

## COLABORACIONES EN FÍSICA

### LA MECÁNICA CUÁNTICA Y LA DESCRIPCIÓN DEL ENLACE QUÍMICO

#### Aplicación de la teoría: desde los trabajos pioneros hasta nuestros días

Desde los albores de la mecánica cuántica, la descripción del enlace químico fue uno de los principales retos que los investigadores asumieron. Uno de los primeros éxitos se debió a los físicos alemanes Walter Heitler y Fritz London [1] quienes, mediante un modelo sencillo, demostraron que las interacciones coulómbicas no son las principales responsables de la formación del enlace y que en su lugar el papel crucial en la estabilización del sistema lo juega la energía de intercambio, consecuencia directa de la indistinguibilidad de los electrones. Pareciera apropiada la afirmación de que este trabajo fue el que introdujo la mecánica cuántica en la química. En general, la aplicación de la mecánica cuántica a sistemas constituidos por muchos cuerpos, como es el caso de las moléculas, no es tarea fácil, tanto desde el punto de vista de la física como del de la matemática, de ahí que el desarrollo teórico en la caracterización de los sistemas moleculares exigió proponer algunas aproximaciones.

La primera de ellas, debida a los físicos Robert Oppenheimer y Max Born [2], involucra la separación de grados de libertad con escalas temporales características muy diferentes, lo que permite la descripción individual de los sistemas electrónicos y nucleares, manteniendo el acoplamiento entre ellos.

En una segunda aproximación, propuesta por el físico inglés Douglas Hartree [3], el problema electrónico es tratado bajo una teoría de campo medio, donde cada electrón se considera interactuando con el campo promedio debido al resto de los electrones. Esto permite reemplazar el problema de  $N$  cuerpos por  $N$  problemas de un cuerpo, lo que resulta mucho más manejable desde el punto de vista matemático. Luego, esta aproximación fue independientemente extendida por el físico ruso Vladimir Fock [4] y por el estadounidense John C. Slater [5], empleando para ello un método variacional, es decir, de minimización de la energía del sistema. Esta extensión de la teoría toma en cuenta

la indistinguibilidad de los electrones y el hecho de que éstos son fermiones (es decir, partículas con espín igual a  $\frac{1}{2}$ ), por lo que la función de onda del sistema de muchos electrones es escrita como el producto antisimetrizado (expresado como un determinante, conocido como de Slater) de funciones de un electrón, cuyo signo cambia al intercambiar las etiquetas con las que se identifican los electrones (la función de onda es antisimétrica respecto al intercambio de cualquier par de electrones), lo que asegura que el sistema electrónico satisfaga el principio de exclusión de Pauli [6]. Así, el método de Hartree-Fock-Slater (HF) es capaz de describir correctamente la correlación entre electrones con espines paralelos, conocida como correlación de intercambio o de Fermi, que, precisamente, se origina como consecuencia de ese principio. Sin embargo, esta teoría falla en tomar en cuenta la correlación entre las posiciones espaciales de los electrones debido a las interacciones coulómbicas instantáneas que existen entre ellos; esa correlación es la que se conoce usualmente como correlación electrónica [7].

Para superar esta limitación, se han desarrollado teorías, conocidas como post-HF, que se clasifican en dos grupos, las perturbacionales y las variacionales. Entre las primeras, la teoría más aplicada fue la propuesta por el físico danés Christian Møller y el norteamericano Milton Plesset [8]. Ésta, usualmente referida como MP $n$ , toma al sistema HF como el de referencia (o sistema de orden cero) y trunca la expansión perturbacional en el orden  $n$ . En las segundas, la función de onda,  $|\Psi\rangle$ , se expresa como una expansión en término de determinantes de Slater, donde los coeficientes de esta expansión se varían hasta obtener la menor energía posible. En una de estas teorías, los determinantes son construidos a partir de la solución HF,  $|\Phi\rangle$ , que se incluye como parte de la expansión, sustituyendo sistemáticamente en esta solución, orbitales originalmente ocupados por otros, llamados virtuales, que se encontraban desocupados. Cada uno de los determinantes obtenidos de esta manera representa una configuración electrónica molecular correspondiente a un estado excitado, por lo que este método es conocido como de *interacción de configuraciones* [9]. Esquemáticamente, esto se puede expresar como:

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \text{ocup} \sum_i \text{virt} \sum_r c_i^r |\Psi_i^r\rangle + \text{ocup} \sum_{i<j} \text{virt} \sum_{r<s} c_{ij}^{rs} |\Psi_{ij}^{rs}\rangle + \dots,$$

donde los índices  $i, j, \dots$  representan orbitales ocupados que son sustituidos en el determinante  $|\Phi\rangle$  por orbitales virtuales identificados con índices  $r, s, \dots$ , para así generar los nuevos determinantes  $|\Psi_{ij}^{rs\dots}\rangle$ .

