene, fácilmente, mediante medidas experimentales de la banda fundamental). Los dos problemas, signo y valores absolutos, se resuelven como en el caso I.

Quedan dos posibles ambigüedades en este caso: la incompatibilidad procedente, bien de los valores experimentales, o bien de la validez de la relación de recurrencia formulada para los niveles más bajos (2). La AFOO no dice cuál de ellas se da, pero solamente rechaza funciones momento dipolar por incompatibilidades de las restricciones del sistema. En cualquier caso, la validez de la relación de recurrencia se prueba usando el método expuesto en el caso III.

En el caso III, el problema de los signos se resuelve usando solamente la información proporcionada por los elementos de matriz diagonales (2). En la notación de la aproximación de la función de onda, la diferencia entre los elementos de matriz diagonales corresponde a:

$$R_a^a - R_b^b = \sum_{\nu \neq 0} c_{\nu aa} R_0^\nu \quad [11]$$

donde

$$R_\nu^\nu = \int \psi_\nu M(r) \psi_\nu d\tau \quad [12]$$

$$c_{\nu ij} = \int \psi_\nu \psi_i \psi_j / \psi_0 d\tau \quad [13]$$

y podemos usar la relación de recurrencia (2) para expresar todos los elementos de matriz R_0^ν en función de uno concreto R_0^b . Si tomamos los valores experimentales procedentes de los estudios de resonancia eléctrica para R_a^a y R_0^b obtenemos el valor y el signo para R_0^b y, usando la relación de recurrencia propuesta por Cashion, calculamos todos los elementos restantes.

En este caso, solamente usamos una relación de recurrencia, pero no los valores experimentales de los elementos de matriz no diagonales. La AFOO sirve para probar la validez de la relación de recurrencia. Si las restricciones del sistema son compatibles, la AFOO optimiza la función momento dipolar inicial, pero si no es así, la función momento dipolar es rechazada.

Por último, en el caso IV, introducimos «a priori» la información contenida en los elementos de matriz diagonales, generando una aceptable función momento dipolar inicial. La AFOO se usa en este caso para optimizar todavía más esta función.

Para el caso IV proponemos un nuevo procedimiento: para $a = 1$, la expresión [11] queda,

$$R_1^1 - R_0^0 = c_{111}R_0^1 + c_{211}R_0^2 \quad [14]$$

Si los signos de los elementos de matriz no diagonales fuesen conocidos quedaría determinada la diferencia, pero al no serlo, son cuatro las posibles diferencias:

$$R_1^1 - R_0^0 = \pm A \pm B \quad [15]$$

Comparando las cuatro cantidades generadas en el segundo miembro podemos decidir la combinación de signos adecuada, siempre y cuando los valores del primer miembro sean lo suficientemente precisos, cosa posible en la práctica, ya que las medidas de resonancia eléctrica de haz molecular ofrecen suficiente garantía en sus resultados. Los valores calculados mediante el segundo miembro de la ecuación anterior, normalmente, no coincidirán con los ofrecidos por el primer miembro. Es obvio en este caso que el sistema de restricciones es incompatible. El error cometido en el segundo miembro de la ecuación [15] es suficiente para determinar sin ambigüedad los signos de los elementos de matriz no diagonales presentes.

El segundo problema a resolver es el de la modificación conveniente de los valores de los elementos de matriz no diagonales basándonos en el hecho, constatable, de que las medidas procedentes de distintos laboratorios difieren entre sí en distintos porcentajes (17), que pueden atribuirse a un error sistemático cometido en la observación, por lo que vamos a aplicar un porcentaje que nos permita obtener los valores de los elementos de matriz diagonales, de gran fiabilidad, haciendo uso de la AFO.

Si tan sólo conociéramos valores de elementos de matriz diagonales correspondientes a los dos primeros niveles (ec. 14), afectaríamos a las cantidades A y B del factor $(1 + f)$, que calcularíamos a partir de la citada expresión, usando los datos de haces moleculares en la parte izquierda de la ecuación [15] y los datos infrarrojos en la parte derecha, y al mismo tiempo determinaríamos los signos adecuados para los elementos de matriz R_0^1 y R_0^2 . Para obtener los restantes elementos de matriz no diagonales R_i^j ($i > 2$) podemos usar la relación de recurrencia de Cashion antes mencionada. Procederemos ahora, pues, como en el caso III.