En otra teoría, inicialmente empleada en física nuclear,  $|\Psi\rangle$  se expresa como el resultado de actuar sobre la función de HF con el operador  $\exp(T)$ , es decir,

$$|\Psi\rangle = \exp(T) |\Phi\rangle.$$

Aquí  $T$  es definido como el operador de agregados o de “cluster”, que viene dado como la suma de operadores que generan todas las posibles excitaciones de un electrón (o simples),  $T_1$ , de dos electrones (o dobles),  $T_2$ , y así sucesivamente, esto es:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_n.$$

Este método es conocido como el de los agregados acoplados o “coupled clusters” [10,11]. Entrar a considerar los detalles técnicos involucrados en estas teorías requeriría una descripción mucho más detallada de la que podemos dar aquí; no obstante, es importante mencionar que ambas, especialmente la segunda, requiere el uso intensivo de herramientas y técnicas computacionales avanzadas.

Hasta ahora nada se ha dicho sobre la manera de expresar o calcular las funciones de un electrón, es decir, los orbitales moleculares que participan en los determinantes de Slater. Ahora bien, para que cualquiera de las teorías antes mencionadas pueda ser aplicable es indispensable la implementación de un método práctico que permita la obtención de estos orbitales. Este método fue propuesto simultáneamente por el físico holandés Clemens Roothan [12] y por el matemático irlandés George Hall [13], quienes propusieron expandir los orbitales moleculares en conjuntos de funciones no ortogonales, centradas en los átomos, conocidos como *conjuntos base*. Usualmente se emplean dos tipos de conjuntos bases. Unos de los tipos usa funciones similares a las obtenidas al resolver la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, conocidas como funciones de Slater [14], cuya parte radial es de la forma:  $A r^{n-1} \exp(-\xi r)$ , en la que  $n$  representa el número cuántico principal y  $A$  es la constante de normalización. El otro tipo de conjunto base usa funciones Gaussianas, en las que la parte radial viene dada por  $A r^l \exp(-\alpha r^2)$ , donde  $l$  es una constante cuyo valor depende del tipo de función atómica que se busque representar. La introducción de cualquiera de estas funciones base conduce a modificaciones de las ecuaciones de HF, o de las correspondientes a los métodos post-HF, y las soluciones a las nuevas ecuaciones nos proporcionan tanto los coeficientes de las expansiones como las energías orbitales. Nuevamente, eludiendo en lo posible incurrir en explicaciones de carácter técnico, sólo mencio-

haremos que la elección del conjunto base debe garantizar la inclusión de los principales efectos físicos y químicos presentes en el problema estudiado. Esto no es siempre una tarea fácil, y en la mayoría de los casos termina siendo un compromiso entre el nivel de detalle con el que se desea estudiar al sistema y la capacidad computacional disponible.

## LA INTERPRETACIÓN DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN LA FUNCIÓN DE ONDA

Dependiendo del tamaño del conjunto base empleado, el número de coeficientes involucrados en el problema puede ser tal que no siempre resulta sencillo la obtención intuitiva de la información física contenida en la función de onda que se usa para describir el sistema. Para facilitar la interpretación de los resultados se han propuesto varias teorías o metodologías. En una de ellas, basada en la *teoría de enlace-valencia* [18,19], la función de onda total se expresa en términos de contribuciones asociadas con estructuras o situaciones físicas representativas, donde los coeficientes de cada una de estas contribuciones dan el peso de cada una de ellas en la función de onda total: esto permite la descripción del estado del sistema en términos de los estados físicos representados por esas contribuciones. Esta metodología ha resultado particularmente útil para caracterizar el enlace químico; en este caso, la función de onda se expresa en términos de contribuciones covalentes (donde los electrones se encuentran compartidos entre los diferentes átomos que forman el enlace) y otras iónicas (en las que los pares de electrones se encuentran preferentemente sobre uno de los átomos):

$$|\Psi\rangle = \sum_k c_{\text{cov}}(k) |\Psi_{\text{cov}}(k)\rangle + \sum_j c_{\text{ion}}(j) |\Psi_{\text{ion}}(j)\rangle.$$

Si los coeficientes de la primera contribución dominan, el sistema se considera *covalente*; si por el contrario lo hacen los de la segunda, el sistema se tomará como *iónico*; y si los coeficientes de ambos tipos de contribuciones tienen valores representativos, el enlace sería *polar*. Por otra parte, a raíz de los trabajos de los físicos Walter Kohn y Pierre Hohenberg [20], la densidad electrónica  $\rho$ , definida por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_n,$$

y que puede considerarse como una representación del sistema electrónico en el espacio real, se ha constituido en una alternativa a la función de onda para describir cualquier sistema electrónico, en particular los sistemas moleculares. Ellos

demonstraron que la energía de un sistema de  $N$  electrones es un funcional de la densidad electrónica, que viene determinada por el potencial externo que actúa sobre el sistema electrónico. Adicionalmente, es importante destacar que  $\rho$  es un observable físico, que puede ser medido, entre otras formas, a partir de experimentos de difracción de Rayos X o de neutrones, de los que se obtiene el denominado “factor de estructura”, es decir, la transformada de Fourier de la densidad electrónica [21]. Estos experimentos muestran que los máximos de  $\rho$  se encuentran sobre las posiciones nucleares. En este contexto se ha introducido la llamada teoría de “átomos en moléculas” (AIM) [22], que puede ser considerada como una plataforma a partir de la cual, usando la densidad electrónica, se genera de forma intuitiva información física acerca del sistema electrónico; nótese que esta información no depende de cómo fue obtenida  $\rho$ , experimental o teóricamente, y en este último caso, es independiente del nivel de cálculo con el que fue computada. En esta teoría se generan curvas correspondientes al gradiente de la densidad electrónica, perpendiculares a las superficies de densidad constante, que no se cruzan entre sí y que pueden confluir en puntos críticos, donde  $\nabla\rho = 0$ . Estas curvas de gradientes permiten dividir al espacio molecular en regiones o volúmenes mutuamente exclusivas o disjuntas, separadas por superficies a través de las cuales el flujo del gradiente de la densidad electrónica es cero. Dentro de estos volúmenes existe un punto que satisface  $\nabla\rho = 0$ , correspondiente a un máximo de la densidad, que actúa como un atractor de todas las curvas de gradiente en esa región. Salvo algunas excepciones, la posición de estos atractores coincide con la de los núcleos, de ahí que el volumen generado por las curvas de gradiente y su atractor sea denominado *cuenca atómica*. En el contexto de esta teoría, los valores de observables correspondientes a propiedades atómicas, como carga, volumen, población electrónica, etc., se expresan como integrales de volumen sobre una determinada cuenca atómica. Como estas cuencas no se solapan, el valor total de estos observables en la molécula vendrá dado por la suma de los valores en cada una de las cuencas. Es interesante enfatizar que, como sería esperable, el subconjunto de curvas de gradiente que conforman las superficies que separan las cuencas, superficies interatómicas (SIA), no son atraídas a ninguno de los núcleos. Además, sobre la SIA existe un punto crítico de la densidad, caracterizado como un punto de ensilladura, en el que  $\rho$  alcanza un máximo dentro de esa superficie y representa un mínimo en la dirección perpendicular a ella en