Caso de conocer más de dos elementos diagonales, se trataría de obtener el porcentaje de corrección de una definición de un elemento diagonal en la que intervinieran todos los elementos de matriz no diagonales a co-

rregir. Por ejemplo, en el caso de disponer del valor del elemento diagonal R_2^2 , usaríamos la ecuación [11] con $a = 2$;

$$R_2^2 - R_0^0 = c_{221} R_0^1 + c_{222} R_0^2 + c_{223} R_0^3 + c_{224} R_0^4 \quad [16]$$

lo que nos permitiría obtener la corrección de los cuatro elementos de matriz no diagonales. Si solamente conocemos tres elementos no diagonales, podemos estimar la magnitud del elemento R_0^4 usando la relación de Cashion para calcular el cociente R_0^4/R_0^3 . La AFOO optimiza esta función inicial.

De este modo, podemos generar una función momento dipolar capaz de ofrecer amplitudes de transición para un gran número de niveles vibracionales, al mismo tiempo que es compatible con la información experimental de los elementos de matriz diagonales obtenida mediante estudios de resonancia eléctrica.

Concluyendo, la AFOO es un método: a) para determinar los signos adecuados de las amplitudes de transición; b) para obtener y optimizar una función momento dipolar capaz de reproducir los valores experimentales de los elementos de matriz diagonales, y c) para calcular cualquier elemento de matriz de la función momento dipolar.

Necesitamos una función momento dipolar inicial que obtendremos a partir de cualquiera de los cuatro métodos antes mencionados. En cada caso, escogeremos el más apropiado para la molécula que estudiemos. Proponemos el siguiente diagrama de flujo que incluye todos los casos posibles para resolver el problema. Usamos en él la siguiente notación:

- R: No-D;D: Indica que las restricciones están formadas por los elementos de matriz no diagonales (No-D) y por los diagonales (D).
- B: FMD_i : Expresa que los límites impuestos a la función momento dipolar son los valores máximo y mínimo (FMD_i) en cada uno de los puntos del esquema de cuadratura.
- S_{\pm} : Indica que se efectúa el cálculo Simplex con signos positivos para los elementos matriz no diagonales y un cálculo con signos hace compatible el sistema de inequaciones.
- \pm : Pregunta si los signos están determinados.
- AS_{+} : Indica la diferencia entre los valores de los elementos de matriz no diagonales correspondientes a dos cálculos consecutivos.
- C : Indica el cálculo de los elementos de matriz no diagonales efectuados según el método de Cashion.

IV. RESULTADOS NUMERICOS Y DISCUSION

La molécula CIH es un ejemplo adecuado para probar la bondad del método de la AFOO propuesto en este trabajo, ya que hay datos suficientes para ello. En la tabla I se dan los datos espectroscópicos (30) para el estado $X^1\Sigma^+$ del CIH.

TABLA I

DATOS ESPECTROSCOPICOS DE LA MOLECULA DE CIH EN SU ESTADO $X^1\Sigma^+$

ω_e 2989,74 cm^{-1}	ω_e/ν_e 52,05 cm^{-1}	ω_e/ν_e 0,056	B. 10,5909
α_e 0,3019	r_e 1,2746 Å	β 1,869	μ 0,97889
	k 49,77	D_e 37237,53	

Las funciones de onda empleadas son las del oscilador de Morse (2). La ortogonalidad y la normalización se obtuvo mediante la integración numérica, empleando la regla de la suma parabólica, y el intervalo óptimo quedó fijado en 451 puntos, siendo el límite inferior 0,56 Å y el incremento de 0,006 Å.

En las tablas II y III se relacionan los valores de los momentos dipolares para la molécula de CIH obtenidos por Kaiser mediante resonancia eléctrica de haces moleculares (14) y los de los elementos de matriz no diagonales obtenidos a partir de medidas de intensidades absolutas de infrarrojo por Benedict y col. (9).