ese punto. Las curvas de gradiente conformando la SIA se originan en el infinito y terminan en este punto crítico. Además, si dos núcleos son vecinos existirán dos curvas de gradientes que conjuntamente formarán lo que se denomina una *línea interatómica* (IAL por sus siglas en inglés), cada una originándose en el punto de ensilladura y terminando en cada uno de los núcleos. Para que exista un enlace, además de la presencia de una IAL, la configuración nuclear debe corresponder a un mínimo en la hipersuperficie de energía potencial dependiente de las posiciones nucleares, en este caso la IAL es denominada *camino de enlace* (BP) y el conjunto de todos los BP en una molécula constituyen el llamado *grafo molecular*. A lo largo del BP la densidad electrónica alcanza un mínimo en el punto de ensilladura, siendo conocido éste como el *punto crítico de enlace* (BCP) y al valor de la densidad en el BCP se le denomina  $\rho_{\text{BCP}}$ . Al evaluar la matriz Hessiana (definida como la matriz de las segundas derivadas de la densidad  $\rho$ ) en el BCP se observa que posee dos autovalores negativos,  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , y uno positivo,  $\lambda_3$ . Ahora bien, como el Laplaciano de la densidad en el BCP,  $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$ , se obtiene de la suma de los autovalores de esta matriz y dado que  $\lambda_3$  mide la curvatura de  $\rho$  a lo largo del BP y que  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  miden la misma sobre la SIA, el signo del Laplaciano en ese punto indicará cuál será la curvatura dominante en la zona del enlace. Si  $\nabla^2\rho_{\text{BCP}} < 0$ , existirá una contracción de densidad electrónica hacia el BP, esto es, la resultante de las interacciones existentes en el sistema molecular llevará a una concentración de carga en la región internuclear, que vendrá acompañada por una disminución de la energía potencial. A este tipo de interacciones se les conoce como *de carácter compartido* (o “shared”). Si por el contrario  $\nabla^2\rho_{\text{BCP}} > 0$ , la carga estará concentrada hacia cada uno de los núcleos, conociéndose estas interacciones con el nombre de *capa cerrada* (o “closed-shell”). Usualmente, el primer tipo de interacciones (para las que típicamente se obtiene  $\rho_{\text{BCP}} \approx 0,1$  ua) se identifica con enlaces covalentes o polares, mientras el segundo (donde  $\rho_{\text{BCP}} \approx 0,01$  ua, o sea, aproximadamente un orden de magnitud menor que en los anteriores) se asocia con enlaces de van der Waals, de hidrógeno o iónicos.

## ALTERNATIVAS, CONTRADICCIONES Y BÚSQUEDAS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL ENLACE

A partir de lo expuesto anteriormente, podríamos concluir que la mecánica cuántica provee dos alternativas para la carac-

terización de los enlaces químicos. En una, éstos se clasifican en covalentes, polares o iónicos y en la otra en compartidos o de capa cerrada. No obstante, uno podría preguntarse si ambos criterios proporcionan siempre el mismo tipo de conclusiones. La manera más directa de responder a esta pregunta es examinar los resultados correspondientes a una familia de moléculas diatómicas, como la mostrada en la Tabla 1 [23]. De los resultados en esa tabla se tiene que  $H_2$  y  $BH$  representan enlaces que simultáneamente pueden ser caracterizados como covalentes y compartidos; por otra parte,  $LiF$  puede también simultáneamente ser clasificado como iónico y de capa cerrada. Además, los enlaces de  $LiH$  y  $FH$  pueden ambos ser considerados como polares; sin embargo, el primero sería catalogado de capa cerrada y el segundo compartido. Finalmente, el enlace del  $F_2$  sería covalente pero de capa cerrada (aunque, para hacer la situación aún más interesante, el valor de su  $\rho_{BCP}$  es característico de los enlaces compartidos). Estos resultados indican que el panorama no es tan claro como podrían sugerir las interpretaciones simples de las teorías arriba expuestas.

Tabla 1

A-B	H-H	Li-H	B-H	F-H	F-F	Li-F
$R_{eq}$	0,743	1,601	1,237	0,912	1,387	1,590
$\rho_{BCP}$	0,2593	0,0386	0,1768	0,3799	0,2853	0,0674
$\nabla^2\rho_{BCP}$	-1,025	0,165	-0,449	-2,929	0,607	0,671
$\lambda(A)$	0,58	2,00	3,95	9,48	8,54	1,98
$\lambda(B)$	0,58	1,78	1,40	0,06	8,54	9,84
$\delta(A,B)$	0,84	0,22	0,65	0,46	0,93	0,19
$\Delta(A)$	0,42	1,00	1,05	-0,48	0,46	1,02
$\Delta(B)$	0,42	-0,78	-0,40	0,94	0,46	-0,84
$C_{ion}(A^+B^-)$	0,226	0,510	0,292	0,126	0,285	1,541
$C_{ion}(A^-B^+)$	0,226	0,145	0,279	0,555	0,285	0,008

Para las moléculas A-B de la primera fila se presentan:

- $R_{eq}$ : distancia de enlace optimizada, en Å
- $\rho_{BCP}$ : densidad en el BCP
- $\nabla^2\rho_{BCP}$ : Laplaciano de la densidad en el BCP
- $\lambda(A)$ ,  $\lambda(B)$ : índices de localización electrónica
- $\delta(A,B)$ : índice de deslocalización electrónica

- $\Delta(A)$  y  $\Delta(B)$ : variación en el número promedio de electrones localizados en cada cuenca
- $C_{ion}(A^+B^-)$  y  $C_{ion}(A^-B^+)$ : coeficientes de las estructuras iónicas en la función de onda de enlace-valencia. En este caso, el coeficiente de la contribución covalente ha sido normalizado a uno.

(Nota: los cálculos se realizaron a nivel de interacción de configuraciones con contribuciones simples y dobles, usando una base que incluye contribuciones de polarización y difusión electrónica (6-311\*\*G(d,p)).)

Buscando aclarar estas aparentes contradicciones, y recordando que en la formación del enlace químico usualmente participan más de un electrón, parece apropiado que para su caracterización, además de emplear  $\rho$ , también recurramos a la matriz densidad de segundo orden  $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . La cantidad  $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$  es interpretada como la probabilidad conjunta de encontrar un electrón en la posición  $\mathbf{r}_1$  en el elemento de volumen  $d\mathbf{r}_1$  y, simultáneamente, a otro en el elemento de volumen  $d\mathbf{r}_2$  localizado en  $\mathbf{r}_2$ . Esta matriz puede expresarse como:

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = [\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \rho(\mathbf{r}_1)n_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]/2,$$

donde el primer término representa el valor que tendría esa probabilidad si los electrones no estuviesen correlacionados entre sí y el segundo término toma en cuenta la correlación entre ellos. La función  $n_{xc}$ , de signo negativo y cuyo valor absoluto es conocido como *densidad de intercambio-correlación*, mide cuánta densidad electrónica es excluida de  $\mathbf{r}_2$  debido a la presencia de un electrón en  $\mathbf{r}_1$ . Esta función se emplea para definir algunos parámetros que permiten profundizar en la caracterización del enlace. El primero, conocido como el *índice de localización electrónica* [22], dado por:

$$\lambda(A) = - \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) n_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

representa al número promedio de electrones en la cuenca  $\Omega_A$  como consecuencia de las interacciones electrónicas asociadas con la formación de la molécula A partir de éste se define la magnitud  $\Delta = Z_A - \lambda(A)$ , que da información sobre la cantidad de densidad electrónica transferida hacia  $\Omega_A$  debido a la interacción molecular y que no es compartida con ninguna otra cuenca (si el átomo A estuviera aislado, su número de electrones sería igual al número atómico  $Z_A$  y  $\Delta$  sería 0). Otro parámetro,

$$\delta(A,B) = \left| \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) n_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right|,$$

llamado *índice de deslocalización electrónica*,  $\delta$ , corresponde al

número promedio de electrones deslocalizados o compartidos entre las cuencas A y B, también como consecuencia de las interacciones electrónicas asociadas con la formación del enlace. Es decir,  $\delta(A,B)$  está relacionado con la probabilidad de que dos electrones compartan las cuencas  $\Omega_A$  y  $\Omega_B$  y, por lo tanto, este índice se puede considerar como un buen indicador del carácter covalente de la interacción. Retornando a los resultados en la Tabla, observamos que en el LiH y BH, tanto el Li como el B pierden aproximadamente un electrón al formarse la molécula ( $\Delta(\text{Li}) = 1,0$  y  $\Delta(\text{B}) = 1,1$ ); sin embargo, en el primer caso un promedio de 0,8 electrones fueron transferidos al H (esto es,  $\Delta(\text{H}) = -0,8$ ), mientras en el segundo sólo fueron transferidos un promedio de 0,4 electrones ( $\Delta(\text{H}) = -0,4$ ), lo que indica que el número de electrones compartidos entre los núcleos es mayor en el BH que en el LiH; esto explica el mayor carácter covalente del primero. Pero, si ahora comparamos el HF y el LiF, vemos que en estos casos el H y el Li pierden en promedio 0,9 y 1,0 electrones, respectivamente; pero, en el primer caso sólo un promedio de 0,5 electrones es transferido al F, mientras que en el segundo la transferencia es de aproximadamente 0,8 electrones, de ahí su carácter iónico.