TABLA II

MOMENTOS DIPOLARES EN NIVELES INDIVIDUALES PARA LA MOLECULA DE CIH. Ref. (17)

$v=0, J=1$	$v=0, J=2$	$v=1, J=1$	$v=2, J=1$
1,1085 (5)	1,1085 (5)	1,1390 (10)	1,1685 (10)

TABLA III

ELEMENTOS DE MATRIZ NO DIAGONALES PARA LA MOLECULA DE CIH. Ref. (9)

$R^{1,0}$	$R^{2,0}$	$R^{3,0}$
$(6,7 \pm 0,14) 10^{-2}$	$(7,02 \pm 0,14) 10^{-3}$	$(5,15 \pm 0,2) 10^{-4}$

Para la construcción de las restricciones disponemos de los elementos de matriz diagonales $R_{0,1}^{0,1}$, $R_{0,2}^{0,2}$, $R_{1,1}^{1,1}$ y $R_{2,1}^{2,1}$ cuyos valores vienen reflejados en la tabla II y de los elementos de matriz no diagonales R_0^1 , R_0^2 y R_0^3 dados en la tabla III. Suponemos que $R_0^0 \approx R_{0,1}^{0,1}$.

Los elementos R_0^i ($i \leq 3$) definen la función momento dipolar inicial (ec. 3 con $m = 3$), definiendo, por lo tanto también los vectores x' y x'' . Las dimensiones de la matriz \bar{A} y los vectores b' y b'' son $A(8,451)$ y $b(8)$, respectivamente. Se trata, pues, de encontrar el vector x que optimice las funciones R_0^0 , R_0^1 , R_0^2 y R_0^3 definidas en la ecuación 2 con $n = 451$.

Al no estar determinados inicialmente los signos de los elementos de matriz no diagonales, ensayamos los signos positivos para los que resultó un sistema infactible (ec. 4). Al considerar como buenos los elementos de matriz diagonales, se trata, evidentemente, de que los valores de los no diagonales no son adecuados, bien por los signos o bien por el valor absoluto. Para resolver esta ambigüedad ensayamos la combinación de signos negativos, que dio idénticos resultados. Concluimos, pues, que los valores absolutos de los elementos de matriz no diagonales no son adecuados como valores iniciales.

Para resolver este problema pasamos a construir un esquema menos restrictivo, eliminando las restricciones de los elementos de matriz no diagonales. En este caso, las dimensiones para las matrices \bar{A} , y b' y b'' pasan a ser $A(4,451)$ y $b(4)$, respectivamente. El sistema resulta infactible, tanto para la combinación de signos positivos como para la de negativos. Quedan, pues, indeterminados signos y valores de los elementos de matriz no diagonales al resultar incompatibles con los proporcionados experimentalmente, con lo que se hace necesaria una nueva valoración de los elementos de matriz no diagonales que puedan emplearse como valores iniciales.

Usando el valor experimental R_0^1 , generamos los R_0^i para $1 \leq i \leq 7$, usando la relación de recurrencia propuesta por Cashion (2). Disponemos así de una nueva función de ocho términos con la que definimos un sistema nuevo (ec. 4), que incluye doce restricciones. El sistema así formado resulta incompatible tanto para la combinación de signos positivos como negativos. Si consideramos el sistema menos restringido mediante eliminación de las restricciones correspondientes a los elementos de matriz no diagonales e intentamos la combinación de signos positivos, obtenemos un sistema incompatible, no siendo así para la combinación de signos negativos. Concluimos, pues, que el método de Cashion nos permitirá determinar los signos de los elementos de matriz no diagonales, aunque no nos proporcione valores adecuados. Necesitamos recurrir a

otro método para la determinación de los valores iniciales de los elementos no diagonales.

Usamos ahora el método propuesto en la sección III para el caso IV. Usando la ecuación [15], concluimos que el signo negativo es el adecuado para R_0^1 y R_0^2 , como ya se ha visto. Para reproducir la diferencia $R_{2,1}^{2,1} - R_{0,1}^{0,1}$ (ec. 16) es necesario que los signos sean negativos. Ahora hacemos una corrección sobre todos los valores en un factor $(1 + f)$, promediado del obtenido para la primera diferencia $R_{1,1}^{1,1} - R_{0,1}^{0,1}$ y la segunda $R_{2,1}^{2,1} - R_{0,1}^{0,1}$.

$$(1 + f)_{\max} = 1,072043 \quad [17]$$

$$(1 + f)_{\min} = 0,995226$$

Los valores iniciales de los elementos de matriz no diagonales serán:

$$R_0^1 = -0,069254 \pm 0,002547$$

$$R_0^2 = -0,007121 \pm 0,000405 \quad [18]$$

$$R_0^3 = -0,000532 \pm 0,000020$$

Tenemos, pues, una función de cuatro términos compatible con las restricciones de los datos de resonancia eléctrica de haces moleculares. Los valores y los signos para los elementos de matriz no diagonales son los adecuados.

Para calcular elementos de matriz no diagonales superiores a R_0^3 hay dos formas. Una es usar el elemento corregidor R_0^1 y generar los restantes por el método de Cashion. Otra, usar los tres valores estimados R_0^1 , R_0^2 y R_0^3 para a partir de este último obtener mediante la iteración de Cashion los restantes.

Disponemos de tres funciones momentos dipolar iniciales capaces de reproducir los valores experimentales para los elementos de matriz diagonales y podemos optimizar dichas funciones usando el método propuesto en la sección II.

Para la función de cuatro términos, la autoconsistencia se obtiene después de siete iteraciones, y los resultados de los elementos de matriz no diagonales son:

$$R_0^1 = -0,071462 \pm 0,3665 \cdot 10^{-3}$$

$$R_0^2 = -0,696285 \cdot 10^{-2} \pm 141685 \cdot 10^{-3} \quad [19]$$

$$R_0^3 = -0,532 \cdot 10^{-3} \pm 0,200 \cdot 10^{-4}$$

La función así determinada proporciona unos valores altamente precisos para la obtención de momentos dipolares en niveles individuales de vibración y valores también precisos para los elementos de matriz no diagonales R_i^1 con $i \leq 3$, que son los que han intervenido en la definición de la función momento dipolar. No es, sin embargo, una función adecuada para la obtención de amplitudes de transición correspondientes a tránsitos más elevados que los que intervienen en la definición de la función momento dipolar, ya que han sido despreciados en principio al truncar la serie en el cuarto término (ec. 3). Por ello, es interesante generar una función en la que intervengan un mayor número de términos no diagonales y que inicialmente se pueden obtener mediante el empleo de la iteración de Cashion.

Cuando se aplica dicho método a R_0^1 , la convergencia se obtiene después de trece iteraciones. En cuanto a la aplicación del método de optimización propuesto en la sección II a la función momento dipolar, se alcanza la autoconsistencia después de once iteraciones. En la tabla IV se dan los valores finales de los elementos de matriz no diagonales.

TABLA IV

ELEMENTOS DE MATRIZ NO DIAGONALES OBTENIDOS POR EL METODO DE CASHION APLICADO AL ELEMENTO CORREGIDO R_0^1 .

$$\begin{aligned} R^{0,0} &= 1,108998 \pm 1,0 \cdot 10^{-5} \\ R^{1,0} &= -0,070197 \pm 0,04885 \cdot 10^{-3} \\ R^{2,0} &= -0,627036 \cdot 10^{-2} \pm 0,155135 \cdot 10^{-3} \\ R^{3,0} &= -0,915850 \cdot 10^{-3} \pm 0,339680 \cdot 10^{-4} \\ R^{4,0} &= -0,177981 \cdot 10^{-3} \pm 0,653700 \cdot 10^{-5} \\ R^{5,0} &= -0,417324 \cdot 10^{-4} \pm 0,132805 \cdot 10^{-5} \\ R^{6,0} &= -0,115002 \cdot 10^{-4} \pm 0,102550 \cdot 10^{-6} \\ R^{7,0} &= -0,345980 \cdot 10^{-5} \pm 0,000001 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Cuando se aplica el método de Cashion al elemento R_0^3 se alcanza la convergencia después de doce iteraciones, y cuando el algoritmo simplex se usa sobre la función obtenida, la autoconsistencia se consigue en la cuarta iteración. Estos resultados se muestran en la tabla V.

TABLA V

ELEMENTOS DE MATRIZ NO DIAGONALES OBTENIDOS POR EL METODO DE CASHION APLICADO AL ELEMENTO CORREGIDO R_0^3 .

$$\begin{aligned} R^{0,0} &= 1,108995 \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \\ R^{1,0} &= -0,071463 \pm 0,3655 \cdot 10^{-3} \\ R^{2,0} &= -0,686433 \cdot 10^{-2} \pm 0,148325 \cdot 10^{-3} \\ R^{3,0} &= -0,532000 \cdot 10^{-3} \pm 0,200000 \cdot 10^{-4} \\ R^{4,0} &= -0,103417 \cdot 10^{-3} \pm 0,380630 \cdot 10^{-5} \\ R^{5,0} &= -0,242517 \cdot 10^{-4} \pm 0,676650 \cdot 10^{-6} \\ R^{6,0} &= -0,668647 \cdot 10^{-5} \pm 0,000010 \cdot 10^{-6} \\ R^{7,0} &= -0,200808 \cdot 10^{-5} \pm 0,527900 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$



En la tabla VI se exponen los elementos de matriz diagonales obtenidos mediante la optimización por programación lineal junto con los obtenidos por integración numérica usando la última función momento dipolar.

TABLA VI

ELEMENTOS DE MATRIZ DIAGONALES OBTENIDOS POR: s)AFOO E I) INTEGRACION NUMERICA (V_m = VALOR MINIMO Y V_{max} = VALOR MAXIMO)

v	$V_m(I)$	$V_{max}(I)$	$V_m(s)$	$V_{max}(s)$
1	1,14035	1,14215	1,14124	1,14167
2	1,17195	1,17525	1,17338	1,17473
3	1,20244	1,20813	1,20444	1,29758
4	1,23016	1,23996	1,23188	1,23967
5	1,25287	1,27011	1,25521	1,26793
6	1,27020	1,30219	1,27053	1,30212
7	1,30197	1,36645	1,30225	1,36639

Finalmente, para obtener una descripción en función de potencias de la separación internuclear de la función momento dipolar en la región cercana a la separación internuclear de equilibrio, hemos ajustado las funciones momento dipolar obtenidas (la inicial, después de la primera aplicación del simplex y la función autoconsistente) a una serie de potencias a través de polinomios ortogonales con el criterio de que no haya variación significativa de en χ^2 . Como ejemplo, damos una relación de los distintos valores de χ^2 , obtenidos en el ajuste de la función de cuatro términos inicial, en la tabla VII.

TABLA VII

VALORES PARA χ^2 EN EL AJUSTE DE LA FUNCION INICIAL DE CUATRO TERMINOS

Grado	χ^2
1	0,961855 10^{-3}
2	0,360066 10^{-3}
3	0,087095 10^{-5}
4	0,582619 10^{-6}
5	0,389280 10^{-6}
6	0,382009 10^{-6}
7	0,380870 10^{-6}
8	0,381935 10^{-6}

La función de cuatro términos inicial la ajustamos entonces a un polinomio de quinto grado:

$$M(r) = 0,281177 r^5 - 2,08183 r^4 + 5,43747 r^3 - 6,26254 r^2 + 3,90203 r - 0,418520$$

Los resultados para el resto de las funciones son:

— Función de cuatro términos, tras la primera aplicación del simplex:

$$M(r) = -0,291929 r^4 + 1,01613 r^3 - 0,913637 r^2 + 0,727580 r + 0,315884$$

— Función de cuatro términos autoconsistentes:

$$M(r) = -0,300526 r^4 + 1,06271 r^3 - 1,00197 r^2 + 0,799058 r + 0,204946$$

— Función de ocho términos obtenida por iteración de Cashion al R_0^1 corregido:

$$M(r) = -0,056458 r^3 + 0,335035 r^2 + 0,319787 r + 0,257918$$

— Función de ocho términos obtenida por iteración de Cashion al R_0^1 tras la primera aplicación del simplex:

$$M(r) = -0,061061 r^3 + 0,357221 r^2 + 0,296465 r + 0,261465$$

— Función de ocho términos autoconsistente, obtenida por iteración de Cashion a R_0^1 :

$$M(r) = -0,074709 r^3 + 0,404885 r^2 + 0,244293 r + 0,278803$$

— Función de ocho términos, obtenida por iteración de Cashion al R_0^3 :

$$M(r) = -0,511465 r^4 + 2,05655 r^3 - 2,80762 r^2 + 2,28571 r - 0,167118$$

— Función de ocho términos obtenida por iteración de Cashion al R_0^3 tras la primera aplicación del simplex:

$$M(r) = -0,497250 r^4 + 2,06248 r^3 - 2,91660 r^2 + 2,43870 r - 0,235291$$

— Función de ocho términos autoconsistente, obtenida por iteración de Cashion al R_0^3 :

$$M(r) = -0,497250 r^4 + 2,06248 r^3 - 2,91660 r^2 + 2,43870 r - 0,235291$$

En la tabla VIII se dan los valores de la función y de las distintas derivadas para la separación internuclear de equilibrio de las nueve funciones obtenidas.



TABLA VIII

DERIVADAS SUCESIVAS DE LA NOVENA FUNCION OBTENIDA, CALCULADAS EN LA SEPARACION INTERNUCLEAR DE EQUILIBRIO

M.	M'.	M''.	M'''.	(D/Å ⁴)
a	1,09359	0,913682	0,142099	— 3,593100
b	1,09296	0,933853	0,253862	— 2,832340
c	1,09301	0,935072	0,264421	— 2,816940
d	1,09291	0,898689	0,238296	— 0,338753
e	1,09324	0,909492	0,247470	— 0,366366
j	1,09325	0,912306	0,238422	— 0,448256
g	1,09350	0,915331	0,141245	— 3,306665
h	1,09315	0,937160	0,245782	— 3,836200
i	1,09315	0,937160	0,245782	— 3,836200
j	1,0933	0,925	0,16	— 3,83
k	1,18	1,47	0,93	—

j) y k) en Ref. 17.

Las dos primeras derivadas son positivas y la tercera es negativa, luego para una función como debe corresponder a la molécula de ClH que no debe de tener cambio de polaridad (17), nos encontramos antes del punto de inflexión en la separación internuclear de equilibrio y el máximo debe de estar a una distancia relativamente grande de r_e (1 Å o más) de acuerdo con Cashion (29). Por lo tanto, las funciones obtenidas son físicamente razonables. Los valores para las distintas derivadas son altamente concordantes con los obtenidos por Kaiser (17) y algo menores que los obtenidos por Huo (17), como cabe esperar, ya que deben de estar sobreestimados, habida cuenta que en un cálculo Hatree-Fock la molécula se disocia en iones produciendo un momento dipolar infinito cuando r tiene a infinito.

Resumiendo, los valores del infrarrojo para los elementos de matriz no diagonales son incompatibles con los diagonales proporcionados por la resonancia eléctrica de haces moleculares, y, por lo tanto, la aproximación de la función de onda que usa dichos valores como Trinscka y Salwen proponen (1) es inviable, puesto que no permite la determinación de la combinación de signos adecuada para los elementos de matriz no diagonales. Algo similar sucede con los valores obtenidos para los elementos de matriz no diagonales usando el método de Cashion, con el valor experimental del infrarrojo de R_0^1 , en este caso, la función momento dipolar definida es incompatible con la información contenida en los elementos de matriz diagonales procedentes de los estudios de resonancia eléctrica de haces moleculares.

La función determinada por optimización hasta la autoconsistencia

de la función definida por el método de Cashion aplicado al elemento R_0^3 y usando valores corregidos por el método propuesto en la sección III, en este caso, para los elementos R_0^1 , R_0^2 y R_0^3 , permiten obtener valores bastante precisos para los elementos diagonales y no diagonales, con la ventaja adicional de alcanzar rápidamente la autoconsistencia como en este caso en el que solamente hacen falta cuatro iteraciones, mientras que para las otras dos funciones son necesarias siete y once, respectivamente.

Con esta última función momento dipolar, apta para el cálculo de amplitudes de transición vibracional mediante la optimización del elemento deseado o bien mediante integración numérica, hemos obtenido a título de ejemplo la amplitud de transición para el primer sobretono de la molécula de ClH en su estado fundamental:

Optimización:

Valor máximo: — 0,100854

Valor mínimo: — 0,102023

Integración:

Valor máximo: — 0,100237

Valor mínimo: — 0,102291

Podemos observar la amplia reducción del intervalo obtenida al calcular con el método propuesto en la sección II por optimización, cualquier elemento de matriz de la función momento dipolar.

V. CONCLUSIONES

La aproximación de la función de onda para la función momento dipolar, empleando una base de Morse vibracional y los elementos de matriz no diagonales procedentes de medidas de intensidades absolutas infrarrojas, puede no ser adecuada para la representación de la función momento dipolar.

El método de iteración propuesto por Cashion predice adecuadamente los signos relativos de los elementos de matriz no diagonales sin la intervención de cantidades experimentales, pero es incapaz de predecir el signo de los valores absolutos de los elementos de matriz. Este método permite la construcción de una función momento dipolar, haciendo uso del valor experimental de la intensidad de la banda fundamental, pero esta función se revela inconsistente con los valores experimentales de los elementos de matriz diagonales proporcionados por resonancia eléctrica de haz molecular.

Proponemos un procedimiento alternativo para obtener una función momento dipolar compatible con los elementos de matriz diagonales derivados de las técnicas de resonancia eléctrica usando el método de Cashion, corrigiendo los valores de los elementos de matriz no diagonales del infrarrojo con la información que contienen los elementos de matriz diagonales, procedentes de los datos de resonancia eléctrica.

La aproximación de la función de onda optimizada (AFOO) se formula en términos del algoritmo de programación lineal para: a) comprobar la fiabilidad de la función momento dipolar obtenida mediante la aproximación de la función de onda (exenta de otras aproximaciones para la función momento dipolar); b) para obtener una función momento dipolar que compatibilice toda la información disponible de los elementos de matriz, y c) para calcular cualquier elemento de matriz de la función momento dipolar de forma óptima. Mediante este método se obtiene automáticamente el signo adecuado de cualquier elemento de matriz.

Se ha estudiado la molécula de ClH en su estado fundamental $X^1\Sigma^+$ usando la AFOO y hemos obtenido nueve funciones momento dipolar compatibles con los datos experimentales de los elementos de matriz diagonales. Todas las funciones momento dipolar son físicamente razonables. La amplitud de transición para el primer sobretono obtenida usando la AFOO es más precisa que la obtenida por el método convencional de integración numérica:

BIBLIOGRAFIA

1. J. TRISCHKA y H. SALWEN, *J. Chem. Phys.*, 31, 218 (1959).
2. K. CASHION, *J. Mol. Spectres*, 10, 182 (1963).
3. H. S. HEAPS y G. HERZBERG, *Z. Physik.*, 133, 8 (1952).
4. R. C. HERMAN y K. E. SHULER, *J. Chem. Phys.*, 22, 481 (1954).
5. R. HERMAN y R. F. WALLIS, *J. Chem. Phys.*, 23, 637 (1955).
6. R. HERMAN y R. J. RUBIN, *Astrophys.*, 121, 533 (1955).
7. R. HERMAN, R. W. RHERY y R. J. RUBIN, *J. Mol. Spectrosc.*, 2, 369 (1958).
8. L. A. YOUNG y W. J. EACLUS, *J. Chem. Phys.*, 44, 4195 (1966).
9. W. S. BENEDICT, R. HERMAN, G. E. MOORE y S. SILVERMAN, *J. Chem. Phys.*, 26, 1671 (1957).
10. R. H. TIPPING, *J. Mol. Spectrosc.*, 61, 272 (1976).
11. R. H. TIPPING, *J. Mol. Spectrosc.*, 43, 31 (1972).
12. R. H. TIPPING y R. HERMAN, *J. Mol. Spectrosc.*, 36, 404 (1970).
13. J. P. BOUANICH y C. BRODBECK, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 15, 873 (1975).
14. J. P. BOUANICH y C. BRODBECK, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 16, 153 (1976).
15. J. P. BOUANICH, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 16, 1119 (1976).
16. J. P. BOUANICH, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 17, 639 (1977).
17. E. W. KAISER, *J. hem. Phys.*, 53, 1686 (1970).
18. W. BENESCH, *J. Mol. Spectrosc.*, 15, 140 (1965).
19. R. HERMAN y R. J. RUBIN, *J. Mol. Phys.*, 32, 1393 (1960).
20. A. REQUENA, J. A. LOSANA, A. FUSTER y A. SERNA, *A. Quim.*, 73, 1381 (1977).
21. A. REQUENA, J. A. LOSANA, A. FUSTER y A. SERNA, *Gazz. Quim. Ital.*, 108, 393 (1978).
22. M. KAUFMAN, L. WHARTON y W. KLEMPER, *J. Chem. Phys.*, 43, 943 (1965).
23. R. F. BARROW, D. A. LONG y D. J. MILLEN, *Molecular Spectroscopy*, vol. 2, The Chemical Society, London (1974).
24. M. SCROCCO, *Spectromichim. Acta*, 28A, 777 (1972).
25. M. H. ALEXANDER, *J. Chem. Phys.*, 56, 3030 (1972).
26. G. B. DANTZING, *Linear Programming and Extensions*, Princeton U. P. Princeton, N. J. (1963).
27. G. HADLEY, *Linear Programming*, Addison-Wesley, Reading, Mass (1962).
28. S. L. GASS, *Programación Lineal*, Editorial Continental (1972).
29. K. CASHION, *J. Chem. Phys.*, 41, 3988 (1964).
30. G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Pinceton, N. J. (1950).