Para las moléculas heteronucleares, los resultados de la tabla muestran que el orden de covalencia sería  $\text{BH} > \text{FH} > \text{LiH} > \text{LiF}$ . En el caso de las moléculas homonucleares,  $\text{H}_2$  y  $\text{F}_2$ , los valores de  $\Delta(\text{H})$  y  $\Delta(\text{F})$  indican que en el primer caso cada átomo de hidrógeno pierde 0,42 electrones, por lo que 0,84 electrones son compartidos entre ellos. Pero en el caso del flúor se comparten en promedio 0,92 electrones, de ahí que la molécula de  $\text{F}_2$  sea más covalente que la de  $\text{H}_2$ . Estos resultados nos permiten concluir que la inclusión de un mayor grado de detalle y profundidad en la descripción cuántica del sistema, en este caso a través de la matriz densidad de segundo orden, permite avanzar en la descripción y entendimiento del enlace, llevando a superar en buena medida las aparentes contradicciones planteadas inicialmente.

## UN COMENTARIO FINAL

Con el breve resumen que aquí se ha presentado se quiere transmitir la idea de que, al contrario de lo que se pudiese imaginar, el problema de la descripción teórica del enlace químico no es un área agotada, todo lo contrario, en los años recientes se ha prestado una gran atención a este tema. En muchos de los trabajos publicados, buscando formular descripciones más

completas y detalladas, se han incorporado nuevas técnicas, tanto de la mecánica cuántica como de la mecánica estadística, que involucran mayor grado de sofisticación, lo que ha evidenciado la necesidad de establecer colaboraciones entre grupos que, por ser hasta ahora catalogados como de químicos o de físicos, habían caminado por diferentes sendas, pero la dinámica científica los está llevando a transitar caminos comunes.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Heitler, W. y London, F.: Z. Physik, **44**, 451 (1927).
2. Born, M. y Oppenheimer, R.: Annalen der Physik, **84**, 457 (1927).
3. Hartree, D.R.: Proc. Cam. Phil. Soc., **24**, 111 and 426 (1928).
4. Fock, V.: Z. Physik, **61**, 126 (1930).
5. Slater, J. C.: Phys. Rev., **34**, 1293 (1929).
6. Pauli, W.: Z. Physik, **31**, 765ff (1925).
7. Lowdin, P. O.: Adv. Chem Phys., **2**, 207 (1959).
8. Møller, C. y Plesset, M.S.: Phys. Rev., **46**, 618 (1934).
9. Pople, J.A., Binkley, J.S. y Seeger, R.: Int. J. Quant. Chem. Symp., **10**, 1 (1976).
10. Cizek, J.: Adv. Chem. Phys., **14**, 35 (1969).
11. Purvis, G. D. y Barlett, R. J.: J. Chem Phys., **76**, 1910 (1982).
12. Roothaan, C.C.J.: Rev. Mod. Phys., **23**, 69 (1951).
13. Hall, G.G.: Proc. Roy. Soc. (London), **A205**, 541 (1951).
14. Slater, J.C.: Phys. Rev., **36**, 571 (1930).
15. Boys, S.F.: Proc. Roy. Soc. (London), **A200**, 542 (1950).
16. Dunning, T.H.: Chem. Phys., **53**, 2823 (1970).
17. Hariharan, P.C. y Pople, J.A.: Theor. Chim. Acta, **28**, 213 (1973).
18. Pauling, L.: *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1939.
19. Bobrowicz, F.W. y Goddard, W.A., en *Method of Electronic Structure Theory*, editado por Schaefer, H.F., Plenum Press, New York, 1977.
20. Hohenberg, P. y Kohn, W.: Phys. Rev., **B136**, 864 (1964).
21. Stewart, P.F.: Chem. Phys Lett., **65**, 335 (1979).
22. Bader, R.F.W.: *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Oxford University Press, Oxford, 1990.
23. Rincón, L., Alvarellos, J.E. y Almeida, R.: J. Chem Phys., **122**, 214104 (2005).

Rafael Almeida Mata

Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela