

APLICACIONES DE LA TEORÍA DE LA
INFORMACION EN QUÍMICA

Tesis que presenta

JUAN CARLOS RAMÍREZ GARCÍA

Para la obtención del grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

16 DE FEBRERO DE 2001

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Este trabajo se realizó en el área de Química Cuántica, de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, bajo la dirección del Dr. Rodolfo Octavio Esquivel Olea y del Dr. Robin Preenja Sagar.

AGRADECIMIENTOS

- A mi familia

 - A mis asesores, a los miembros de la comisión revisora e integrantes del jurado del examen, Dra. Annik Vivier, Dr. Salvador Cruz Jiménez, Dr. Rubén Santamaría Ortíz, Dr. Marcelo Galván Espinosa y Dr. Minnhuy Hô

 - A los Profesores, Investigadores y Alumnos del Departamento de Química y en particular a los del área de Química Cuántica
-

ÍNDICE	[i]
--------------	-----

I. INTRODUCCIÓN

I.1. OBJETIVOS	[1]
I.2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS	[2]
I.2.1. Radiación y Partículas	[2]
I.2.2. Teoría Cuántica	[3]
I.3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	[5]
I.3.1. Ecuación de Onda	[5]
I.3.2. Ecuación de Onda Dependiente del Tiempo	[5]
I.3.3. Ecuación de Onda Independiente del Tiempo	[6]
I.3.4. Significado Físico de la Función de Onda Ψ y Ψ^*	[8]
I.3.4.1. Unidades Atómicas	[9]
I.3.5. Aplicaciones de la Ecuación de onda. Átomo de Hidrógeno	[9]
I.3.5.1. Solución de $\Phi(\phi)$	[10]
I.3.5.2. Solución de $\Theta_{lm}(\theta)$	[10]
I.3.5.3. Solución de $R_{nl}(r)$	[10]
I.3.6. Métodos Aproximados	[11]
I.3.6.1. Teoría de Perturbaciones	[11]
I.3.6.2. El Método Variacional	[12]
I.3.6.3. El Método de Hartree-Fock	[13]
I.3.6.4. Orbitales Atómicos y Orbitales Moleculares	[18]
I.3.6.5. Conjunto de Bases Moleculares	[19]
I.3.6.6. Teoría de Perturbaciones de Moller - Plesset	[20]
I.3.6.7. Interacción de Configuraciones	[21]
I.3.6.8. Método Multiconfiguracional de Campo Autoconsistente	[23]
I.3.6.9. Aproximación Coupled-Cluster	[24]

I.3.6.10. Interacción de Configuraciones Cuadrática	[25]
I.3.7. Formalismo de la Matriz Reducida de la Densidad	[25]
I.3.7.1. Matrices de la Densidad	[26]
I.3.7.2. Orbitales Naturales de Espín	[29]
I.3.7.3. Matrices Densidad Libres de Espín	[31]
I.3.7.4. Representación en el Espacio de Momentos	[32]
I.3.8. Teoría de la Información	[34]
I.3.8.1. Entropía de Shannon	[34]
I.3.8.2. Entropía de Jaynes y Principio de Máxima Entropía	[36]
I.3.8.3. Conjetura de Collins	[38]

II. APLICACIÓN DE LA TEORÍA DE LA INFORMACIÓN PARA ESTABLECER UNA METODOLOGÍA

II.1. ENTROPÍAS ESTUDIADAS	[44]
II.2. SISTEMA DE ESTUDIO	[44]
II.3. MÉTODOS EMPLEADOS	[45]
II.4. ESTUDIOS PARA LA ELECCIÓN DE LA BASE	[50]

III. ESTUDIO DE LAS ENTROPÍAS INFORMACIONALES EN SISTEMAS QUIMICOS

III.1. SISTEMAS DE ESTUDIO	[53]
III.2. DISCUSIÓN	[55]
III.2.1. Caracterización y Comportamiento de las Entropías Informacionales	[56]
III.2.1.1. Sistemas Isoelectrónicos Atómicos y Moleculares	[56]
III.2.1.2. Serie de Atomos Neutros	[61]

III.2.1.3. Sistema Isonuclear	[75]
III.2.2. Aplicaciones en Química	[83]
III.2.2.1. La Entropía como Medida de la Correlación	[83]
III.2.2.1.a. Serie Isoelectrónica de Li	[84]
III.2.2.1.b. Serie Atómica Neutra	[88]
III.2.2.1.c. Series Moleculares Isoelectrónicas de 10,14 y 18 electrones ...	[90]
III.2.2.2. Caracterización de Sistemas Químicos	[95]
III.2.2.2.a. Sistemas Atómicos	[95]
III.2.2.2.b. Sistemas Moleculares	[99]
III.2.2.3. Calidad de la Densidad Electrónica	[103]
III.2.2.4. Periodicidad	[107]

IV. CONCLUSIONES [110]

V. BIBLIOGRAFÍA [115]

VI. TABLAS DE RESULTADOS [121]

I. INTRODUCCIÓN

I.1. OBJETIVOS

En esta Tesis se estudiaron sistemas químicos atómicos y moleculares. La investigación de las entropías se realizó en diferentes etapas: primero en la comprobación de la relación de la entropía de Jaynes de moléculas isoelectrónicas con la energía de correlación, después en el análisis de la cantidad de información contenida en la matriz de la densidad de orden uno y la densidad de carga a través de las entropías, posteriormente en el análisis del comportamiento y significado de las entropías informacionales, y finalmente en la búsqueda de información física o química contenida en cualquiera de las entropías, utilizando sistemas atómicos, manteniendo algunas variables constantes tales como el número de electrones N , o el número atómico Z .

El interés por encontrar información contenida en las entropías y poder extender el estudio de las entropías informacionales a diferentes sistemas químicos atómicos y moleculares, isoelectrónicos, neutros o isonucleares, ha permitido plantear los siguientes objetivos:

1. Analizar el comportamiento de las bases gaussianas en las entropías informacionales, de átomos y moléculas.
2. Estudiar el comportamiento de la densidad electrónica a través de las entropías informacionales.
3. Comprobar la conjetura de Collins en cualquier sistema electrónico.
4. Analizar el significado físico de las entropías.
5. Relacionar las entropías informacionales con propiedades físicas o químicas.

I.2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Actualmente en el conocimiento científico, la mecánica cuántica desempeña un papel importante en la descripción y entendimiento de fenómenos en átomos, moléculas y sólidos. propiedades a nivel microscópico repercuten en cambios sustanciales a nivel macroscópico. En este sentido se puede decir que la mecánica cuántica forma las bases de nuestro conocimiento actual y describe los fenómenos a nivel microscópico de todos los fenómenos naturales.

I.2.1. Radiación y Partículas

Desde un punto de vista histórico, las ideas cuánticas contribuyeron a la unificación de los conceptos de la física fundamental, considerando a las partículas y la radiación del mismo modo.

Para el tratamiento del movimiento de los cuerpos (materia) se han utilizado las leyes de la mecánica newtoniana. Para la radiación (onda), la teoría del electromagnetismo ha sido tratada con las ecuaciones de Maxwell, dando una interpretación unificada de un conjunto de fenómenos considerados separados: la electricidad, el magnetismo y la óptica [1]. La teoría electromagnética de la radiación, fue confirmada experimentalmente por el descubrimiento de la ondas hertzianas.

Sin embargo al inicio del siglo XX, la física se vió profundamente impactada por la introducción de la mecánica relativista y la mecánica cuántica. Ambas se desarrollaron de manera independiente.

Las leyes clásicas dejan de ser válidas para cuerpos materiales a velocidades muy grandes, comparables a la de la luz (dominio relativista). Se ha encontrado que estos cuerpos pueden ser analizados a una escala atómica o subatómica (dominio cuántico). Sin embargo es importante notar que la física clásica, en ambos casos puede ser vista como una aproximación a ambas teorías [1].

I.2.2. Teoría Cuántica

El estudio de la radiación del cuerpo negro, no se pudo explicar utilizando la teoría electromagnética, y en 1901 condujo a Planck a sugerir la cuantización de la energía: para una onda electromagnética de frecuencia ν , la única posible energía estará dada por múltiplos enteros del cuanto $h\nu$, donde h es una constante nueva y fundamental [1-6]. Generalizando esta hipótesis en 1905 para explicar el fenómeno fotoeléctrico, Einstein propuso que la luz consiste de un rayo de fotones, cada uno con una energía $h\nu$. El fotón fue encontrado experimentalmente por Compton en 1924.

Paralelo al descubrimiento de los fotones, el estudio de los espectros de emisión y absorción, revelaron un hecho fundamental que la física clásica fue incapaz de explicar: que los espectros están compuestos de líneas estrechas. Lo que significa que los átomos absorben o emiten fotones solamente conteniendo frecuencias bien definidas, y que se entiende aceptando que la energía del átomo está cuantizada.

La emisión o absorción de un fotón es acompañada de un cambio de energía entre dos valores de energía permitidos E_i y E_j .

$$h\nu_{ij} = |E_i - E_j| \quad (2.1)$$

Sólo las frecuencias que cumplan con la Ec. (2.1) pueden ser emitidas o absorbidas por un átomo. Bohr interpretó este fenómeno en términos de órbitas electrónicas seleccionadas y propuso junto con Sommerfeld, una regla empírica que permite el cálculo de estas órbitas para el átomo de hidrógeno.

En 1924 De Broglie propuso una hipótesis: las partículas materiales de *momentum* p como los fotones, pueden tener un comportamiento ondulatorio, expresado en la Ec. (2.2). Los experimentos de difracción electrónica de Davisson y Germer en 1927, confirmaron la existencia del carácter ondulatorio de la materia, mostrando que los modelos de interferencia podrían ser obtenidos con partículas materiales, tales como los electrones.

$$\lambda = \frac{h}{|p|} \quad (2.2)$$

En el comportamiento dual de la materia, se considera la representación de una partícula como una superposición de ondas. Una partícula en su libre movimiento se representa por una onda con longitud λ y su momento como $p = h/\lambda$.

El principio de incertidumbre postulado por Heisenberg en 1927, nos indica la imposibilidad para determinar con precisión simultáneamente los valores de las variables de momento \vec{p} y de posición \vec{r} . Variables con estas restricciones son llamadas complementarias.

Durante el período de 1913-1920, la teoría cuántica de Planck, los postulados de Bohr y las reglas de cuantización de Sommerfeld, descubiertas en la estructura fina del espectro de hidrógeno, fueron aplicados ampliamente en el estudio de los espectros rotacionales de halogenuros de hidrógeno, así como en el desplazamiento isotópico en moléculas diatómicas, también en la descripción de la polarización y penetración de electrones del *core* del átomo, por un electrón de valencia [2].

Se fue generando una discrepancia entre la teoría cuántica y los experimentos científicos espectroscópicos, entre ellos la deficiencia para explicar y predecir las probabilidades de transición, las intensidades de las líneas espectrales. Éstos y otros tropiezos de la teoría cuántica conocida hasta antes de 1925, se resolvieron con la formulación propuesta por Heisenberg. Esta formulación se conoce como mecánica cuántica matricial y ha sido un método para el tratamiento de sistemas atómicos.

La mecánica cuántica de Heisenberg se desarrolló rápidamente, por Born y Jordan, con la introducción de métodos matriciales. Al mismo tiempo Schrödinger desarrolló de manera independiente su mecánica ondulatoria, motivada por la postulación de la dualidad onda - partícula planteada por de Broglie.

La equivalencia matemática de la mecánica matricial y la ondulatoria, fue mostrada por Schrödinger y Eckart. El desarrollo posterior de la mecánica cuántica fue rápido, especialmente el hecho por Dirac, quién formuló una teoría relativista del electrón, contribuyendo a la generalización de la mecánica cuántica.

I.3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

I.3.1. Ecuación de Onda

En 1926 Schrödinger dió a conocer su ecuación de onda y la aplicó a un cierto número de problemas, entre los cuales reportó el átomo y la molécula de hidrógeno, el oscilador armónico, el rotor rígido y el átomo de hidrógeno en un campo eléctrico. Para este último problema, conocido como efecto Stark, desarrolló su teoría de perturbaciones [2].

Sus métodos fueron rápidamente utilizados por otros científicos y aplicados con éxito, de tal manera que actualmente es difícil que haya algún campo de la física o la química que no involucre el uso de la ecuación de Schrödinger.

La metodología de Schrödinger difiere a la de Newton, Lagrange o Hamilton, ya que con su ecuación no pretende predecir las posiciones y velocidades exactas de las partículas de un sistema en movimiento. El propuso un método para calcular una función dependiente del tiempo y de las coordenadas del sistema, y con la interpretación de Born, los valores probables de las coordenadas y de otras cantidades dinámicas que pueden ser predichas para el sistema.

La ecuación de onda y sus postulados auxiliares, nos permiten determinar cierta función Ψ , dependiente del tiempo y de las coordenadas de un sistema. Estas funciones son llamadas funciones de onda o funciones de amplitud probabilística $|\Psi|^2$. Además de generar una función de onda Ψ , la ecuación de Schrödinger provee un método para calcular valores de energía de los estados estacionarios de un sistema.

I.3.2. Ecuación de Onda Dependiente del Tiempo

Considerando un sistema clásico con un grado de libertad, formado por una partícula de masa m , moviéndose a lo largo de una línea en el eje x y sometida por un potencial $V(x)$ en una región de $-\infty < x < +\infty$. La ecuación de Schrödinger se escribe como:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x, t) = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (3.1)$$

En donde $\Psi(x, t)$ se conoce como la función de onda dependiente del tiempo. Esta ecuación de onda postula que la energía total E , es la suma de las expresiones clásicas de la energía cinética T y la energía potencial V , lo que se conoce como la función de Hamilton.

$$H(p_x, x) = T(p_x) + V(x) = E. \quad (3.2)$$

o sea se puede expresar como:

$$H(p_x, x) = \frac{p_x^2}{2m} + V(x) = E \quad (3.3)$$

Reemplazando p_x por $(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x})$ y E por $-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}$ e introduciendo la función $\Psi(x, t)$, sobre la cual se operará. La Ec. (3.3) se convierte en:

$$H(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, x)\Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x)\Psi(x, t) = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) \quad (3.4)$$

veremos próximamente como se puede escribir la Ec. (3.1) en la forma.

$$H\psi = E\psi \quad (3.5)$$

I.3.3. Ecuación de Onda Independiente del Tiempo

Para resolver la Ec. (3.1) se ha propuesto separar las variables de la función de onda $\Psi(x, t)$. Ésta se expresa como el producto de dos funciones, una dependiente de las coordenadas y otra del tiempo.

$$\Psi(x, t) = \psi(x)f(t) \quad (3.6)$$

introduciéndola en la Ec. (3.1) y dividiendo por $\psi(x)f(t)$ se obtiene,

$$\frac{1}{\psi(x)} \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) \right) = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{1}{f(t)} \frac{\partial}{\partial t} f(t) \quad (3.7)$$

Se observa que el lado izquierdo depende de la coordenada x y el derecho del tiempo t , se pueden igualar ambos lados a una constante. Llamando E a esa constante, se pueden escribir las dos ecuaciones como:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(t) = -\frac{2\pi i}{h} E f(t) \quad (3.8a)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (3.8b)$$

la Ec. (3.8b) normalmente se puede escribir como

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V(x)] \psi(x) = 0 \quad (3.9)$$

Esta ecuación es llamada ecuación de Schrödinger estacionaria y tiene varias soluciones satisfactorias, correspondientes a diferentes valores de la constante E , y para cada valor de E_n corresponde una función $\psi_n(x)$ [2].

La ecuación para $f(t)$ puede ser expresada como:

$$f_n(t) = \exp\left[-2\pi i \frac{E_n}{h} t\right] \quad (3.10)$$

Por lo tanto la solución general de la Ec. (3.1) es la suma de todas las soluciones particulares y se puede expresar de manera general como.

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n \Psi_n(x, t) = \sum_n a_n \psi_n(x) \exp\left[-2\pi i \frac{E_n}{h} t\right] \quad (3.11)$$

La función $\psi(x)$ que satisface la Ec. (3.9) es conocida de diferentes maneras, función de onda independiente, autofunción, función de amplitudes, función característica o función propia. Los valores de E_n se conocen como valores característicos de energía, eigenvalores, valores propios o autovalores. La ecuación de onda de este tipo, es conocida como ecuación de valores característicos.

La función de onda $\psi(x)$ solución de la ecuación de Schrödinger, debe satisfacer algunas condiciones; debe ser continua, monovaluada y finita en el espacio dimensional considerado, requisitos para que dicha función represente alguna propiedad física.

La función de onda expresada por la Ec. (3.11) contiene una parte real y una imaginaria, por lo cual está definida como una función compleja, y existe una función conjugada expresada como $\Psi^*(x, t)$.

$$\Psi^*(x, t) = \sum_n a_n^* \Psi_n^*(x, t) = \sum_n a_n^* \psi_n^*(x) \exp\left[2\pi i \frac{E_n}{h} t\right] \quad (3.12)$$

I.3.4. Significado Físico de la Función de Onda Ψ y Ψ^*

Para un sistema en particular la solución general de $\Psi(x, t)$ en un tiempo t , es una función definida para todos los valores de x entre $-\infty \rightarrow \infty$. El siguiente postulado se refiere al significado físico de Ψ : La cantidad $\Psi^*(x, t)\Psi(x, t)dx$, es la *función de distribución de probabilidades* para la configuración del sistema. En el caso de una partícula sobre una línea en el eje x , se refiere a la probabilidad de que la partícula se encuentre en la región entre x y $x + dx$.

Para que el postulado sea correcto, la función de onda $\Psi(x, t)$ debe estar normalizada a la unidad: esto se logra eligiendo los coeficientes a_n de la Ec. (3.11) para que cumplan la siguiente relación.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^*(x, t)\Psi_n(x, t)dx = 1 \quad (3.13a)$$

Como parte de la solución de la función total $\Psi(x, t)$, la parte dependiente de la coordenada x ($\psi(x)$) también se puede normalizar a la unidad,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = 1 \quad (3.13b)$$

Las funciones $\psi_n(x)$ y $\psi_m(x)$ son dos diferentes funciones de onda, autofunciones de un mismo operador, que se llaman mutuamente ortogonales si $m \neq n$ tales que al multiplicarse e integrarse dan cero.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(x)\psi_m(x)dx = 0 \quad (3.13c)$$

La normalización se puede restringir a encontrar los elementos diagonales.

$$\sum_n a_n^* a_n = 1 \quad (3.13d)$$

La selección de la función de onda $\psi(x)$, depende de las condiciones de frontera y del sistema al cual se aplique la ecuación de Schrödinger.

I.3.4.1. Unidades Atómicas

En los cálculos computacionales es conveniente usar unidades tales que el hamiltoniano se simplifique, al reducir las constantes involucradas. Estas unidades son llamadas atómicas, y surgen de manera natural al considerar la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno en unidades del sistema internacional. La unidad atómica de la energía es el Hartree, equivalente a 27.211 electrón volts (e.v.) o 627.51 Kcal mol⁻¹. La unidad atómica de la longitud, es el radio de Bohr (a_0) equivalente a 0.52918 (Å), la masa del electrón (m_e) equivale a 9.105x10⁻³¹ Kg, la carga (e) del electrón es igual a 1.602x10⁻¹⁹ C, y la constante de Planck h es igual a 1.055x10⁻³⁴ J.s. [15].

I.3.5. Aplicaciones de la Ecuación de Onda. Átomo de Hidrógeno

Se ha mencionado anteriormente que Schrödinger aplicó su ecuación en diferentes problemas, uno de ellos el átomo de hidrógeno, el cual ha sido de mucha importancia en el desarrollo de la física teórica, así como en la descripción de la serie espectral de Balmer o en el modelo atómico de Bohr.

Para su resolución, se considera al átomo como un sistema de dos partículas interactuantes, con masas m_1 y m_2 . Donde la energía potencial del sistema es $V = -Ze^2/r$. Aquí r es la distancia núcleo-electrón y Z es el número atómico. La ecuación en coordenadas cartesianas se expresa como:

$$\frac{1}{m_1} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2} \right) + \frac{1}{m_2} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_2^2} \right) + \frac{2\pi}{h} (E - V) \Psi = 0 \quad (3.14)$$

En donde el potencial es,

$$V = \frac{Ze^2}{\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}} \quad (3.15)$$

Expresando la ecuación en función de coordenadas polares se obtiene.

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{2\pi\mu}{\hbar} \{E - V(r, \theta, \phi)\} = 0 \quad (3.16)$$

donde $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, lo que se conoce como el problema del campo central. Esta ecuación puede ser separada como $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$. En diferentes textos se analiza en detalle la búsqueda de las soluciones [1-5]. A continuación se presentan las soluciones generales para las funciones en coordenadas polares.

I.3.5.1. Solución de $\Phi(\phi)$

Las soluciones de las diferentes $\Phi_m(\phi)$, se expresan como:

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (3.17a)$$

donde m es llamado número cuántico magnético y $1/\sqrt{2\pi}$ es una constante de normalización ya que,

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\phi) \Phi_m(\phi) d\phi = 1 \quad (3.17b)$$

I.3.5.2. Solución de $\Theta_{lm}(\theta)$

Las ecuaciones que satisfacen esta función son conocidas como funciones o polinomios asociados de Legendre $P_l^m(\cos \theta)$ [2], donde l es el número cuántico azimutal y m es el magnético. El polinomio puede normalizarse y adquiere la siguiente forma

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left\{ \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right\}^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos \theta) \quad (3.18)$$

I.3.5.3. Solución de $R_{nl}(r)$

Funciones que satisfacen la parte radial de la función de onda, son conocidas como polinomios asociados de Laguerre $e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n-l}^{2l-1}(\rho)$. En esta parte radial, también se debe encontrar una constante de normalización que tiene la siguiente forma:

$$R_{nl}(r) = \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n \{(n+l)!\}^3} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n-l}^{2l-1}(\rho) \quad (3.19)$$

En esta ecuación se substituyen $\rho = (2Z/na_0)r$ y $a_0 = h^2/(4\pi\mu\epsilon^2)$ conocido como el radio de Bohr (de acuerdo a las unidades atómicas $a_0 = 1$). n es el número cuántico principal. Se usan estas funciones ya que son mutuamente ortogonales.

Conjuntando estas soluciones se expresa una función de onda completa. El caso más sencillo de función $\Psi(r, \theta, \phi)$ que se conoce es

$$\Psi_{nlm} = \Psi_{100} = \Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\sigma} \quad (3.20)$$

de donde $\sigma = (Z/a_0)r$.

I.3.6. Métodos Aproximados

La ecuación de Schrödinger puede ser resuelta exactamente sólo para sistemas monoeléctricos. para sistemas igual o mayores a dos electrones tales como la molécula de hidrógeno y el átomo de helio se obtienen ecuaciones que no son separables debido a los términos de repulsión electrónica. lo que implica usar métodos de aproximación. Algunas soluciones aproximadas pueden ser obtenidas por medio de una gran variedad de técnicas [2-4].

Uno de estos métodos. fue desarrollado por el mismo Schrödinger en 1926. y es conocido como la teoría de perturbaciones.

I.3.6.1. Teoría de Perturbaciones

El método se basa en la propiedad que tienen algunas funciones de poder ser representadas en series de potencias. Unas series infinitas muy útiles son aquellas que contienen funciones ortogonales y normalizadas. cada una multiplicada por una constante como coeficiente. Considerando $f_0(x), f_1(x), f_2(x), \dots$ se puede escribir la serie como:

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= a_0 f_0(x) + a_1 f_1(x) + a_2 f_2(x) + \dots \\ \Psi(x) &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n f_n(x) \end{aligned} \quad (3.21)$$

Al tratar algunos problemas que no pueden ser resueltos directamente. una solución puede ser obtenida de una ecuación de onda que difiere de la real. sólo en la

omisión de ciertos términos cuyo efecto en la descripción del sistema es pequeño. De tal modo, se puede expresar H en términos de un parámetro λ

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \lambda \hat{H}' + \lambda^2 \hat{H}'' + \dots \quad (3.22)$$

donde \hat{H}^o es el hamiltoniano para el sistema no perturbado, \hat{H}' es la perturbación a primer orden de la energía, \hat{H}'' a segundo orden, etc. En general $\lambda \hat{H}' + \lambda^2 \hat{H}'' \dots$ se conoce como la perturbación, y el valor de λ se elige de tal manera que la Ec. (3.25) se reduce a la Ec. (3.5).

Asímismo Ψ y E se pueden expresar como:

$$\begin{aligned} \Psi_i &= \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots \\ \Psi_i &= \Psi_i^{(0)} + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \Psi_i^{(j)} \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} E_i &= E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \\ E_i &= E_i^o + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j E_i^{(j)} \end{aligned} \quad (3.24)$$

Sustituyendo estas ecuaciones en la Ec. de Schrödinger (3.5) se obtiene

$$(\hat{H}_o + \lambda \hat{H}' + \lambda^2 \hat{H}'' + \dots) \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (3.25)$$

se conoce como la ecuación de Schrödinger para el i -ésimo estado perturbado. Este método es la base de algunos métodos que incluyen correlación electrónica [7].

I.3.6.2. El Método Variacional

En este método las funciones de onda que son posibles soluciones, se restringen a un subespacio del espacio de Hilbert. Con esta aproximación se encuentra el estado de más baja energía del sistema. Para este subespacio el valor de la energía se expresa.

$$\xi[\phi] = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (3.26)$$

es la expresión para el valor esperado de la energía para un estado estacionario ϕ .

Se puede expresar la función de prueba ϕ que difiere de la Ψ_0 verdadera por una pequeña variación, y que se puede desarrollar en términos de un conjunto de funciones ortonormales $\chi_0, \chi_1, \dots, \chi_n$ obteniendo

$$\phi = \sum_n a_n \chi_n \quad (3.27a)$$

$$\sum_n a_n^* a_n = 1 \quad (3.27b)$$

reescribiendo la Ec.(3.26) como:

$$\xi = \frac{\sum_n \sum_{n'} a_n^* a_{n'} \langle \chi_n | \hat{H} | \chi_{n'} \rangle}{\sum_n \sum_{n'} a_n^* a_{n'} \delta_{nn'}} \quad (3.28)$$

Para un estado estacionario se obtiene una expresión en la cual la derivada con respecto a a_n del funcional Ec. (3.28), se obtiene

$$\sum_{n'} (\hat{H}_{nn'} - \xi \delta_{nn'}) a_{n'} = 0 \quad (3.29)$$

Esta es una ecuación de autovalores, la cual puede ser escrita como:

$$\hat{H}A = \xi A \quad (3.30)$$

donde A es el conjunto de las constantes $a_{n'}$.

El valor más bajo de la energía $\xi[\phi(\chi)]$ proveniente de una función de prueba estacionaria ϕ , definida en un subespacio del espacio de Hilbert, es mayor o igual que el valor de la energía verdadera del sistema $E[\Psi(x, t)]$ [7].

I.3.6.3. El Método de Hartree-Fock

El problema de un sistema de muchas partículas se puede tratar a través de diferentes aproximaciones, una de ellas es el método de Hartree-Fock (HF).

Los sistemas físicos que se estudian constan de electrones y núcleos, y cada una de estas partículas se mueven en un campo generado por las demás.

Una primera aproximación es considerar un núcleo fijo, y resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema electrónico de núcleos estáticos. Esta es llamada aproximación de Born-Oppenheimer.

El método Hartree-Fock se puede considerar variacional, en el cual las funciones de onda de un sistema multielectrónico, tiene la forma de un producto antisimetrizado de funciones de onda de una partícula. Esta restricción conduce a una ecuación de Schrödinger para funciones de onda monoeléctricas individuales llamadas *orbitales*, con un potencial determinado por los otros orbitales ocupados.

El acoplamiento entre estos orbitales debido al potencial, da origen a ecuaciones resultantes no lineales en los orbitales, y la solución debe encontrarse iterativamente en un procedimiento autoconsistente.

En el método, las correlaciones entre electrones no se consideran en su totalidad, particularmente la repulsión coulombica entre los electrones es representada en una forma promedio. Sin embargo la interacción efectiva causada por la naturaleza fermiónica de los electrones es incluida en HF, ya que los electrones del mismo espín se repelen [8].

Para un sistema de dos partículas se puede utilizar la siguiente función de onda de prueba para el estado basal.

$$\Phi(r_1s_1;r_2s_2) = \varphi(r_1)\varphi(r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(s_1)\beta(s_2) - \alpha(s_2)\beta(s_1)] \quad (3.31)$$

La ecuación de Schrödinger para este sistema se escribirá como;

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right] \varphi(r_1)\varphi(r_2) = E\varphi(r_1)\varphi(r_2) \quad (3.32)$$

La parte dependiente del espín no se incluye en la ecuación porque el hamiltoniano no actúa sobre ésta. El último término del hamiltoniano se refiere a la energía coulombica de la partícula 1 en el campo generado por la densidad de carga de la partícula 2 [8].

Para resolver una ecuación de este tipo se inicia con una función de prueba $\varphi^{(0)}$, que es empleada para generar el potencial. Al resolver la ecuación de Schrödinger

con este potencial se obtiene un nuevo estado basal $\phi^{(1)}$, el cual se vuelve a usar para construir un nuevo potencial. Este procedimiento se repite hasta que el estado basal $\phi^{(i)}$ y la energía $E^{(i)}$ no difieran apreciablemente del paso previo.

La función de onda para un átomo multi-electrónico, puede ser construido por N funciones de onda monoeléctricas,

$$\phi(\chi_1, \chi_2 \dots \chi_N) = \phi(\chi_1) \cdot \phi(\chi_2) \dots \phi(\chi_N) \quad (3.33)$$

donde las coordenadas $\chi_i = \mathbf{r}_i s_i$.

Las funciones $\phi(\chi_i)$ se utilizan antisimétricas ya que los electrones son partículas idénticas. El operador P_{ij} actúa en una función multieletrónica y tiene el efecto de intercambiar las coordenadas de las partículas i y j [9].

$$P_{ij}\phi(\chi_1, \chi_2 \dots \chi_i \dots \chi_j \dots \chi_N) = \phi(\chi_1, \chi_2 \dots \chi_j \dots \chi_i \dots \chi_N) \quad (3.34)$$

El hamiltoniano y el operador P_{ij} conmutan y tienen los mismos autovalores, por lo tanto las funciones espín - órbita permutadas son también solución de la ecuación de Schrödinger. Las funciones empleadas deben ser antisimétricas, una forma de obtener estas funciones es con la expresión,

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P \phi(\chi_1) \cdot \phi(\chi_2) \dots \phi(\chi_N) \quad (3.35)$$

Slater propuso una forma determinantal para expresar estas funciones [11],

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\chi_1) \phi_2(\chi_1) \dots \phi_N(\chi_1) \\ \phi_1(\chi_2) \phi_2(\chi_2) \dots \phi_N(\chi_2) \\ \dots \\ \phi_1(\chi_N) \phi_2(\chi_N) \dots \phi_N(\chi_N) \end{vmatrix} \quad (3.36)$$

donde ϕ_i es una función atómica que se forma por una función espacial y una función de espín,

$$\begin{aligned} \phi(\mu) &= f_i(\mu) \alpha(\mu) \\ \bar{\phi}_i(\mu) &= f_i(\mu) \beta(\mu) \end{aligned} \quad (3.37)$$

Tomando en cuenta este tipo de funciones atómicas ϕ_i (llamadas espín-orbitales), se expresa la función de onda de un átomo de capa cerrada (con electrones apareados), mediante la formulación de Slater, lo cual permitirá incluir correlación electrónica en la función de onda por intercambio de partículas,

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \phi_1(1)\bar{\phi}_1(1)\phi_2(2)\bar{\phi}_2(2) \dots \phi_N(N)\bar{\phi}_N(N) \right| \quad (3.38)$$

La ecuación de Hartree-Fock para un orbital espacial ϕ_i ocupado por el electrón μ en el determinante es.

$$\left\{ h_i(\mu) + \sum_j [J_j(\mu) - K_j(\mu)] \right\} \phi_i(\mu) = \epsilon_i \phi_i(\mu) \quad (3.39)$$

donde h_i es el hamiltoniano monoeléctrico. $J_j(\mu)$ y $K_j(\mu)$ son operadores definidos en términos de sus efectos electrónicos sobre $\phi_i(\mu)$ [10]. El término h_i está definido como

$$h_i(\mu) = \int d\mu \phi_i^*(\mu) \left\{ \frac{1}{2} \nabla_\mu^2 - \frac{z}{r_\mu} \right\} \phi_i(\mu) \quad (3.40)$$

El término $J_j(\mu)$ es llamado coulombico y se refiere a la energía potencial coulombica promedio a la que está sometida el j -ésimo electrón, interactuando con otro electrón en el orbital ϕ .

$$J_j(\mu)\phi(\mu) = \int d\mu' \phi_j^*(\mu') \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mu') \phi(\mu) \quad (3.41)$$

El término $K_j(\mu)$ se refiere al operador de intercambio, y es expresado como el término cuántico que se refiere a las diferencias de energía de estados con diferentes valores de espín.

$$K_j(\mu)\phi(\mu) = \int d\mu' \phi_j^*(\mu') \frac{1}{r_{12}} \phi(\mu') \phi_j(\mu) \quad (3.42)$$

Estos tres operadores forman el operador de Fock

$$F_i(\mu) = h_i(\mu) + \sum_j [J_j(\mu) - K_j(\mu)] \quad (3.43)$$

Se puede reescribir la Ec. (3.39) como

$$F_i(\mu)\phi_i(\mu) = \epsilon_i\phi_i(\mu) \quad (3.44)$$

En el formalismo Hartree-Fock Restringido (RHF) cada orbital espacial contiene dos electrones, uno de espín alto y el otro de espín bajo [7]. esto es

$$\begin{aligned} \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \phi_i(\mathbf{r})\alpha(s) \\ \chi_{2i+1}(\mathbf{x}) &= \phi_i(\mathbf{r})\beta(s) \end{aligned} \quad (3.45)$$

Usando estos orbitales se encuentra la energía Hartree-Fock. en términos de los componentes de los orbitales moleculares (asumiendo a la función de onda normalizada y a los orbitales ortonormales).

$$\begin{aligned} E &= \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \\ &= \sum_i^{N/2} 2(\phi_i | \hat{h} | \phi_i) + \sum_i^{N/2} [2(\phi_i\phi_i | \phi_j\phi_j) - (\phi_i\phi_j | \phi_i\phi_j)] \end{aligned} \quad (3.46)$$

En la ecuación, \hat{H} es un operador de un electrón y $2(\phi_i\phi_i | \phi_j\phi_j)$ es la repulsión coulombica entre todos los electrones, este término arroja una pseudo repulsión. El último término de la ecuación $-(\phi_i\phi_j | \phi_i\phi_j)$, resulta de la antisimetría de la función de onda, se le llama término de intercambio y no tiene análogo clásico. Un efecto de este término es que elimina la pseudo repulsión, otro efecto importante es que mientras un electrón siente el campo promedio de todos los electrones, al mismo tiempo siente un efecto instantáneo de todos los electrones del mismo espín. Por lo tanto la probabilidad de encontrar dos electrones en el mismo punto al mismo tiempo de diferente espín, es diferente de cero. Y la probabilidad de encontrar dos electrones en el mismo punto al mismo tiempo, del mismo espín es cero.

Una manera simple de expandir el método RHF a un sistema de capa abierta, es el de introducir orbitales espaciales separados, para electrones de espines α y β , método conocido como UHF [7].

$$\begin{aligned} \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \phi_i^\alpha(\mathbf{r})\alpha(s) \\ \chi_{2i+1}(\mathbf{x}) &= \phi_i^\beta(\mathbf{r})\beta(s) \end{aligned} \quad (3.47)$$

Esto permitirá a la teoría Hartree-Fock describir la densidad de espín β en algunos puntos de la molécula. Por el principio variacional, la energía UHF será menor o igual a la energía RHF.

Estos orbitales conducen a dos matrices,

$$\begin{aligned} P_{\mu\nu}^{\alpha} &= \sum_i^{occ} C_{\mu}^{\alpha} C_{\nu}^{\alpha} \\ P_{\mu\nu}^{\beta} &= \sum_i^{occ} C_{\mu}^{\beta} C_{\nu}^{\beta} \end{aligned} \quad (3.48)$$

también conducen a dos operadores de Fock, los cuales al combinarse forman las ecuaciones de Pople-Nesbet [22], la solución de éstas resultan en los orbitales moleculares.

I.3.6.4. Orbitales Atómicos y Orbitales Moleculares

Las ecuaciones de Hartree-Fock son usualmente resueltas en diferentes formas para átomos y moléculas. Para átomos, pueden ser resueltas matemáticamente considerando una distribución electrónica en coordenadas esféricas [12].

$$\Phi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.49)$$

las funciones radiales obtenidas para el átomo de hidrógeno, no se utilizan directamente para átomos polielectrónicos, debido al apantallamiento de la carga nuclear por los electrones internos, sin embargo estas funciones son aceptables si el exponente orbital se ajusta para considerar el efecto pantalla.

Slater sugirió una forma analítica más simple para las funciones radiales [12, 13].

$$f_{nl}(r) = (2\zeta)^{n-\frac{1}{2}} [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (3.50)$$

Estas son llamadas funciones tipo Slater (STO por sus siglas en inglés) y tienen una parte de la forma analítica similar a los polinomios de Laguerre. Las tres primeras funciones son

$$f_{1s}(r) = 2\zeta^{\frac{3}{2}} e^{-\zeta r}$$

$$\begin{aligned}
f_{2s}(r) &= f_{2p}(r) \left(\frac{4\zeta^5}{3} \right)^{\frac{1}{2}} r e^{-\zeta r} \\
f_{3s}(r) &= f_{3p}(r) = f_{3d}(r) = \left(\frac{8\zeta^7}{45} \right)^{\frac{1}{2}} r^2 e^{-\zeta r}
\end{aligned} \tag{3.51}$$

El orbital completo se obtiene multiplicando $f(r)$ por la parte angular apropiada

$$\begin{aligned}
o_{1s}(r) &= \left(\sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} \right) e^{-\zeta r} \\
o_{2s}(r) &= \left(\sqrt{\frac{\zeta^5}{3\pi}} \right) r e^{-\frac{\zeta r}{2}} \\
o_{2p_z}(r) &= \left(\sqrt{\frac{\zeta^5}{\pi}} \right) e^{-\zeta r} \cos \theta
\end{aligned} \tag{3.52}$$

Las soluciones para la ecuación de Hartree-Fock como una combinación lineal de orbitales monoeléctronicos χ ,

$$\Phi_i = \sum_{\nu} \chi_{\nu} A_{\nu i} \tag{3.53}$$

Usando el método variacional se conocerá el conjunto de coeficientes $A_{\nu i}$ que minimizan la energía, de tal forma que se encuentre una función de onda que dependa de estos coeficientes:

I.3.6.5. Conjunto de Bases Moleculares

El conjunto de bases más comúnmente usado en cálculos mecánico-cuánticos está formado por funciones atómicas. La primera elección serían los orbitales tipo Slater ($e^{-\zeta r}$) para átomos polielectronicos, sin embargo éstos no son fáciles de implementar en cálculos de orbitales moleculares, particularmente cuando los orbitales atómicos están centrados sobre diferentes núcleos, ya que las integrales de cuatro centros (A, B, C y D) son difíciles de evaluar.

$$(\mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D) = \int dr_1 dr_2 \phi_{\mu}^{A*}(r_1) \phi_{\nu}^B(r_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^{C*}(r_2) \phi_{\sigma}^D(r_2) \tag{3.54}$$

Por tal motivo en cálculos llamados *ab initio* se reemplazan los orbitales de Slater por funciones basadas en funciones gaussianas. Estas funciones tienen la forma $e^{-\alpha r^2}$. Algunos ejemplos son:

$$\begin{aligned}
 g_s(\alpha, r) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha r^2} \\
 g_x(\alpha, r) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} x e^{-\alpha r^2} \\
 g_y(\alpha, r) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} y e^{-\alpha r^2} \\
 g_z(\alpha, r) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} z e^{-\alpha r^2}
 \end{aligned} \tag{3.55}$$

Se ha comprobado que una función gaussiana no describe correctamente la densidad electrónica de un átomo, ya que éstas no presentan cúspides sobre los núcleos, y decaen a cero más rápidamente que las funciones Slater. Sin embargo, estas deficiencias se minimizan representando un orbital atómico por una combinación lineal de funciones gaussianas [7, 12, 14], tales como las funciones STO-*n*G, doble y triple zeta, y bases con funciones polarizadas y difusas [15-21].

Una base mínima es la que contiene el mínimo número de funciones por átomo, necesarias para describir sus orbitales ocupados, y que es suficiente para representar algunas características del átomo, tal como la distribución electrónica. Por ejemplo, para el hidrógeno y helio se requiere la función 1s, de litio a neón se utilizan 1s, 2s, 2p_x, 2p_y y 2p_z. Existen deficiencias de estas representaciones de las funciones de onda, por tal motivo se han construido bases que utilizan un mayor número de funciones. Aunque aumentando el número de funciones base, baja la energía pero no necesariamente mejora la descripción de la función de onda.

I.3.6.6. Teoría de Perturbaciones de Moller - Plesset

Los métodos que se basan en la teoría de las perturbaciones se diferencian del variacional, porque utilizan una fórmula de transición en lugar de una expresión de valor esperado para calcular la energía.

$$\begin{aligned}
E &= \langle \Phi | \hat{H} | \Psi \rangle \\
&= \langle \Phi | \hat{H} | \sum_j C_j \phi_j \rangle
\end{aligned}
\tag{3.56}$$

Esta teoría de perturbaciones trata al hamiltoniano exacto \hat{H} como una pequeña perturbación a partir del hamiltoniano \hat{H}_0 proveniente de HF [23, 24].

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}
\tag{3.57}$$

Utilizando las ecuaciones del método variacional Ecs. (3.26 - 3.30), e insertando éstas en la expresión de la energía de segundo orden, se obtiene una fórmula para la energía Møller - Plesset de segundo orden (MP2).

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{((ia|jb) - (ib|ja))^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}
\tag{3.58}$$

donde los términos i, j, a, b se refiere a los orbitales $\psi_i, \psi_j, \psi_a, \psi_b$. Las energías MP_n son consistentes con el tamaño, pero no son variacionales.

I.3.6.7. Interacción de Configuraciones

Como un método de aproximación, la metodología de Hartree-Fock tiene sus limitaciones, ya que considera solamente algunas de las interacciones directas electrón - electrón, por eso son importantes los cálculos mecánico cuánticos que intentan incluir estos efectos y que ofrecen mejores energías. Sin embargo el método de Hartree-Fock ha sido muy útil y ha servido como referencia para juzgar la calidad de otros métodos que tratan de calcular la energía exacta de la ecuación de Schrödinger.

Por eso es común definir una cantidad llamada energía de correlación electrónica, que toma como referencia los valores de energía Hartree-Fock, con respecto a los valores de energía exactos o de otros métodos teóricos, y es la diferencia entre el valor exacto de la energía (ε) y el valor esperado en la aproximación de Hartree-Fock [3, 7, 21] y se define como.

$$E_{corr} = \varepsilon - E_{HF}
\tag{3.59}$$

La energía E_{corr} se puede obtener de un método que incluya correlación electrónica, como el método de interacción de configuraciones CI (*configuration interaction*).

Este método provee una aproximación a la energía de la función de onda de un sistema multielectrónico. En la práctica, debido al tiempo de cálculo, sólo se puede manejar un conjunto finito de funciones de prueba de N -electrones.

El método consiste en expresar la función de onda multielectrónica Φ_{CI} como una expansión de determinantes, correspondiente al caso de capas cerradas, y al mismo tiempo las posibles funciones de onda diferentes de Ψ_{HF} , por el intercambio de la función ϕ_a por otra ϕ_r expresada como Ψ_a^r , llamada función con una excitación simple. La función Ψ_{ab}^{rs} es llamada doblemente excitada y así consecutivamente, de tal forma que se utilicen funciones de onda multielectrónicas en las cuales se expande la función de onda exacta, que se expresará como:

$$\Phi_{CI} = C_0 \Psi_{HF} + \left(\frac{1}{1!}\right)^2 \sum_{ar} C_a^r \Psi_a^r + \left(\frac{1}{2!}\right)^2 \sum_{abrs} C_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \left(\frac{1}{3!}\right)^2 \sum_{abcrst} C_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \dots$$

$$\Phi_{CI} = C_0 \Psi_{HF} + C_s |S\rangle + C_D |D\rangle + C_T |T\rangle + \dots \quad (3.60)$$

donde $|S\rangle$ representa a los términos que involucran las excitaciones sencillas, $|D\rangle$ las dobles, etc. La aplicación de otro método con mayor correlación dará mejores valores de energía, pero el tiempo de cálculo es mayor.

Para encontrar las energías se utiliza el método variacional lineal, formando la representación matricial del hamiltoniano en representación de las funciones N -electrónicas para encontrar los autovalores, lo que se conoce como la matriz CI completa y el método como CI completo.

La energía de un sistema se encuentra formando una función Φ_{CI} (Ec. 3.60) con el mayor número de términos de estados excitados posibles, esta energía teórica se conoce como ε_{CI} . La diferencia entre la energía ε_{CI} y la energía Hartree-Fock (E_{HF}) es la energía de correlación del método y cuando el conjunto de bases sea tan completo como sea posible, la energía ε_{CI} se aproximará a la energía exacta ε .

La estructura de la matriz CI completa se formará a partir de la Ec. (3.60) tomando en cuenta los siguientes aspectos:

No hay acoplamiento entre la función Ψ_{HF} y las excitaciones simples $\langle \Psi_{HF} | H | \Psi_a^* \rangle = 0$

No hay acoplamiento entre $|\Psi_{HF}\rangle$ y funciones excitadas triples o cuádruples, así mismo las excitaciones simples no se mezclan con las cuádruples. En general las funciones que difieren en más de dos espín-orbitales, son cero.

Ya que las funciones doblemente excitadas se mezclan directamente con la función Ψ_{HF} , éste determina de manera directa la energía de correlación. También se infiere que los determinantes cuádruples excitados interaccionan más con el estado basal que los sencillos o triples.

I.3.6.8. Método Multiconfiguracional de Campo Autoconsistente

Los orbitales Hartree-Fock no incluyen toda la interacción electrónica, por eso se buscan métodos que mejoren ésta. Se puede construir una función con correlación si se construye una función de onda multideterminantal que contenga un pequeño número de configuraciones, y usando el principio variacional se varien los orbitales para minimizar la energía, de tal modo que resulten en mejores valores de energía por la inclusión de correlación electrónica [25].

Esta idea es la base del método multiconfiguracional de campo auto consistente [25] *MCSCF*, y la función de onda es una expansión con algunos términos de todos los posibles

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_I C_I \Psi_I \quad (3.61)$$

En donde los coeficientes C_I y los determinantes ortonormales Ψ_I están optimizados.

Para un sistema de capas cerradas, si un sólo determinante se incluye en la expansión, los métodos HF y MCSCF son iguales.

I.3.6.9. Aproximación Coupled-Cluster

Debido a la deficiencia de los métodos CI que se genera al truncar la expansión de la función de onda, da como resultado una inconsistencia con el tamaño, al no proporcionar valores de energía representativos. Por lo cual es deseable usar aproximaciones que den resultados consistentes con el tamaño.

Los métodos de par y par acoplado son consistentes con el tamaño del sistema [22], sin embargo no son variacionales, lo cual da valores de energía que llegan a ser menores que la energía verdadera.

Como se ha dicho anteriormente, las interacciones entre el estado basal y los estados doblemente excitados dobles son las más importantes en el método CI. La parte más importante de la energía de correlación puede calcularse como

$$E_{corr} = \frac{1}{4} \sum_{ab} \sum_{rs} C_{ab}^{rs} \langle \Psi_o | H | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \quad (3.62)$$

donde C_{ab}^{rs} son los coeficientes determinados variacionalmente de los estados doblemente excitados. Esta expresión indica que se puede escribir la energía de correlación como una suma de contribuciones de cada par ocupado de los espín-orbitales

$$E_{corr} = \sum_{ab} \epsilon_{ab} = \sum_{ab} \left\{ \sum_{rs} \langle \Psi_o | H | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \right\} \quad (3.63)$$

en donde ϵ_{ab} es la energía de correlación entre los orbitales HF u_a y u_b .

La aproximación del par electrónico independiente (IEPA) permite calcular la energía de cada par de electrones del conjunto de N, donde cada par se considera independiente con respecto a cualquier otro.

La aproximación *Coupled-Cluster*, consiste en incorporar acoplamiento a la aproximación IEPA, aunque el método de la doble interacción de configuración (DCI) incluye este acoplamiento, no es consistente con el tamaño [26, 27]. Con esta aproximación se intenta resolver el problema de inconsistencia utilizando la aproximación IEPA.

En la función de onda sólo se consideran las excitaciones dobles, cuádruples, etc.

$$\Phi_o = \Psi_o + C_D |D\rangle + C_Q |Q\rangle + \dots \quad (3.64)$$

Este resultado coincide con la función de onda CI.

Si se expresan los coeficientes de los estados con excitaciones cuádruples, como función de los coeficientes de las dobles, entonces se tendría un conjunto cerrado de ecuaciones, en donde los coeficientes de las excitaciones cuádruples son el producto de los coeficientes de dos excitaciones dobles. Sin embargo, la aproximación no sólo es la multiplicación de los coeficientes de dos dobles $C_{abcd}^{rstu} \cong C_{ab}^{rs}C_{cd}^{tu}$, sino que las excitaciones se pueden dar en diferentes combinaciones, obteniendo coeficientes como $C_{ab}^{rt}C_{cd}^{su}$, generando para dos dobles excitaciones, 18 posibles contribuciones al coeficiente de las excitaciones cuádruples.

Esta aproximación incluye acoplamiento entre los diferentes pares y es consistente con el tamaño, sin embargo es un método no variacional y por lo tanto la energía de correlación obtenida puede ser menor que la exacta.

I.3.6.10. Interacción de Configuraciones Cuadrática

Es un método que permite calcular la energía de correlación electrónica, iniciando con un determinante simple Hartree - Fock. Las ecuaciones normales del método de interacción de configuraciones se modifican introduciendo nuevos términos, que son cuadráticos en los coeficientes de la configuración, lo cual asegura la consistencia en el resultado total de la energía [28].

I.3.7. Formalismo de la Matriz Reducida de la Densidad

En un sistema electrónico, se conoce como densidad electrónica al número de electrones por unidad de volumen en un estado dado. Esta cantidad es de gran utilidad, ya que la función de onda es muy complicada para dar una idea física de un sistema. Con base en la función de onda independiente del tiempo $\Psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N)$ y su complejo conjugado $\Psi^*(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N)$, se define la densidad electrónica o densidad de carga [29, 30] como

$$\rho(r) = N \int \Psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N) \Psi^*(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N) d\chi_2 \dots d\chi_N. \quad (3.65)$$

donde $\chi_i = r_i s_i$ denota coordenadas espaciales y de espín. Esta densidad electrónica es una función real y no negativa.

A partir del descubrimiento de los rayos-X, se hicieron experimentos incidiendo estos rayos en cristales, haciendo posible deducir la distribución de la densidad electrónica a partir de las intensidades de los rayos difractados [31-34].

Esta propiedad fue usada primeramente para determinar la distribución de los átomos en los cristales, y por lo tanto la estructura geométrica de los cristales y moléculas [32]. Sin embargo, más adelante se utilizó para interpretar la naturaleza del enlace en los cristales. Fue hasta 1965 cuando se tuvieron las facilidades computacionales y el desarrollo de los difractómetros de cristales, que permitieron estudios sistemáticos de la densidad electrónica y su deformación, con el propósito de obtener una descripción experimental del enlace químico y compararlo con cálculos hechos por Stewart en la molécula de hidrógeno [35]. Actualmente la densidad electrónica es la base de la teoría de los funcionales de la densidad [29].

A partir de la densidad electrónica se han formulado hipótesis de reactividad [29] o de la distribución de los átomos en las moléculas [37].

I.3.7.1. Matrices de la Densidad

En la teoría cuántica no relativista de N -partículas, la ecuación básica de Schrödinger tiene una configuración espacial cuya dimensión es proporcional al número de partículas, si fuera posible encontrar una solución a la función de onda, ésta sería muy complicada para dar una imagen del sistema. Las matrices de la densidad, introducidas por Löwdin [38], tienen un significado físico más directo que la función de onda.

Considérese un sistema con N -partículas idénticas y antisimétricas con coordenadas $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$, moviéndose bajo la influencia de un potencial constante y bajo mutua interacción, donde cada coordenada χ_i es una combinación de una coordenada espacial r_i y una coordenada de espín s_i . Este sistema está descrito por una función de onda Ψ , la cual se presupone normalizada y antisimétrica.

Una cantidad física Ω asociada con el sistema, es representada en el espacio configuracional por un operador hermítico Ω_{op} , el cual se puede expresar como:

$$\Omega_{op} = \Omega_o + \sum_i \Omega_i + \frac{1}{2!} \sum'_{ij} \Omega_{ij} + \frac{1}{3!} \sum'_{ijk} \Omega_{ijk} + \dots \quad (3.66)$$

donde cada término Ω lleva un subíndice indicando el número de partículas sobre el cual opera. Los índices en las sumas \sum' indican que solo se consideran los términos Ω_{ij} y no se repiten los términos Ω_{ji} .

Para evaluar el valor promedio de esta cantidad, con un sistema caracterizado por una función de onda Ψ normalizada, Löwdin [38] definió una serie de matrices densidad de diferentes órdenes:

$$\gamma(1; 1') = N \int \Psi(1, 2, \dots, N) \Psi^*(1', 2, \dots, N) d2d3 \dots dN. \quad (3.67)$$

Esta ecuación es la matriz densidad de primer orden, donde se emplea $1, 2, \dots, i$ para indicar las coordenadas $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_i$. Esta matriz también se conoce como ODM. (*One Density Matrix*).

La matriz densidad de orden dos es,

$$\Gamma(1, 2; 1', 2') = \binom{N}{2} \int \Psi(1, 2, \dots, N) \Psi^*(1', 2, \dots, N) d3d4 \dots dN \quad (3.68)$$

Y la matriz densidad de orden p es,

$$\Gamma^{(p)}(1, 2, \dots, p; 1', 2', \dots, p') = \binom{N}{p} \int \Psi(1, 2, 3, \dots, p, \dots, N) \Psi^*(1', 2', 3', \dots, p', \dots, N) d(p+1), \dots, dN \quad (3.69)$$

Este conjunto de matrices son hermíticas y antisimétricas, ya que cumplen las siguientes condiciones,

$$\Gamma(1, 2; 1', 2') = \Gamma^*(1', 2'; 1, 2) \quad (3.70a)$$

$$\Gamma(2', 1'; 1, 2) = -\Gamma(1', 2'; 1, 2) \quad (3.70b)$$

Las matrices densidad de diferentes órdenes se relacionan por

$$\Gamma^{(p)}(1, 2, \dots, p; 1', 2', \dots, p') = \binom{N}{p} \int \Gamma^{(N)}(1, 2, \dots, p, (p+1), \dots, N; 1', 2', \dots, p', (p+1), \dots, N) d(p+1) \dots dN \quad (3.71)$$

donde p es menor que N .

Los elementos diagonales son:

$$\gamma(1) = \gamma(1; 1) \quad (3.72a)$$

$$\Gamma(1, 2) = \Gamma(1, 2; 1, 2) \quad (3.72b)$$

La diagonal de la matriz densidad de orden uno tienen el siguiente significado. $\gamma(1)\delta v_1$ es la probabilidad de encontrar una partícula en un volumen δv_1 , alrededor del punto r_1 libre de espín, cuando todas las demás partículas tienen posiciones y espines arbitrarios.

Integrando estos elementos diagonales para matrices de diferentes órdenes, se obtiene:

$$\int \gamma(1) d1 = N \quad (3.73a)$$

$$\int \Gamma(1, 2) d1 d2 = \binom{N}{2} \quad (3.73b)$$

$$\int \Gamma^{(p)}(1, 2, \dots, p) d1 d2 \dots dp = \binom{N}{p} \quad (3.73c)$$

Utilizando estos elementos diagonales, se pueden expresar características físicas de un sistema en el espacio de coordenadas. Los elementos no diagonales caracterizan al sistema en el espacio complementario a la diagonal.

Es importante señalar que también los elementos no diagonales de las matrices densidad en el espacio K -dimensional pueden tener un significado físico, como lo han

propuesto Coulson y Longuet-Higgins [39], $\gamma(k|k)$ es llamada el orden de carga del K -ésimo espín-orbital, y el coeficiente $\gamma(l|k)$ para $k \neq l$, el orden de enlace de dos espín-orbitales. Por lo tanto la matriz densidad de orden uno (ODM) en el espacio K , también es llamada matriz de carga y enlace.

Las matrices de la densidad permiten expresar diferentes operadores. Expresando el operador de la Ec. (3.66) tenemos.

$$\begin{aligned} \langle \Omega_{op} \rangle_{AV} = & \Omega_{(o)} + \int \Omega_1 \gamma(1:1') d1 + \int \Omega_{12} \Gamma(1, 2: 1', 2') d1 d2 + \\ & + \int \Omega_{123} \Gamma(1, 2, 3: 1', 2', 3') d1 d2 d3 \end{aligned} \quad (3.74)$$

Usando esta forma el operador Hamiltoniano se expresará como

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle_{AV} = & \frac{1}{2} \sum_{gh} \frac{Z_g Z_h}{r_{gh}} - \frac{p_1^2}{2m} \int \gamma(1:1') d1 + \\ & + \left\{ \int \frac{\Gamma(1, 2: 1', 2')}{r_{12}} d1 d2 - \sum_g Z_g \int \frac{\gamma(1)}{r_{1g}} d1 \right\} \end{aligned} \quad (3.75)$$

donde Z_g se refiere al número atómico del núcleo g , el primer término es el potencial repulsivo coulombiano entre núcleos, el segundo es la energía cinética del electrón, el cuarto término es el potencial atractivo coulombiano, y el tercero es el potencial repulsivo interelectrónico. Los operadores de esta expresión dependen de la matriz densidad de segundo orden $\Gamma(1, 2: 1', 2')$ y de ahí se puede obtener la de orden uno $\gamma(1: 1')$ y su diagonal $\gamma(1)$.

Es evidente que para calcular la energía del sistema, sólo se requiere conocer la matriz densidad de segundo orden, de la cual se podrá conocer la matriz de orden uno (ODM), como en la Ec. (3.71).

I.3.7.2. Orbitales Naturales de Espín

La matriz densidad de orden uno (ODM) $\gamma(1:1)$, se deriva de la función de onda Ec. (3.67), es hermítica y por lo tanto es posible encontrar una matriz unitaria \mathbf{U} que la transforme a una forma diagonal con los autovalores $n_{kk} = n_k$.

$$U^{-1} \gamma(1:1') U = n \quad (3.76)$$

Se puede expresar de manera matricial como $\gamma = U n U^{-1}$, introduciendo un nuevo conjunto de orbitales de espín χ_k que satisfagan la relación matricial $\chi = \varphi U$, también expresándose como [38];

$$\chi_k = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} U_{\alpha k} \quad (3.77)$$

Así la ODM se puede reescribir como

$$\gamma(1:1') = \sum_k \lambda_k \chi_k(1) \chi_k^*(1') \quad (3.78)$$

Esta nueva expresión de la ODM a partir de los nuevos orbitales de espín, elimina los términos fuera de la diagonal y estos χ_k son llamados orbitales naturales de espín NSO (*Natural Spin Orbitals*). Los autovalores λ_k de la ODM son llamados números de ocupación y representan el número de partículas promedio en cada NSO, los cuales están en el intervalo de $[0, 1]$. Estos números de ocupación, por provenir de funciones de onda monoeléctricas Ψ_{α} Ec. (3.33), tienen las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} 0 &\leq \lambda_k \leq 1 \\ \sum_k \lambda_k &= N \end{aligned} \quad (3.79)$$

Un caso límite será aquel en el cual cada electrón ocupa cada uno de los N espín orbitales, para éste caso la matriz de orden uno cumple:

$$\begin{aligned} \gamma^2 &= \gamma \\ Tr(\gamma) &= N \end{aligned} \quad (3.80)$$

Dentro de la aproximación HF la utilidad de los orbitales naturales de espín se ve reflejada en la capacidad que tienen para expresar matrices de orden mayor. Cuando los N orbitales están completamente ocupados ($\lambda_k = 1$), la Ec. (3.78) se expresará como

$$\gamma(1:1') = \sum_k \chi_k(1) \chi_k^*(1') \quad (3.81)$$

La matriz de segundo orden se puede expresar en función de los orbitales naturales de espín. la expresión de un determinante de Slater es

$$\begin{aligned}\Gamma(1, 2; 1', 2') &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \gamma(1; 1')\gamma(2; 1') \\ \gamma(1; 2')\gamma(2; 2') \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{kl} \{ \chi_k(1)\chi_l^*(1')\chi_l(2)\chi_k^*(2') - \chi_k(1)\chi_l^*(2')\chi_k(2)\chi_l^*(1') \} \quad (3.82)\end{aligned}$$

Con la matriz de segundo orden se pueden obtener propiedades de dos electrones. en un esquema de Hartree-Fock, como la energía potencial. también se puede obtener la ODM operador de una partícula. y de ella se pueden determinar propiedades monoeléctricas como la energía cinética. Como se observa en la Ec. (3.75).

I.3.7.3. Matrices Densidad Libres de Espín

Muchos operadores en la mecánica cuántica no involucran coordenadas de espín. como el hamiltoniano de la Ec. (3.75), lo que permitirá reducir las matrices de las Ecs. (3.67, 3.68, 3.69) a partir de la ODM. Se definen las matrices densidad reducidas de espín de primer y segundo orden como [38].

$$\begin{aligned}\rho_1(1; 1') &= \int \gamma_1(1s_1; 1's'_1)_{s_1=s'_1} ds_1 = \int \gamma(1; 1')_{s_1=s'_1} ds_1 \\ &= N \int \Psi(1, 2, \dots, N) \Psi^*(1', 2, \dots, N)_{s_1=s'_1} ds_1 d2 \dots dN \quad (3.83a)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\rho_2(1, 2; 1', 2') &= \int \gamma_2(1s_1, 2s_2; 1's'_1, 2's'_2)_{s_1=s'_1, s_2=s'_2} ds_1 ds_2 \\ &= \binom{N}{2} \int \Psi(1, 2, \dots, N) \Psi^*(1', 2', \dots, N)_{s_1=s'_1, s_2=s'_2} ds_1 ds_2 d3 \dots dN \quad (3.83b)\end{aligned}$$

Los elementos diagonales de estas matrices reducidas, se expresan como

$$\rho(r_1) = \rho_1(r_1; r'_1) = N \int |\Psi|^2 ds_1 d2 \dots dN \quad (3.84a)$$

$$\rho(r_1; r_2) = \rho_2(r_1; r_2; r'_1; r'_2) = \binom{N}{2} \int |\Psi|^2 ds_1 ds_2 d3 \dots dN \quad (3.84b)$$

La Ec. (3.84a) se ha definido como la densidad electrónica Ec. (3.65). Este valor está normalizado.

$$\int \rho(r) dr = N \quad (3.85)$$

La matriz densidad reducida de espín y por lo tanto la densidad electrónica o densidad de carga se expresan en función de la ODM y del mismo modo en función de los orbitales naturales de espín (NSO), Ec. (3.78),

$$\rho(r; r') = \sum_k n_k \xi_k(r) \xi_k^*(r') \quad (3.86)$$

La densidad electrónica en función de los orbitales naturales es

$$\rho(r) = \sum_k n_k |\xi_k(r)|^2 \quad (3.87)$$

donde n_k son los números de ocupación de los orbitales naturales ξ_k en el intervalo de $[0, 2]$.

I.3.7.4. Representación en el Espacio de Momentos

El principio de incertidumbre nos indica que es imposible determinar con precisión en un sistema cuántico al mismo tiempo la posición y el momento. Las primeras aplicaciones del concepto de espacio fase a la mecánica cuántica hicieron uso de las funciones de Wigner y Husimi [40]. Estas funciones dan información contenida en la matriz densidad de un sistema.

El estado de un sistema mecánico-cuántico está descrito por un elemento $|ket\rangle$ definido en un espacio de Hilbert. En cualquier representación específica de este espacio, es reemplazado por una coordenada en particular. Las coordenadas o representaciones de las partículas más comunes en la mecánica cuántica son la posición y el momento. El estado descrito por el elemento $\langle bra|$ se define como un espacio dual, correspondiente del elemento $|ket\rangle$.

En la representación de posición, el estado $|ket\rangle$ se convierte en una función $\Psi(r) \in \mathcal{H}_r$, donde \mathcal{H}_r es el espacio de funciones complejas en función de r . En esta representación los operadores fundamentales son r_j y $i\hbar(\partial/\partial r_j)$. En la representación de momentos, el estado $|ket\rangle \in \mathcal{H}$ es una función $\tilde{\Psi}(p) \in \mathcal{H}_p$, donde \mathcal{H}_p es el espacio

de funciones complejas de $\vec{p} \in \mathfrak{R}^d$, pertenecientes a un espacio d -dimensional. Los operadores fundamentales en la representación de momentos son p_j y $i\hbar(\partial/\partial p_j)$.

En la Sección 3.7., se presentó el origen de la densidad de carga proveniente de la matriz de orden uno, que se obtiene de la función de onda que es solución de la ecuación de Schrödinger en la representación de la posición. Alternativamente se puede considerar una representación de la ecuación de Schrödinger en el espacio de momentos en donde las coordenadas son de momento en lugar de las de posición, para obtener soluciones directas. Un procedimiento para obtener una función de onda en la representación de momentos Φ es el dado por Dirac [41];

$$\Phi(X_1, X_2, \dots, X_N) = (2\pi)^{\frac{-3N}{2}} \int \Psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N) \exp \left[-i \sum_{j=1}^N \vec{p}_j \cdot \vec{r}_j \right] d\chi_1 \dots d\chi_N \quad (3.88)$$

en donde las variables $X_j = (\vec{p}_j, s_j)$ y \vec{p}_j se refieren a las coordenadas de momento para el j -ésimo electrón.

De una manera análoga a la matriz densidad de orden uno (ODM), la matriz densidad libre de espín, se puede definir en términos de la función de onda en el espacio de momentos como

$$\tilde{\gamma}(1; 1') = N \int \Phi(X_1, X_2, \dots, X_N) \Phi^*(X'_1, X'_2, \dots, X'_N)_{s=s'} ds_1 dX_1 dX_2 \dots dX_N \quad (3.89)$$

La diagonal de la matriz $\tilde{\gamma}(1; 1')$, es la densidad de momentos de una partícula libre de espín.

Es importante la relación entre las ODM, en la representación de posiciones y en la de momentos

$$\tilde{\gamma}(p; p') = (2\pi)^{-3} \int \gamma(r; r') \exp[-i(p'r - p \cdot r')] dr dr' \quad (3.90)$$

Estas matrices están conectadas por una transformada de Fourier, pero no existe una relación matemática rigurosa y directa entre $\rho(\vec{r})$ y su contraparte en el espacio de momentos $\pi(\vec{p})$ [42].

Las ODM son equivalentes por la Ec. (3.90) y contienen la misma información del sistema, pero $\pi(\vec{p})$ contiene información de los elementos fuera de la diagonal de la ODM en la representación de posición y ofrece contribuciones no locales de la ODM desde la perspectiva espacial.

I.3.8. Teoría de la Información

El problema de reconstruir una función a partir de un conjunto finito de datos es común en diversos problemas. Usualmente el conjunto finito de datos no es suficiente únicamente para determinar la función, y algún tipo de función debe ser elegida del conjunto de todas las funciones que tienen los datos correctos. Se debe entender por mejor función a aquella que sea tan cercana como sea posible, a la función original que generó los datos [43–47].

En 1948, Claude Shannon [48] introdujo una nueva vía probabilística para considerar la comunicación y crear simultáneamente la primera teoría matemática de la entropía, motivado por el problema de la transmisión deficiente en una comunicación ruidosa en un canal. Sus ideas fueron aplicadas rápidamente, y se crearon dos grandes líneas de investigación: la teoría de la información que emplea la probabilidad para estudiar las características estadísticas de los datos y sistemas de comunicación, y la teoría de codificación, la cual usa principalmente el álgebra y la geometría, para proporcionar códigos para diversas situaciones.

I.3.8.1. Entropía de Shannon

Existen diferentes definiciones de entropía en diversos campos, cada una con su particular interpretación y expresión. Para evitar confusión se especifica el tipo de entropía de la cual se trata, por lo que se conocen la entropía termodinámica, la informacional, la económico - dinámica, la ecológica, etcétera.

Shannon propuso algunos axiomas para la incertidumbre en una transmisión de información. Estos axiomas se basan en la suposición de tener un conjunto de posibles eventos cuyas probabilidades son p_1, p_2, \dots, p_n , los criterios establecidos permiten medir la aparición de un evento. Esta medida $H(p_1, p_2, \dots, p_n)$ requiere de que se cumplan ciertas condiciones.

- H debe ser continua en p_i
- Si las probabilidades p_i son iguales, entonces $p_i = 1/n$, y H debe ser una función monótona y creciente. Para eventos igualmente probables hay más elección, o incertidumbre cuando hay más posibles eventos.
- Si una elección se divide en dos sucesivas elecciones, el valor original de H debe ser la suma promediada de los valores individuales de H

Shannon [48] estableció el siguiente *Teorema* : *La única función H que satisface las tres condiciones anteriores tiene la forma,*

$$H = -K \sum_{i=1}^n (p_i) \log(p_i) \quad (3.91)$$

Esta función $H = -\sum (p_i) \log(p_i)$ (la K indica la cantidad de elección de una unidad de medida), juega un papel central en la medida de la información, elección e incertidumbre, y su forma se asocia al de la entropía de la mecánica estadística [49]. Esta función H se puede utilizar para.

Determinar el grado de incertidumbre, determinar la velocidad en la adquisición de la información y para la elección de las distribuciones de la probabilidad.

La entropía para un conjunto discreto de probabilidades $p_1 \dots p_n$, ha sido definida en la Ec. (3.91). De una manera análoga Shannon definió la entropía de una distribución continua con la función de distribución (x) como [48]:

$$H = - \int_{-\infty}^{\infty} p(x) \log p(x) dx \quad (3.92)$$

Para una distribución n -dimensional $p(x_1, \dots, x_n)$ se tiene,

$$H = - \int \dots \int p(x_1, \dots, x_n) \log p(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n \quad (3.93)$$

Después de la teoría propuesta por Shannon, ésta se ha utilizado en una gran variedad de aplicaciones, entre ellas en la reconstrucción y análisis de información. Se ha aplicado también en los últimos años en el estudio de fenómenos físicos y químicos.

Las probabilidades de la densidad de las entropías de Shannon, se obtienen de las funciones de onda en la representación de posiciones $\Psi(r_1, \dots, r_n)$ (Ec. 3.84a) y de la función de onda en la de momentos $\Phi(p_1, \dots, p_n)$ (Ec. 3.88). Las entropías de Shannon normalizadas al número de electrones se expresan como:

$$S_\rho^N = - \int [\rho(r)] \ln[\rho(r)] dr \quad (3.94)$$

$$S_\pi^N = - \int [\pi(p)] \ln[\pi(p)] dp \quad (3.95)$$

Gadre y colaboradores [51] han utilizado la suma de las entropías como una cantidad para evaluar la calidad de las bases, ya que con esta cantidad se consideran ambos espacios complementarios $\Psi(r_1, \dots, r_n)$ y $\Phi(p_1, \dots, p_n)$, y esto se debe a que una cantidad es mínima cuando la otra se maximiza. Esta suma de entropías se expresa como

$$S_T^N = S_\rho^N + S_\pi^N \quad (3.96)$$

Esta suma de entropías S_T [52], provee una medida balanceada de la incertidumbre en un sistema, tomando en cuenta las condiciones de frontera de la distribución en ambos espacios.

I.3.8.2. Entropía de Jaynes y Principio de Máxima Entropía

La ODM tiene una cierta probabilidad de salida de un experimento, si la ODM se puede definir a partir de la función de onda $\Psi(r_1, \dots, r_n)$, entonces se considera ésta suficiente para determinar la información contenida y relevante [53, 54], de donde se

obtiene ρ la cual está definida por la Ec. (3.84a). Entonces la ODM, se considera completa [53, 54].

Este hecho implica algunos conceptos matemáticos en particular, ya que estas cantidades pueden ser expresadas por operadores hermíticos y que las medidas en los experimentos pueden ser expresadas en términos de valores esperados.

De las Ecs. (3.78, 3.79) conocemos la representación de la matriz densidad de orden uno, donde los λ_k son los números de ocupación y χ_k son los orbitales naturales de espín. De la Ec. (3.87), para la matriz de orden uno reducida de espín, se sabe que el conjunto de n_k son los números de ocupación que están en el intervalo de [0,2] y ξ_k son los orbitales naturales libres de espín.

Para la entropía en la matriz densidad, Jaynes [53, 54] ha propuesto

$$S = -Tr\{\{\rho(r, r')\} \ln[\rho(r, r')]\} \quad (3.97)$$

y como la traza de la matriz densidad $\rho(r, r')$ puede ser calculada por los números de ocupación de la Ec. 3.97, se puede expresar como:

$$S_{Jaynes}^N = - \sum_{k=1}^n (n_k) \ln(n_k) \quad (3.98)$$

ver pag. 86 y 38

Las Ecs. (3.94, 3.95 y 3.98) representan la entropía normalizada al número de electrones. Pero en esta Tesis también se emplean las entropía normalizadas a la unidad, expresada por la siguiente ecuación:

$$S^U = \frac{S^N}{N} + \ln N \quad (3.99)$$

Se introduce una nueva expresión de la entropía de Jaynes promediada por electrón o únicamente entropía de Jaynes promediada (S^P), la cual se refiere a los efectos electrónicos únicamente, y que puede entenderse también como la entropía normalizada a la unidad sin el efecto estadístico de $\ln N$.

$$S_{Jaynes}^P = \frac{S_{Jaynes}^N}{N} \quad (3.100)$$

El Principio de Máxima Entropía es un tratamiento propuesto por Jaynes [53,54], con carácter predictivo de las propiedades termodinámicas en equilibrio y basado en el concepto de entropía propuesto por Shannon [48] y establece que la distribución de probabilidad sobre estados microscópicos que tienen máxima entropía, proveen la mejor representación del estado del sistema.

I.3.8.3. Conjetura de Collins

Debido a la importancia que tiene la densidad de carga, se han buscado métodos que nos permitan construir funciones de la densidad, a partir de datos disponibles. Collins [55, 56], reportó un estudio en el que sustenta una hipótesis con base en la maximización de la entropía.

La entropía extraída de la matriz densidad es un funcional sencillo, que involucra a los números de ocupación n_k Ec. (3.98), y que por provenir de una ODM libre de espín adopta valores entre [0,2]. Los valores de n_k en sistemas químicos estudiados con la mecánica cuántica, cambian cuando se emplean métodos que incluyen correlación electrónica. [55, 56].

Se ha definido la energía de correlación de acuerdo a la Ec. (3.59). De donde ε es la energía exacta del sistema, o ε_0 la energía del método que incluye correlación electrónica, y E_{HF} es la energía de Hartree-Fock o la energía de la partícula independiente.

La energía de correlación y la entropía de una matriz de orden uno han sido relacionadas por Collins en una conjetura que se expresa como:

$$E_{corr} = -\kappa \sum_k (n_k) \ln(n_k) \quad (3.101)$$

ver pag 86 y 37

La energía E_{corr} para una partícula independiente es cero, lo cual ocurre en el esquema de Hartree-Fock cuando $\varepsilon = E_{HF}$, y la entropía de Jaynes obtenida de densidad de carga $\rho(r) = n^0$, para un estado de partícula independiente S_{RHF} puede definirse como:

$$S_{RHF}^{close} = -N'2 \ln 2 = -N \ln 2 \quad (3.102)$$

donde S_{RHF}^{close} es la entropía para sistemas de capa cerrada, y N' es el número de orbitales doblemente ocupados.

En el esquema de Hartree-Fock la energía de correlación de un estado de partícula independiente es cero y la energía es $-N'2ln2$ para los N' orbitales doblemente ocupados, por lo tanto la Ec. (3.101) puede reescribirse como:

$$E_{corr} = -\kappa \left[\sum_k (n_k \ln(n_k)) \right] + C \quad (3.103)$$

donde $C = S_{RHF}^{close}$, y muestra la medida de la desviación de los números de ocupación de un sistema correlacionado, con respecto a valores Hartree-Fock desde un punto de vista entrópico.

II. APLICACIÓN DE LA TEORÍA DE LA INFORMACIÓN PARA ESTABLECER UNA METODOLOGÍA

La motivación por aplicar la teoría de información, proviene de la dificultad de encontrar una función de onda que resuelva exactamente la ecuación de Schrödinger. Existen varias aproximaciones para encontrar la función de onda. Algunas de ellas involucran la densidad electrónica y las matrices de la densidad.

Se sabe que la densidad electrónica es una cantidad real, accesible a través de la difracción de rayos-X, que está relacionada en la interpretación de fenómenos físicos y químicos y adquiere una gran importancia debido a la propuesta de Hohenberg-Kohn [57], según la cual el funcional $E[\rho(r)]$ permite conocer las propiedades del sistema.

La teoría de la información es una herramienta particularmente útil para el estudio de la información en un sistema, que nos permite evaluar la calidad de una función de onda a través de la densidad electrónica $\rho(r)$, con la ayuda de la entropía de Shannon, y de las matrices de la densidad particularmente la ODM, a través de los números de ocupación empleados por la entropía de Jaynes.

La teoría de la información se ha utilizado desde los años cuarenta [58, 59] en varias aplicaciones a la química, y particularmente en química cuántica. Los estudios se han dirigido principalmente a dos líneas: la evaluación de la calidad de la base utilizada para calcular la densidad electrónica y la ODM [60–62], y la aplicación de éstas para predecir propiedades físicas o químicas [63–65, 85]. A continuación se mencionan algunos trabajos relevantes para el desarrollo de la teoría de la información.

Jaynes utilizó los conceptos de Shannon para predecir propiedades de equilibrio

termodinámico [53]. Collins conjeturó que la energía de correlación y la entropía de Jaynes están relacionadas directamente [55, 56].

Ziesche [66] ha medido las posibles fuerzas de correlación en sistemas químicos, utilizando los números naturales de ocupación.

Esquivel y colaboradores [64] reportaron un estudio de la entropía de Jaynes de series isoelectrónicas de Li. con funciones de onda altamente correlacionadas. variando las bases para demostrar como la energía de correlación (E_{corr}), está linealmente relacionada con la entropía de Jaynes (S_{Jaynes}), comprobando de un modo numérico la conjetura de Collins.

Machta ha indicado que hay una relación lineal entre la entropía de Gibbs y la de Shannon, por medio de una constante [50]. Rajagopal ha indicado que la entropía de Shannon tiene una representación estadística [67]. Entre algunas de las aplicaciones dadas a la teoría de la información, están los trabajos de Gadre sobre el análisis de las entropías de Shannon [68, 69, 71] para átomos con funciones de onda tipo Slater calculadas por Clementi [70]. En estos trabajos se muestra como las entropías de Shannon en la representación de posiciones S_ρ y de momentos S_π , son invariantes respecto a una transformación de coordenadas electrónicas [71]. También utilizan estas entropías para medir la calidad de la función de onda [69].

Se han utilizado éstas entropías para medir las distribuciones de carga atómica y la densidad de momentos. [72] para relacionarlas con cantidades físicas, como el potencial de ionización. Utilizando la entropía de Kullback-Leibler [73]. Nagy y Parr [61] utilizaron una expresión de la entropía informacional para medir la calidad de una función de onda para diferentes átomos. utilizando la energía cinética para medir la entropía.

Recientemente Hô *et. al.* han reportado un análisis de los índices de similitud [74] para moléculas pequeñas. basándose en el concepto de distancia informacional. Muestra que la información contenida en el espacio de momentos, es un buen índice de la cantidad de separación de carga presente en la molécula. La entropía de Shannon en

la representación de posiciones disminuye con el incremento de la separación de carga, y como tal se puede utilizar como reflejo de la estructura o del grado de localización electrónica en el sistema. En este trabajo se introduce el concepto de entropía local de Shannon [74].

Otra de las aplicaciones de la entropía de Shannon hecha por Hô *et. al.* es la relacionada con la energía de excitación promedio [30]. En ese trabajo calcularon las entropías de Shannon para algunos átomos y moléculas, y examinaron el logaritmo medio de la energía de excitación en la teoría de *poder de frenado* y su relación con la calidad de la función de onda, y mostraron cómo el principio de máxima entropía de Jaynes [54], puede ser usado para evaluar el modelo de plasma local.

Gadre ha encontrado una relación directa entre la entropías total de Shannon y el número de electrones N de un sistema [51], y Hô *et. al.* relacionaron ésta suma de entropías de Shannon, con la cantidad de correlación electrónica [63].

Recientemente alguna de las entropías se han utilizado para caracterizar la naturaleza de la información contenida en un sistema químico, a fin de encontrar conceptos útiles para sistemas moleculares o atómicos [51, 63–65, 85], tales como la energía de excitación promedio, la periodicidad, la calidad de las bases, o la cantidad de correlación incluida en un método.

En el trabajo desarrollado por Esquivel y colaboradores [64, 75], se analizaron las entropías informacionales de átomos. En las siguientes etapas del trabajo de este grupo, se considera el análisis de las entropías de moléculas. Además del trabajo de Esquivel se ha comprobado con el de Gadre *et. al.* [68] y Hô *et. al.* [76] que el uso de las funciones tipo Slater cumplen con las condiciones de densidad de carga y por eso se espera que den buenos resultados para átomos y dan muy buenos resultados en entropías informacionales.

Hasta este momento se tiene un panorama general, se han investigado las entropías de átomos y moléculas principalmente en dos sentidos para: 1. Medir la calidad de las bases (gaussianas o Slater) con las cuales se representa la función de onda y 2.

Obtener la relación entre las entropías, con propiedades físicas o químicas.

En esta parte del trabajo se presentan las entropías de Jaynes y de Shannon, para la serie isoelectrónica de Li a Ne^{7+} , utilizando diferentes bases gaussianas y diferentes métodos con correlación electrónica, para comparar los resultados con reportes presentados previamente para la entropías de Jaynes [64] y de Shannon [75]. Esta parte de la Tesis se realizó con la finalidad de establecer una metodología confiable. Las funciones de onda utilizadas en este capítulo, fueron calculadas con el paquete computacional Gaussian94 [82].

Para la entropía de Jaynes se utilizó una serie atómica isoelectrónica para conocer la calidad de las bases gaussianas, y comparar con valores de energía de correlación reportados previamente [77]. Después de este análisis se pueden extender éstos estudios, a sistemas isoelectrónicos atómicos y moleculares más grandes.

Se calcularon las entropías de Shannon, para la serie atómica isoelectrónica para analizar la influencia que tienen N y Z y determinar sus comportamientos y significados. Estos resultados de las entropías de Shannon isoelectrónicos, se compararon con los resultados reportados anteriormente por Gadre [51] obtenidos con orbitales tipo Slater.

La Metodología incluye,

1. *Entropías estudiadas.* Los tipos de entropía calculadas.
2. *Sistema de estudio.* El sistema atómico de referencia estudiado.
3. *Métodos empleados.* Métodos que incluyen diferentes cantidades de correlación.
4. *Estudios para la elección de la base.* Análisis de la sensibilidad de las bases empleadas.

II.1. ENTROPÍAS ESTUDIADAS

Para cada conjunto de sistemas atómicos y moleculares de esta Tesis, se calcularon las entropías informacionales de Jaynes y de Shannon. Estas entropías se expresaron en algunos casos como normalizadas a la unidad o al número de electrones Ecs. (3.94, 3.95, 3.98, 3.99).

Las entropías de Jaynes calculadas son, la normalizada al número de electrones S_{Jaynes}^N , (Ec. 3.98), la normalizada a la unidad S_{Jaynes}^U , (Ec. 3.99), y la entropía promediada S_{Jaynes}^P , (Ec. 3.100).

Las entropías de Shannon calculadas son, la de representación de posiciones normalizada al número de electrones S_ρ^N (Ec. 3.94), y la normalizada a la unidad S_ρ^U (Ec. 3.99). La entropía en espacio de momentos normalizada al número de electrones S_π^N (Ec. 3.95), y la normalizada a la unidad S_π^U (Ec. 3.99). También se presentan las entropías totales Ec. (3.96). Para el cálculo de las entropías de Shannon se utilizó un esquema de integración tridimensional [78, 79]. Para calcular la densidad de momentos, la función de onda en coordenadas de espacio fue transformada en espacio de momentos utilizando una formulación estándar [80].

II.2. SISTEMA DE ESTUDIO

En esta parte de la Tesis se reportan los cálculos de las entropías de la serie isoelectrónica atómica de 3 electrones de Li a Ne^{7-} (Tablas 1 y 2). Ya que existe información de las entropías [64] y de las energías de correlación [77], con las cuales comparar. Estas Tablas se encuentran en el Apéndice.

En el cálculo de las funciones de onda de todos los átomos de esta serie, se consideraron las configuraciones electrónicas que corresponden al estado basal del Li ($^2S_{1/2}$) [81].

Para obtener las entropías de éstos sistemas atómicos se probaron diferentes métodos teóricos y el conjunto de bases adecuadas para establecer condiciones confiables.

II.3. MÉTODOS EMPLEADOS

Para el cálculo de las entropías de Jaynes se deben utilizar métodos que incluyan correlación electrónica y cualquier conjunto de bases tipo Slater o gaussiano. Para elegir el mejor par método y base, se probaron tres métodos y seis bases para la serie electrónica de Li a Ne^{7+} .

Se sabe que para calcular las funciones de onda atómicas, es común utilizar bases tipo Slater. En este trabajo se utilizarán bases de tipo gaussiano, que están implementadas en diversos paquetes de cómputo, y comúnmente se emplean para calcular funciones de onda de moléculas.

Los métodos que incluyen correlación electrónica que fueron probados son CCD (coupled cluster con excitaciones dobles), CISD (interacción de configuración que incluye excitaciones simples y dobles) y QCISD (método de interacción de configuración cuadrática con excitaciones simples y dobles), empleando la base 6-311G en todos los casos.

Se tomaron como referencia los datos de la serie de Li a Ne^{7+} reportados por Esquivel *et. al.* [64, 75], obtenidos con un método full CI con diferentes grados de correlación y bases Slater, para comparar la calidad de los cálculos aquí presentados. En el Apéndice se encuentra la Tabla (3), donde se presentan los resultados de la energía de correlación y las entropías reportadas.

Los resultados de la misma serie isoelectrónica con los tres diferentes métodos están reportados en la Tabla (1). Los resultados de la energía de correlación de esta Tabla (1) no se toman como referencia. Esto se debe a que las bases empleadas por el paquete de cómputo muestran diferentes grados de correlación para cada átomo. Comparando las energías reportadas como exactas en [77] Tabla (4), y restando la energías CISD obtenidas con el paquete de cómputo Tabla (1), se obtiene una energía de correlación con diferentes grados de correlación. Sin embargo el comportamiento de las entropías provenientes de la densidad de carga no muestran éstas discrepancias.

En la Figura (1) se presenta el comportamiento de la entropía de Jaynes norma-

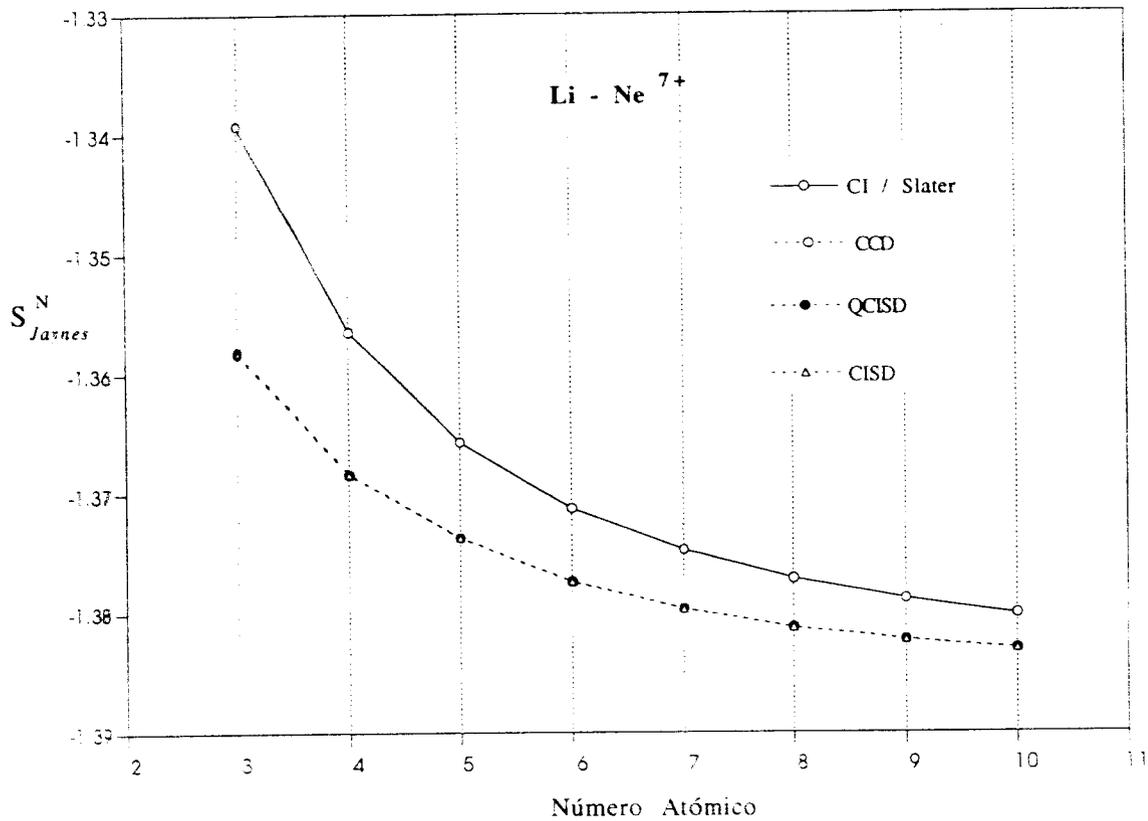
lizada al número de electrones N (S_{Jaynes}^N), calculada con la Ec. (3.98) a partir de funciones de onda de diferentes métodos. La línea continúa representa el comportamiento de la entropía obtenida por Esquivel [64] de la Tabla (3), las entropías de las líneas punteada son obtenidas con los diferentes métodos de la Tabla (1).

En esta Figura se observa que la entropía de Jaynes disminuye con el aumento de Z , esto indica una atracción gradual de la población electrónica en los orbitales atómicos.

Se observa de la Figura (1), que la tendencia es la misma para las entropías calculadas con los tres métodos empleados y el full CI ya reportado, los cuales incluyen diferentes grados de correlación, aunque en la Figura no se distinguen los resultados, porque se traslapan los datos en la línea punteada. Los valores más altos son los correspondientes a la entropía calculada con el método full CI y las bases tipo Slater, lo cual indica mayor contenido de correlación electrónica contenida, de acuerdo al principio de máxima entropía (MEP) [54]. Las otras tres entropías contienen menor correlación ya que están por debajo y en el mismo intervalo.

Las entropías de Jaynes presentan el mismo comportamiento al utilizar diferentes métodos, y varía en los valores, lo que indica que entre más correlación contenga un método empleado, mayor será el valor de la entropía de Jaynes.

FIGURA 1. Gráfica de Z contra la entropía de Jaynes (S_{Jaynes}^N), para la serie isoelectrónica de Li a Ne^{7+} . La entropía de línea continua fué obtenida del método full CI y bases Slater [64]. las entropías de líneas punteadas fueron calculadas con los métodos CCD (círculos), CISD (triángulos) y el método QCISD (puntos negros) con la base 6-311G Tablas (1. 3). Las entropías están expresadas en unidades atómicas.



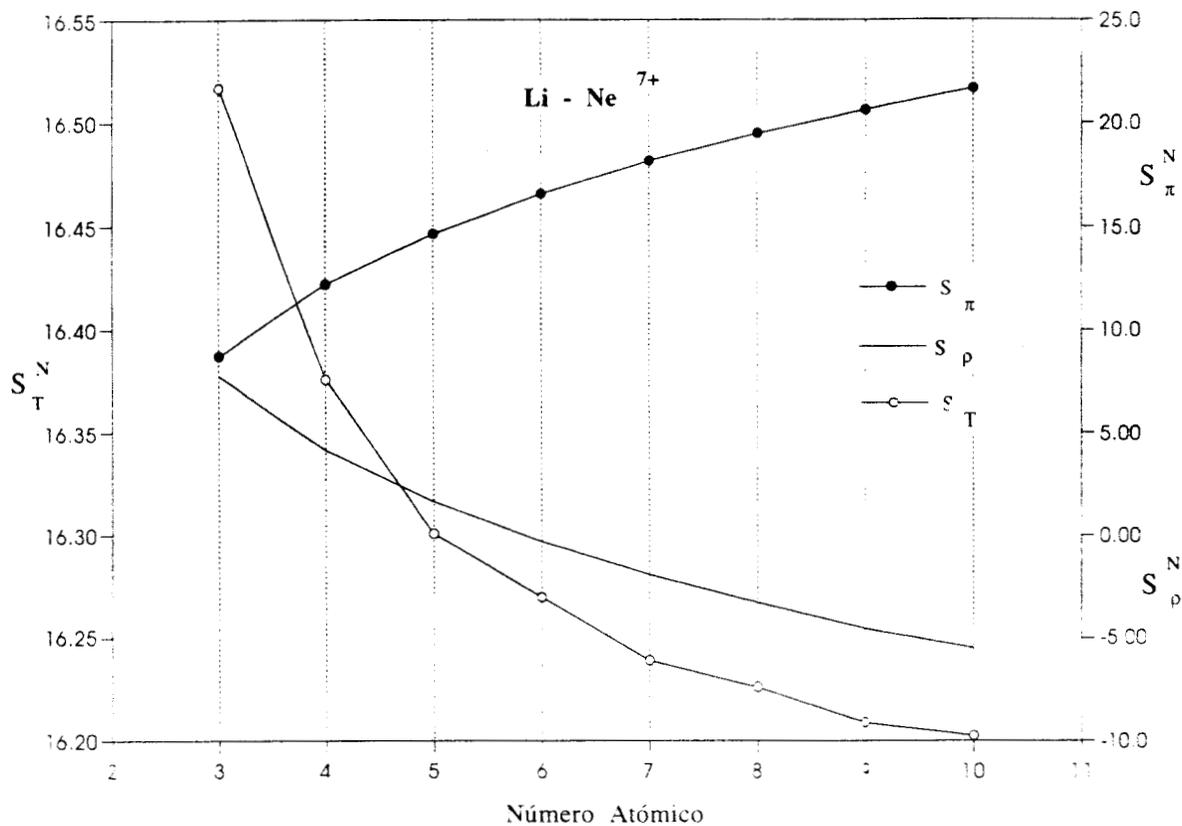
Se presentan en la Figura (2) las entropías de Shannon obtenidas con el método full CI, reportados de la Tabla (3), los otros valores de entropías de Shannon calculados con los tres métodos CCD, CISD y QCISD están reportados en la Tabla (1). Las entropías en representación de momentos (S_{π}^N) se grafican con puntos negros, las entropías totales (S_T^N) con círculos, y las restantes corresponden a la representación de posiciones. Se comparan las Tablas (3 y 1) y se observan las mismas tendencias.

Para los valores de CI reportados anteriormente [75], la entropía de Shannon en la representación de posiciones (S_{ρ}^N) disminuye con el aumento del número atómico Z , indica la contracción gradual de la densidad electrónica $\rho(r)$. La entropía en la representación de momentos (S_{π}^N) aumenta con Z , de manera inversa que la entropía en la representación de espacio, tal como se espera del principio de incertidumbre de Heisenberg, ya que son espacios complementarios. La entropía total disminuye con el aumento del número atómico, lo que refleja la influencia que ejerce el núcleo, y la mayor influencia de la entropía en la representación de posiciones. Las tres entropías muestran una tendencia sin cambios de pendiente, reflejando el buen comportamiento de la densidad electrónica proveniente de los diferentes métodos.

Las entropías S_{ρ}^N y S_{π}^N obtenidas con los métodos CCD, CISD y QCISD, y sus tendencias se dan en el mismo sentido. Para la entropía total S_T^N se observa una diferencia con los valores obtenidos por Esquivel, de la Tabla (3). También se observa la misma diferencia con las entropías de Jaynes de la Figura (1).

Los resultados mostrados en las Tablas (1 y 3), donde se comparan las entropías de Jaynes y Shannon obtenidas por Esquivel *et. al.* y las obtenidas con los métodos CCD, CISD y QCISD, indicando comportamientos similares. Al final de ésta comparación se optó por utilizar el método CISD para los posteriores cálculos, debido a que en el paquete de cómputo empleado, los métodos CCD y QCISD están limitados para diferentes sistemas atómicos y moleculares.

FIGURA 2. Gráfica para la serie isoelectrónica de Li a Ne^{7+} , de Z contra las entropías de Shannon, en la representación de posiciones S_{ρ}^N (línea continua), en espacio de momentos S_{π}^N (línea continua con puntos negros) y total S_T^N (línea continua con círculos). Las entropías fueron calculadas con el método full CI y bases Slater [64] Tabla (3), y los resultados de la Tabla (1). Las entropías están expresadas en unidades atómicas.



II.4. ESTUDIOS PARA LA ELECCIÓN DE LA BASE

Después de seleccionar el método de correlación, se probaron diferentes bases gaussianas para conocer su comportamiento, lo que nos indicará la sensibilidad de las entropías informacionales a las bases.

Utilizando el método CISD se calcularon las funciones de onda de esta misma serie de Li a Ne^{7+} , con las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G y 6-311G, para seleccionar la base que mejor describa la función de onda. Estos resultados están en la Tabla (2), y se comparan con los resultados de la Tabla (3) reportados anteriormente [64, 75].

El conjunto de las entropías de Jaynes normalizadas al número de electrones (S_{Jaynes}^N), de las Tablas (2 y 3) se muestran en la Figura (3) las entropías de Jaynes calculadas para la serie isoelectrónica de Li a Ne^{7+} .

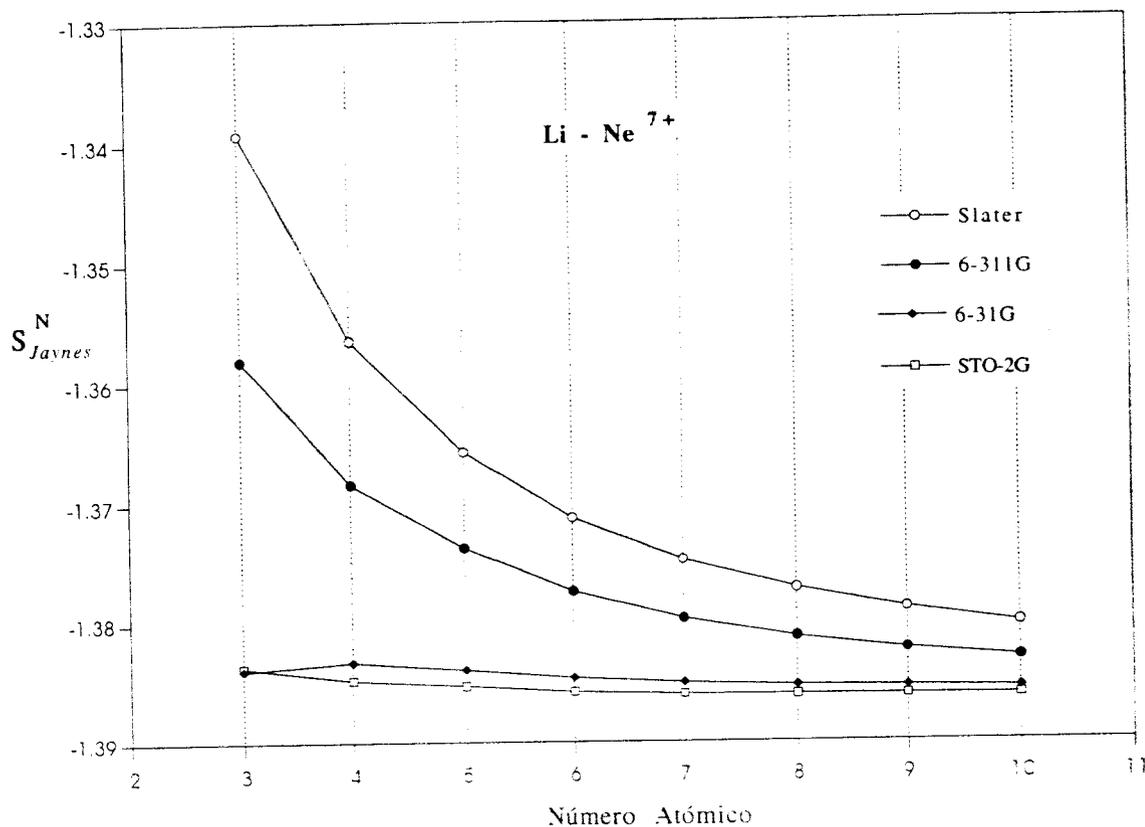
En esta Figura (3) se observan diferentes valores de entropía de S_{Jaynes}^N , de acuerdo a la base empleada. Los valores de entropía más altos corresponden a los valores calculados con el método full CI y la base tipo Slater (línea continua con círculos), la entropía que sigue es la calculada con el método CISD y la base 6-311G (línea continua con punto negro), más abajo se encuentran con menor cantidad de correlación las demás bases, que corresponden a la 6-31G (línea continua con rombos) y la STO-2G (línea continua con cuadros), como representativas de la Tabla (2) (principio de máxima entropía).

Los valores de entropía calculados con la base 6-311G, son los que más se acercan a la entropía calculada con funciones tipo Slater, y es la que se empleará en el estudio de sistemas subsecuentes.

En la Tabla (2) se reportan también los valores de las entropías de Shannon, calculados con el método CISD y las bases mencionadas. De la Tabla (2) se obtiene que la mejor base que describe éstas entropías es también la 6-311G, comparando los resultados con los valores de la Tabla (3).

La base 6-311G fue seleccionada porque describe mejor la distribución electrónica que las otras bases de la Tabla (2). además para utilizar el método CISD para sistemas electrónicos mayores se necesita una base con el número de funciones suficientes para promover excitaciones electrónicas y efectuar un cálculo CI, la base 6-311G es suficiente para promover excitaciones hasta el Kr. a partir del Rb no se encuentra una base adecuada.

FIGURA 3. Gráfica de Z contra las entropías de Jaynes (S_{Jaynes}^N), para la serie iso-electrónica de Li a Ne^{7+} , las entropías fueron calculadas con el método CI y bases tipo Slater (línea y círculos) Tabla (3), y con las bases STO-2G (línea continua y cuadros), 6-31G (línea continua y rombos) y 6-311G (contínua y punto negros) Tabla (2). Las entropías están expresadas en unidades atómicas.



III. ESTUDIO DE ENTROPÍAS INFORMACIONALES EN SISTEMAS QUÍMICOS

III.1. SISTEMAS DE ESTUDIO

En ésta investigación se eligieron diversos sistemas atómicos y moleculares, probando primero la conjetura de Collins en moléculas. Después investigando acerca de la cantidad de información contenida en la densidad de carga y la matriz densidad de orden uno. Posteriormente analizando los factores que influyen en las entropías utilizando átomos, para estudiar como influyen el número atómico Z , o el número de electrones N , manteniendo constantes uno u otro. Finalmente en la búsqueda de significado físico o químico en las entropías informacionales.

Para estudiar el comportamiento, significado y contenido de las entropías se eligieron los sistemas atómicos porque es más fácil estudiar la distribución electrónica esféricamente simétrica que depende de un solo núcleo. ya que las moléculas presentan una distribución electrónica más compleja.

Para el estudio de la entropía de Jaynes se utilizó una serie atómica isoelectrónica, para después extender éstos estudios a otros sistemas electrónicos atómicos y moleculares más grandes.

Las entropías de los sistemas neutros se estudiaron y compararon con los sistemas isoelectrónicos, para diferenciar los efectos del número de electrones (N) o del número atómico (Z) sobre la entropía. En el estudio de sistemas neutros se introduce una nueva expresión de la entropía, denominada entropía promedio. Ec. (3.100).

Las entropías de los sistemas isonucleares se compararon con los resultados de los otros dos grupos isoelectrónico y neutro, para determinar como varía la entropía con cada parámetro.

Las entropías de Shannon se estudiaron con los mismos sistemas atómicos, para analizar la influencia que tienen N y Z y determinar sus comportamientos y significados.

Los resultados de las entropías de Shannon de los sistemas atómicos neutros e isoelectrónicos, se compararon con resultados reportados anteriormente por Gadre [51] obtenidos con orbitales tipo Slater.

En esta Tesis se estudiaron los siguientes sistemas químicos:

- Serie isoelectrónica de átomos de 3 electrones de Li a Kr^{33+} (Tablas 5 y 6).
- Serie de átomos neutros de H a Kr (Tablas 7 y 8).
- Serie isonuclear de Ar a Ar^{16+} (Tablas 9 y 10).
- Serie isoelectrónica molecular de 10 electrones de CH_4 , HF, H_2O , NH_3 (Tablas 11, 12, 13 y 14).
- Serie isoelectrónica molecular de 14 electrones de CO, HCCH, HCN, N_2 (Tablas 15, 16, 17 y 18).
- Serie isoelectrónica molecular de 18 electrones de CH_3F , CH_3CH_3 , CH_3NH_2 , CH_3OH , HOOH , H_2S , HCl (Tablas 19, 20, 21 y 22).

Estas Tablas se encuentran en el Apéndice. Las funciones de onda de esta Tesis se calcularon con el paquete computacional Gaussian en alguna de sus dos versiones Gaussian94 [82] ó Gaussian98 [83]. Los cálculos se efectuaron en una computadora *Silicon Graphics*.

Se calcularon las funciones de onda para la serie isoelectrónica de Li hasta Kr^{33-} (Tablas 5,6), utilizando la versión Gaussian94, igualmente las funciones de onda para la serie de H hasta Kr (Tablas 7,8) excepto para los átomos K, Cr y Fe de la serie de átomos neutros, para los cuales se utilizó la base STO-6G y la versión Gaussian98, porque utilizando la base 6-311G se obtuvieron números de ocupación negativos para

K y Cr y mayor que dos para el Fe. La serie isonuclear de Ar hasta Ar^{16+} (Tablas 9,10) fue calculada con Gaussian94.

Las series isoelectrónicas de moléculas se emplearon primero para comprobar la conjetura de Collins, después se analizó la relación que hay entre ambas expresiones de entropía, comparando la información contenida en la densidad de carga y la diagonal de la matriz densidad de primer orden, por lo cual se calcularon las entropías de Jaynes y de Shannon para las moléculas de 10, 14 y 18 electrones, con funciones de onda de los métodos CISD y QCISD, empleando dos series de bases, el conjunto de bases no polarizadas STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G y 6-311G, y el que incluye bases polarizadas y difusas STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**. Tablas (11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 y 22).

III.2. DISCUSIÓN

En esta Sección se presentan las entropías de los diferentes sistemas atómicos para analizar su comportamiento e interpretar su significado. Los resultados de este estudio están en proceso de publicación [84] y parte de ésta información ya se ha publicado [85]. Para moléculas se presentan los resultados que prueban la conjetura de Collins para sistemas isoelectrónicos [86], se muestra también la relación entre la densidad de carga y la diagonal de la matriz densidad de orden uno, y la cantidad de información contenida en cada una [65].

Se utilizan sistemas atómicos para estudiar el aspecto y el comportamiento de las entropías analizando sus cambios al cambiar el número atómico Z , el número de electrones N o ambos. Para estudiar el significado de las entropías, éstas se relacionan con las energías de correlación y se comparan con algunas propiedades periódicas, como el potencial de ionización.

Con este análisis se pretende esclarecer el significado y utilidad de las entropías informacionales, dirigiendo el estudio a relacionarlas con propiedades físicas (de con-

tenido electrónico, energético, o periodicidad) y químicas (de características de reactividad).

III.2.1. Caracterización y Comportamiento de las Entropías Informacionales

Para conocer la forma de las entropías, se han estudiado tres conjuntos de sistemas atómicos ya mencionados. Se presentan las entropías de Jaynes y de Shannon en sus formas normalizada al número de electrones y a la unidad, además se introduce una nueva expresión de la entropía de Jaynes denominada entropía promediada por electrón, o entropía promediada.

Para la serie isoelectrónica se presentan las Figuras (4 y 5), para la serie neutra las Figuras (6 a 10), y para la serie isonuclear las Figuras (11 a 14). Algunos de éstos sistemas han sido comparados con resultados reportados previamente, lo cual dará confiabilidad al trabajo presentado.

III.2.1.1. Sistemas Isoelectrónicos Atómicos y Moleculares

Para la serie isoelectrónica de Li a Kr^{33+} se presentan las Figuras (4 y 5), donde se muestra la forma que presentan las entropías de Jaynes y Shannon respectivamente, obtenidas con funciones de onda calculadas con el método CISD y la base 6-311G, de los datos de las Tablas (5 y 6).

En esta serie isoelectrónica se mantiene constante el número de electrones $N = 3$ y la multiplicidad de cada sistema ($^2S_{1/2}$), variando el número atómico Z .

En la Figura (4) se presenta el número atómico (Z) versus la entropía de Jaynes normalizada al número de electrones (S_{Jaynes}^N). En la gráfica se observa la tendencia decreciente de la entropía con el aumento de Z en este caso el número de ocupación n_1 en el orbital $1s$ tienden a 2, comportándose en el límite de una partícula independiente, el número de ocupación $n_2 \approx 1$ y el valor de la entropía de Jaynes se aproxima a cero. De manera general se puede decir que esta entropía tiene un comportamiento tendiente al valor $-2\ln 2$, ya que el contenido nuclear de cada átomo atrae más a

los tres electrones, y tiende a atraer más el par de electrones en el primer orbital doblemente ocupado $1s^2$. También se observa la atracción que el contenido nuclear ejerce sobre los tres electrones, ya que la diferencia entre las entropías de cada átomo es cada vez menor.

En la Figura se observan cambios en la tendencia, en los átomos Na, Cl, Ar, K, Ca y Ga. Esto es atribuido a efectos de la base empleada, ya que las bases han sido parametrizadas para los átomos en moléculas.

Se puede decir que para cualquier sistema isoelectrónico la entropía disminuye con el aumento de la carga nuclear. Para sistemas isoelectrónicos neutros tal como las moléculas, este comportamiento descendiente no es observado tan claramente, pero sí se observa que están en un intervalo característico de entropía. Cuando el núcleo atrae más la densidad electrónica se está localizando la carga.

Comparando los sistemas isoelectrónicos atómicos y moleculares, se observa que los valores de entropía son muy similares. Por ejemplo, para las especies de 10 electrones calculadas con el método CISD y la base 6-311G, el CH_4 tiene una entropía de $S_{\text{Jaynes}}^U = 1.67057$, NH_3 (1.66429), H_2O (1.65588), y HF (1.64665) datos de la Tabla (13), y de la Tabla (8) se obtiene que Ne tiene una entropía de $S_{\text{Jaynes}}^U = 1.635312$. Esta serie está ordenada con el aumento de Z para el átomo más pesado, y se observa la disminución de la entropía. Se hace evidente que S_{Jaynes} sirve para caracterizar un sistema.

FIGURA 4. Gráfica del número atómico (Z) contra la entropía de Jaynes (S_{Jaynes}^N), para la serie isoelectrónica de Li a Kr^{33+} . La entropía fue calculada con el método CISD y la base 6-311G Tabla (5). Las entropías están expresadas en unidades atómicas.

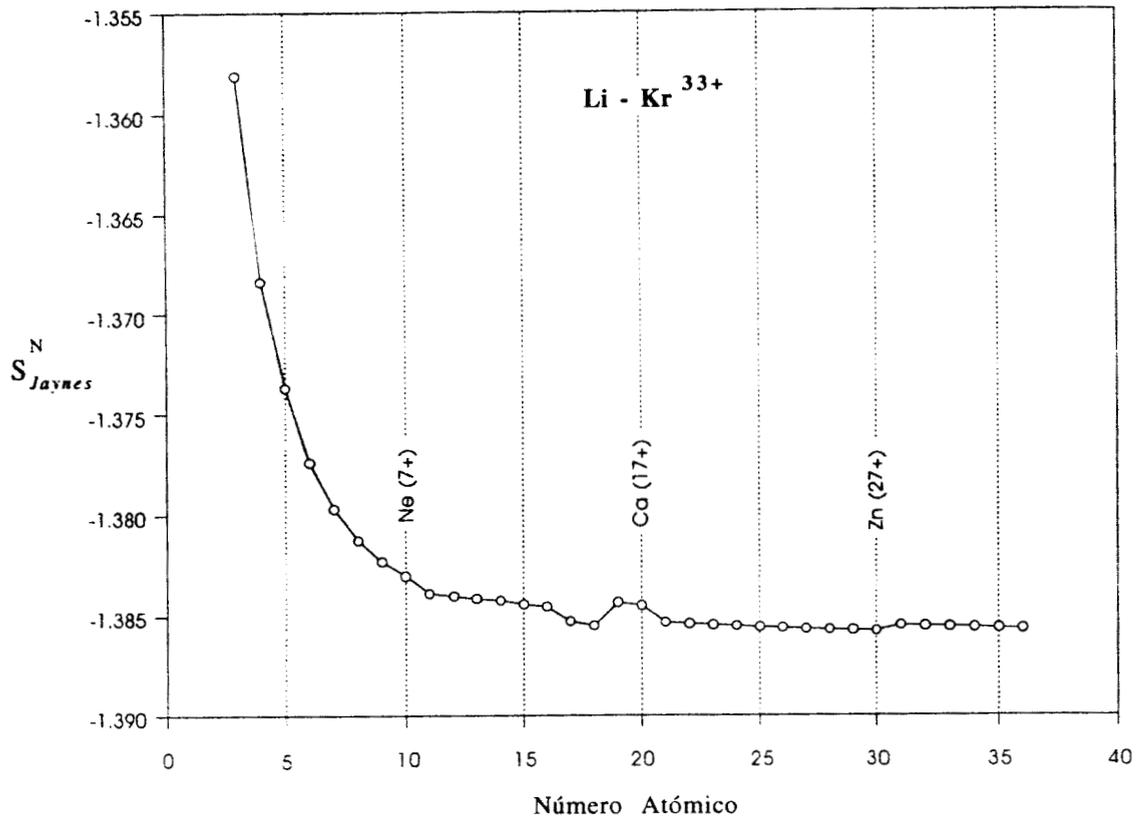
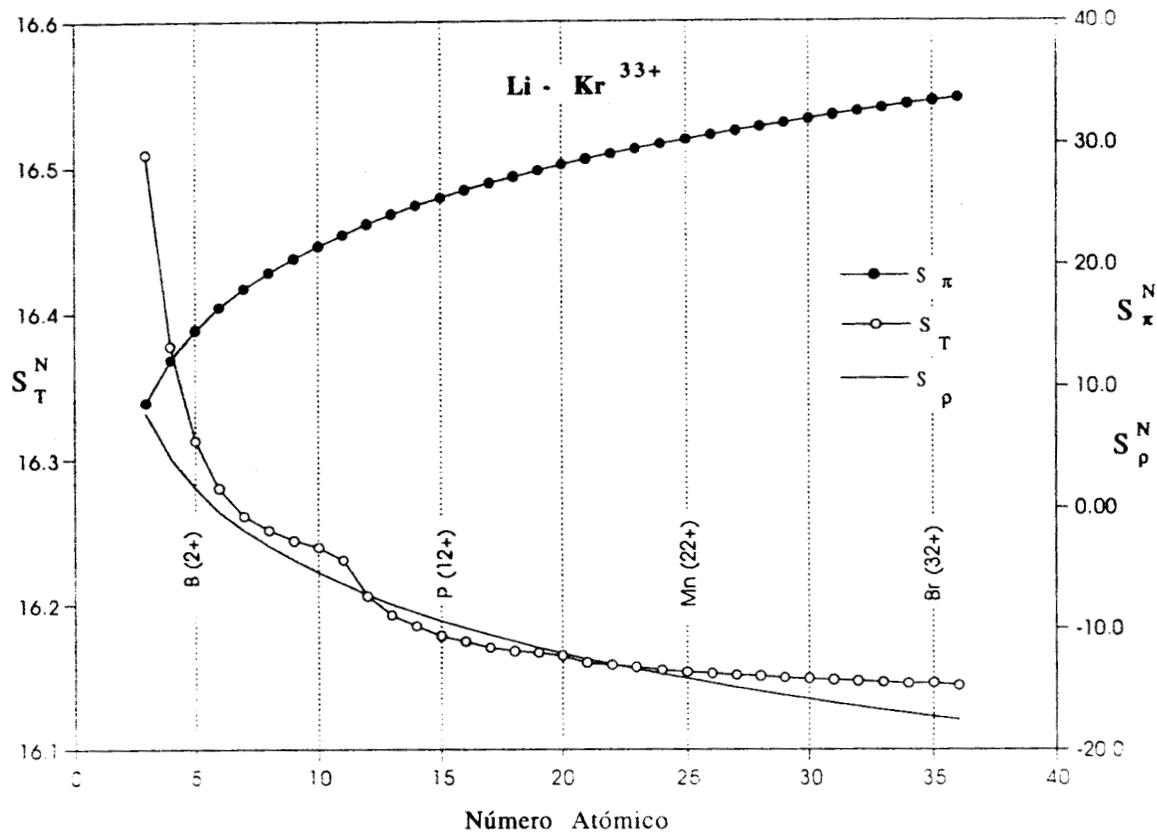


FIGURA 5. Gráfica de (Z) contra las entropías de Shannon en la representación de posiciones S_ρ^N (línea continua), en representación de momentos S_π^N (en puntos negros) y total S_T^N (círculos), para la serie isoelectrónica Li a Kr^{33+} . La entropía fue calculada con el método CISD y la base 6-311G Tabla (5). Las entropías están expresadas en unidades atómicas.



En la Figura (5) se presenta el número atómico (Z) *versus* las entropías de Shannon normalizadas al número de electrones, en la representación de posiciones S_ρ^N (línea continua) en representación de momentos S_π^N (puntos negros) y la suma de ambas llamada total S_T^N (en círculos).

En esta Figura (5) se observa que la entropía en la representación de posiciones (S_ρ^N) Ec. (3.94) tiene un descenso suave sin cambios de pendiente con el aumento del número atómico Z . Esta entropía no presenta un aparente límite inferior. A través de esta entropía se refleja que la densidad electrónica $\rho(r)$ tiene un buen comportamiento.

En la Figura (5) la entropía en representación de momentos (S_π^N) Ec. (3.95) presenta aumento suave, de manera inversa que la (S_ρ^N). Esto es lógico si se piensa en que cada vez que la densidad electrónica se localiza en una región determinada, la incertidumbre en el momento es mayor. Tampoco en esta representación de la entropía se observa un límite.

De la Figura (5) se observa que la entropía total (S_T^N) Ec. (3.96) tiene un descenso suave para los primeros 10 átomos, después presenta un cambio de curvatura con el aumento del número atómico Z , no presenta un límite inferior aparente, y disminuye de igual modo que la entropía (S_ρ^N), evidenciando que la (S_ρ^N) influye más que la de momentos (S_π^N).

La discrepancia en la curva para los átomos Ne, Na y Mg, se asocia a un efecto de las bases. Esto se concluye ya que de acuerdo a la conjetura de Collins, la entropía y la energía de correlación se relacionan de manera directa por medio de una constante, comparando los datos de la energía de correlación de la Tabla (4) con los de la Tablas (5 y 6), y con la Figura (5), resultando que la energía de correlación desciende de manera suave y sin cambios bruscos en la pendiente, tal como se esperaría de la entropía (Figura 5).

El comportamiento de las entropías (S_ρ^N) y (S_π^N) es inverso uno respecto al otro, sin embargo la suma de ambas Ec. (3.96) nos da información que se puede relacionar con la atracción nuclear, ya que la entropía total observada en la Figura (5), no es

una constante como pudiera suponerse, refleja que ambas entropías S_{ρ}^N y S_T^N se ven disminuidas con el aumento de Z , y que la entropía total se asemeja más a la S_{ρ}^N que a S_T^N . Esta suma de entropías tiene una tendencia similar a la entropía de Jaynes de la Figura (4).

Para las especies isoelectrónicas la entropía de Jaynes y las entropías de Shannon están condicionadas al aumento del número atómico Z . La entropía de Shannon en la representación de posiciones normalizada a la unidad, S_{ρ}^U disminuye conforme aumenta Z para el átomo mas pesado, el CH_4 tiene una entropía de $S_{\rho}^U = 3.9866$, NH_3 (3.5439), H_2O (3.076), y HF (2.566) de la Tabla (13), de la Tabla (8) se observa que Ne tiene una entropía de $S_{\text{Jaynes}}^U = 2.0366$.

Para la entropía S_{π}^U el CH_4 tiene $S_{\pi}^U = 4.4718$, NH_3 (4.9494), H_2O (5.438), y HF (5.9468) Tabla (13), de la Tabla (8) el Ne (6.43739). En este caso la tendencia es de aumento de la entropía con el aumento de Z . Igual que en la serie isoelectrónica de átomos.

Para la entropía total S_T^U , se presenta la misma discrepancia en el Ne, que en la serie isoelectrónica de átomos de Li a Ne^{7+} , ya que para CH_4 $S_T^U = 8.4385$, NH_3 (8.4933), H_2O (8.505), y HF (8.5135) Tabla (13), y Ne (8.4939) (Tabla 8). Se esperaría que S_T^U para el Ne fuera mayor. De manera general se puede decir que las entropías informacionales S_{Jaynes} , S_{ρ} y S_T^U disminuyen, y crece la de S_{π} con el aumento de Z . Se hace evidente que no importa la representación de las entropías, normalizadas a N o a la unidad, las tendencias son las mismas.

III.2.1.2. Serie de Átomos Neutros

Para la serie atómica neutra de H a Kr, se graficaron los resultados de las Tablas (7 y 8), y se presentan las entropías de Jaynes en las Figuras (6, 7 y 8) y en las Figuras (9 y 10) las entropías de Shannon. Todos los átomos fueron calculados con el método y la bases especificados. introduciendo las multiplicidades correspondientes a los estados basales.

Para la entropía de Jaynes se presenta la Figura (6) que describe la entropía

normalizada al número de electrones S_{Jaynes}^N , en la Figura (7) se presenta la forma de la entropía normalizada a la unidad S_{Jaynes}^U y en la Figura (8) se presenta una nueva expresión propuesta, de la entropía de Jaynes llamada entropía promediada o por electrón S_{Jaynes}^P .

En la Figura (6) se observa la forma de la entropía de los átomos neutros, con el aumento de N y Z . La tendencia general de la entropía es de disminución como en el caso de la Figura (4), pero en esta Figura (6) se observa cierta estructura debido al aumento de electrones.

La estructura de la Figura (6) es decreciente y periódica, ya que hay un cambio de pendiente con el cambio de capas y subcapas, que se repite con el cambio de periodo. En el caso de H ($1s^1$) con multiplicidad $^2S_{1/2}$ a He ($1s^2$) 1S_0 , capa K , la pendiente es negativa. Al cambiar al segundo periodo L , en la subcapa de Li ($2s^1$) $^2S_{1/2}$ a Be ($2s^2$) 1S_0 , se observa otra pendiente, y en los átomos de B ($2p^1$) $^2P_{1/2}$ a N ($2p^3$) $^4S_{3/2}$, la pendiente es casi cero, debido a que los electrones desapareados no contribuyen significativamente al valor de la entropía.

Para los átomos que empiezan a llenar su subcapa $2p$, la entropía empieza a disminuir. Desde el O ($2p^4$) con multiplicidad 3P_2 , hasta el Ne ($2p^6$) 1S_0 . En este último átomo se llena la capa, y presenta el valor más bajo de entropía para su nivel. Lo mismo que el He en la capa K , lo que muestra tendencias lineales en éstas subcapas.

Se sugiere que estas tendencias se presentarán en cada nivel subsecuente, para átomos con subcapas semillenas la entropía no disminuye significativamente, o sea aquellos átomos con alta multiplicidad, y para los átomos que tienen orbitales llenos la entropía disminuye con un valor cercano a $-2\ln 2$ para cada par de electrones que se encuentre en la configuración, átomos con orbitales o capas llenos o átomos de baja multiplicidad.

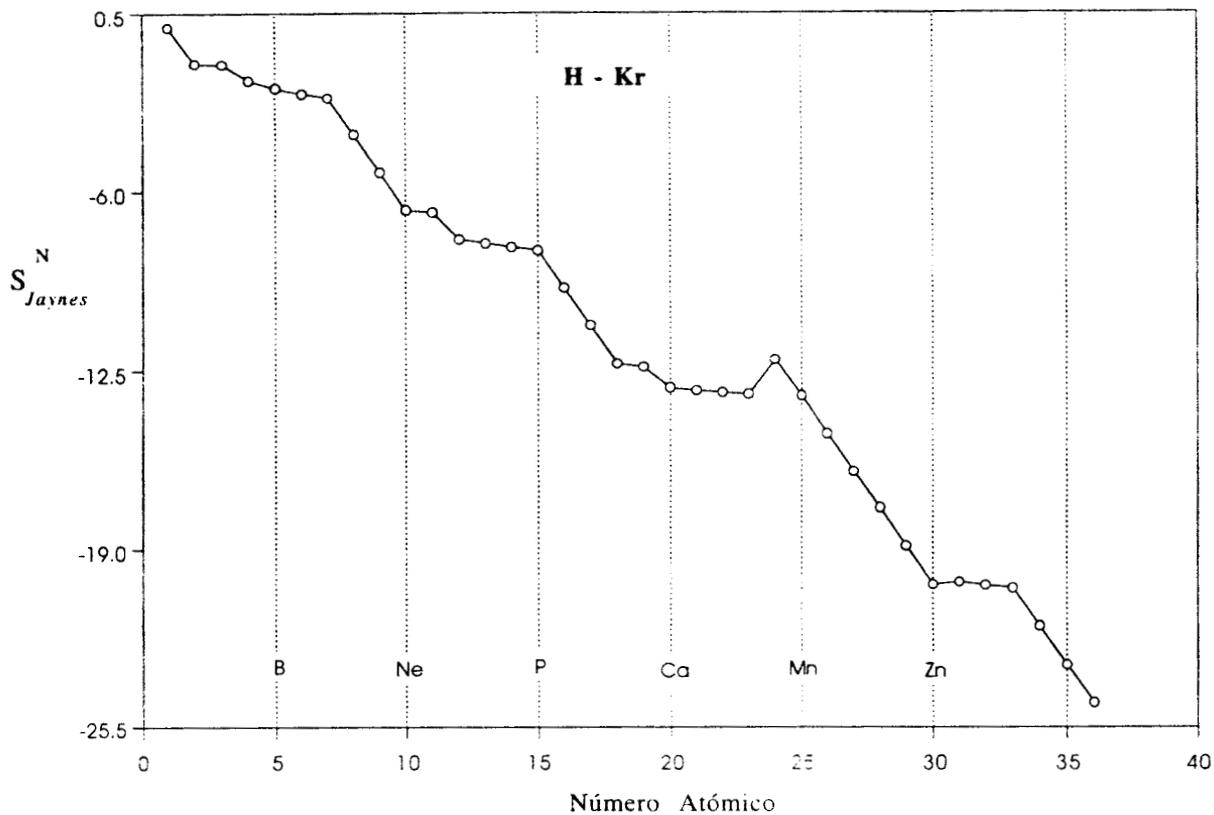
En la capa M de Na a Ar, se observa el mismo comportamiento que los átomos de Li a Ne. Un descenso para los átomos de Na ($3s^1$) y Mg ($3s^2$), una pequeña variación para los átomos con configuraciones de ($3p^1$) a ($3p^3$). Cuando la subcapa p se empieza

a llenar la entropía disminuye. Nuevamente el átomo de capa llena Ne es el que tiene el valor más bajo de entropía.

Para los átomos de la capa N se observan las mismas tendencias, los átomos con orbitales más ocupados cercanos a 2, tienen los valores de entropía más negativos que los átomos con orbitales semillenos, cercanos a 1 y con multiplicidades altas, debido a la forma analítica de la expresión de la entropía de la Ec. (3.98). En esta capa los átomos $_{19}\text{K}$, Cr y Fe fueron calculados con la base STO-6G.

Existe un descenso de entropía de $_{19}\text{K}$ a Ca, igual que en los átomos de los anteriores períodos, con la misma configuración Li ($^2S_{1/2}$) a Be (1S_0), y de Na ($^2S_{1/2}$) a Mg (1S_0). Posteriormente de Sc ($^2D_{3/2}$) a V ($^4F_{3/2}$), la pendiente es cercana a cero. La entropía del átomo de Cr crece, ya que la multiplicidad es mayor que V, indicativo de que el número de electrones desapareados es mayor, casi igual que en el $_{19}\text{K}$. Posteriormente la entropía decrece constantemente de Mn a Zn, conforme la multiplicidad decrece, o se llena la subcapa $3d$. Los últimos átomos de esta capa de Ga ($^2P_{1/2}$) a Kr (1S_0) tienen configuraciones iguales a los átomos de B a Ne, y de Al a Ar, y la entropía se comporta igual.

FIGURA 6. Gráfica del número atómico (Z) contra la entropía de Jaynes (S_{Jaynes}^N), para la serie atómica de H a Kr. La entropía fue calculada con el método CISD y la base 6-311G. para los átomos de K, Cr y Fe se utilizó la base STO-6G Tabla 1. Las entropías están expresadas en unidades atómicas.



La entropía normalizada a la unidad $S_{J_{aynes}}^U$ se muestra en la Figura (7), en donde se observa un aumento con Z y con N . Esta expresión de la entropía presenta menos estructura que la de la Figura (6), e indica el aumento de correlación electrónica ante el aumento de cada electrón, y se ve influenciada por el contenido nuclear, ya que los valores de entropía son cercanos respecto al átomo antecedente, conforme aumenta Z .

La Figura (7) presenta de manera general una tendencia creciente con el aumento de N más que de Z , ya que de acuerdo a la Tabla (8) la entropía $S_{J_{aynes}}^U$ de la serie isoelectrónica disminuye con el aumento de Z . En esta Figura (7) también se observa el cambio de capas y subcapas de acuerdo al llenado de los orbitales. Sin embargo ya no se observa tan fuertemente el efecto de la multiplicidad de cada átomo, como en la Figura anterior.

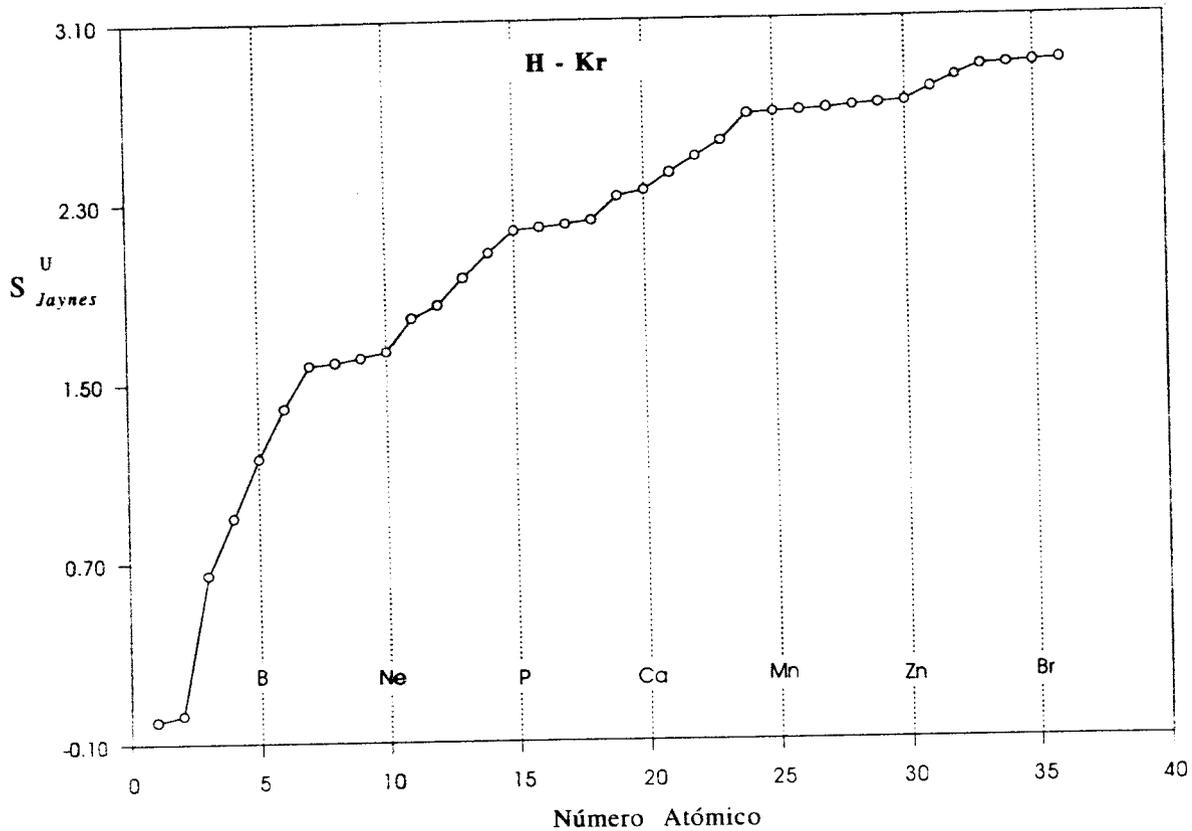
Para la capa K la entropía del H y He aumenta. con un pequeño intervalo. De He a Li en el segundo periodo, el aumento de entropía es el mayor en toda la serie, en este periodo L , de Li a Be se observan valores crecientes de entropía, con un incremento de pendiente, para los átomos de este periodo que llenan la capa, la entropía aumenta.

Esta entropía manifiesta un comportamiento que sugiere la evidencia de otros fenómenos físicos presentes, tal como el efecto pantalla [87], ya que para sistemas con alta multiplicidad la entropía crece más que para los átomos con menor multiplicidad.

En la capa M para los átomos de Na a P. se observa una pendiente menos pronunciada de Na a Mg en la subcapa s , y de Mg a P crece. Cuando se llena la subcapa p de S a Ar la entropía es menor, pero sigue siendo positiva.

Las tendencias de la capa L son iguales que en las anteriores capas. aumento de la pendiente para átomos con el aumento de electrones desapareados. y menor pendiente para átomos con aumento de electrones apareados. multiplicidad decreciente o con llenado de orbitales.

FIGURA 7. Gráfica del número atómico (Z) contra la entropía de Jaynes (S_{Jaynes}^U), para la serie atómica de H a Kr. La entropía fue calculada con el método CISD y la base 6-311G. para los átomos de K, Cr y Fe se utilizó la base STO-6G Tabla (8). Las entropías están expresadas en unidades atómicas.



Un punto de vista alternativo a las representaciones anteriores, es mostrado la entropía de Jaynes, promediada por electrón S_{Jaynes}^P , expresada por la Ec. (3.100).

La expresión matemática de la entropía de la Ec. (3.99) tiene dos términos el término $\ln N$ relacionado con la distribución termodinámica clásica de las partículas, en un determinado estado poblacional [49], y el S^N/N el cual se asume en esta Tesis que está relacionado con efectos electrónicos únicamente. Supongamos que cualquier sistema N -electrónico con n_i orbitales contiene un electrón en cada n_i , entonces la S_{Jaynes}^U tendrá valores iguales a $\ln N$, y este será un límite superior de la entropía, y ningún valor será mayor a $\ln N$, sólo podrá ser igual cuando el número de orbitales n_i tenga un electrón, esto es conocido como el límite Hartree-Fock, y $S_{Jaynes}^N \approx 0$ y $S_{Jaynes}^U = \ln N$. Los valores de S_{Jaynes}^U nunca estarán por encima de $\ln N$, incluso utilizando el método o base con más correlación electrónica.

Para la serie de átomos neutros de H a Kr, la entropía de Jaynes por electrón se presenta en la Figura (8).

La entropía de Jaynes por electrón S_{Jaynes}^P presenta comportamientos y tendencias que las otras definiciones no muestran, en donde se observa un comportamiento periódico de la entropía con el aumento de Z , por los cambios en la multiplicidad de las especies estudiadas y una disminución en las posiciones de los picos con Z .

De la Figura (8) se observa de manera general que los gases nobles, átomos de capa cerrada (1S_0), tienen los valores menores de entropía, y conforme aumenta Z los valores son menores aún. Los átomos que siguen Li, Na, K tienen un electrón en su último nivel ($^2S_{1/2}$) y presentan un incremento de entropía que también se ve disminuido por el aumento de Z . Los átomos Be, Mg y Ca tienen un par de electrones en su orbital s (1S_0) y su entropía disminuye. Este llenado del orbital se considera el llenado de una subcapa y se observa una tendencia uniforme, cuando hay un orbital lleno, capa o subcapa, la entropía disminuye.

Para los átomos que empiezan a llenar sus orbitales p B, C, N en la capa L ; Al, Si, P en la M y los átomos Ga, Ge y As en la capa N ($^2P_{1/2}$, 3P_0 y $^4S_{3/2}$ respectivamente).

tienen valores de entropía crecientes con respecto al átomo anterior. Ahora el efecto de la entropía es creciente para los átomos que tienen mayor número de orbitales desapareados o tienen mayor multiplicidad. Los átomos que llenan la capa p muestran nuevamente el comportamiento inverso, cuantos más orbitales llenos haya, menor es la entropía. Esto se observa en la Figura (8) para los átomos O, F, Ne en la capa L , S, Cl, Ar para la M y para Se, Br y Kr, para la N (3P_2 , $^2P_{3/2}$ y 1S_0 respectivamente).

Para los átomos con orbitales d ocupados se observan las mismas tendencias, para orbitales semiocupados Sc ($^2D_{3/2}$), Ti (3F_2), V ($^4F_{3/2}$) y Cr (7S_3) hay un incremento de entropía y para los átomos con orbitales ocupados como Mn ($^6S_{5/2}$), Fe (5D_4), Co ($^4F_{9/2}$), Ni (3F_4), Cu ($^2S_{1/2}$) y Zn (1S_0) existe un descenso, entre más desocupados más grande la entropía e inversamente para los ocupados.

La descripción de la primera y segunda capas de la Tabla periódica es que el H no muestra correlación electrónica, por lo tanto el valor de entropía es cero. la configuración de su estado basal es $^2S_{1/2}$. El He es el átomo que llena la capa K (1S_0) y por lo tanto su entropía disminuye, el átomo de Li tiene un electrón desapareado en su configuración atómica ($^2S_{1/2}$) y hace que la entropía aumente, el Be tiene una subcapa llena (1S_0) y muestra una ligera disminución de entropía, pero no tanto como el He que es un átomo de capa cerrada, el B tiene un orbital p semiocupado, el C tiene dos electrones desapareados en orbitales p (3P_0) y el N tiene tres orbitales semiocupados ($^4S_{3/2}$), y en éstos tres átomos la entropía aumenta progresivamente, a partir de que los orbitales p empiezan a llenarse. la entropía empieza a disminuir, como en el O (3P_2), F ($^2P_{3/2}$) y Ne (1S_0). Los demás periodos se comportan de la misma manera.

Esta expresión de la entropía por electrón, $S_{J_{aynes}}^P$ muestra periodicidad en la serie neutra, por el aumento del número de electrones N , y se ve disminuía por el aumento del contenido nuclear.

FIGURA 8. Gráfica para la serie atómica de H a Kr del número atómico (Z) contra la entropía de Jaynes por electrón (S_{Jaynes}^P). La entropía fue calculada con el método CISD y la base 6-311G, para los átomos K, Cr y Fe se utilizó la base STO-6G Tabla (23), Ec. (3.100). Las entropías están expresadas en unidades atómicas.

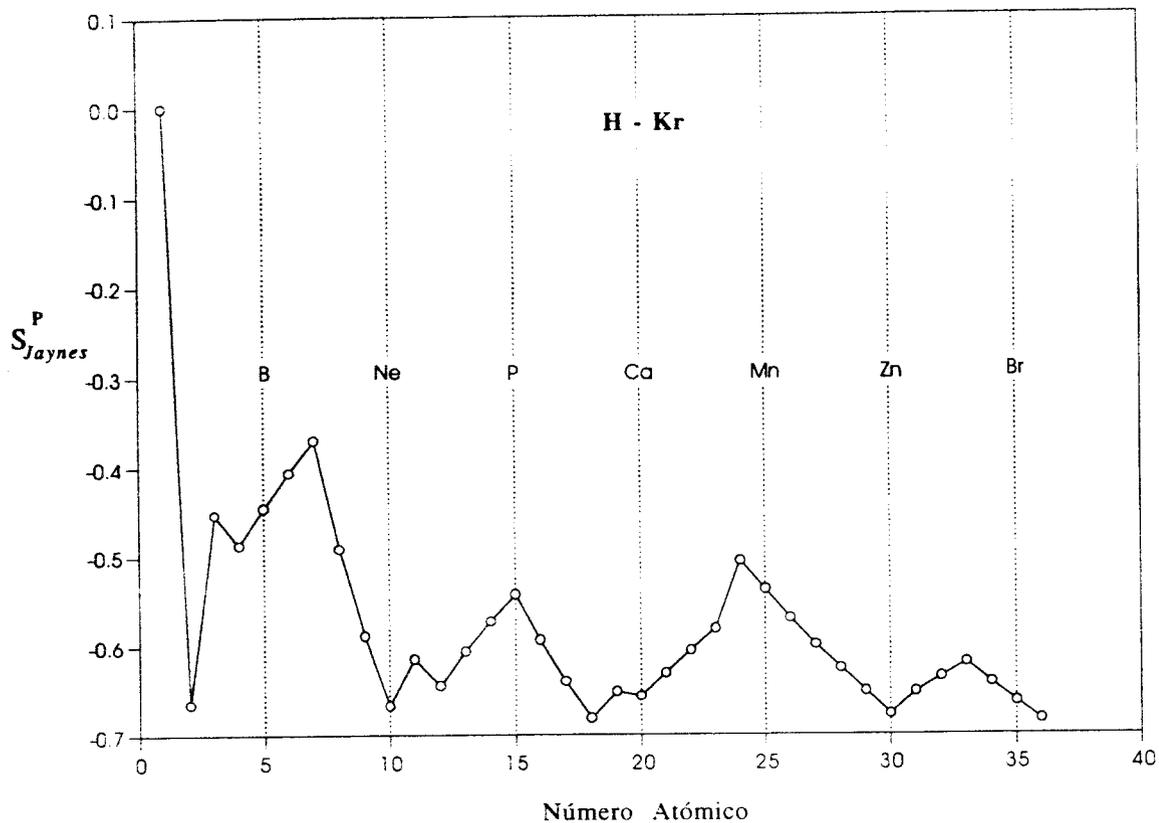
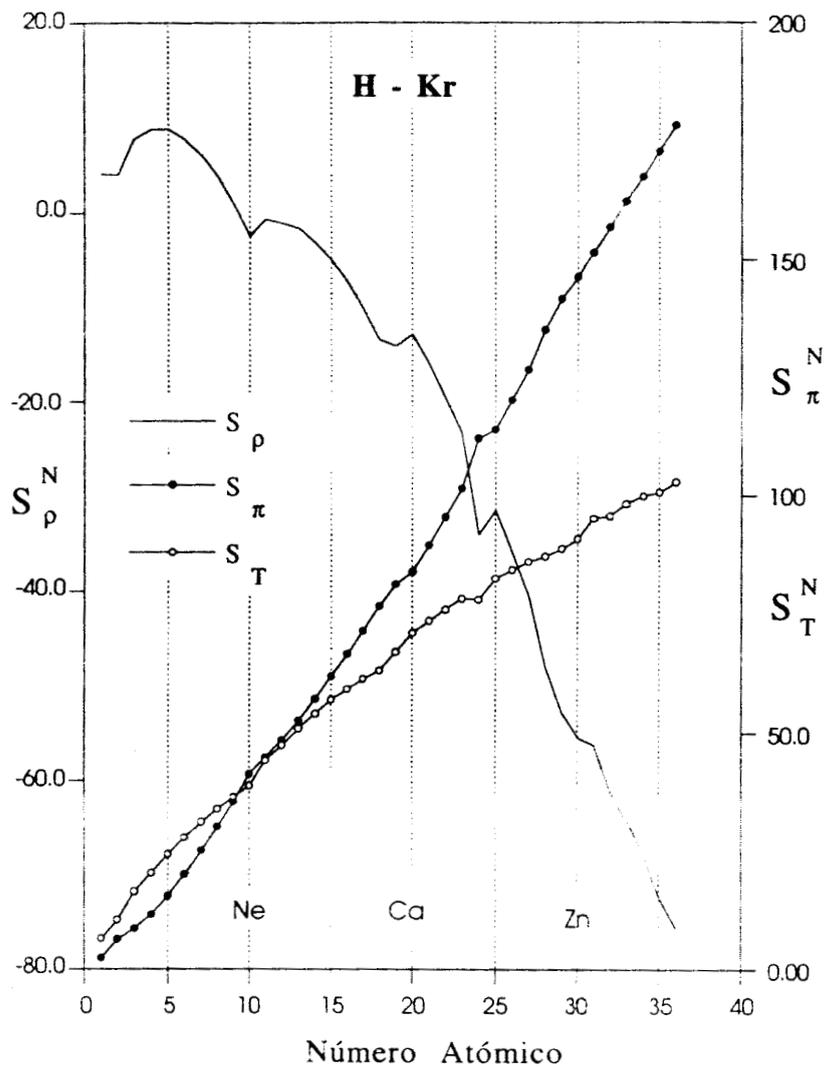


FIGURA 9. Gráfica para la serie atómica de H a Kr del número atómico (Z) contra las entropías de Shannon en la representación de posiciones S_{ρ}^N (línea continua), en la de momentos S_{π}^N (en puntos negros) y total S_T^N (círculos). La entropía fue calculada con el método CISD y la base 6-311G, para los átomos K, Cr y Fe se utilizó la base STO-6G Tabla (7). Las entropías están expresadas en unidades atómicas.



Para la serie neutra de H a Kr, se muestran las entropías de Shannon normalizadas al número de electrones y a la unidad, en las Figuras (9 y 10) de los datos de las Tablas (7 y 8) de los ap. (3.94, 3.95 y 3.96).

Gadre *et. al.* [51] reportaron resultados similares a éstos, calculados con el método RHF y bases tipo Slater. Las tendencias y perfiles son similares a los de éste trabajo.

Los comportamientos de las entropías normalizadas al número de electrones, se muestran en la Figura (9). Aparece la entropía de Shannon en la representación de posiciones con la línea continua, la entropía en la representación de momentos con puntos negros y la suma de ambas con círculos blancos.

De manera general se observa un descenso de entropía en la representación de posiciones S_p^N , mostrando más estructura periódica que las otras dos, y una regularidad periódica con marcados cambios en las capas. Se observa también que tiende a disminuir con el aumento de Z , como se observó en la Figura (5), pero en este caso el aumento de N le confiere estructura.

Se observa para los gases nobles un descenso marcado de entropía (S_p^N), indicando localización de carga, lo que significa poca reactividad, resultados que concuerdan con el trabajo presentado por Gadre *et. al.* [51]. Ya se ha mencionado anteriormente que la entropía de Shannon en la representación de posiciones [65], está relacionada con la localización de carga.

En la capa L de Li a Ne se observa un incremento del valor de la entropía, desde Li hasta B y posteriormente un descenso hasta el Ne, donde la carga está localizada, debido al llenado de la capa. Así mismo se observan contracciones para el Ar y Kr, también se observan en cada periodo valores de entropía más altos, para átomos con cargas electrónicas deslocalizadas como el B, Na, y K.

La entropía en la representación de momentos (S_π^N , puntos negros) de la Figura (9) muestra un incremento con Z y N , similar al de la Figura (5), pero ahora lineal. Un ajuste lineal de S_π^N con Z da un factor de correlación de $R=0.997$, aumenta y se ajusta a una recta, al mismo tiempo que aumenta la correlación electrónica con

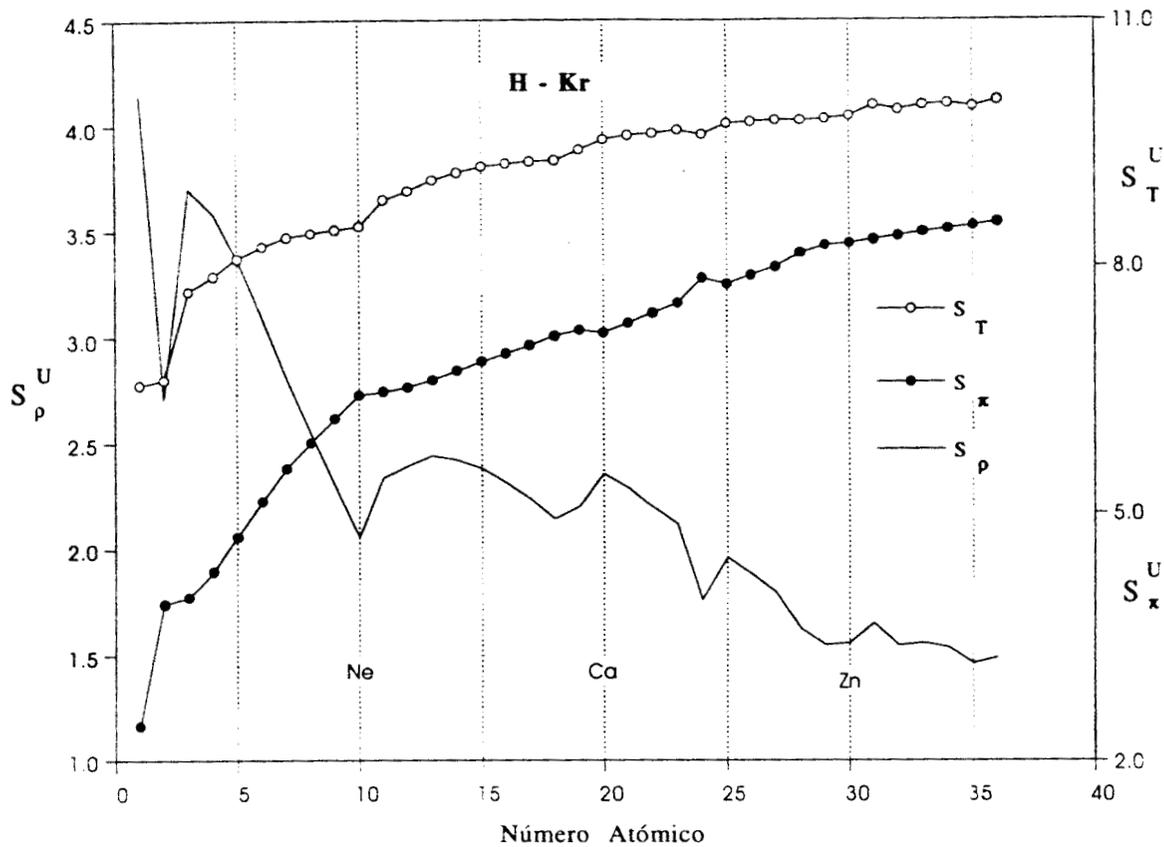
el aumento de electrones N , además se ve influenciada por el potencial nuclear. Se observa que esta entropía contiene menos estructura.

La suma de las entropías (S_T^N) de la Figura (9) (representada con círculos), muestra una tendencia lineal. Por su pendiente evidencia una contribución mayor de la entropía en representación de momentos. Un ajuste lineal de (S_T^N) con N resulta en un factor de correlación de $R=0.991$.

Esta entropía total ha sido relacionada con algunas propiedades físicas, ya que Gadre [51] ha propuesto una relación de S_T^N con N en el modelo de Thomas-Fermi, y por otra parte M. Hô *et. al.* han propuesto una relación de esta misma entropía con la cantidad de correlación electrónica contenida en el método de cálculo [63].

Se puede resumir que la entropía de Shannon en espacio de posiciones, tiene más estructura, ya que depende del número de electrones, indica periodicidad y localización electrónica. La entropía de momentos muestra un aumento constante con el aumento de N . con poca estructura y la suma de ambas también aumenta con el número de electrones.

FIGURA 10. Gráfica para la serie atómica de H a Kr, del número atómico (Z) contra las entropías de Shannon en la representación de posiciones S_{ρ}^U (línea continua), en la de momentos S_{π}^U (puntos negros) y total S_T^U (círculos). La entropía fue calculada con funciones de onda obtenidas con el método CISD y la base 6-311G; para los átomos de K, Cr y Fe se utilizó la base STO-6G Tabla (8). Las entropías están expresadas en unidades atómicas.



Para la serie neutra de H a Kr se presentan las entropías de Shannon normalizadas a la unidad en la Figura (10), donde la entropía de Shannon en la representación de posiciones es la de la línea continua, la de momentos es la de los puntos negros y la suma de ambas es la de círculos.

Se observa un descenso de entropía en la representación de posiciones S_p^U de la Figura (10). Mostrando más periodicidad que la de la Figura (9). Decece más lentamente, y en cada periodo se observan valores mínimos y máximos, manifestando la localización o deslocalización. Para los gases nobles se observan valores mínimos en He, Ne, Ar y Kr. Posteriormente se observan los átomos mas deslocalizados Li, Na, Mg, Ca, Mn. Se esperaría que los átomos de K y Cr fueran los que tuvieran entropías más grandes debido a su deslocalización electrónica, sin embargo las funciones de onda de estos átomos fueron calculadas con la base STO-6G y tienen menor valor.

En la Figura (10) para la entropía en representación de momentos (puntos negros) se observa un comportamiento creciente. Esta representación muestra más estructura que en la Figura (9), aumentando con el aumento de Z y N . Al mismo tiempo hay un aumento de interacción electrónica por el incremento de cada electrón. Se observan los cambios de período y en el caso del Cr se nota un valor alto, que coincide con la deslocalización electrónica de este átomo, que es el de multiplicidad más alta.

La entropía total (S_T^U círculos) de la Figura (10) para estos sistemas también se observa más estructura que la misma entropía de la Figura (9), y refleja más influencia de la entropía S_p^U . En esta Figura se observan los cambios de periodos y un incremento con el aumento de Z y N . Comparando las gráficas, se observa que la entropía de la Figura (9) crece rápidamente y la de Figura (10) crece lentamente, y aparenta tener un límite superior.

De manera general se puede decir de estas entropías, normalizadas a la unidad, que la entropía S_p^U refleja un comportamiento periódico, la de momentos S_m^U y total S_T^U , muestran un incremento con el número de electrones N .

Para la serie de átomos neutros, se observa una misma tendencia entre la entropía

total de Shannon S_T^U de la Figura (10) y la entropía de Jaynes S_{Jaynes}^U de la Figura (7). Lo cual se discutirá más adelante.

III.2.1.3. Sistema Isonuclear

Se han discutido los resultados de las entropías de la serie isoelectrónica, y de la serie neutra. De manera general se puede decir que el comportamiento de las entropías de Jaynes y de Shannon dependen de N y presentan un comportamiento periódico, con cierta influencia del núcleo.

En esta Sección se presenta el comportamiento de los átomos de la serie isonuclear de Ar variando la carga electrónica, con el objeto de comprobar si es el contenido electrónico o el nuclear el que da la forma y estructura a las entropías.

Para la serie atómica isonuclear de Ar^{16+} hasta Ar, se presentan las Figuras (11, 12 y 13) correspondientes a la entropía de Jaynes, y la Figura (14) a las de Shannon.

Las funciones de onda de esta serie fueron calculadas con el método y la base especificados, introduciendo las multiplicidades correspondientes a los estados basales de los átomos neutros correspondientes. Los resultados se presentan en las Tablas (9 y 10).

La entropía de Jaynes normalizada al número de electrones S_{Jaynes}^N se presenta en la Figura (11), la cual muestra la misma estructura que la serie de los átomos neutros de He a Ar. La tendencia es decreciente, con cambios en pendiente para los cambios de periodo. Para átomos con orbitales semillenos la pendiente es cercana a cero, para átomos con orbitales llenos la pendiente disminuye constantemente. También se observa cambio de pendiente con el llenado de la subcapa s , y se detecta el cambio de la entropía con la multiplicidad.

El catión de Ar^{16+} tiene el mismo número de electrones que el He ($1s^2$), y es el átomo en donde se cierra la capa (1S_0). Al adicionar un electrón y alcanzar una configuración de Li ($1s^2 2s^1$), el catión de Ar^{15+} ($^2S_{1/2}$) tiene una entropía de Jaynes (S_{Jaynes}^N) que permanece casi constante, debido a que el electrón del orbital $2s^1$ casi no contribuye. Cuando el orbital $2s$ se llena, la entropía disminuye en un factor cercano

a $-2\ln 2$ para el catión de Ar^{14+} (1S_0).

Los cationes Ar^{13+} , Ar^{12+} y Ar^{11+} tienen los orbitales $2p$ con un electrón, y la entropía disminuye significativamente debido a la ocupación de estos orbitales, pero si disminuye debido a la población de los orbitales $1s^2 2s^1$ que aumentan debido al contenido nuclear, estos cationes tienen la misma multiplicidad que B, C y N. Los cationes Ar^{10+} , Ar^{9+} y Ar^{8+} equivalentes a los átomos neutros O, F y Ne, muestran un descenso de entropía igual que los átomos neutros. Los restantes átomos se comportan de manera similar, como los átomos de la Figura (6).

En esta serie isonuclear varía N y en la serie de átomos neutros varían N y Z Figuras (6 y 11), en ambas la entropía disminuye. De esta comparación se concluye que la variable que influye más es N . Además, las Figuras presentan estructura con los cambios de periodo, con el cambio de multiplicidad y con el llenado de orbitales. Se concluye que la entropía de Jaynes no es tan dependiente de Z .

FIGURA 11. Gráfica para la serie isonuclear de Ar^{16+} hasta Ar , del número de electrones N contra la entropía de Jaynes (S_{Jaynes}^N). La entropía fue calculada con el método CISD y la base 6-311G Tabla (9). Las entropías están expresadas en unidades atómicas.

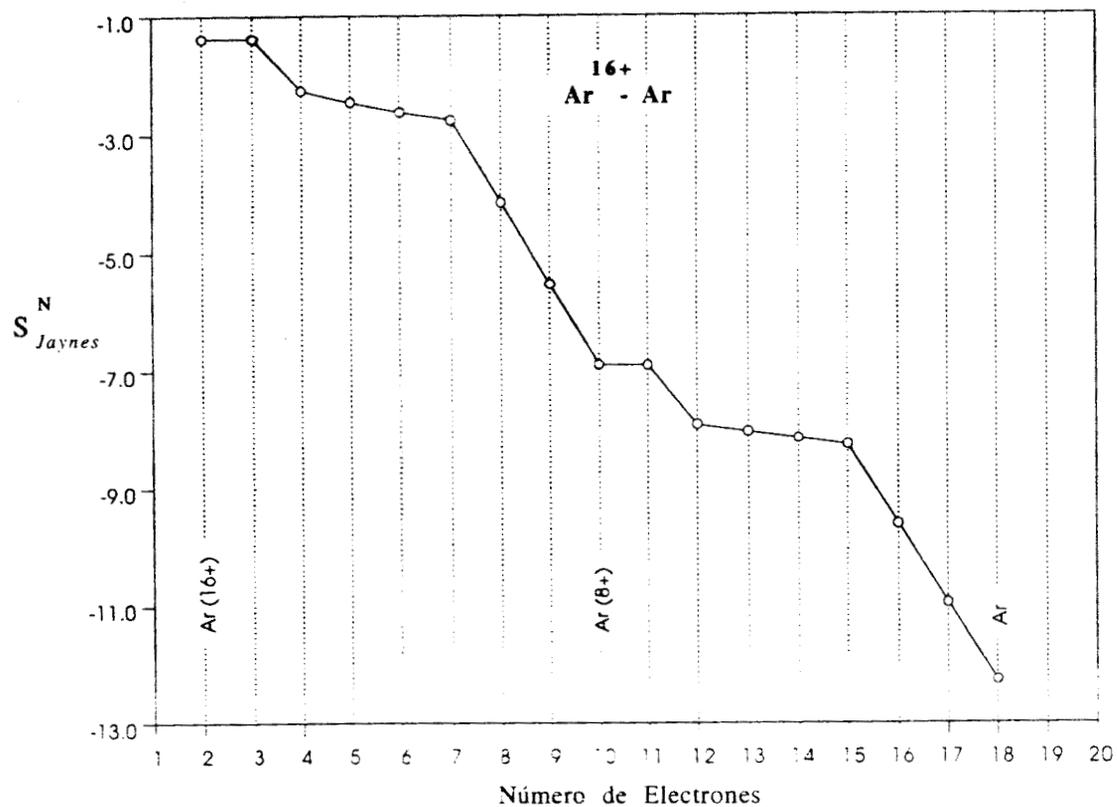


FIGURA 12. Gráfica para la serie isonuclear de Ar^{16+} hasta Ar , del número de electrones N contra la entropía de Jaynes (S_{Jaynes}^U). La entropía fue calculada con el método CISD y la base 6-311G Tabla (10). Las entropías están expresadas en unidades atómicas.

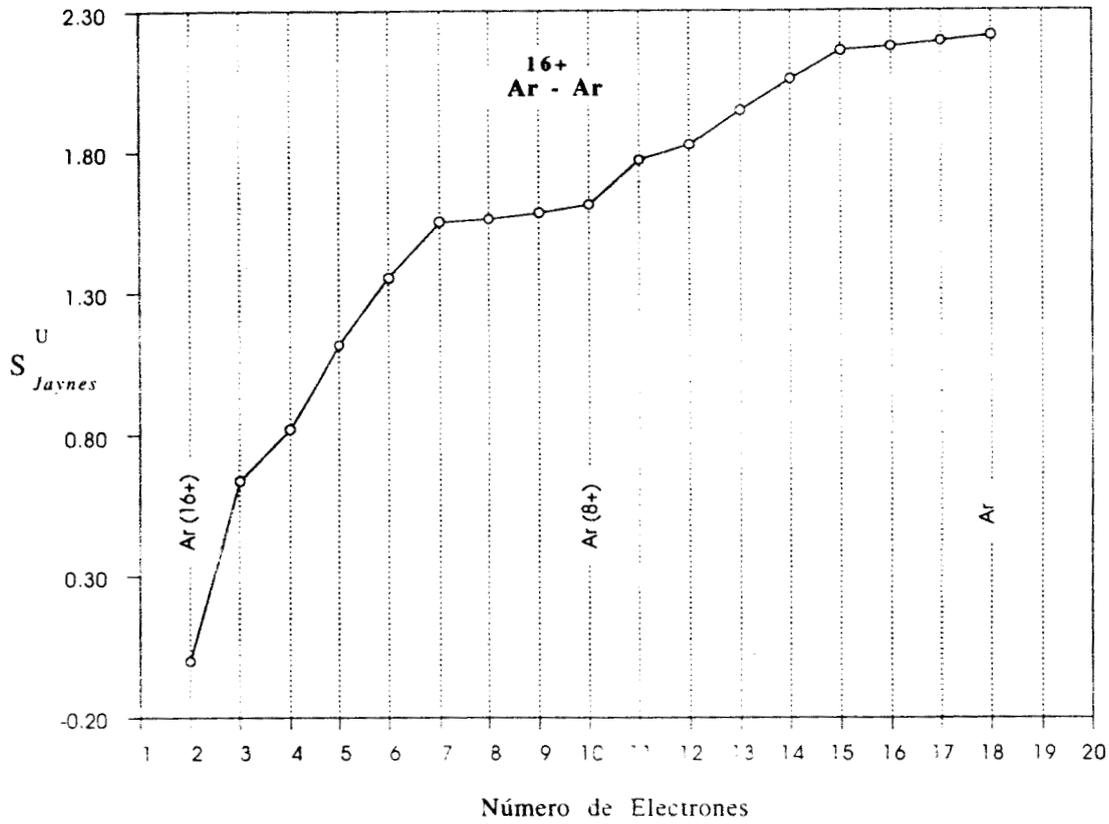
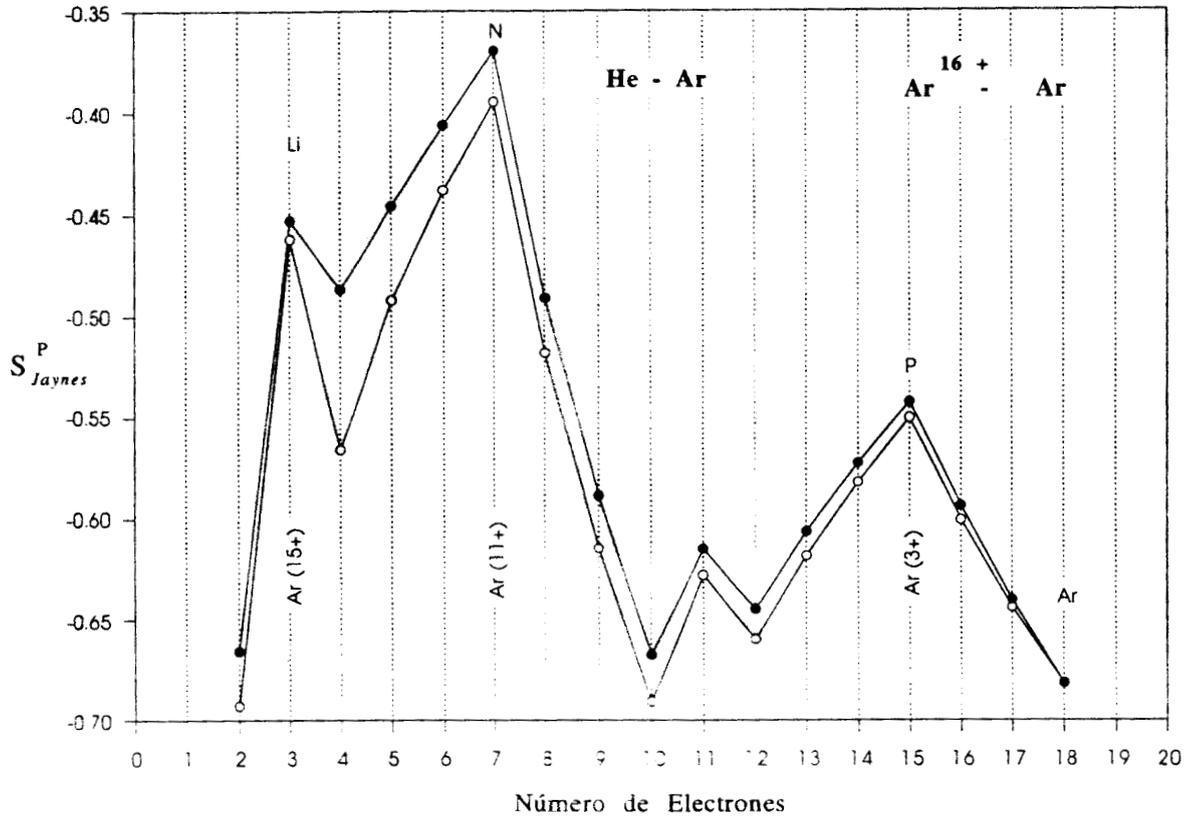


FIGURA 13. Gráfica del número de electrones N contra la entropía de Jaynes por electrón (S_{Jaynes}^P), para la serie isonuclear de Ar hasta Ar^{16+} (círculos) y para la serie neutra de He a Ar (puntos negros). La entropía fue calculada con funciones de onda obtenidas con el método CISD y la base 6-311G Tablas (23,9). Las entropías están expresadas en unidades atómicas.



Para la serie isonuclear de Ar hasta Ar^{16-} , en la Figura (12) se muestra la entropía de Jaynes normalizada a la unidad (S_{Jaynes}^U), con igual forma y comportamiento que la entropía de la Figura (7) de los átomos neutros de He a Ar.

La entropía de Jaynes (S_{Jaynes}^U) aumenta con el aumento de N , cambia la pendiente con el llenado de las capas o subcapas. Esta entropía normalizada a la unidad manifiesta contenido electrónico, igual en la serie isonuclear que en la serie de átomos neutros.

Comparando el comportamiento de la entropía de Jaynes por electrón (S_{Jaynes}^P), para la serie isonuclear y la de átomos neutros, se muestra en la Figura (13) la entropía para la serie de Ar hasta Ar^{16+} (círculos), y la serie de átomos neutros de He a Ar (punto negros) (Figura 8). La diferencia se da en el contenido nuclear, lo que hace que la entropía de los cationes de Ar, se encuentre por debajo de los átomos neutros.

Es evidente la periodicidad de la comparación de esta entropía de la Figura (13) las dos diferentes series isonuclear y neutra, ya que se comprueba lo que se ha mencionado anteriormente. Se observa que la entropía de Jaynes depende fuertemente del contenido electrónico N , que presenta periodicidad con el llenado de capas y con la multiplicidad de la configuración. También la entropía se ve influenciada en menor grado por el núcleo y esta nueva representación resalta el carácter periódico de la entropía.

Para la serie isonuclear de Ar^{16+} a Ar, las entropías de Shannon en la representación de posiciones, de momentos y total, se muestran en la Figura (14) construída con los datos de las Tablas (9 y 10).

En la Figura (14) se observa un comportamiento de la entropía de Shannon en la representación de posiciones normalizada al número de electrones (S_p^N línea continua), similar al de la Figura (9), la diferencia entre ambos valores se da por la carga nuclear del Ar, que atrae más fuertemente a la densidad electrónica. En ambos casos se observa una estructura en el cambio de período cuando $N = 10$ para el catión de Ar^{8+} .

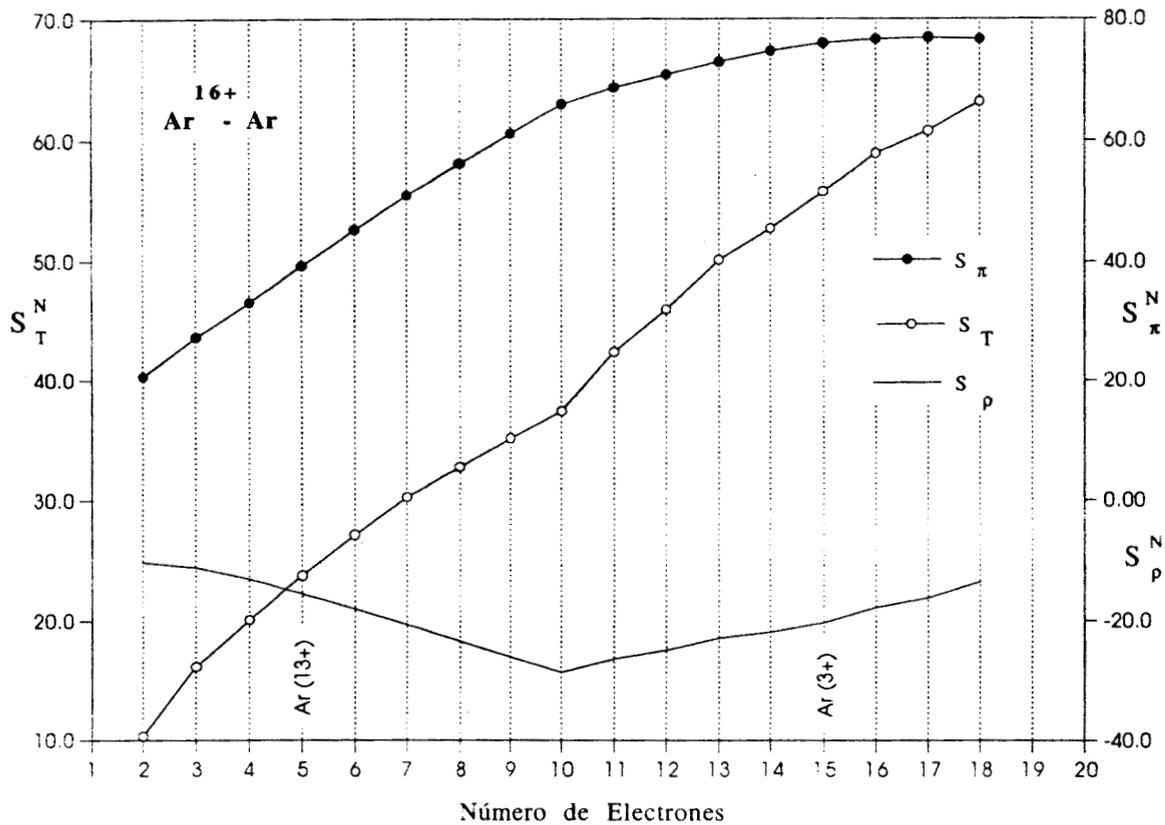
Para la entropía en la representación de momentos (S_{π}^N puntos negros), se observa un incremento con el aumento del número de electrones N . Sin embargo la entropía cambia ligeramente de pendiente para el catión de 10 electrones Ar^{8+} . Para saber cuanto depende esta entropía de N se hizo un ajuste lineal obteniendo un coeficiente de $R=0.954$.

Para la serie isonuclear la entropía total (S_T^N círculos), es creciente con el número de electrones, muestra un cambio de pendiente en el catión de 10 electrones Ar^{8+} . La suma de entropías ha sido relacionada anteriormente por Gadre [51] con el número de electrones N y por Hô [63], con el aumento de la correlación electrónica. Para lo cual se hizo un ajuste lineal entre esta entropía y N , obteniendo un valor de $R=0.998$, lo cual confirma ambas suposiciones.

Se esperaría la misma relación lineal con N de la entropía en la representación de posición (S_{ρ}^N) que en la Figura (9), sin embargo en esa Figura (9) la serie neutra aumenta de manera lineal con un factor de correlación mayor que en esta serie, lo que sugiere una influencia mayor por parte del núcleo.

El comportamiento de estas entropías de Shannon para la serie isonuclear, refleja el comportamiento de la densidad electrónica y la influencia del contenido nuclear y de la variación de N sobre las entropías.

FIGURA 14. Gráfica para la serie atómica de Ar hasta Ar^{16+} del número de electrones N contra las entropías de Shannon en la representación de posiciones S_p^N (línea continua), en representación de momentos S_π^N (puntos negros) y total S_T^N (círculos). La entropía fue calculada con el método CISD y la base 6-311G. Tabla (9). Las entropías están expresadas en unidades atómicas.



III.2.2. Aplicaciones en Química

Se ha mencionado anteriormente que las entropías informacionales, se han relacionado con propiedades físicas o químicas. Hasta la fecha se han estudiado diferentes sistemas químicos, pero no se puede decir que ya se hayan estudiado todas las características y propiedades de las entropías. Este trabajo pretende cubrir una serie de especies que aún no se han estudiado. La aplicación de estos estudios aún está en sus inicios.

Del análisis de las entropías y energías totales discutidas anteriormente, se observa que la entropía tiene más sensibilidad porque presenta estructura, y nos permite evaluar la calidad de las bases, la cantidad de correlación contenida en un método, o la influencia que tiene el contenido nuclear sobre la nube electrónica. Características que pueden considerarse físicas y que la energía total no alcanza a definir, ya que no se observa la misma estructura que con la entropía.

Aún hay más características de las entropías informacionales, relacionadas con fenómenos físicos y/o químicos que se están descubriendo. Como su relación con el número atómico, o con otras propiedades físicas o químicas relacionadas con el número atómico.

En Sección se presentan características de las entropías, ya expresadas anteriormente como la relación con la energía de correlación conocida como conjetura de Collins, información del contenido electrónico, de la cantidad de correlación, la localización electrónica.

III.2.2.1. La Entropía como Medida de la Correlación

La relación entre la energía de correlación y la entropía se conoce como conjetura de Collins [55], (Ec. 3.101).

Ya se ha comentado que se han publicado trabajos dedicados a comprobar de manera numérica la conjetura de Collins, en sistemas atómicos [75] o moleculares [65, 86]. Estos estudios se han comprobado en parte por este trabajo de investigación.

ya que los sistemas atómicos, concretamente la serie isoelectrónica de Li a Ne^{7-} , fueron hechos con bases tipo Slater y con *full CI* y un método de correlación CISD. Los sistemas moleculares, fueron también isoelectrónicos de 10, 14 y 18 electrones, calculados con bases gaussianas y el método CISD que incluye excitaciones simples y dobles.

II.2.2.1.a. Serie isoelectrónica de Li

Este trabajo muestra el estudio hecho para la serie isoelectrónica de Li a Ne^{7-} , con las bases gaussianas STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G y 6-311G y el método de correlación CISD, con el objeto de relacionar las entropías de Jaynes obtenidas con las energías de correlación.

Ya se ha comentado en la Sección II.3 que las bases gaussianas del paquete de cómputo no reflejan correctamente la energía de correlación en átomos (Tablas 1 y 2), por tal motivo se comparan los valores de la entropía de Jaynes con los valores de la energía de correlación reportados por Esquivel [75] de la Tabla (3), y los reportados por Davidson [77] en la Tabla (4).

Para la serie isoelectrónica de Li a Ca^{17+} , la Figura (15) muestra el comportamiento de la entropía de Jaynes (círculos), respecto a la energía de correlación (puntos negros). De la Figura se observa que la energía de correlación muestra un comportamiento regular, hasta el átomo de He de manera descendiente y sin un límite inferior aparente. El comportamiento de la entropía cambia su tendencia descendiente en los átomos Na^{8+} hasta S^{13-} y en los átomos K^{16+} y Ca^{17+} . Esto se puede interpretar como un efecto de las bases.

A continuación se presenta la Figura (16), de la energía de correlación [77] contra la entropía de Jaynes calculada con diferentes bases con el método CISD (Tabla 2). Para algunos casos se observa una relación lineal entre ambas cantidades, se puede apreciar también la cantidad de correlación incluida en las bases. Las bases representadas son la STO-2G es la línea con triángulos negros (representativa de las bases STO-*n*G), la

6-31G es la línea continua con cuadros (del grupo de bases 3-21G, 4-31G y 6-21G), y la 6-311G de línea continua con círculos.

De la Figura (16) y las Tablas (2 y 4) se observa una mejor relación lineal entre la entropía de la base 6-311G y la energía de correlación reportada por Davidson [77].

FIGURA 15. Gráfica para la serie isoelectrónica de Li a Ca¹⁷⁺, del número atómico (Z) contra la energía de correlación (puntos negros) Tabla (4) y la entropía de Jaynes (S^N_{Jaynes}) (círculos). La entropía fue calculada con el método CISD y la base 6-311G Tabla (5). Las entropías y energías están expresadas en unidades atómicas.

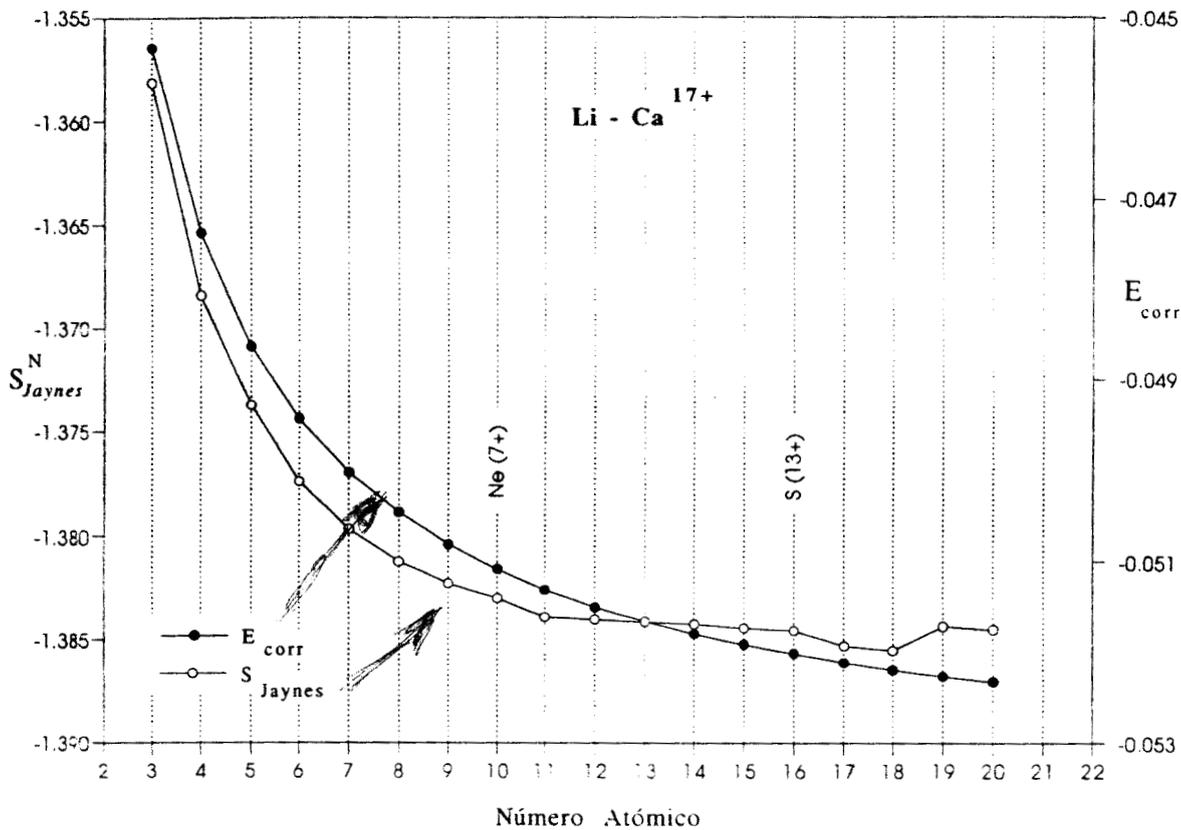
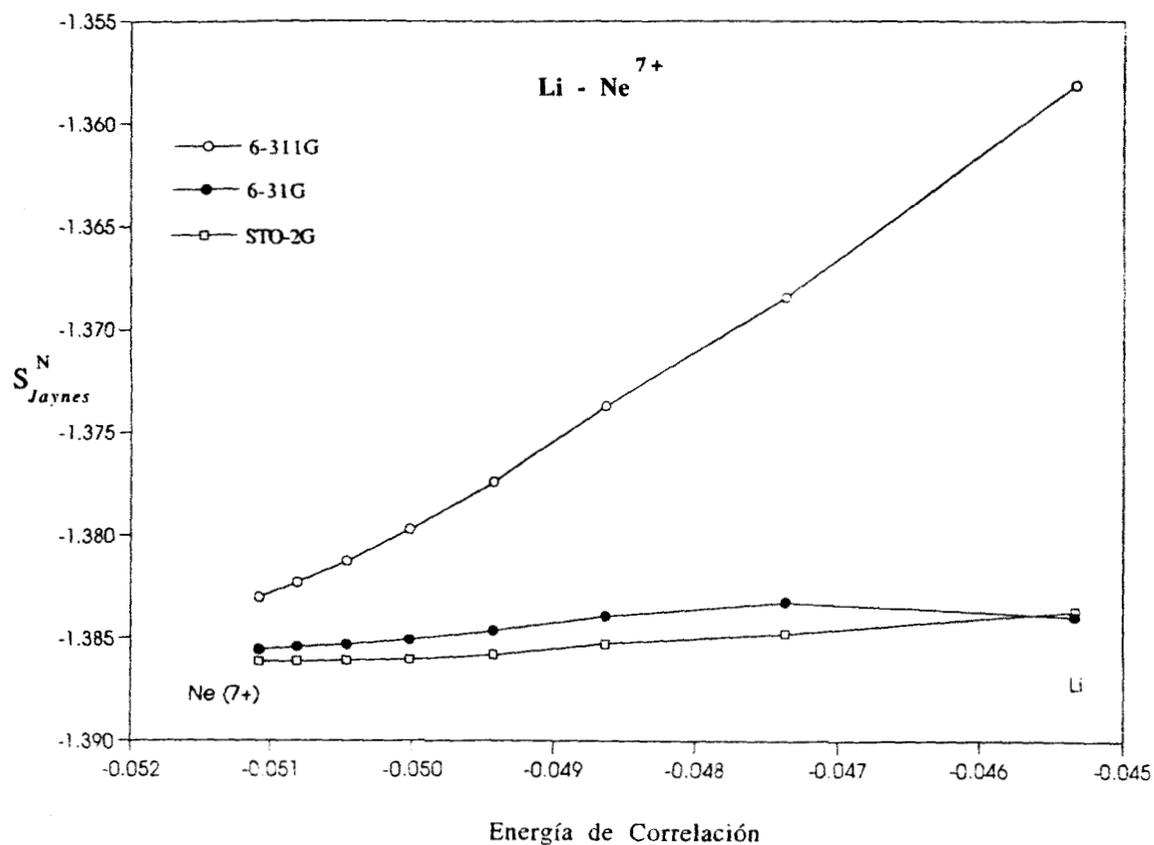


FIGURA 16. Gráfica para la serie isoelectrónica de Li a Ne^{7+} , de la energía de correlación Tabla (4) contra la entropía de Jaynes (S_{Jaynes}^N) (círculos). La entropía fue calculada con el método CISD y las bases STO-2G (línea con cuadros blancos), 6-31G (línea continua con puntos) y 6-311G (línea continua con círculos) Tabla (2). Las entropías y energías están expresadas en unidades atómicas.



II.2.2.1.b. Serie atómica neutra

En las Secciones anteriores se han mencionado que con los sistemas isoelectrónicos atómicos [75] y moleculares [86], se ha comprobado de manera numérica la conjetura de Collins. Sin embargo no se han reportado sistemas neutros, con los cuales se pueda comprobar la conjetura.

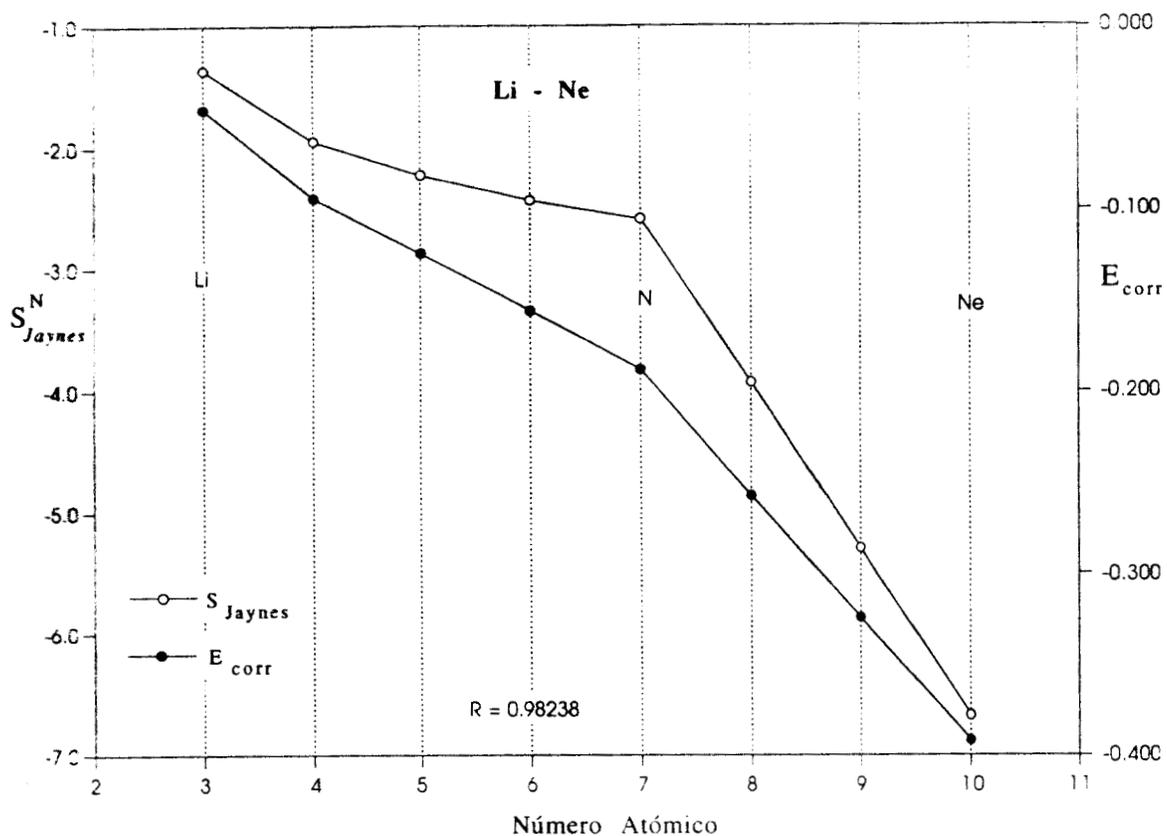
En esta Sección se presenta la Figura (17) de la entropía de Jaynes calculada con el método CISD y la base 6-311G, contra la energía de correlación reportada por Davidson [77] para la serie atómica neutra de Li a Ne.

En la serie de átomos neutros, tampoco se toman en cuenta los valores de la energía de correlación obtenidos con el método CISD y la base 6-311G.

En la Figura (17) se muestra el comportamiento de la energía de correlación (puntos negros), de la Tabla (24) con la entropía de Jaynes (círculos) de la Tabla (7). En la Figura se observan las tendencias descendientes de Li ($1s^2 2s^1$) a Be ($1s^2 2s^2$), donde el llenado del orbital $2s$ se ve reflejado en una pendiente determinada, al pasar de B ($1s^2 2s^2 2p^1$) a N ($1s^2 2s^2 2p^3$), la pendiente se hace constante con un valor diferente al de los puntos Li-Be. Finalmente, para los átomos O ($1s^2 2s^2 2p^4$), F ($1s^2 2s^2 2p^5$) y Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$) la pendiente vuelve a cambiar. Es evidente que las energías de correlación se ven afectadas por la configuración electrónica, en donde se observa el cambio de subcapa de $2s$ a $2p$, y el llenado de la subcapa $2p$.

Los valores de entropía se comportan de manera muy similar, pero en los átomos de B, C, N y O se encuentra una diferencia marcada respecto a la tendencia de la energía de correlación. Un ajuste lineal entre la energía y la entropía dan un factor de correlación $R=0.98238$.

FIGURA 17. Gráfica para la serie neutra de Li a Ne, del número atómico (Z) contra S_{Jaynes}^N (círculos) Tabla (7) y la energía de correlación (puntos negros) Tablas (19 y 24). La entropía fue calculada con el método CISD y la base 6-311G. Las entropías y energías están expresadas en unidades atómicas.



II.2.2.1.c. Series moleculares isoelectrónicas de 10, 14 y 18 electrones

La entropía de Jaynes se ha manifestado dependiente del núcleo, del contenido electrónico, de la multiplicidad, de la cantidad de correlación electrónica incluida, del método y de la base empleada. Pero se ha comprobado que refleja una propiedad electrónica compleja que es la energía de correlación. En las series atómicas se ha hecho de una manera sencilla y lógica la comprobación de la conjetura de Collins, ya que se ha variado la cantidad de energía de correlación con el aumento de Z .

En las series moleculares, la comprobación de la conjetura de Collins, se puede dar de diferentes maneras. La forma que se eligió y que se ha reportado [86], es la de calcular la entropía de Jaynes para un conjunto de moléculas neutras con el mismo número de electrones y relacionarla con la energía de correlación. En este caso la cantidad de correlación varía con la calidad de las bases gaussianas empleadas.

En la Figura (18) se presenta la relación entre la energía de correlación y la entropía de Jaynes normalizada al número de electrones (S_{Jaynes}^N), variando el conjunto de bases, para la serie isoelectrónica de moléculas de 10 electrones, CH_4 (línea punteada con círculos), NH_3 (línea continua con cuadros negros), H_2O (línea punteada con rombos) y HF (línea continua con triángulos negros). Las funciones de onda fueron calculadas con el método CISD y las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**.

En la Tabla (25) se presentan los resultados del ajuste lineal de la energía de correlación y la entropía de Jaynes normalizada al número de electrones (S_{Jaynes}^N), para las series de moléculas de 10, 14 y 18 electrones, de las funciones de onda calculadas con las bases gaussianas con funciones polarizadas y difusas y los métodos CISD y QCISD.

En la Figura (19) se presenta la energía de correlación contra la entropía de Jaynes normalizada al número de electrones (S_{Jaynes}^N), para la serie isoelectrónica de 14 electrones de las moléculas HCCH (línea continua con rombos negros), HCN (línea continua con cuadros blancos), CO (línea punteada con rombos blancos) y N_2

(línea continua con triángulos negros). Las funciones de onda fueron calculadas con el método CISD y las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**.

La Figura (20) representa la relación entre la energía de correlación y la entropía de Jaynes, para las moléculas de 18 electrones de CH_3CH_3 (línea continua con círculos), CH_3NH_2 (línea punteada con círculos negros), CH_3OH (línea continua con cuadros blancos), CH_3F (línea punteada con cuadros negros), HOOH (línea continua con rombos blancos), H_2S (línea punteada con rombos negros) y HCl (línea continua con triángulos blancos). Las funciones de onda fueron calculadas con el método CISD y las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**.

En esta Figura se observan dos grupos de moléculas, en uno de ellos el H_2S y el HF tienen una pendiente paralela, las demás moléculas CH_3CH_3 , CH_3NH_2 , CH_3OH , CH_3F , HOOH tienen pendientes casi paralelas, y se distinguen claramente de las otras dos moléculas. Se ha mostrado que la entropía de Jaynes es sensible en gran medida a la atracción nuclear, por lo que se supone que la diferencia de pendientes se da por que las moléculas H_2S y HCl contienen átomos que corresponden al tercer período de la Tabla Periódica.

En la Tabla (26) se reportan los resultados del ajuste lineal entre las energías de correlación y las entropías de Jaynes normalizadas a la unidad (S_{Jaynes}^U), para las moléculas de 10, 14 y 18 electrones, con funciones de onda calculadas por el método CISD y las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G y la 6-311G.

De las Tablas (25 y 26) se puede observar que existe una mejor correlación para las entropías provenientes de funciones de onda calculadas con gaussianas con funciones polarizadas y difusas. Esto se puede entender si consideramos que las gaussianas con funciones polarizadas y difusas contienen más correlación electrónica.

FIGURA 18. Gráfica de la energía de correlación y la entropía de Jaynes (S_{Jaynes}^N), para la serie isoelectrónica molecular de 10, de CH₄ (línea punteada con círculos), NH₃ (línea continua con cuadros negros), H₂O (línea punteada con rombos) y HF (línea continua con triángulos negros). Las funciones de onda fueron calculadas con el método CIBO y las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**. Las entropías y energías están expresadas en unidades atómicas.

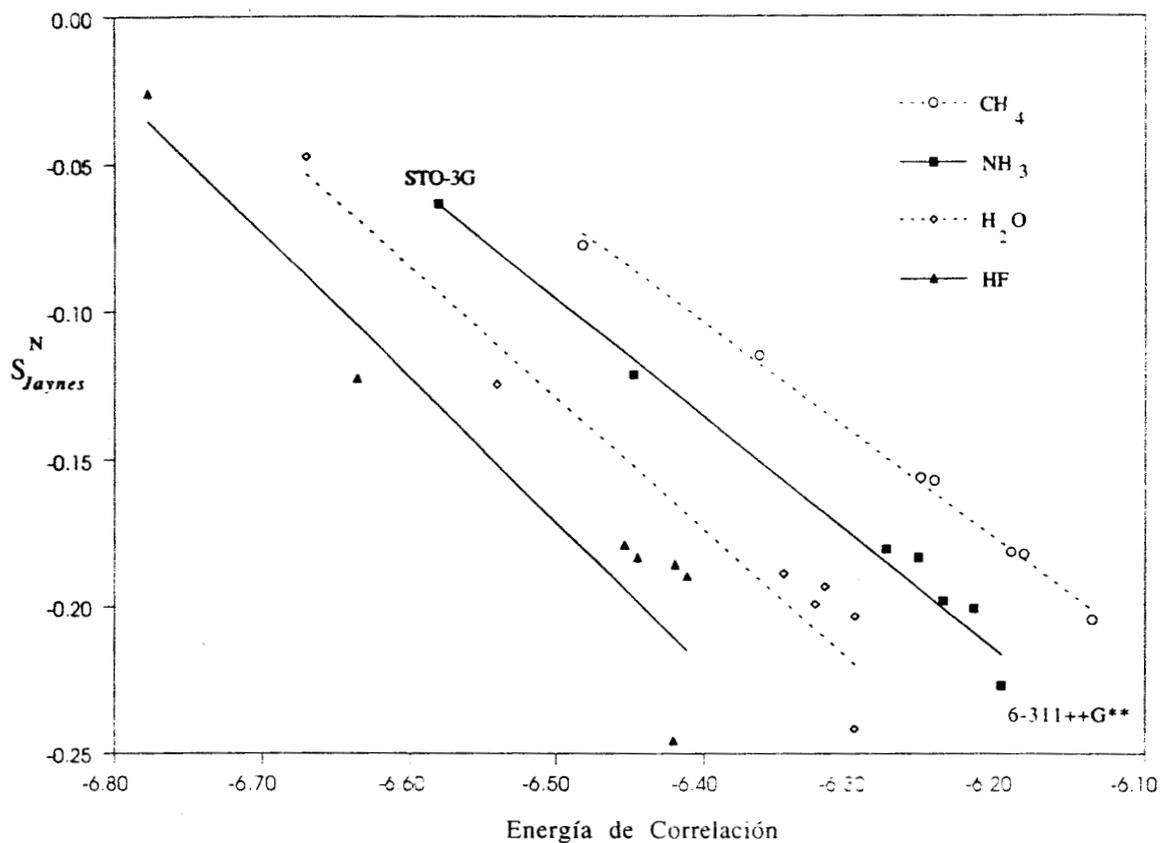


FIGURA 19. Gráfica de la energía de correlación contra la entropía de Jaynes (S_{Jaynes}^N) para la serie isoelectrónica de 14 de las moléculas, HCCH (continua con rombos negros), HCN (continua con cuadros blancos), CO (punteada con rombos blancos) y N_2 (continua con triángulos negros). Las funciones de onda fueron calculadas con el método CISD y las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G** (Tabla 16). Las entropías y energías están expresadas en unidades atómicas.

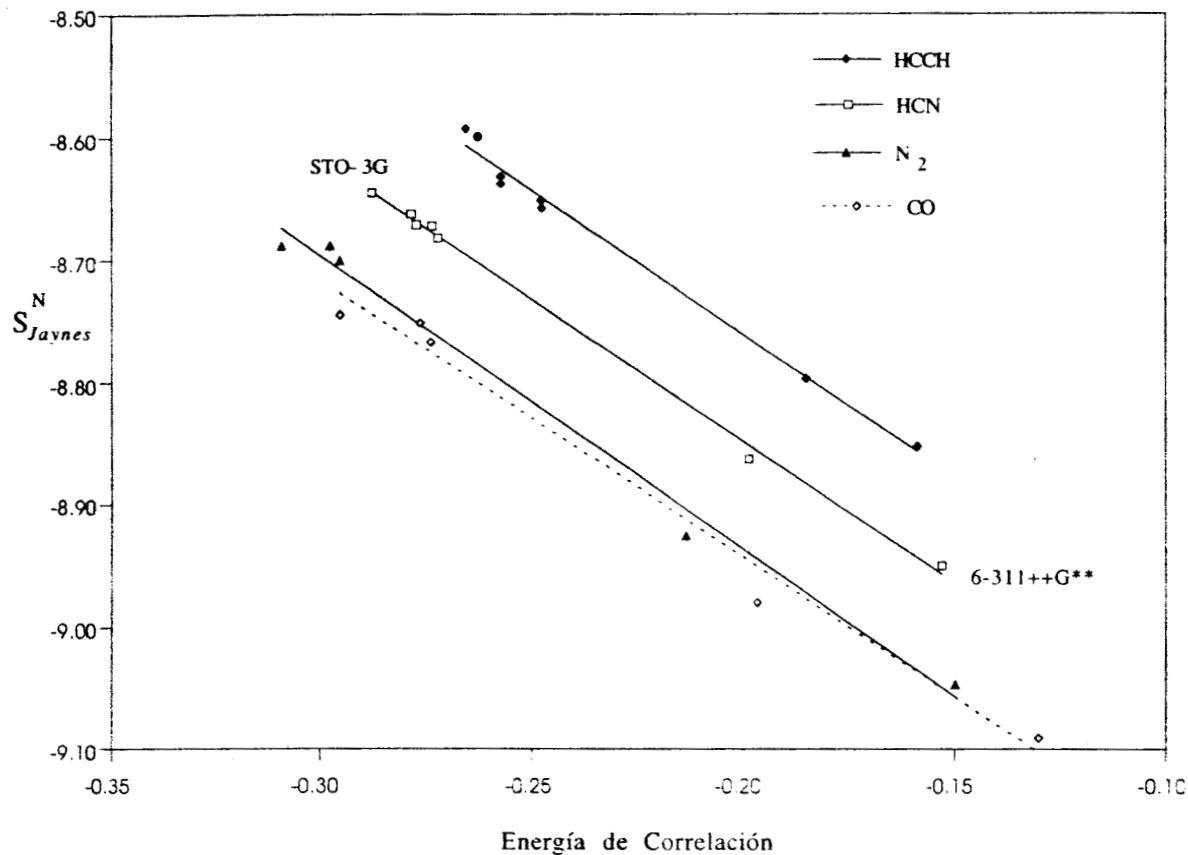
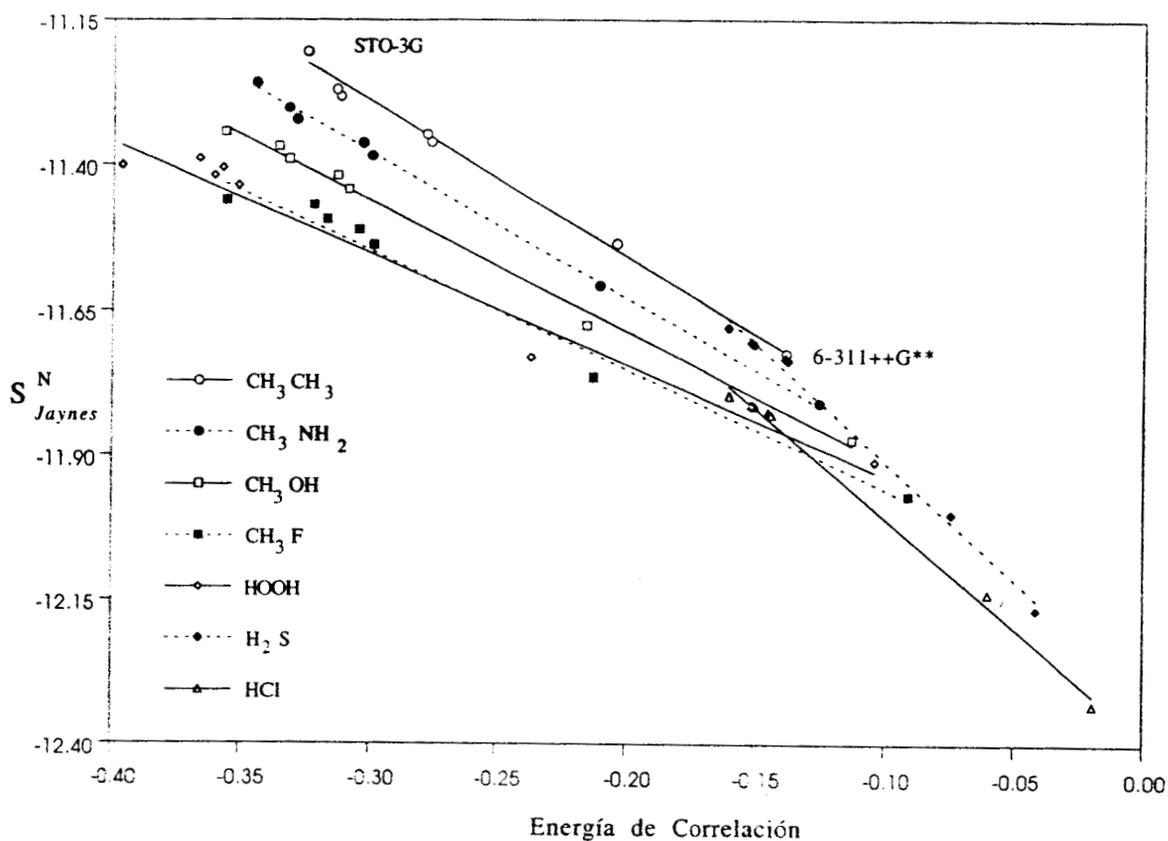


FIGURA 20. Gráfica de la energía de correlación y la entropía de Jaynes, para las moléculas de 18 electrones de CH_3CH_3 (continua con círculos), CH_3NH_2 (punteada con círculos negros), CH_3OH (continua con cuadros blancos), CH_3F (punteada con cuadros negros), HOOH (continua con rombos blancos), H_2S (punteada con rombos negros) y HCl (continua con triángulos blancos). Las funciones de onda fueron calculadas con el método CISD y las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G** Tabla (20). Las entropías y energías están expresadas en unidades atómicas.



III.2.2.2. Caracterización de Sistemas Químicos

De las manifestaciones de propiedades físicas o químicas inherentes a las entropías informacionales, se encuentra la relación de la entropía de Shannon total (S_T^N) con el aumento del número de electrones N propuesto por Gadre [51], también la relación entre las entropías informacionales y la cantidad de electrones en un sistema según Bonchev [59].

Se ha manifestado en esta Sección a partir de las Figuras (6, 7, 9 y 10), que las entropías de Jaynes y de Shannon en espacio real y de momentos tienen un comportamiento de incremento o disminución de acuerdo a la representación y al aumento del número de electrones. Entre las características discutidas están la estructura electrónica de capas y subcapas, e incluso de espín con evidencias de un comportamiento periódico.

En un reporte presentado previamente [65], se ha probado que las entropías de Jaynes (S_{Jaynes}^U), y las entropías de Shannon tienen correspondencia. Ya que la información contenida en la diagonal y los elementos fuera de la diagonal se relacionan con la ODM, y cómo esta información varía con el entorno químico, se demostró que hay más información en la ODM, que en las densidades de carga y de momento, así como que la densidad de carga contiene más información estructural que la de momentos.

En esta parte de la Tesis se presentan los resultados con los cuales se demuestra que las entropías informacionales nos permiten caracterizar un sistema con un determinado contenido electrónico. De los estudios para átomos y moléculas se seleccionaron las siguientes Figuras (21, 22, 23 y 24), en las cuales se hace evidente la caracterización.

III.2.2.2.a. Sistemas Atómicos

Con la intención de emplear las entropías informacionales para caracterizar a los sistemas químicos, se compararán la entropía de Jaynes normalizada a la unidad (S_{Jaynes}^U) con la entropía de Shannon total (S_T^U). Se había mencionado que las Figuras (7 y 10) presentan un perfil similar.

Para analizar una serie atómica con incremento de N , se utilizó la serie de Li a Kr (Tabla 8) y se muestra en la Figura (21). En la Figura (22) se representa la serie isonuclear de Ar^{16+} hasta Ar, cuyos datos se presentaron en la Tabla (10).

En la Figura (21), se grafica Z contra las entropías de Jaynes (S_{Jaynes}^U círculos) y de Shannon total (S_T^U puntos negros), para la serie atómica neutra de H a Kr. En ambas se observa un aumento de los valores de entropía con el aumento de N , característica que ya se ha mencionado anteriormente para las Figuras (7 y 10). Se comparan y se comprueba que las entropías tienen un mismo comportamiento e incluso los puntos de inflexión se dan en los mismos sitios. Un ajuste lineal entre ambas entropías dan como resultado un factor de correlación de $R=0.99477$.

La misma relación lineal se comprueba para la serie isonuclear de Ar^{16+} hasta Ar, en la Figura (22), donde se representan los comportamientos de las entropías de Jaynes (S_{Jaynes}^U círculos) y de Shannon total (S_T^U puntos negros). De igual manera que la Figura (12), se observa un aumento de las entropías con N . Entre ambas entropías de esta Figura (22) hay un comportamiento similar con el cambio de las capas y las subcapas. Un ajuste lineal da un factor de correlación de $R=0.98085$.

Estas mismas entropías se compararon para los sistemas isoelectrónicos moleculares de 10, 14 y 18 electrones [65], dando factores de correlación de 0.91050 para el H_2O hasta 0.99981 para el N_2 . Estos valores se presentan en la Tabla (26). Para los sistemas isoelectrónicos atómicos de Li a Kr^{33+} el ajuste lineal da un factor de correlación de $R=0.97235$.

Estas relaciones lineales se obtienen con el método CISD y la base 6-311G, para otras bases la relación no es mejor, lo que indica la sensibilidad de la entropía a las bases utilizadas.

En esta Sección se puede observar que un sistema N -electrónico está caracterizado por sus entropías de Jaynes o de Shannon, también se observa que las entropías informacionales aumentan con la cantidad de correlación.

FIGURA 21. Gráfica para la serie atómica de Li a Kr, del número atómico (Z) contra la entropía de Jaynes S_{Jaynes}^U (círculos) y de la entropía de Shannon total S_T^U (puntos negros). Las entropías fueron calculadas con el método CISD y la base 6-311G Tabla (8). Las entropías están expresadas en unidades atómicas.

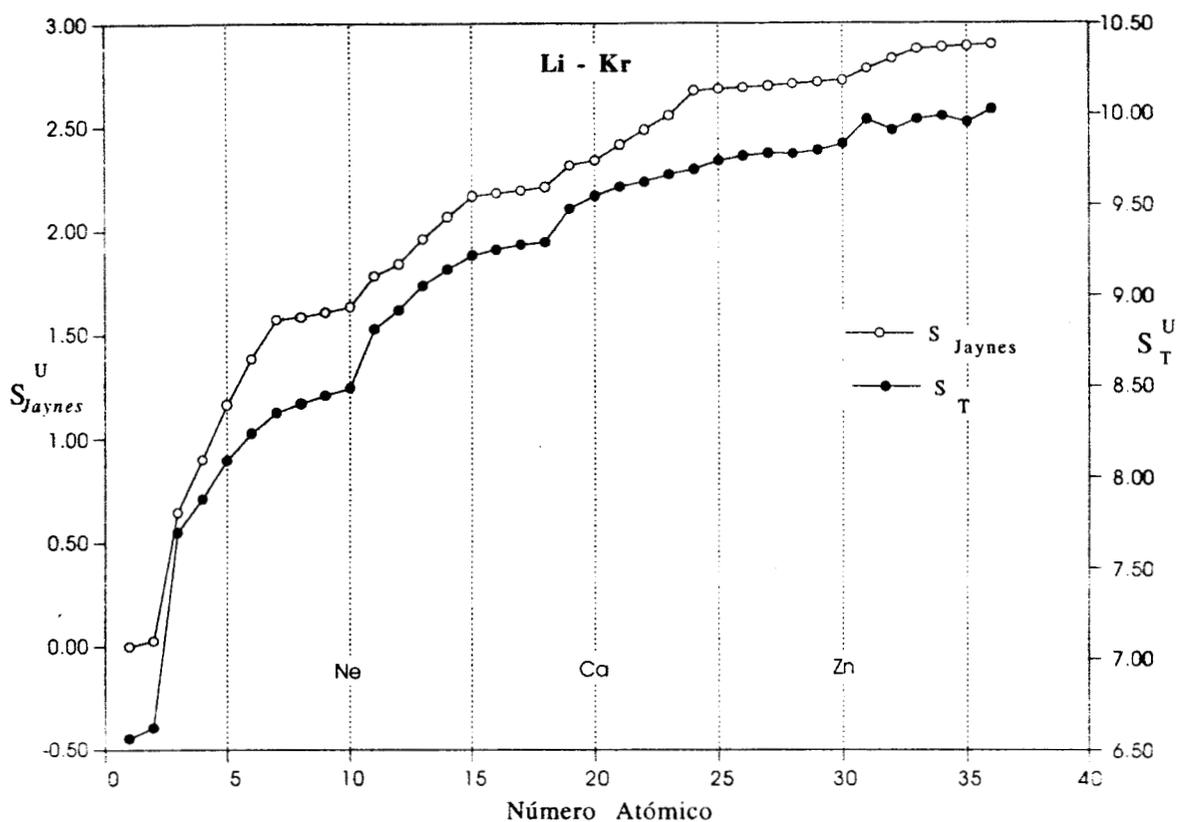
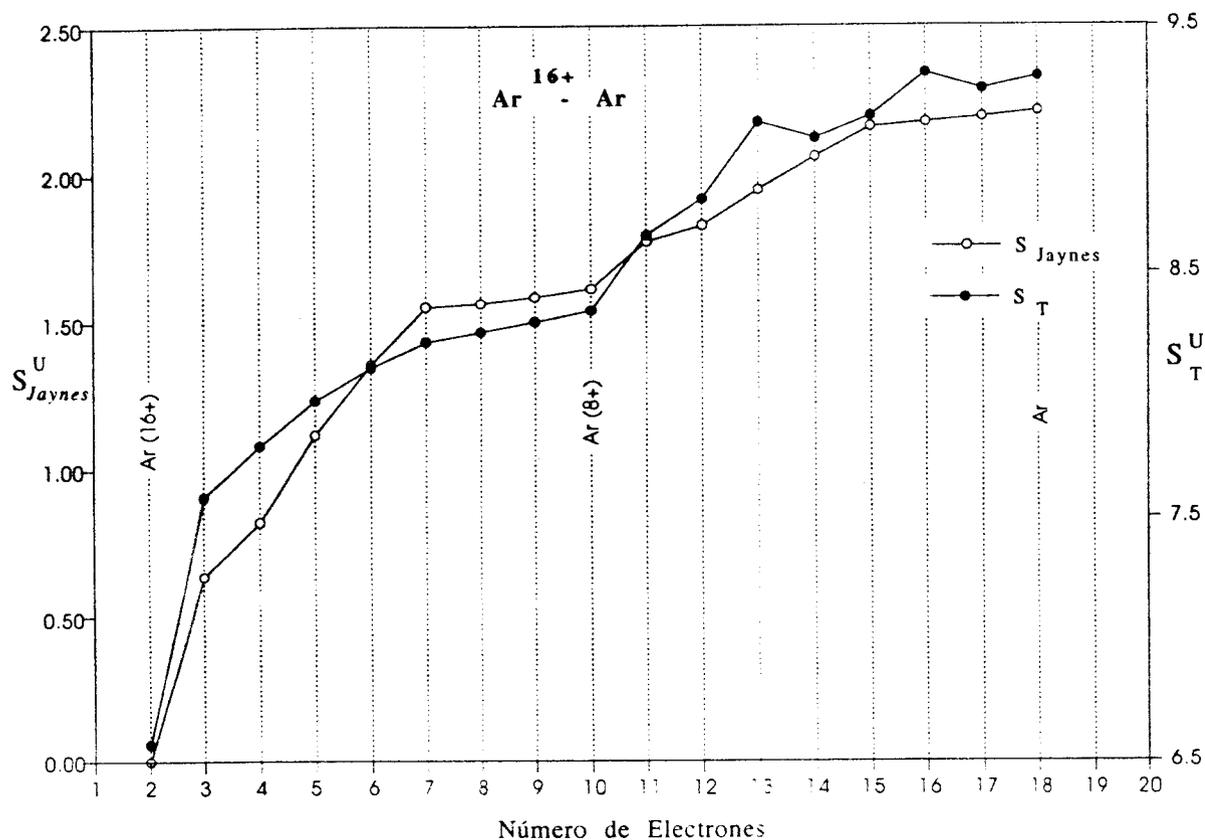


FIGURA 22. Gráfica del número de electrones N contra la entropía de Jaynes S_{Jaynes}^U (círculos) y la entropía de Shannon total S_T^U (puntos negros), para la serie atómica isonuclear de Ar^{16+} hasta Ar . Las entropías fueron calculada con el método CISD y la base 6-311G Table (10). Las entropías y energías están expresadas en unidades atómicas.



II.2.2.2.b. Sistemas Moleculares

En las Tablas (11 a 22) se presentan las entropías de las moléculas de 10, 14 y 18 electrones. Los Resultados se obtuvieron con los métodos CISD y QCISD con diferentes conjuntos de bases que contienen funciones polarizadas y difusas y sin éstas.

Se presentan en las Figuras (23 y 24) las energías de correlación contra las entropías de Jaynes. En estas gráficas se observa como la entropía nos permite caracterizar un sistema por el número de electrones, no importando la representación que se utilice.

En la Figura (23) se presenta la energía de correlación contra la entropía de Jaynes normalizada al número de electrones (S_{Jaynes}^N), de algunas moléculas de 10, 14 y 18 electrones, utilizando funciones de onda obtenidas con el método CISD y las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**.

Las moléculas con 10 electrones se encuentran en la parte derecha de la Figura (23) correspondiente a los valores de -7.0 a -6.0 u.a. De la Tabla (7) se observa que la entropía para el átomo de 10 electrones (Ne) tiene un valor de entropía de $S_{Jaynes}^N = -6.6727$, este valor podría ser tomado como referencia de un sistema de 10 electrones, así como el Si para los de 14 y el Ar para los de 18 electrones. Las moléculas de 14 electrones están en el intervalo de -10.0 a -8.0 u.a., las de 18 electrones de -13.0 a -11.0 u.a. Estos valores de entropía disminuyen conforme aumenta N , como se observó en la Figura (6).

Esta representación de la entropía de Jaynes, no es la única que nos permite caracterizar al sistema, ya que la normalizada a la unidad también expresa esta propiedad. En la Figura (24) se representa la relación entre la energía de correlación y la entropía de Jaynes normalizada a la unidad (S_{Jaynes}^U) para los conjuntos de moléculas de 10, 14 y 18 electrones, empleando funciones de onda calculadas las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G y la 6-311G.

De los datos de las Tablas (11 - 22) se construye la Figura (24), donde se observa que el conjunto de moléculas de 10 electrones está a la izquierda (el valor menor de entropía) en el intervalo de 1.6 a 1.7 u.a., y aumenta para los sistemas con mayor

N. De la Tabla (8) se observa que el valor de la entropía de Jaynes para el Ne es de $S_{Jaynes}^U = 1.635$, igualmente se puede comparar las moléculas de 14 y 18 electrones con los átomos de Si y Ar. Las moléculas de 14 electrones están colocadas en el intervalo de 1.98 a 2.01 u.a., y las de 18 electrones en el intervalo de 2.20 a 2.30 u.a.

FIGURA 23. Gráfica de la energía de correlación (E_{corr}) contra la entropía de Jaynes (S_{Jaynes}^N), para los conjuntos de moléculas de 10, 14 y 18 electrones. Las energías y entropías fueron obtenidas con el método CISD y las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**. La molécula CH_4 de 10 electrones está ubicada en el intervalo de -6.0 a -7.0 u.a., la molécula N_2 de -10.0 a -8.0 u.a., y la molécula de 18 electrones CH_3CH_3 de -13.0 a -11.0 u.a. Los datos fueron obtenidos de las Tablas (12, 16 y 20). Las entropías y energías están expresadas en unidades atómicas.

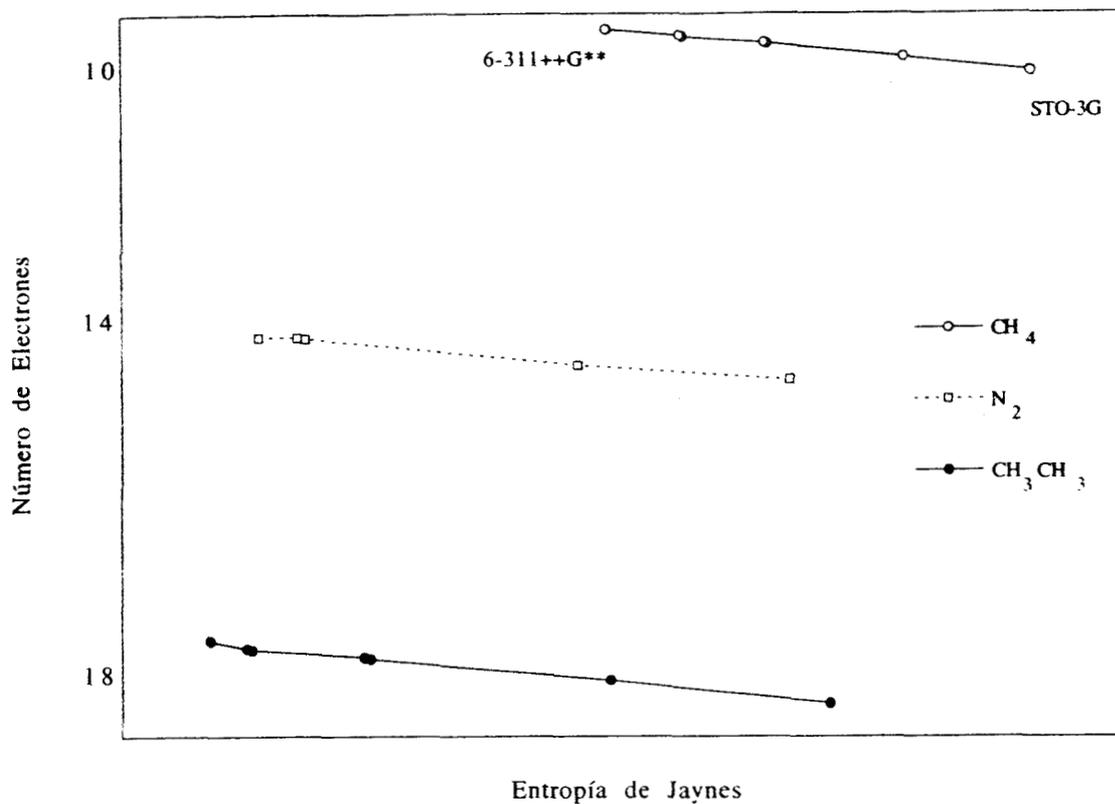
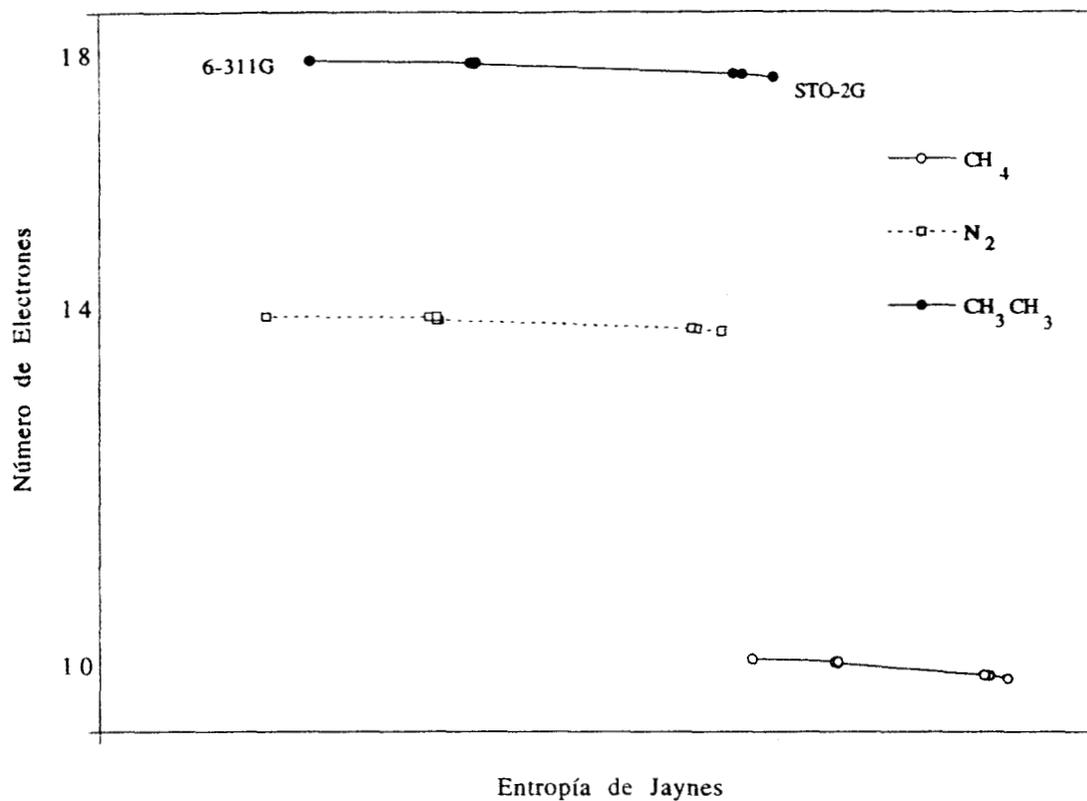


FIGURA 24. Gráfica de (E_{corr}) contra la entropía de Jaynes (S_{Jaynes}^U), para las moléculas de 10, 14 y 18 electrones. Las energías y entropías fueron obtenidas con el método CISD y las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G y la 6-311G. La molécula CH_4 de 10 electrones está ubicada en el intervalo de 1.6 a 1.7 u.a., la molécula N_2 de 1.91 a 2.01 u.a., y la de 18 electrones CH_3CH_3 de 2.20 a 2.30 u.a. Los datos son de las Tablas (13, 17 y 21). Las entropías y energías están expresadas en unidades atómicas.



III.2.2.3. Calidad de la Densidad Electrónica

Según el Principio de Máxima Entropía de Jaynes (MEP), la mejor distribución es la que tiene mayor cantidad de correlación, y tiene los valores más grandes de entropía [54]. En algunos reportes se mostró que los valores de entropía más grandes corresponden a aquellos que contienen mayor correlación [65, 86]. En las Figuras (13 y 16) se observa un incremento de los valores de la entropía con la cantidad de correlación. Las Figuras (21 y 22) indican el aumento de las entropías con el número de electrones N y por lo tanto con la cantidad de correlación. Hô ha reportado que la entropía de Shannon total aumenta con el incremento de la correlación electrónica [76].

En los sistemas moleculares estudiados en este trabajo se puede observar que la entropía de Jaynes, aumenta con la cantidad de correlación electrónica.

En esta Sección se presentan las Figuras (25 y 26) en donde se comprueba el incremento de las entropías de Jaynes con la cantidad de correlación para las moléculas de 10 electrones, utilizando funciones de onda obtenidas con conjuntos de bases que contienen funciones polarizadas y difusas, y las que no las contienen.

Para la Figura (25) se grafican las entropías de las energías obtenidas con las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G y la 6-311G, para la molécula de HF. La Figura (26) se construyó con los datos obtenidos de las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**, para la misma molécula.

La Figura (25) es representativa de las entropías de las moléculas de 10 electrones. Se muestra el aumento de la entropía de Jaynes normalizada a la unidad (S_{Jaynes}^U), cuyos datos aparecen en la Tabla (13), para la molécula HF, y con las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G y la 6-311G.

En esta Figura (25) se observa que la base 6-311G se localiza con los valores mayores de entropía, y corresponde a la que contiene mayor cantidad de correlación. Las bases STO- n G se encuentran en el mismo nivel de correlación, las bases 3-21G,

4-31G, 6-21G y 6-31G están en un nivel intermedio de correlación, estas bases están construidas como bases doble zeta. La base triple zeta tiene la mayor cantidad de interacción electrónica incluida. En esta Figura como en la Figura (7) se observa la misma tendencia, un incremento de la entropía de Jaynes con el aumento de electrones, lo que significa un aumento de interacción electrónica con el aumento de entropía.

En la Figura (26), se representa la entropía de Jaynes normalizada al número de electrones (S_{Jaynes}^N), datos provenientes de la Tabla (12), para la moléculas HF de 10 electrones, utilizando funciones de onda calculadas con las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**.

En la Figura (26) se observa el comportamiento presentado en la Figura (7), un aumento de entropía con el aumento de la correlación electrónica. En esta Figura la base STO-3G que solo utiliza un conjunto de funciones mínimo para describir a todos los electrones del core y de valencia, se localiza más abajo que todas las demás. Paulatinamente aumenta la cantidad de correlación conforme aumenta el número de funciones primitivas, la 3-21G que es la que utiliza menos bases primitivas es la que sigue, posteriormente las bases polarizadas y difusas dan una mezcla de valores de entropía, con las bases 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G* y la 6-31+G**. Finalmente las bases con más funciones polarizadas y difusas, que representan mayor cantidad de correlación, son las que tienen un mayor valor de entropía.

FIGURA 25. Gráfica de la entropía de Jaynes (S_{Jaynes}^U), para la molécula HF. Usando las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G y la 6-311G. Las funciones de onda se obtuvieron con el método CISD Tabla (13). Las entropías están expresadas en unidades atómicas.

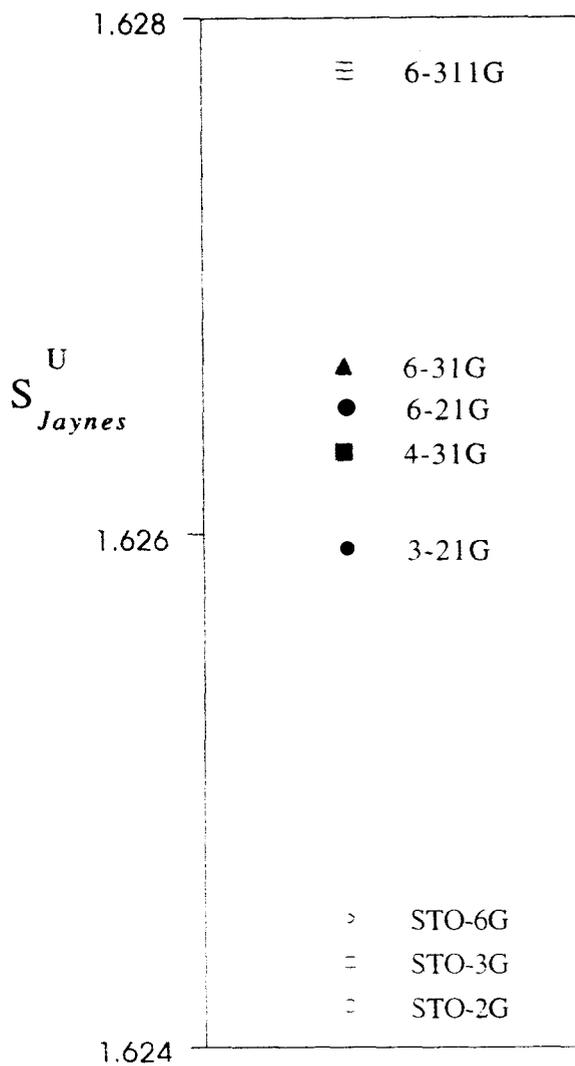
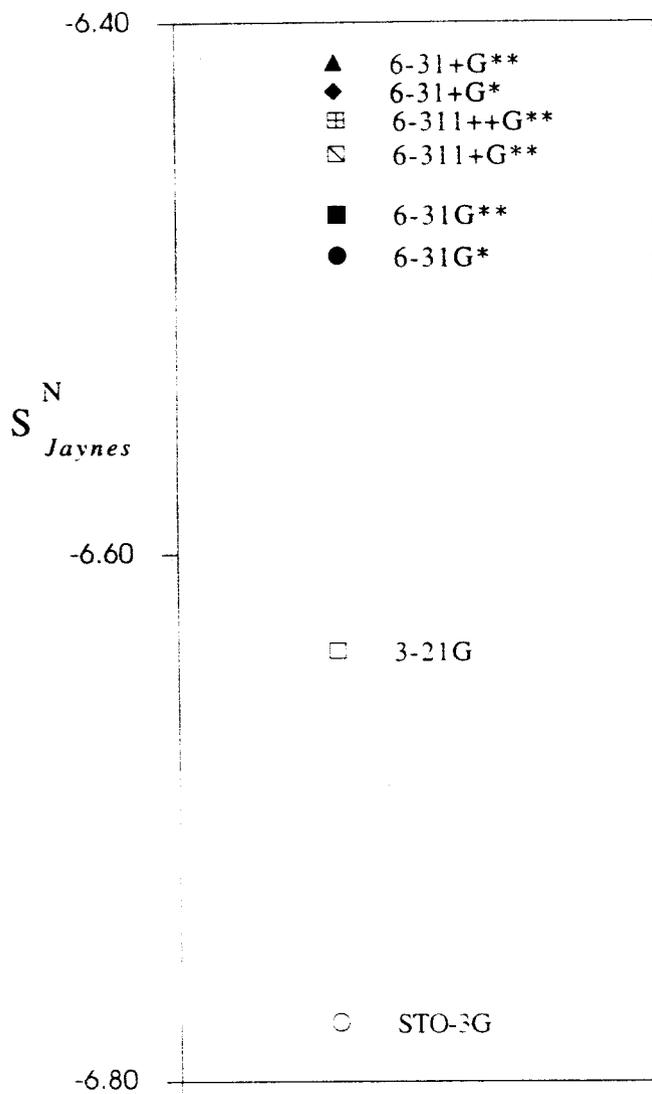


FIGURA 26. Gráfica de entropía de Jaynes (S_{Jaynes}^N) para la molécula HF. Usando las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G* (rombo), 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**. Las funciones de onda se obtuvieron con el método CISD Tabla (12). Las entropías y energías están expresadas en unidades atómicas.



III.2.2.4. Periodicidad

La búsqueda de propiedades físicas y químicas ha hecho que se relacione la entropía con diferentes cantidades, como la energía de correlación o la cantidad de correlación electrónica. Al haberse relacionado las entropías de Jaynes y de Shannon con la energía de correlación y la cantidad de correlación electrónica, se trata de relacionar con otras cantidades que indiquen estabilidad energética, o con propiedades que sean resultado de fenómenos electrónicos como la aromaticidad, la energía de resonancia, el potencial de ionización, la dureza, la afinidad electrónica o la electronegatividad.

Como la entropía de Jaynes se ha relacionado con la energía de correlación, de acuerdo a la conjetura de Collins [55], es interesante relacionarla con otras cantidades que representen una estabilidad energética o indiquen la reactividad, como ya se han probado anteriormente con los índices de similitud por Hô y colaboradores [74], y la energía de excitación promedio [30].

La utilidad de las entropías de Jaynes y de Shannon se ha explicado a lo largo de este trabajo, pero la parte más importante es la que corresponde a la relación de estas cantidades con propiedades que indican reactividad. La introducción de la entropía promediada por electrón S_{Jaynes}^P (Ec. 3.100), nos permite encontrar nuevos enfoques para esta propiedad.

La Figura (8) mostró una característica periódica para la entropía de Jaynes, de la serie de átomos neutros de Li a Kr. Al comparar esta Figura con cantidades periódicas de los átomos se encuentran más similitudes que discrepancias.

En la Figura (27) se muestra la comparación de la entropía de Jaynes promediada S_{Jaynes}^P (línea continua con círculos), y el potencial de ionización P.I. (línea continua), tomadas de Pearson [88] mostrados en la Tabla (23), y la entropía de Shannon en representación de posiciones normalizada a la unidad S_p^U (línea continua con puntos negros), valores de la Tabla(8).

Se ha indicado anteriormente que la entropía de Jaynes en general y la promediada en particular, evidencian la localización electrónica, y en la Figura (27) se observa que

los valores más pequeños de S_{Jaynes}^P corresponden a los gases nobles, lo que indica una localización electrónica y el llenado de las capas, y al mismo los valores del potencial de ionización (P.I.) son los valores más altos, lo que refleja en ambos casos una dificultad para la reactividad.

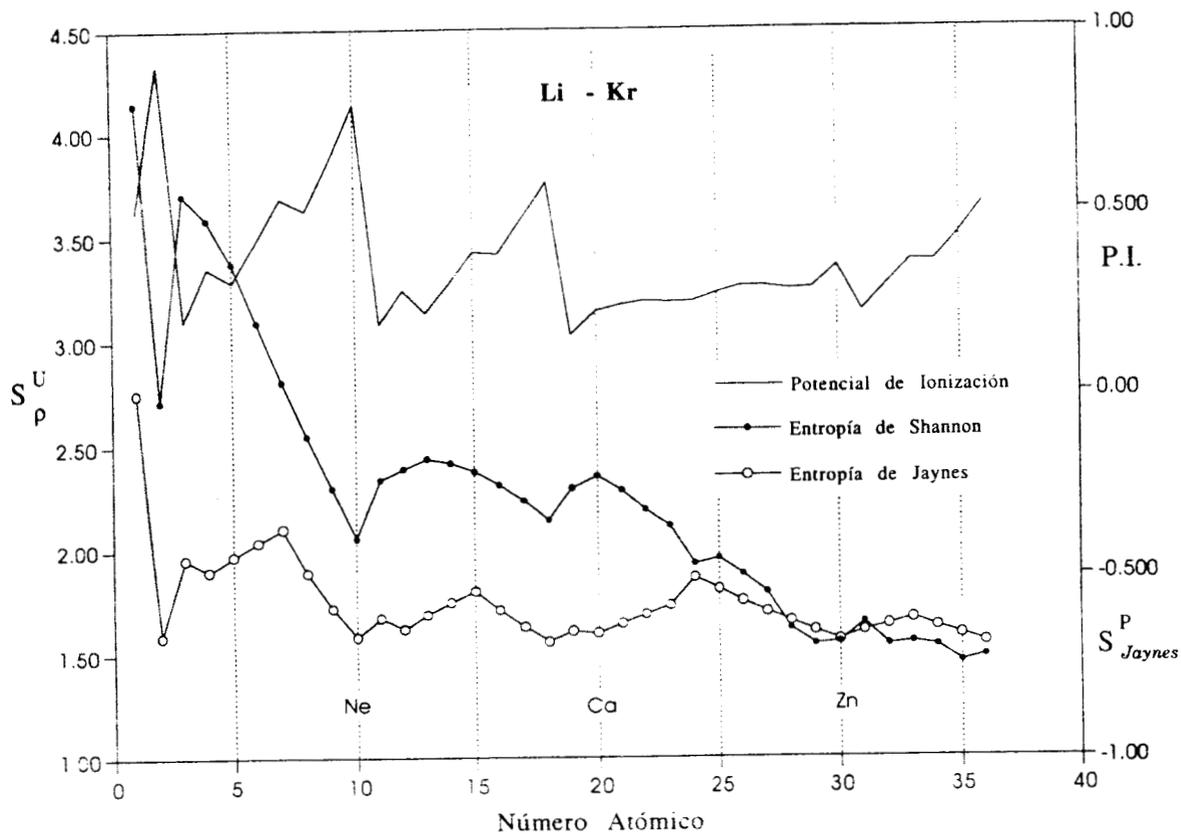
Para los metales alcalinos Li, Na y K los valores de S_{Jaynes}^P son crecientes e indican una deslocalización electrónica, mientras tanto los valores del potencial de ionización (P.I.) indican los valores más pequeños, reflejo de la facilidad para reaccionar.

Para el átomo de Be la entropía disminuye y el potencial de ionización aumenta, indicando una resistencia a la reactividad, mayor que en Li. Cuando la entropía en B aumenta el P.I. disminuye, coincidiendo en forma inversa entropía y P.I. Para el C y el N la entropía aumenta al igual que el P.I., aquí se supone los electrones p desaparecidos de estos átomos indican una facilidad para reaccionar, por eso aumenta la entropía, sin embargo el potencial de ionización también aumenta, lo cual se considera un efecto pantalla. Finalmente los átomos O y F muestran la misma tendencia inversa de la entropía con el potencial, indicando la dificultad en reaccionar para las entropías decrecientes y los potenciales crecientes.

La entropía de Jaynes no es exactamente una cantidad inversa al potencial de ionización, pero sí coincide en las partes extremas, además se ha reportado un trabajo en el cual se relacionan [59] el potencial de ionización y la entropía. Con la comparación hecha en este trabajo se intenta mostrar cómo se puede utilizar la teoría de la información para explicar fenómenos físicos.

Finalmente se han expuesto los avances en esta disciplina, comprobando las diferentes aplicaciones que se han hecho, en los estudios en átomos y en moléculas, intentando establecer el trabajo sobre el cual se continuará la investigación en este campo.

FIGURA 27. Gráfica del número atómico contra la entropía de Jaynes promediada S_{Jaynes}^P Tabla (23) y Ec. (3.100), potenciales de ionización (P.I.) tomados de resultados reportados por Pearson [88] (*Inorg. Chem.* **27**,734,(1988)) y la entropía de Shannon en espacio de posiciones (S_p^U) Tabla (8). De la serie atómica de Li a Kr. Las entropías y energías están expresadas en unidades atómicas.



IV. CONCLUSIONES

En los estudios teóricos de sistemas químicos se utilizan criterios energéticos para medir la estabilidad. Esta energía depende del método de aproximación para resolver la ecuación de Schrödinger. Es muy notorio en este tipo de cálculos, que bases pequeñas como la STO-3G, no describan correctamente parámetros experimentales como distancias de enlace, calores de formación, o frecuencias de vibración. Para obtener mejores datos teóricos comparables a los experimentales, se trata de utilizar mejores bases o mejores métodos de cálculo.

Sin embargo al emplear una base grande no siempre resulta en mejores datos teóricos, aunque generalmente si disminuyen el valor de la energía. Esto indica que una base contiene una gran cantidad de información que no se está extrayendo completamente. El problema es saber como obtener la mayor cantidad de información contenida en un conjunto base, o si la información que se ha obtenido hasta el momento es la más adecuada.

La función de onda de la ecuación de Schrödinger depende de una de dos variables, la posición o el momento, normalmente se resuelve la función de onda tomando como variable fundamental la posición, la variable de momentos no se considera para resolver la función de onda. La función es proporcional al número de partículas y si fuera posible encontrar una solución exacta, ésta sería muy complicada de representar. A partir de la introducción de las matrices reducidas de la densidad se puede obtener una descripción simple y directa de un sistema.

Las matrices densidad se obtienen a partir de la función de onda. La matriz densidad más utilizada es la de orden uno (ODM), así como la diagonal de la ODM libre de espín, conocida como densidad electrónica. La ODM se puede obtener a partir de una expansión de orbitales naturales.

Las entropías informacionales de Shannon y de Jaynes, aplicadas en química utilizan la densidad electrónica y los números de ocupación de los orbitales naturales

respectivamente, para describir el comportamiento del contenido electrónico en un sistema químico. A partir de estas cantidades informacionales, se pretende obtener información adicional de la energía y de los parámetros geométricos, y analizar desde otro punto de vista el conjunto de bases y los métodos de aproximación a la ecuación de Schrödinger en los cálculos teóricos.

En este trabajo de Tesis se aplicó la teoría de la información a sistemas químicos, para investigar el comportamiento de la densidad electrónica (S_ρ , S_π y S_T) y de los números de ocupación (S_{Jaynes}) para relacionarlos con parámetros energéticos y estructurales. Además de observar su comportamiento con diferentes conjuntos de bases y diferentes métodos, se obtuvieron con ambos diferentes grados de correlación electrónica.

Una de las contribuciones más importantes es el predecir el comportamiento de las entropías informacionales y estar dando las herramientas necesarias para que se puedan estudiar otros sistemas, y asignar correctamente las contribuciones, variaciones y comportamientos de estas entropías.

En el estudio de los sistemas atómicos y moleculares hechos en este trabajo y presentados en este reporte se obtuvieron los siguientes resultados generales:

1. Las entropías de Jaynes y de Shannon calculadas con bases gaussianas aquí presentadas para las series atómicas, presentan el mismo perfil que las reportadas para los mismos sistemas empleando bases tipo Slater. El empleo de bases gaussianas para el estudio de series atómicas dan resultados confiables.
2. Las entropías informacionales son más sensibles que la energía del sistema, ya que presentan más estructura.
3. Con la ayuda de las entropías podemos estudiar y entender el significado de la energía de correlación y determinar los factores que influyen en ésta.
4. En todos los casos atómicos y moleculares las entropías tienen un mismo significado, reflejan el contenido electrónica y se ven influenciados por el contenido

nuclear.

5. Las entropías describen diferentes características electrónicas. En una primera aproximación agrupan a los sistemas químicos de acuerdo al número de electrones, si se estudia un sistema isoelectrónico entonces la variable más influyente en la entropía es el núcleo, si se mantienen fijos el núcleo y el número de electrones, entonces la multiplicidad se observa en la entropía [51], si se mantienen fijos Z , N y la multiplicidad, entonces la entropía nos permite evaluar la calidad de las bases, o la cantidad de correlación incluida en el método de cálculo empleado.
6. Las entropías pueden caracterizar un sistema electrónico de acuerdo a su número de electrones, al manifestarse en un rango de acuerdo a este número.
7. La entropía de Jaynes refleja la multiplicidad de un sistema, ya que la entropía es un reflejo de la configuración electrónica y del estado basal del mismo, como se observó en las Figuras (8, 9), y como lo ha probado anteriormente Gadre *et al* [51].
8. Se probó que las entropías de Shannon y la de Jaynes nos ayudan a determinar la calidad de las bases, tanto en sistemas atómicos y moleculares para bases gaussianas que incluyen funciones polarizadas y difusas y sin ellas.
9. Se comprobó la conjetura de Collins en sistemas isoelectrónicos moleculares, y se dieron elementos para decir que la conjetura también es válida en otros sistemas electrónicos, tal como los sistemas atómicos isoelectrónicos neutros e isonucleares, probando así la validez de la conjetura.
10. Se introdujo una nueva expresión de la entropía de Jaynes, llamada entropía promediada por electrón o simplemente entropía de Jaynes promediada, la cual refleja periodicidad.
11. Se probó que las entropías de Jaynes y de Shannon en la representación de posiciones [85] y la total contienen información de periodicidad.

12. Se ha demostrado que la entropía de Jaynes es una cantidad periódica, en cualquiera de sus representaciones S_{Jaynes}^N , S_{Jaynes}^U , y de manera más evidente en S_{Jaynes}^P , porque presenta variaciones previsibles con la configuración electrónica y el contenido nuclear [84].
13. Se ha mostrado que la entropía de Jaynes mide el grado de deslocalización o localización electrónica en un sistema atómico o molecular, lo cual refleja la atracción nuclear, la configuración electrónica y la multiplicidad.
14. Se ha comprobado que la suma de las entropías de Shannon y la entropía de Jaynes se relacionan con la cantidad de correlación electrónica.
15. La cantidad de información contenida en la densidad electrónica y la ODM, es medida por la comparación de la entropía de Jaynes y la de Shannon, para los sistemas moleculares de 10, 14 y 18 electrones. La comparación demuestra que hay correspondencia aparente entre estas dos cantidades.
16. La suma de las entropías de Shannon se relaciona de manera lineal con la entropía de Jaynes para las series de átomos neutros y la isonuclear.

Es importante resaltar que las entropías informacionales tienen un gran campo de aplicación y se están haciendo actualmente estudios que permitan entenderla mejor para poder estimar su utilidad en Química. Esta Tesis ha extendido el campo de investigación sobre las entropías, ahora se puede estudiar la periodicidad de éstas, y tratar de relacionar con alguna otra propiedad física o química. El panorama es muy amplio y faltan muchos sistemas y casos particulares por estudiar para el mejor entendimiento de la teoría de la información.

Las contribuciones de este trabajo de investigación se han reflejado en la publicación de tres artículos, referente al estudio de las entropías de Jaynes y de Shannon en sistemas atómicos y moleculares, en los cuales se sustenta parte de esta investigación [65, 85, 86]. Los resultados de los estudios de las entropías informacionales en

sistemas atómicos, se encuentran en preparación para su publicación. Este trabajo ha dado origen a otras publicaciones del grupo de investigación [84].

Se considera que el presente trabajo ha aportado criterios para aclarar algunos conceptos de las entropías informacionales, ha dado los puntos de referencia para posteriores investigaciones, y en algunos casos ha ratificado y rectificado los conceptos que han circulado en las publicaciones internacionales, contribuyendo al mejor entendimiento de la Teoría de la Información y su aplicación a la Química.

V. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Lalöe. *Quantum Mechanics Vol. I*, (John Wiley and Sons, New York, 1977).
- [2] Linus Pauling, Wilson E. Bright. *Introduction to Quantum Mechanics*, (Dover Publications, New York, 1985).
- [3] Frank L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, (McGraw Hill, Segunda edición, New York, 1990).
- [4] Peter W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, (Oxford University Press, New York, 1994).
- [5] Robert Eisberg, Robert Resnick, *Física Cuántica. Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos y Partículas*, (Limusa-Noriega, México, 1994).
- [6] Ira N. Levine, *Quantum Chemistry*, (editado por; Daryle Busch y Harrison Shull, Allyn and Bacon, segunda edición, Boston 1991).
- [7] Attila Szabo, S. Neil Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, (Dover Publications, Inc. New York 1996).
- [8] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc **24**,89(1928).
- [9] V. Fock, Z Physik. **61**,126(1930).
- [10] S. M. Blinder Am. J. Phys. **33**,431(1965).
- [11] J. C. Slater, Phys. Rev. **35**,210(1930).
- [12] Andrew L. Leach. *Molecular Modelling*, (Adison Wesley Longman, Essex Inglaterra 1996).
- [13] J. C. Slater, Phys. Rev. **36**,57(1930).
- [14] S. F. Boys, Proc. R. Soc. London. **A200**,542(1950).
- [15] James B. Foresman, AEleen Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, (Gaussian Inc. Pittsburg 1995-96).
- [16] R. F. Stewart, J. Chem. Phys. **50**,2485(1969).

- [17] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* **51**,2657(1969).
- [18] W. J. Hehre, R. Ditchfield, F. Stewart, J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* **52**,2769(1970).
- [19] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer. J. A. Pople, *Ab-Initio Molecular Orbital Theory*. (John Wiley and sons 1985).
- [20] L. Radom. *J. Phys. Chem.* **94**,5439(1990).
- [21] P. O. Löwdin. *Advan. Chem. Phys.* **2**,207(1959).
- [22] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**,571(1954).
- [23] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**,618(1934).
- [24] J. A. Pople, D. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem.* **10**,1(1976).
- [25] A. C. Wahl, G. Das, *The Multiconfigurational Self-Consistent Field method*, in H. F. Schaefer III, editor en *Methods of Electronic Structure Theory*, págs. 51-78. (Plenum Press, New York, 1977).
- [26] J. Čížek, J. Paldus, *Phys. Scr.* **21**,251(1980).
- [27] R. J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**,359(1981)
- [28] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari. *J. Chem. Phys.* **87**,5968(1987).
- [29] Robert G. Parr, Weitao Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. (Oxford University Press. New York 1989).
- [30] M. Hô, D. F. Weaver, V. H. Smith Jr., R. P. Sagar and R. O. Esquivel, *Phys. Rev. A* **57**,4512(1998).
- [31] W. H. Bragg, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **210**,253(1915).
- [32] George A. Jeffrey, Juan F. Piniella. *The Application of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design*. (Plenum Press. New York 1991).
- [33] P. Coppens. *J. Phys. Chem.* **93**,7979(1989).
- [34] P. Coppens. *X-ray Charge Density and Chemical Bonding*, (Plenum Press. New York 1991).
- [35] R. F. Stewart, E. R. Davidson and W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**,3175(1965).
- [36] Vedene H. Smith Jr., *Concepts of Charge Density Analysis: The Theoretical Approach in Electron Distribution and the Chemical Bonds*. P. Coppens and M. B.

- Hall editores, (Plenum Press, New York y London 1982).
- [37] Richard F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. (Clarendon Press, Oxford 1990).
- [38] P. O. Löwdin, Phys. Rev. **97**(6),1474(1955).
- [39] C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins. Proc. Roy. Soc. **A191**,39(1947).
- [40] J. E. Harriman J. Chem. Phys. **100**,3651(1994).
- [41] Paul A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, (Oxford University Press, London 1958).
- [42] R. Benesch, S. R. Singh, V. H. Smith Jr., Chem. Phys. Lett. **10**,151(1971).
- [43] Borwein Jonathan M., Goodrich Robert K., *A comparison of entropies in the underdetermined moment problem*. University of Colorado. (Sellensr.me.queensu.ca/ preusser/ diplomar/index.html).
- [44] David J. C. MacKay, *Information Theory Pattern Recognition and Neural Networks*, (Cambridge University, Mayo 6 1997) (131.111.48.241/ Pub/ mackay/ info-theory/ course.html).
- [45] David J. C. MacKay, *A Short Course in Information Theory - Outline*, (Cambridge University, Febrero 18 1985), (131.111.48.241/ Pub/ mackay/ info-theory/ course.html).
- [46] Tomas D. Schneider, *Information Theory Primer*. (Ph. D. Thesis Capitulo II. Julio 27 1995) (ftp: // ftp.ncifcrf.gov / pub/ delila/ primer.ps)
- [47] Chris Hillman, *Entropy in Information and Coding Theory*. (www. unibas. ch /entropy/ entropy.html).
- [48] C. E. Shannon, Bell Syst. Tech. J. **27**. 379-423.623-656(1948).
- [49] T. L. Hill in *Introduction to Statistical Thermodynamics*, edited by Adison Wesley Publishing Co., (Massachusetts, 1970). p. 277.
- [50] J. Machta. Am. J. Phys. **67**,1074(1999)
- [51] S. R. Gadre. S. B. Sears. S. J. Chakravorty y R. D. Bendale. Phys. Rev. A **32**,2602(1985).

- [52] I. Bialynicki-Birula and J. Mycielski, *Commun. Math. Phys.* **44**,129(1975).
- [53] E. T. Jaynes, *Phys. Rev.* **106**.620(1957).
- [54] E. T. Jaynes, *Phys. Rev.* **108**,171(1957).
- [55] D. M. Collins, *Z. Naturforsch.* **48a**,68(1993).
- [56] D. M. Collins, *Nature.* **298**.49(1982).
- [57] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**,864(1964).
- [58] R. D. Levine and M. Tribus in *The Maximum Entropy Formalism.* (MIT Press, Massachusetts, 1979).
- [59] D. Bonchev, V. Kamenska, *Croat. Chem. Acta.* **51**,19(1978).
- [60] G. Maroulis, M. Sana, G. Leroy, *Int. J. Quantum Chem.* **19**,43(1982).
- [61] A. Nagy, R. G. Parr, *Int. J. Quantum Chem.* **58**,323(1996).
- [62] A. M. Simas, A. J. Thakkar, V. H. Smith Jr., *Int. J. Quantum Chem.* **24**,527(1983).
- [63] M. Hô, D. F. Weaver, V. H. Smith Jr., R. P. Sagar, R. O. Esquivel and S. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **109**,10620(1998)
- [64] R. O. Esquivel, A. L. Rodríguez, R. P. Sagar, M. Hô, V. H. Smith Jr., *Phys. Rev. A.* **54**.259(1996).
- [65] J. C. Ramírez, J. M. Hernández, R. P. Sagar, R. O. Esquivel, M. Hô, V. H. Smith Jr. *Phys. Rev. A* **58**.3507(1998).
- [66] P. Ziesche, *Int. J. Quantum Chem* **56**.363(1995).
- [67] A. K. Rajagopal, *Phys. Rev. A.* **6**,4338(1999)
- [68] S. R. Gadre, R. D. Bendale y S. P. Geiji, *Chem. Phys. Lett.* **117**.138(1985).
- [69] S. R. Gadre, R. D. Bendale, *Current Science* **54**.970(1985).
- [70] E. Clementi, C. Roetti, *Atomic Data Nucl. Data Tables* **14**,177(1974).
- [71] S. R. Gadre, R. D. Bendale, *Int. J. Quantum Chem* **XXVIII**,311(1985).
- [72] M. Hô, R. P. Sagar, H. Schmider, D. F. Weaver, V. H. Smith Jr., *Int. J. Quantum Chem* **53**.627(1995).
- [73] S. Kullback, *Information Theory and Statistics* (Wiley, New York, 1959).

- [74] M. Hô, V. H. Smith Jr., D. F. Weaver, C. Gatti, R. P. Sagar and R. O. Esquivel, *J. Chem. Phys.* **108**,5469(1998).
- [75] R. O. Esquivel, A. N. Tripathi, R. P. Sagar, V. H. Smith Jr., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**,2925(1992).
- [76] M. Hô, R. P. Sagar, M. Pérez-Jordá, J. V. H. Smith Jr., R. O. Esquivel, *Chem. Phys. Lett.* **19**, 15(1994).
- [77] E. R. Davidson, S. A. Hagstrom, S. J. Chakravorty, V. M. Umar, C. F. Fischer, *Phys. Rev. A.* **44**,7071(1991).
- [78] J. M. Pérez -Jordá, E. San-Fabián, *Comput. Phys. Commun.* **77**,46 (1993).
- [79] J. M. Pérez -Jordá, E. San-Fabián, F. Moscardó, *Comput. Phys. Commun.* **70**,271 (1992).
- [80] P. Kaijser, V. H. Smith Jr., *Adv. Quantum Chem.* **10**,37(1977).
- [81] D. C. Harris and M. D. Bertolucci in *Symmetry and spectroscopy. An introduction to vibrational and electronic spectroscopy*, edited by Dove Publications Inc., (New York, 1989) p. 236.
- [82] Gaussian 94, Revision D.4, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 1995.
- [83] Gaussian 98, Revision A.6, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P.

- Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998).
- [84] J. C. Ramírez, R. P. Sagar, R. O. Esquivel, M. Hô, V. H. Smith Jr, Phys. Rev. A *Periodical Aspects of Jaynes and Shannon Informational Entropies for Isoelectronic ($Li - Kr^{33+}$), Neutral ($H - Kr$) and Isonuclear ($Ar - Ar^{16+}$) Atomic sets*. En preparación.
- [85] R. P. Sagar, J. C. Ramírez, R. O. Esquivel, M. Hô, V. H. Smith Jr, Phys. Rev. A **63**,022509(2001).
- [86] J. C. Ramírez, C. Soriano, R. O. Esquivel, R. P. Sagar, M. Hô, V. H. Smith Jr., Phys. Rev. A. **56**,4477(1997).
- [87] R. J. Boyd, Nature **310**.480(1984).
- [88] R. G. Pearson Inorg. Chem. **27**,734(1988).

VI. APÉNDICE

VI.1. TABLAS DE RESULTADOS Y DE REFERENCIA

A continuación se presentan las Tablas de resultados y las Tablas tomadas como referencia.

- Tabla (1). Serie isoelectrónica de Li - Ne⁷⁻. CCD, CISD y QCISD/6-311G
- Tabla (2). Serie isoelectrónica de Li - Ne⁷⁺. CISD y las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G. 6-311G.
- Tablas (5, 6). Serie isoelectrónica de Li - Kr³³⁻. CISD / 6-311G.
- Tabla (3). Entropías de Jaynes S_{Jaynes}^N [64], y de Shannon en la representación de posiciones S_ρ^N y de momentos S_π^N [75] reportadas por Esquivel *et. al*
- Tabla (4). Energías HF, atómicas estimadas, y de correlación *Phys. Rev. A.* **44**,7071(1991). Reportadas por Davidson *et. al*. De la Serie isoelectrónica de Li a Ca¹⁷⁺.
- Tablas (7, 8). Serie de H - Kr. CISD / 6-311G.
- Tablas (9, 10). Serie de Ar¹⁶⁺ - Ar. CISD / 6-311G.
- Tabla (11). Serie de moléculas de 10 electrones. CISD con las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**.
- Tabla (12). Serie de moléculas de 10 electrones. CISD. QCISD con las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311+-G**.
- Tabla (13). Serie de moléculas de 10 electrones. CISD con las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G, 6-311G.

- Tabla (14). Serie de moléculas de 10 electrones. QCISD con las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G. 6-311G.
- Tabla (15). Serie de moléculas de 14 electrones. CISD con las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**.
- Tabla (16). Serie de moléculas de 14 electrones. CISD. QCISD con las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**.
- Tabla (17). Serie de moléculas de 14 electrones. CISD con las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G. 6-311G.
- Tabla (18). Serie de moléculas de 14 electrones. QCISD con las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G. 6-311G.
- Tabla (19). Serie de moléculas de 18 electrones. CISD con las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**.
- Tabla (20). Serie de moléculas de 18 electrones. CISD, QCISD con las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**.
- Tabla (21). Serie de moléculas de 18 electrones. CISD con las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G. 6-311G.
- Tabla (22). Serie de moléculas de 18 electrones. QCISD con las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G. 6-311G.
- Tabla (23). Entropía por electrón (S_{Jaynes}^P) de la Tabla (5) y Ec. (3.100), entropía de Shannon en espacio de posiciones (S_ρ^L) de la Tabla (8) y potenciales de ionización (P.I.) tomados de resultados reportados por Pearson [88] (*Inorg. Chem.* **27**,734(1988)). De la serie atómica neutra de H a Kr.
- Tabla (24). Energías, HF atómicas estimadas y de correlación *Phys. Rev. A.* **44**.7071(1991), para la serie neutra de Li a Ne.

- Tabla (25). Ajuste lineal entre las entropías de Jaynes S_{Jaynes}^N (calculadas con bases polarizadas y difusas), y las energías de correlación. Para las series isoelectrónicas moleculares de 10, 14 y 18 electrones.
- Tabla (26). Ajuste lineal entre las entropías de Jaynes S_{Jaynes}^N (calculadas con bases no polarizadas o difusas), y las energías de correlación. Para las series isoelectrónicas moleculares de 10, 14 y 18 electrones.

TABLA 1. Energías y entropías de Jaynes S_{Jaynes}^N y Shannon de posiciones S_ρ^N , de momentos S_π^N y total S_T^N . Para la serie isoelectrónica de Li a Ne^{7+} . Las funciones de onda fueron obtenidas con los métodos CCD (coupled cluster con excitaciones dobles), CISD (interacción de configuración con excitaciones simples y dobles) y QCISD (método de interacción de configuración cuadrática con excitaciones simples y dobles) con la base 6-311G.

Atomo	E_{CCD}	S_{Jaynes}^N	S_ρ^N	S_π^N	$S_\rho^N + S_\pi^N$
Li	-7.447187	-1.358294	7.815576	8.693832	16.509408
Be ¹⁺	-14.292348	-1.368462	4.172946	12.204993	16.377939
B ²⁺	-23.391033	-1.373731	1.650362	14.662695	16.313058
C ³⁺	-34.739041	-1.377409	-0.281035	16.561330	16.280294
N ⁴⁺	-48.335285	-1.379696	-1.853460	18.114605	16.261144
O ⁵⁺	-64.177125	-1.381255	-3.173639	19.424989	16.251349
F ⁶⁺	-82.266257	-1.382293	-4.322638	20.566800	16.244161
Ne ⁷⁺	-102.601316	-1.383014	-5.338063	21.577490	16.239426
Atomo	E_{CISD}	S_{Jaynes}^N	S_ρ^N	S_π^N	$S_\rho^N + S_\pi^N$
Li	-7.447231	-1.358131	7.815630	8.693822	16.509452
Be ¹⁺	-14.292377	-1.368401	4.172972	12.204981	16.377953
B ²⁺	-23.391053	-1.373706	1.650375	14.662689	16.313063
C ³⁺	-34.739054	-1.377396	-0.281029	16.561327	16.280299
N ⁴⁺	-48.335294	-1.379691	-1.85345	18.114603	16.261145
O ⁵⁺	-64.177132	-1.381252	-3.173639	19.424990	16.251351
F ⁶⁺	-82.266262	-1.382293	-4.322638	20.566799	16.244161
Ne ⁷⁺	-102.601321	-1.383014	-5.338063	21.577489	16.239427
Atomo	E_{QCISD}	S_{Jaynes}^N	S_ρ^N	S_π^N	$S_\rho^N + S_\pi^N$
Li	-7.447204	-1.358125	7.815632	8.693821	16.509453
Be ¹⁺	-14.292360	-1.368401	4.172972	12.204980	16.377952
B ²⁺	-23.391041	-1.373705	1.650374	14.662688	16.313063
C ³⁺	-34.739046	-1.377396	-0.281028	16.561327	16.280298
N ⁴⁺	-48.335288	-1.379691	-1.853457	18.114603	16.261145
O ⁵⁺	-64.177127	-1.381251	-3.173638	19.424989	16.251351
F ⁶⁺	-82.266259	-1.382293	-4.322637	20.566798	16.244161
Ne ⁷⁺	-102.601318	-1.383014	-5.338062	21.577489	16.239426

Las entropías y las energías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 2. Energías de correlación y entropías de Jaynes S_{Jaynes}^U y Shannon de posiciones S_ρ^U , de momentos S_π^U y total S_T^U . Para la serie isoelectrónica de Li a Ne^{7+} . Las funciones de onda fueron obtenidas con el método CISD con las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G, 6-311G.

Atomo	E_{corr}^{STO-2G}	S_{Jaynes}^U	S_ρ^U	S_π^U	$S_\rho^U + S_\pi^U$
Li	-0.000280	0.637387	3.474640	4.166427	7.641067
Be ¹⁻	-0.000316	0.637023	2.475793	5.158491	7.634284
B ²⁻	-0.000341	0.636852	1.724877	5.905715	7.630592
C ³⁻	-0.000230	0.636675	1.205825	6.436930	7.642755
N ³⁻	-0.000177	0.636606	0.757004	6.893389	7.650394
O ⁵⁺	-0.000176	0.636585	0.335988	7.314020	7.650008
F ⁶⁺	-0.000176	0.636569	-0.033126	7.682830	7.649704
Ne ⁷⁻	-0.000188	0.636562	-0.372963	8.020432	7.647469
Atomo	E_{corr}^{STO-3G}	S_{Jaynes}^U	S_ρ^U	S_π^U	$S_\rho^U + S_\pi^U$
Li	-0.000311	0.637410	3.453414	4.191732	7.645145
Be ¹⁻	-0.000357	0.637047	2.453304	5.184188	7.637492
B ²⁻	-0.000387	0.636869	1.701516	5.931878	7.633394
C ³⁺	-0.000269	0.636689	1.186314	6.459370	7.645683
N ³⁺	-0.000211	0.636617	0.739817	6.913660	7.653478
O ⁵⁺	-0.000212	0.636592	0.318744	7.334220	7.652964
F ⁶⁺	-0.000212	0.636576	-0.050424	7.702992	7.652568
Ne ⁷⁺	-0.000226	0.636567	-0.390889	8.041077	7.650188
Atomo	E_{corr}^{STO-6G}	S_{Jaynes}^U	S_ρ^U	S_π^U	$S_\rho^U + S_\pi^U$
Li	-0.000307	0.637385	3.440731	4.203708	7.644438
Be ¹⁻	-0.000353	0.637032	2.439662	5.197156	7.636818
B ²⁺	-0.000383	0.636861	1.687407	5.945318	7.632725
C ³⁻	-0.000268	0.636685	1.173455	6.471448	7.644903
N ³⁺	-0.000211	0.636614	0.727791	6.924835	7.652626
O ⁵⁻	-0.000212	0.636591	0.306626	7.345496	7.652121
F ⁶⁻	-0.000212	0.636575	-0.062638	7.714341	7.651702
Ne ⁷⁻	-0.000226	0.636567	-0.403358	8.052723	7.649365
Atomo	E_{corr}^{3-21G}	S_{Jaynes}^U	S_ρ^U	S_π^U	$S_\rho^U + S_\pi^U$
Li	-0.000331	0.637331	3.721472	3.974879	7.696351
Be ¹⁻	-0.000774	0.637478	2.543827	5.118557	7.662383
B ²⁻	-0.001044	0.637302	1.703333	5.939221	7.642554
C ³⁻	-0.001335	0.637189	1.060074	6.571440	7.631514
N ³⁻	-0.001561	0.637082	0.532296	7.091908	7.624204
O ⁵⁻	-0.001722	0.636990	0.077413	7.540595	7.618009
F ⁶⁻	-0.001860	0.636918	-0.314269	7.928083	7.613814
Ne ⁷⁻	-0.001966	0.636860	-0.660348	8.270891	7.610543
Atomo	E_{corr}^{4-31G}	S_{Jaynes}^U	S_ρ^U	S_π^U	$S_\rho^U + S_\pi^U$
Li	-0.000378	0.637441	3.646640	4.042811	7.689451
Be ¹⁻	-0.001053	0.637750	2.498019	5.157089	7.655108

B ²⁻	-0.001293	0.637441	1.666838	5.968033	7.634871
C ³⁺	-0.001204	0.637127	1.023798	6.601692	7.625489
N ³⁻	-0.001184	0.636961	0.494332	7.124355	7.618687
O ⁵⁻	-0.001210	0.636866	0.045676	7.567778	7.613454
F ⁶⁻	-0.001338	0.636820	-0.346758	7.955112	7.608354
Ne ⁷⁻	-0.001382	0.636769	-0.689798	8.295299	7.605500

Atomo	E_{corr}^{6-21G}	S_{Jaynes}^U	S_{ρ}^U	S_{π}^U	$S_{\rho}^U + S_{\pi}^U$
Li	-0.000321	0.637298	3.718001	3.980111	7.698112
Be ¹⁻	-0.000762	0.637457	2.538468	5.124656	7.663124
B ²⁻	-0.001028	0.637285	1.697742	5.945548	7.643290
C ³⁺	-0.001312	0.637175	1.053526	6.578665	7.632191
N ⁴⁺	-0.001534	0.637070	0.525519	7.099329	7.624848
O ⁵⁻	-0.001692	0.636980	0.070495	7.548221	7.618716
F ⁶⁻	-0.001827	0.636910	-0.321179	7.935688	7.614509
Ne ⁷⁻	-0.039504	0.638455	-1.657548	9.003730	7.346182

Atomo	E_{corr}^{6-31G}	S_{Jaynes}^U	S_{ρ}^U	S_{π}^U	$S_{\rho}^U + S_{\pi}^U$
Li	-0.000318	0.637300	3.665372	4.026514	7.691886
Be ¹⁻	-0.000845	0.637532	2.491199	5.162957	7.654156
B ²⁻	-0.001073	0.637308	1.658965	5.975959	7.634924
C ³⁺	-0.001070	0.637069	1.022030	6.604284	7.626314
N ⁴⁺	-0.001085	0.636930	0.496932	7.123150	7.620083
O ⁵⁻	-0.001134	0.636847	0.051138	7.564274	7.615412
F ⁶⁺	-0.001272	0.636805	-0.342052	7.952308	7.610256
Ne ⁷⁻	-0.001324	0.636760	-0.684843	8.292341	7.607498

Atomo	E_{corr}^{6-311G}	S_{Jaynes}^U	S_{ρ}^U	S_{π}^U	$S_{\rho}^U + S_{\pi}^U$
Li	-0.015205	0.645902	3.703823	3.996553	7.700376
Be ¹⁻	-0.016182	0.642478	2.489603	5.166940	7.656543
B ²⁻	-0.017063	0.640710	1.648737	5.986175	7.634913
C ³⁻	-0.017188	0.639480	1.004936	6.619054	7.623990
N ⁴⁻	-0.017094	0.638715	0.480793	7.136814	7.617607
O ⁵⁻	-0.016812	0.638195	0.040733	7.573606	7.614339
F ⁶⁻	-0.016615	0.637848	-0.342267	7.954212	7.611945
Ne ⁷⁻	-0.016547	0.637608	-0.680742	8.291115	7.610373

Las entropías y energías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 3. Energía de correlación y entropías informacionales de Jaynes S_{Jaynes}^N [64] y Shannon en la representación de posiciones S_ρ^N y de momentos S_π^N [75]. Para la serie isoelectrónica de Li a Ne^{7+} . Las funciones de onda fueron obtenidas con un método CI con bases tipo Slater.

Atomo	E_{corr}	S_{Jaynes}^N	S_ρ^N	S_π^N	$S_\rho^N + S_\pi^N$
Li	-0.04496	-1.339272	7.7868	8.73023	16.51703
Be ¹⁻	-0.04686	-1.356478	4.1469	12.2292	16.3761
B ²⁻	-0.04812	-1.365763	1.6291	14.6717	16.3008
C ³⁻	-0.04888	-1.371288	-0.31967	16.5895	16.26983
N ⁴⁻	-0.04949	-1.374787	-1.9149	18.1541	16.2392
O ⁵⁻	-0.04993	-1.377205	-3.2664	19.4926	16.2262
F ⁶⁺	-0.05018	-1.378880	-4.5401	20.649	16.1089
Ne ⁷⁺	-0.05043	-1.380142	-5.4772	21.6797	16.2025

Las entropías y energías están dadas en unidades atómicas

TABLA 4. Energías HF atómicas estimadas, y de correlación reportadas por Davidson *et al.* (*Phys. Rev. A.* 44,7071(1991)), empleadas para correlacionar con las entropías de Jaynes S_{Jaynes}^N para las series isoelectrónicas de Li.

Atomo	E_{HF}	Energías	E_{corr}
Li	-7.432727	-7.47806	-0.04533
Be ¹⁺	-14.277395	-14.32476	-0.04737
B ²⁺	-23.375991	-23.42462	-0.04863
C ³⁺	-34.726061	-34.77549	-0.04943
N ⁴⁺	-48.326851	-48.37687	-0.05002
O ⁵⁺	-64.178046	-64.22851	-0.05046
F ⁶⁺	-82.279494	-82.33030	-0.05081
Ne ⁷⁺	-102.631109	-102.68219	-0.05108
Na ⁸⁻	-125.232840	-125.28415	-0.05131
Mg ⁹⁻	-150.084656	-150.13615	-0.05150
Al ¹⁰⁻	-177.186536	-177.23819	-0.05166
Si ¹¹⁻	-206.538464	-206.59026	-0.05179
P ¹²⁻	-238.140431	-238.19234	-0.05191
S ¹³⁻	-271.992428	-272.04444	-0.05201
Cl ¹⁴⁻	-308.094449	-308.14656	-0.05211
Ar ¹⁵⁻	-346.446491	-346.49868	-0.05219
K ¹⁶⁻	-387.048551	-387.10081	-0.05226
Ca ¹⁷⁻	-429.900624	-429.95295	-0.05232

Las energías están dadas en unidades atómicas

TABLA 5. Entropías de Jaynes S_{Jaynes}^N y Shannon en la representación de posiciones S_ρ^N de momentos S_π^N y total S_T^N . Para la serie isoelectrónica de Li a Kr³³⁺. Las funciones de onda se obtuvieron con el método de correlación CISD y la base 6-311G.

Atomo	S_{Jaynes}^N	S_ρ^N	S_π^N	$S_\rho^N + S_\pi^N$
Li	-1.358131	7.815630	8.693822	16.509452
Be ¹⁻	-1.368401	4.172972	12.204981	16.377953
B ²⁻	-1.373706	1.650375	14.662689	16.313063
C ³⁻	-1.377396	-0.281029	16.561327	16.280299
N ⁴⁺	-1.379691	-1.85345	18.114603	16.261145
O ⁵⁻	-1.381252	-3.173639	19.424990	16.251351
F ⁶⁻	-1.382293	-4.322638	20.566799	16.244161
Ne ⁷⁺	-1.383014	-5.338063	21.577489	16.239427
Na ⁸⁺	-1.383905	-6.285407	22.515987	16.230580
Mg ⁹⁻	-1.384028	-7.188181	23.393924	16.205743
Al ¹⁰⁺	-1.384143	-7.983377	24.175844	16.192467
Si ¹¹⁺	-1.384255	-8.701253	24.886075	16.184822
P ¹²⁺	-1.384439	-9.365842	25.543937	16.178095
S ¹³⁺	-1.384562	-9.978979	26.153297	16.174318
Cl ¹⁴⁺	-1.385303	-10.555770	26.725599	16.169829
Ar ¹⁵⁺	-1.385518	-11.094040	27.261594	16.167554
K ¹⁶⁺	-1.384357	-11.600123	27.766651	16.166529
Ca ¹⁷⁺	-1.384519	-12.082157	28.246455	16.164299
Sc ¹⁸⁺	-1.385370	-12.548891	28.708363	16.159472
Ti ¹⁹⁺	-1.385433	-12.983324	29.141230	16.157906
V ²⁰⁻	-1.385492	-13.397725	29.554157	16.156433
Cr ²¹⁺	-1.385552	-13.794597	29.948859	16.154263
Mn ²²⁺	-1.385613	-14.173893	30.327026	16.153133
Fe ²³⁺	-1.385654	-14.537886	30.689867	16.151981
Co ²⁴⁺	-1.385709	-14.887703	31.038756	16.151053
Ni ²⁵⁻	-1.385745	-15.224365	31.374527	16.150162
Cu ²⁶⁻	-1.385761	-15.549651	31.698610	16.148958
Zn ²⁷⁻	-1.385802	-15.862505	32.010869	16.148364
Ga ²⁸⁺	-1.385514	-16.163204	32.310869	16.147665
Ge ²⁹⁻	-1.385557	-16.456577	32.603373	16.146797
As ³⁰⁻	-1.385595	-16.740654	32.886675	16.146021
Se ³¹⁺	-1.385632	-17.015874	33.161151	16.145277
Br ³²⁺	-1.385665	-17.279645	33.425333	16.145689
Kr ³³⁺	-1.385695	-17.542541	33.686460	16.153133

Las entropías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 6. Entropías de Jaynes S_{Jaynes}^U y de Shannon en la representación de posiciones S_ρ^U , de momentos S_π^U y total S_T^U . Para la serie isoelectrónica de Li a Kr³³⁻. Las funciones de onda fueron calculadas por el método de correlación CISD y la base 6-311G.

Atomo	S_{Jaynes}^U	S_ρ^U	S_π^U	$S_\rho^U + S_\pi^U$
Li	0.645902	3.703823	3.996553	7.700376
Be ¹⁺	0.642478	2.489603	5.166940	7.656543
B ²⁻	0.640710	1.648737	5.986175	7.634913
C ³⁺	0.639480	1.004936	6.619054	7.623990
N ⁴⁺	0.638715	0.480793	7.136814	7.617607
O ⁵⁺	0.638195	0.040733	7.573606	7.614339
F ⁶⁺	0.637848	-0.342267	7.954212	7.611945
Ne ⁷⁺	0.637608	-0.680742	8.291115	7.610373
Na ⁸⁺	0.637311	-0.996524	8.603941	7.607417
Mg ⁹⁺	0.637269	-1.297449	8.896587	7.599138
Al ¹⁰⁺	0.637231	-1.562513	9.157269	7.594756
Si ¹¹⁺	0.637194	-1.801804	9.393971	7.592167
P ¹²⁺	0.637132	-2.023334	9.613258	7.589924
S ¹³⁺	0.637092	-2.227712	9.816378	7.588666
Cl ¹⁴⁺	0.636845	-2.419976	10.007028	7.587052
Ar ¹⁵⁺	0.636773	-2.599399	10.185811	7.586412
K ¹⁶⁺	0.637160	-2.768949	10.354163	7.585214
Ca ¹⁷⁺	0.637106	-2.929997	10.514097	7.584101
Sc ¹⁸⁺	0.636822	-3.085712	10.668067	7.582356
Ti ¹⁹⁺	0.636801	-3.230625	10.812355	7.581731
V ²⁰⁺	0.636782	-3.368784	10.949998	7.581214
Cr ²¹⁺	0.636762	-3.499596	11.081565	7.581969
Mn ²²⁺	0.636741	-3.626019	11.207622	7.581603
Fe ²³⁺	0.636728	-3.747350	11.328569	7.581219
Co ²⁴⁺	0.636709	-3.863955	11.444866	7.580910
Ni ²⁵⁺	0.636697	-3.976190	11.556789	7.580600
Cu ²⁶⁺	0.636692	-4.084618	11.664816	7.580198
Zn ²⁷⁺	0.636678	-4.188904	11.768904	7.580000
Ga ²⁸⁺	0.636774	-4.289123	11.868903	7.579781
Ge ²⁹⁺	0.636760	-4.386914	11.966404	7.579490
As ³⁰⁺	0.636747	-4.481606	12.060836	7.579231
Se ³¹⁺	0.636735	-4.573346	12.152327	7.578981
Br ³²⁺	0.636724	-4.661269	12.240385	7.579116
Kr ³³⁺	0.636714	-4.748901	12.327425	7.578524

Las entropías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 7. Entropías de Jaynes S_{Jaynes}^N , y de Shannon en la representación de posiciones S_ρ^N , de momentos S_π^N , y total S_T^N . Para la serie atómica de H a Kr. Las funciones de onda se obtuvieron con el método de correlación CISD y la base 6-311G.

Atomo	S_{Jaynes}^N	S_ρ^N	S_π^N	$S_\rho^N + S_\pi^N$
H	0.000000	4.142835	2.422614	6.565449
He	-1.330881	4.039481	6.439562	10.479043
Li	-1.358131	7.815630	8.693822	16.509452
Be	-1.946788	8.787946	11.656810	20.444756
B	-2.227258	8.810883	15.575065	24.385948
C	-2.435632	7.796052	20.178605	27.974657
N	-2.587515	6.028400	25.243400	31.271800
O	-3.929170	3.748346	30.254071	34.002417
F	-5.296853	0.887012	35.645463	36.532474
Ne	-6.672726	-2.459853	41.347561	38.887709
Na	-6.762028	-0.678725	44.925559	44.246834
Mg	-7.736718	-1.123016	48.553928	47.430913
Al	-7.880280	-1.652074	52.680060	51.027986
Si	-8.016268	-3.117489	57.254369	54.136880
P	-8.136819	-4.972435	62.028532	57.056097
S	-9.494551	-7.377616	66.710844	59.333228
Cl	-10.878781	-10.152314	71.579778	61.427464
Ar	-12.263982	-13.492398	76.715261	63.222862
K	-11.991725	-12.345188	80.522402	68.177215
Ca	-13.140167	-12.841918	83.982913	71.140995
Sc	-13.250299	-15.983787	89.653574	73.669788
Ti	-13.321091	-19.539757	95.535072	75.995315
V	-13.371942	-23.273323	101.579794	78.306471
Cr	-12.090748	-29.893188	109.952204	80.059016
Mn	-13.441934	-31.515061	114.062231	82.547170
Fe	-14.826849	-35.983079	120.295355	84.312276
Co	-16.189330	-40.535948	126.657127	86.121179
Ni	-17.520169	-47.913040	135.152945	87.239905
Cu	-18.893177	-52.859262	141.685175	88.825913
Zn	-20.323351	-55.415536	146.330197	90.914662
Ga	-20.225097	-56.236936	151.442693	95.205757
Ge	-20.334960	-61.165983	156.866720	95.700736
As	-20.440092	-64.121006	162.374976	98.253970
Se	-21.824702	-67.706429	167.598622	99.892193
Br	-23.225761	-72.290755	172.986259	100.695504
Kr	-24.612007	-75.563935	178.441271	102.877336

Las entropías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 8. Entropías de Jaynes S_{Jaynes}^U y de Shannon en la representación de posiciones S_ρ^U , en la de momentos S_π^U y Total S_T^U . Para la serie de de H a Kr. Las funciones de onda se obtuvieron con el método CISD y la base 6-311G.

Atomo	S_{Jaynes}^U	S_ρ^U	S_π^U	$S_\rho^U + S_\pi^U$
H	0.000000	4.142835	2.422614	6.565449
He	0.027706	2.712888	3.912928	6.625816
Li	0.645902	3.703823	3.996553	7.700376
Be	0.899597	3.583281	4.300497	7.883778
B	1.163986	3.371615	4.724451	8.096066
C	1.385821	3.091102	5.154860	8.245962
N	1.576265	2.807110	5.552110	8.359221
O	1.588295	2.547985	5.861200	8.409185
F	1.608685	2.295781	6.157831	8.453613
Ne	1.635312	2.056600	6.437342	8.493942
Na	1.783165	2.336193	6.482037	8.818230
Mg	1.840180	2.391322	6.531067	8.922389
Al	1.958774	2.437867	6.617262	9.055129
Si	2.066467	2.416380	6.728655	9.145035
P	2.165596	2.376555	6.843286	9.219840
S	2.179179	2.311488	6.942017	9.253504
Cl	2.193285	2.236019	7.043780	9.279799
Ar	2.209039	2.140794	7.152331	9.293125
K	2.313296	2.294692	7.182460	9.477152
Ca	2.338724	2.353636	7.194878	9.548514
Sc	2.413556	2.283271	7.313740	9.597011
Ti	2.485538	2.191576	7.433546	9.625122
V	2.554105	2.113365	7.552007	9.665371
Cr	2.674273	1.932504	7.759396	9.691900
Mn	2.681198	1.958273	7.781336	9.739609
Fe	2.687833	1.881925	7.884841	9.766766
Co	2.696232	1.794506	7.986812	9.781318
Ni	2.706484	1.621024	8.159096	9.780120
Cu	2.715807	1.544562	8.252991	9.797553
Zn	2.723752	1.554013	8.278871	9.832884
Ga	2.781565	1.649361	8.319235	9.968597
Ge	2.830268	1.542234	8.367821	9.910055
As	2.877111	1.553447	8.417018	9.970464
Se	2.884458	1.533270	8.455732	9.989002
Br	2.891755	1.455552	8.497812	9.953365
Kr	2.899852	1.484521	8.540221	10.024741

Las entropías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 9. Entropías de Jaynes S_{Jaynes}^N y de Shannon S_ρ^N , S_π^N y total S_T^N . Para la serie isonuclear de Ar^{16-} hasta Ar. Las funciones de onda se obtuvieron con el método de CISD y la base 6-311G.

Atomo	S_{Jaynes}^N	S_ρ^N	S_π^N	$S_\rho^N + S_\pi^N$
Ar^{16-}	-1.385647	-10.305799	20.675441	10.369642
Ar^{15-}	-1.385518	-11.094040	27.261594	16.167554
Ar^{14-}	-2.263784	-12.959351	33.052451	20.093100
Ar^{13-}	-2.460076	-15.455449	39.254106	23.798656
Ar^{12-}	-2.627070	-18.030360	45.208095	27.177735
Ar^{11-}	-2.763448	-20.643219	50.927237	30.284019
Ar^{10-}	-4.146920	-23.407496	56.183045	32.775549
Ar^{9-}	-5.528301	-26.082846	61.224452	35.141606
Ar^{8-}	-6.906482	-28.633496	66.034544	37.401049
Ar^{7-}	-6.905955	-26.373464	68.771008	42.397544
Ar^{6-}	-7.916317	-24.886279	70.840758	45.954479
Ar^{5-}	-8.034919	-22.865660	72.960740	50.095080
Ar^{4-}	-8.148198	-21.953497	74.665173	52.711676
Ar^{3-}	-8.254135	-20.259412	76.015334	55.755923
Ar^{2-}	-9.605724	-17.769972	76.696138	58.926166
Ar^{1-}	-10.943906	-16.152326	76.941497	60.789171
Ar	-12.263982	-13.492398	76.715261	63.222862

Las entropías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 10. Entropías de Jaynes S_{Jaynes}^U y de Shannon S_ρ^U , S_π^U y S_T^U . Para la serie isonuclear de Ar^{16+} hasta Ar . Las funciones se obtuvieron con el método de CISD y la base 6-311G.

Atomo	S_{Jaynes}^U	S_ρ^U	S_π^U	$S_\rho^U + S_\pi^U$
Ar^{16-}	0.000323	-4.459749	11.030869	6.571120
Ar^{15-}	0.636773	-2.599399	10.185811	7.586412
Ar^{14-}	0.820348	-1.853542	9.649407	7.795866
Ar^{13-}	1.117423	-1.481651	9.460259	7.978609
Ar^{12-}	1.353914	-1.213300	9.326443	8.113143
Ar^{11-}	1.551132	-1.003121	9.221230	8.218110
Ar^{10-}	1.561076	-0.846495	9.102323	8.255828
Ar^{9+}	1.582969	-0.700869	8.999942	8.299073
Ar^{8+}	1.611937	-0.560764	8.906040	8.345276
Ar^{7+}	1.770081	0.000308	8.649806	8.650113
Ar^{6+}	1.825214	0.411050	8.388304	8.799354
Ar^{5+}	1.946879	0.930869	8.177314	9.108183
Ar^{4+}	2.057043	1.070980	7.972284	9.043264
Ar^{3+}	2.157775	1.357423	7.775740	9.133162
Ar^{2+}	2.172231	1.741970	7.566098	9.308068
Ar^{1+}	2.189454	1.883095	7.359184	9.242279
Ar	2.209039	2.140794	7.152331	9.293125

Las entropías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 11. Entropías de Jaynes S_{Jaynes}^U y de Shannon S_ρ^U , S_π^U y total S_T^U , para la serie isoelectrónica de moléculas CH₄, H₂O, HF y NH₃. Las funciones de onda se calcularon con el método CISD y las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**

Base	S_{Jaynes}^U	S_ρ^U	S_π^U	S_T^U
CH ₄				
STO-3G	1.6543110	3.9224024	4.5103179	8.4327202
3-21G	1.6663837	3.9790637	4.4678910	8.4469547
6-31G*	1.6773033	3.9704023	4.4846175	8.4550198
6-31G**	1.6834828	3.9675726	4.4874914	8.4550639
6-31+G*	1.6782635	3.9821949	4.4806386	8.4628335
6-31+G**	1.6843295	3.9776418	4.4839262	8.4615681
6-311+G**	1.6889666	3.9762034	4.4852029	8.4614062
6-311++G**	1.6889781	3.9762377	4.4852953	8.4615330
H ₂ O				
STO-3G	1.6355349	2.9564163	5.5140756	8.4704920
3-21G	1.6485603	3.0219525	5.4604743	8.4824268
6-31G*	1.6679776	3.0567367	5.4504203	8.5071570
6-31G**	1.6701302	3.0533527	5.4515548	8.5049075
6-31+G*	1.6707845	3.0965372	5.4360878	8.5326250
6-31+G**	1.6728174	3.0936580	5.4366216	8.5302796
6-311+G**	1.6727690	3.0856762	5.4459797	8.5316559
6-311++G**	1.6727835	3.0856186	5.4462036	8.5318222
HF				
STO-3G	1.6248748	2.4302789	6.0253973	8.4556762
3-21G	1.6389266	2.5150340	5.9641702	8.4792042
6-31G*	1.6571161	2.5542611	5.9490867	8.5033478
6-31G**	1.6580059	2.5522249	5.9497663	8.5019912
6-31-G*	1.6605620	2.6057809	5.9292671	8.5350480
6-31-G**	1.6613907	2.6044672	5.9294846	8.5339518
6-311+G**	1.6604250	2.5920903	5.9424272	8.5345175
6-311--G**	1.6604390	2.5920575	5.9425100	8.5345675
NH ₃				
STO-3G	1.6445364	3.4648822	4.9920657	8.4569479
3-21G	1.6577460	3.5143402	4.9555074	8.4698476
6-31G*	1.6749493	3.5317379	4.9580654	8.4898034
6-31G**	1.6788662	3.5285002	4.9595337	8.4880339
6-31-G*	1.6771590	3.5634509	4.9472900	8.5107408
6-31-G**	1.6809140	3.5594966	4.9486530	8.5081496
6-311+G**	1.6827678	3.5550621	4.9534990	8.5085612
6-311--G**	1.6828231	3.5551006	4.9535599	8.5086605

Las entropías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 12. Entropías de Jaynes S_{Jaynes}^Y , energías de correlación y totales, para la serie de CH_4 , H_2O , HF y NH_3 . Las funciones de onda fueron calculadas con los métodos CISD y QCISD y las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**.

Base	$S_{Jaynes}^{N,CISD}$	E_{CORR}^{CISD}	E^{CISD}	$S_{Jaynes}^{N,QCISD}$	E_{CORR}^{QCISD}	E_{QCISD}
CH_4						
STO-3G	-6.482620	-0.077105	-39.803410	-6.446165	-0.079617	-39.805923
3-21G	-6.361731	-0.113545	-40.089962	-6.301873	-0.118067	-40.094482
6-31G*	-6.252873	-0.152092	-40.346851	-6.173619	-0.158601	-40.353359
6-31G**	-6.191135	-0.176860	-40.378151	-6.100409	-0.184661	-40.385952
6-31+G*	-6.243099	-0.153092	-40.348370	-6.160413	-0.159743	-40.355019
6-31+G**	-6.182878	-0.177621	-40.379360	-6.088713	-0.185545	-40.387283
6-311+G**	-6.133515	-0.184494	-40.393223	-6.029354	-0.193172	-40.401901
6-311++G**	-6.133375	-0.184547	-40.393337	-6.029284	-0.193227	-40.402020
H_2O						
STO-3G	-6.670417	-0.047155	-75.006561	-6.662546	-0.047711	-75.007118
3-21G	-6.540059	-0.123192	-75.708633	-6.506453	-0.127239	-75.712677
6-31G*	-6.345646	-0.186881	-76.197136	-6.282329	-0.194510	-76.204765
6-31G**	-6.324181	-0.196965	-76.220085	-6.257719	-0.204981	-76.228096
6-31+G*	-6.317570	-0.191144	-76.208618	-6.237017	-0.199699	-76.217171
6-31+G**	-6.297294	-0.200967	-76.231903	-6.213730	-0.209912	-76.240852
6-311+G**	-6.295402	-0.218390	-76.271194	-6.210179	-0.227913	-76.280716
6-311++G**	-6.295166	-0.218468	-76.271385	-6.209980	-0.227994	-76.280914
HF						
STO-3G	-6.777049	-0.025795	-98.596535	-6.777049	-0.025795	-98.596535
3-21G	-6.636486	-0.121067	-99.580803	-6.616348	-0.124261	-99.583992
6-31G*	-6.454483	-0.177588	-100.180458	-6.411731	-0.183702	-100.186569
6-31G**	-6.445566	-0.181744	-100.193108	-6.401496	-0.188000	-100.199364
6-31+G*	-6.419942	-0.184007	-100.198868	-6.358445	-0.191315	-100.206177
6-31+G**	-6.411709	-0.188024	-100.212067	-6.348898	-0.195480	-100.219521
6-311+G**	-6.419935	-0.220388	-100.273186	-6.358040	-0.228490	-100.281288
6-311++G**	-6.419859	-0.220439	-100.273285	-6.357850	-0.228543	-100.281387
NH_3						
STO-3G	-6.580409	-0.063301	-55.517326	-6.561131	-0.064694	-55.518719
3-21G	-6.448239	-0.120033	-55.990818	-6.400546	-0.124539	-55.995323
6-31G*	-6.275875	-0.177792	-56.361816	-6.199393	-0.185541	-56.369564
6-31G**	-6.236982	-0.194883	-56.390011	-6.153856	-0.203426	-56.398556
6-31+G*	-6.253772	-0.180607	-56.369751	-6.164888	-0.188935	-56.378078
6-31+G**	-6.216269	-0.197338	-56.397705	-6.121100	-0.206451	-56.406818
6-311+G**	-6.194525	-0.205542	-56.419750	-6.094454	-0.215201	-56.429409
6-311++G**	-6.194032	-0.205656	-56.419949	-6.093637	-0.215324	-56.429619

Las entropías y energías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 13. Energías totales, de correlación y entropías de Jaynes S_{Jaynes}^U y de Shannon S_ρ^U , S_π^U y total S_T^U , para la serie isoelectrónica de 10 de CH_4 , H_2O , HF y NH_3 . Las funciones de se calcularon con el método CISD y las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G y 6-311G.

Base	E^{CISD}	E_{CORR}	S_{Jaynes}^U	S_ρ^U	S_π^U	S_T^U
CH_4						
STO-2G	-38.661171736	-0.0730017	1.65149805	3.94110703	4.48011446	8.42122173
STO-6G	-40.188373911	-0.0787212	1.65500224	3.91661716	4.51764154	8.43425846
STO-3G	-39.803808738	-0.0775027	1.65431102	3.92240238	4.51031780	8.43272018
3-21G	-40.091404381	-0.1149883	1.66638372	3.97906375	4.46789122	8.44695473
4-31G	-40.254834934	-0.1156633	1.66747957	3.97623348	4.47522449	8.45145798
6-21G	-40.263746826	-0.1149483	1.66645918	3.97729397	4.46998930	8.44728279
6-31G	-40.294901886	-0.1148651	1.66792839	3.97889590	4.47365475	8.45255089
6-311G	-40.323854193	-0.1362912	1.67057297	3.98665166	4.47185516	8.45850754
H_2O						
STO-2G	-72.779890909	-0.0460663	1.63480274	2.98981309	5.48023176	8.47004509
STO-6G	-75.006642322	-0.0472348	1.63553489	2.95641637	5.51407576	8.47049236
STO-3G	-75.723008722	-0.0477514	1.63585238	2.94797754	5.52191877	8.46989632
3-21G	-75.710247943	-0.1248100	1.64856027	3.02195239	5.46047449	8.48242664
4-31G	-76.038528909	-0.1299805	1.65354724	3.05277205	5.44952440	8.50229645
6-21G	-76.012523217	-0.1246925	1.64866765	3.01953578	5.46313906	8.48267460
6-31G	-76.114464983	-0.1292227	1.65414588	3.05907488	5.44604969	8.50512409
6-311G	-76.166112624	-0.1553408	1.65588188	3.07608318	5.43811369	8.51419640
HF						
STO-2G	-95.630723742	-0.0258269	1.62466808	2.46230817	5.99694633	8.45925426
STO-6G	-99.525759881	-0.0259397	1.62498828	2.42177939	6.03253746	8.45431614
STO-3G	-98.596555011	-0.0258162	1.62487477	2.43027902	6.02539730	8.45567608
3-21G	-99.582432378	-0.1226980	1.63892661	2.51503396	5.96416998	8.47920418
4-31G	-100.01506472	-0.1278122	1.64439864	2.54672813	5.95285320	8.49958134
6-21G	-99.964305433	-0.1224781	1.63899972	2.51206684	5.96713591	8.47920322
6-31G	-100.11038312	-0.1269775	1.64493965	2.55312514	5.94919729	8.50232220
6-311G	-100.17711125	-0.1555237	1.64664988	2.56662107	5.94685888	8.51348019
NH_3						
STO-2G	-53.892677233	-0.0606027	1.64281924	3.49216485	4.95766878	8.44983387
STO-6G	-56.052740742	-0.0644217	1.64506821	3.45747232	4.99970293	8.45717525
STO-3G	-55.517509695	-0.0634840	1.64453639	3.46488214	4.99206591	8.45694828
3-21G	-55.992398588	-0.1216148	1.65774604	3.51434016	4.95550728	8.46984768
4-31G	-56.227925588	-0.1250778	1.66108239	3.53205109	4.95228672	8.48433781
6-21G	-56.223942793	-0.1215650	1.65785201	3.51231360	4.95785093	8.47016430
6-31G	-56.285971117	-0.1245104	1.66171893	3.53798008	4.94923544	8.48721504
6-311G	-56.326786393	-0.1487724	1.66429285	3.54392338	4.94940424	8.49332714

Las entropías y energías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 14. Energías totales, de correlación, entropías de Jaynes S_{Jaynes}^U y de Shannon S_p^U , S_π^U y total S_T^U , para la serie isoelectrónica de 10, de las moléculas CH_4 , H_2O , HF y NH_3 . Las funciones de onda se calcularon con el método de correlación QCISD y las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G y 6-311G.

Base	E^{QCISD}	E_{CORR}	S_{Jaynes}^U	S_p^U	S_π^U	S_T^U
CH_4						
STO-2G	-38.663360861	-0.0751908	1.65465934	3.94108510	4.48130655	8.42239189
STO-6G	-40.190991428	-0.0813387	1.65879526	3.91657352	4.51905155	8.43562508
STO-3G	-39.806330800	-0.0800248	1.65796628	3.92235398	4.51167202	8.43402576
3-21G	-40.095981427	-0.1195653	1.67243048	3.97932315	4.47012520	8.44944859
4-31G	-40.259598903	-0.1204273	1.67379481	3.97670460	4.47741175	8.45411587
6-21G	-40.268325007	-0.1195265	1.67251442	3.97755718	4.47221899	8.44977570
6-31G	-40.299655769	-0.1196190	1.67428105	3.97939730	4.47577381	8.45517063
6-311G	-40.329843624	-0.1422807	1.67845369	3.98783803	4.47409296	8.46193123
H_2O						
STO-2G	-72.780414832	-0.0465902	1.63554410	2.98995137	5.48034048	8.47029209
STO-6G	-75.007198331	-0.0477908	1.63632640	2.95659041	5.51416588	8.47075653
STO-3G	-75.723579210	-0.0483218	1.63666546	2.94815421	5.52201176	8.47016621
3-21G	-75.714338562	-0.1289006	1.65195169	3.02249002	5.46141529	8.48390484
4-31G	-76.043749422	-0.1352010	1.65807655	3.05382490	5.45040846	8.50423336
6-21G	-76.016610171	-0.1287794	1.65206737	3.02007627	5.46407890	8.48415565
6-31G	-76.119769626	-0.1345273	1.658883019	3.06026292	5.44686365	8.50712681
6-311G	-76.172545911	-0.1617741	1.66150417	3.06481147	5.44890261	8.51371384
HF						
STO-2G	-95.630723741	-0.0258269	1.62466808	2.46230817	5.99694633	8.45925426
STO-6G	-99.525759880	-0.0259397	1.62498828	2.42177939	6.03253746	8.45431614
STO-3G	-98.596555010	-0.0258162	1.62487477	2.43027902	6.02539730	8.45567608
3-21G	-99.585661085	-0.1259267	1.64095562	2.51534247	5.96467018	8.48001289
4-31G	-100.01942578	-0.1321732	1.64742352	2.54757261	5.95319176	8.50076485
6-21G	-99.967525956	-0.1256987	1.64103023	2.51237464	5.96762037	8.47999573
6-31G	-100.11482062	-0.1314150	1.64808283	2.55408192	5.94947863	8.50356007
6-311G	-100.18263085	-0.1610433	1.65056964	2.56806850	5.94705915	8.51512814
NH_3						
STO-2G	-53.893935577	-0.0618610	1.64455825	3.49231148	4.95810890	8.45042038
STO-6G	-56.054185564	-0.0658665	1.64706214	3.45765233	5.00018454	8.45783710
STO-3G	-55.518906048	-0.0648803	1.64646426	3.46506143	4.99252701	8.45758820
3-21G	-55.996956940	-0.1261731	1.66253594	3.51491690	4.95704842	8.47196579
4-31G	-56.233177726	-0.1303299	1.66667347	3.53291869	4.95386553	8.48678398
6-21G	-56.228501630	-0.1261238	1.66265450	3.51288463	4.95939016	8.47228432
6-31G	-56.291293151	-0.1298324	1.66745742	3.53894997	4.95075130	8.48970127
6-311G	-56.333376427	-0.1553625	1.67131773	3.54541516	4.95105553	8.49647045

Las entropías y energías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 15. Entropías de Jaynes S_{Jaynes}^U y de Shannon S_ρ^U , de momentos S_π^U y total S_T^U , para la serie isoelectrónica de 14 de las moléculas, CO, HCCH, HCN y N₂. Las funciones de onda se calcularon con el método de correlación CISD y las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**.

Base	S_{Jaynes}^U	S_ρ^U	S_π^U	S_T^U
CO				
STO-3G	1.9896722	3.1407701	5.7117774	8.8525475
3-21G	1.9974811	3.2378602	5.6594154	8.8972756
6-31G*	2.0127092	3.2355344	5.6660206	8.9015550
6-31G**	2.0127092	3.2355344	5.6660206	8.9015550
6-31+G*	2.0138164	3.2567112	5.6574021	8.9141134
6-31+G**	2.0138164	3.2567112	5.6574021	8.9141134
6-311+G**	2.0134865	3.2513599	5.6642852	8.9156451
6-311++G**	2.0134865	3.2513599	5.6642852	8.9156451
HCCH				
STO-3G	2.0066550	3.7655636	5.0908746	8.8564381
3-21G	2.0105830	3.8480928	5.0296287	8.8777216
6-31G*	2.0204371	3.8288121	5.0464314	8.8752436
6-31G**	2.0218688	3.8274434	5.0465606	8.8740040
6-31+G*	2.0208430	3.8519642	5.0385852	8.8905494
6-31+G**	2.0222418	3.8502119	5.0387899	8.8890018
6-311+G**	2.0241708	3.8499514	5.0394874	8.8894388
6-311++G*	2.0241711	3.8499322	5.0395123	8.8894445
HCN				
STO-3G	1.9996795	3.4808043	5.3746696	8.8554740
3-21G	2.0058519	3.5479471	5.3369393	8.8848864
6-31G*	2.0187490	3.5430464	5.3458943	8.8889407
6-31G**	2.0194942	3.5422916	5.3460086	8.8883002
6-31+G*	2.0194122	3.5598253	5.3397029	8.8995282
6-31+G**	2.0201378	3.5589448	5.3398233	8.8987681
6-311+G**	2.0204962	3.5556004	5.3438265	8.8994268
6-311++G**	2.0205009	3.5556127	5.3438285	8.8994112
N ₂				
STO-3G	1.9927813	3.2148947	5.6222110	8.8371057
3-21G	2.0013630	3.2683506	5.6062537	8.8746043
6-31G*	2.0174374	3.2790476	5.6114532	8.8905008
6-31G**	2.0174374	3.2790476	5.6114532	8.8905008
6-31-G*	2.0183013	3.2930063	5.6058712	8.8988775
6-31-G**	2.0183013	3.2930063	5.6058712	8.8988775
6-311+G**	2.0175263	3.2856551	5.6130115	8.8986666
6-311++G**	2.0175263	3.2856551	5.6130115	8.8986666

Las entropías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 16. Entropías de Jaynes S_{Jaynes}^N , Energías de correlación, y totales, para la serie isoelectrónica de 14, de las moléculas CO, HCCH, HCN y N₂. Las funciones de onda se calcularon con los métodos de correlación CISD y QCISD y las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**.

Base	$S_{Jaynes}^{N,CISD}$	E_{CORR}^{CISD}	E^{CISD}	$S_{Jaynes}^{N,QCISD}$	E_{CORR}^{QCISD}	E^{QCISD}
CO						
STO-3G	-9.090891	-0.130088	-111.355438	-8.985344	-0.138716	-111.364067
3-21G	-8.980566	-0.196547	-112.288658	-8.824686	-0.210973	-112.303085
6-31G*	-8.767016	-0.274003	-113.008293	-8.549946	-0.295250	-113.029541
6-31G**	-8.767016	-0.274003	-113.008293	-8.549946	-0.295250	-113.029541
6-31+G*	-8.751400	-0.276454	-113.014931	-8.521462	-0.298430	-113.036911
6-31+G**	-8.751400	-0.276454	-113.014931	-8.521462	-0.298430	-113.036911
6-311+G**	-8.744651	-0.295242	-113.060997	-8.504521	-0.318636	-113.084396
6-311++G**	-8.744651	-0.295242	-113.060997	-8.504521	-0.318636	-113.084396
HCCH						
STO-3G	-8.853093	-0.158794	-76.008812	-8.669632	-0.172150	-76.022163
3-21G	-8.796958	-0.185021	-76.578842	-8.587640	-0.200250	-76.594070
6-31G*	-8.657825	-0.247591	-77.063194	-8.410675	-0.267790	-77.083397
6-31G**	-8.637869	-0.257437	-77.077141	-8.381555	-0.278687	-77.098389
6-31+G*	-8.651904	-0.247730	-77.068970	-8.402143	-0.267986	-77.089226
6-31+G**	-8.632366	-0.257441	-77.082916	-8.373540	-0.278731	-77.104202
6-311+G**	-8.592955	-0.265806	-77.106125	-8.321970	-0.288310	-77.128624
6-311++G**	-8.592875	-0.265846	-77.106186	-8.321954	-0.288353	-77.128693
HCN						
STO-3G	-8.950852	-0.153011	-91.827469	-8.814476	-0.164183	-91.838638
3-21G	-8.863431	-0.198531	-92.550758	-8.682886	-0.214155	-92.566383
6-31G*	-8.682185	-0.272393	-93.144897	-8.448284	-0.294428	-93.166931
6-31G**	-8.671439	-0.277295	-93.151787	-8.433060	-0.299889	-93.174377
6-31-G*	-8.672735	-0.273751	-93.149788	-8.430500	-0.296213	-93.172249
6-31+G**	-8.662437	-0.278561	-93.156670	-8.415755	-0.301571	-93.179688
6-311+G**	-8.645485	-0.287737	-93.185646	-8.389875	-0.311763	-93.209671
6-311++G**	-8.645401	-0.287771	-93.185684	-8.389775	-0.311802	-93.209717
N ₂						
STO-3G	-9.047424	-0.149883	-107.649895	-8.949874	-0.159273	-107.659286
3-21G	-8.926288	-0.213392	-108.510216	-8.774780	-0.229324	-108.526154
6-31G*	-8.700707	-0.295191	-109.233383	-8.486416	-0.318623	-109.256821
6-31G**	-8.700707	-0.295191	-109.233383	-8.486416	-0.318623	-109.256821
6-31-G*	-8.688355	-0.297504	-109.238754	-8.460489	-0.321707	-109.262962
6-31-G**	-8.688355	-0.297504	-109.238754	-8.460489	-0.321707	-109.262962
6-311+G**	-8.688320	-0.309311	-109.275558	-8.455263	-0.334496	-109.300743
6-311++G**	-8.688320	-0.309311	-109.275558	-8.455263	-0.334496	-109.300743

Las entropías y energías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 17. Energías CISD y de correlación, entropías de Jaynes S_{Jaynes}^C y de Shannon S_ρ^C , S_π^C y total S_T^C , para la serie isoelectrónica de 14, de las moléculas CO, HCCH, HCN y N₂. Las funciones de onda fueron calculadas con el método de correlación CISD y las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G y 6-311G.

Base	E^{CISD}	E_{CORR}	S_{Jaynes}^C	S_ρ^C	S_π^C	S_T^C
CO						
STO-2G	-108.039127390	-0.1286727	1.98835854	3.16220307	5.68969488	8.85189819
STO-6G	-112.435057710	-0.1309321	1.99002641	3.13204694	5.72040129	8.85244846
STO-3G	-111.355738030	-0.1303854	1.98967218	3.14077020	5.71177721	8.85254765
3-21G	-112.291526580	-0.1994166	1.99748110	3.23786020	5.65941525	8.89727592
4-31G	-112.751887770	-0.2008476	2.00060004	3.23782802	5.66293859	8.90076637
6-21G	-112.770559290	-0.1990953	1.99745937	3.23322511	5.66268539	8.89591026
6-31G	-112.865396220	-0.1991662	2.00104436	3.24381351	5.65905952	8.90287304
6-311G	-112.940450710	-0.2426921	2.00158988	3.25283813	5.65863276	8.91147041
HCCH						
STO-2G	-73.753343922	-0.1530079	2.00448150	3.78206754	5.07080078	8.85286808
STO-6G	-76.760795353	-0.1611388	2.00735231	3.75960541	5.09797955	8.85758495
STO-3G	-76.009406660	-0.1593921	2.00665502	3.76556349	5.09087467	8.85643768
3-21G	-76.581573196	-0.1877514	2.01058301	3.84809279	5.02962875	8.87772179
4-31G	-76.898075867	-0.1885277	2.01194579	3.83157206	5.04295254	8.87452507
6-21G	-76.929532594	-0.1874860	2.01060233	3.84479880	5.03254795	8.87734604
6-31G	-76.977865874	-0.1864045	2.01205921	3.83734655	5.03943729	8.87678432
6-311G	-77.033493614	-0.2241727	2.01195234	3.85009551	5.03613853	8.88623428
HCN						
STO-2G	-89.099305153	-0.1476131	1.99753000	3.49890924	5.35358620	8.85249615
STO-6G	-92.727811625	-0.1549616	2.00028514	3.47375321	5.38211775	8.85587120
STO-3G	-91.827884787	-0.1534270	1.99967951	3.48080420	5.37466955	8.85547352
3-21G	-92.553561570	-0.2013338	2.00585186	3.54794717	5.33693933	8.88488674
4-31G	-92.933376032	-0.2029512	2.00787882	3.54588723	5.34237671	8.88826370
6-21G	-92.959803388	-0.2010680	2.00586816	3.54446125	5.33988285	8.88434410
6-31G	-93.028338494	-0.2010329	2.00815007	3.55076289	5.33940983	8.89017296
6-311G	-93.089975409	-0.2420238	2.00836959	3.55592132	5.33972979	8.89565086
N ₂						
STO-2G	-104.451402110	-0.1440924	1.99049631	3.23137593	5.60232830	8.83370399
STO-6G	-108.697915190	-0.1515934	1.99332306	3.20687747	5.62983418	8.83671188
STO-3G	-107.650174460	-0.1501603	1.99278128	3.21489477	5.62221098	8.83710575
3-21G	-108.513136920	-0.2163116	2.00136299	3.26835060	5.60625362	8.87460423
4-31G	-108.968533790	-0.2182693	2.00441162	3.28056455	5.60811234	8.88867664
6-21G	-108.982961300	-0.2157822	2.00131495	3.28359367	5.61038113	8.87397480
6-31G	-109.081268580	-0.2162935	2.00478278	3.28464937	5.60568857	8.89033794
6-311G	-109.149964950	-0.2588442	2.00519360	3.28314495	5.60881853	8.89196396

Las entropías y energías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 18. Energías CISD, de correlación, entropías de Jaynes S_{Jaynes}^U y de Shannon S_ρ^U , S_π^U y total S_T^U , para la serie isoelectrónica de 14, de las moléculas CO, HCCH, HCN y N₂. Las funciones de onda se calcularon con el método de correlación QCISD y las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G y 6-311G.

Base	E^{QCISD}	E_{CORR}	S_{Jaynes}^U	S_ρ^U	S_π^U	S_T^U
CO						
STO-2G	-108.047053580	-0.1365989	1.99505787	3.16265559	5.69076061	8.85341644
STO-6G	-112.443559880	-0.1397343	1.99776102	3.13252163	5.72165918	8.85418129
STO-3G	-111.364373860	-0.1390213	1.99721449	3.14124227	5.71299982	8.85424232
3-21G	-112.306124480	-0.2140145	2.00871196	3.23751831	5.66275930	8.90027809
4-31G	-112.767845590	-0.2168054	2.01308181	3.23765993	5.66645527	8.90411568
6-21G	-112.785118390	-0.2136544	2.00866317	3.23288798	5.66600895	8.89889717
6-31G	-112.881432250	-0.2152022	2.01371691	3.24387813	5.66246748	8.90634537
6-311G	-112.960197330	-0.2624388	2.01658495	3.25347281	5.66236925	8.91584206
HCCH						
STO-2G	-73.765410272	-0.1650743	2.01631011	3.78172922	5.07473373	8.85646248
STO-6G	-76.774591196	-0.1749346	2.02091737	3.75908256	5.10261774	8.86170006
STO-3G	-76.022801726	-0.1727871	2.01978328	3.76507664	5.09534168	8.86041832
3-21G	-76.597007884	-0.2031861	2.02565194	3.84668589	5.03562689	8.88231277
4-31G	-76.914025036	-0.2044769	2.02756668	3.83024216	5.04907036	8.87931252
6-21G	-76.944942543	-0.2028959	2.02566104	3.84339595	5.03853178	8.88192749
6-31G	-76.993626448	-0.2021651	2.02758460	3.83599353	5.04546928	8.88146305
6-311G	-77.052841146	-0.2435202	2.02996336	3.84867573	5.04296350	8.89163971
HCN						
STO-2G	-89.109368259	-0.1576762	2.00626038	3.49869442	5.35602474	8.85471916
STO-6G	-92.739315716	-0.1664657	2.01033115	3.47339082	5.38502264	8.85841370
STO-3G	-91.839077959	-0.1646202	2.00942879	3.48047400	5.37747145	8.85794544
3-21G	-92.569380320	-0.2171525	2.01884419	3.54675460	5.34183979	8.88859463
4-31G	-92.950124608	-0.2196998	2.02172040	3.54477930	5.34745789	8.89223766
6-21G	-92.975601947	-0.2168666	2.01885886	3.54328132	5.34475994	8.88804150
6-31G	-93.045040944	-0.2177353	2.02206082	3.54977679	5.34442854	8.89420509
6-311G	-93.110527791	-0.2625762	2.02470492	3.55512953	5.34536743	8.90049744
N ₂						
STO-2G	-104.459731560	-0.1524218	1.99661769	3.23101091	5.60408831	8.83509922
STO-6G	-108.707574140	-0.1612524	2.00050863	3.20635819	5.63196278	8.83832073
STO-3G	-107.659573030	-0.1595589	1.99975585	3.21439743	5.62427616	8.83867359
3-21G	-108.529254310	-0.2324290	2.01227430	3.26639867	5.61096907	8.87736797
4-31G	-108.986096330	-0.2358318	2.01653733	3.27890301	5.61290741	8.89181042
6-21G	-108.999012070	-0.2318329	2.01219161	3.26164627	5.61506414	8.87671089
6-31G	-109.098847860	-0.2338728	2.01704026	3.28318405	5.61035013	8.89353466
6-311G	-109.171435170	-0.2803144	2.01958807	3.28186250	5.61408091	8.89594364

Las entropías y energías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 19. Entropías de Jaynes S_{Jaynes}^L y de Shannon S_ρ^L , S_π^L y total S_T^L , para la serie isoelectrónica de 18, de las moléculas CH_3F , CH_3NH_2 , CH_3OH , CH_3CH_3 , H_2S , HCl Y HOOH . Con funciones de onda calculadas con el método de correlación CISD y las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G**, y 6-311++G**.

Base	S_{Jaynes}^L	S_ρ^L	S_π^L	S_T^L
CH_3F				
STO-3G	2.2254006	3.5454132	5.5413876	9.0868008
3-21G	2.2366908	3.6132501	5.4943270	9.1075771
6-31G*	2.2493540	3.6191518	5.4915151	9.1106669
6-31G**	2.2518127	3.6184831	5.4918346	9.1103177
6-31+G*	2.2508032	3.6395107	5.4798646	9.1193754
6-31+G**	2.2531751	3.6379432	5.4805072	9.1184504
6-311+G**	2.2531878	3.6298164	5.4882954	9.1181119
6-311++G*	2.2532042	3.6298565	5.4883119	9.1181684
CH_3NH_2				
STO-3G	2.2342771	4.1013497	4.9346230	9.0359727
3-21G	2.2454779	4.1454907	4.9040470	9.0495376
6-31G*	2.2577686	4.1450805	4.9138288	9.0589093
6-31G**	2.2612423	4.1431443	4.9151158	9.0582600
6-31+G*	2.2589594	4.1607972	4.9083832	9.0691804
6-31+G**	2.2623396	4.1578067	4.9098056	9.0676123
6-311+G*	2.2641256	4.1549380	4.9127714	9.0677093
6-311++G	2.2641474	4.1549640	4.9127934	9.0677573
CH_3OH				
STO-3G	2.2307906	3.8322699	5.2308437	9.0631136
3-21G	2.2416429	3.8873768	5.1901779	9.0775546
6-31G*	2.2546734	3.8925258	5.1922794	9.0848052
6-31G**	2.2575192	3.8908923	5.1932513	9.0841436
6-31-G*	2.2559656	3.9092336	5.1848507	9.0940843
6-31-G**	2.2587241	3.9068911	5.1870891	9.0939803
6-311-G*	2.2595008	3.9014657	5.1915729	9.0930385
6-311++G	2.2595262	3.9014988	5.1915842	9.0930830
CH_3CH_3				
STO-3G	2.2389573	4.3485858	4.6688517	9.0174375
3-21G	2.2494647	4.3958068	4.6341549	9.0299617
6-31G*	2.2590718	4.3853932	4.6510139	9.0364071
6-31G**	2.2634362	4.3835493	4.6528084	9.0363577
6-31-G*	2.2597822	4.3940545	4.6485046	9.0425590
6-31-G**	2.2640750	4.3906463	4.6506040	9.0412503
6-311-G**	2.2671412	4.3897417	4.6515114	9.0412531
6-311++G*	2.2671612	4.3898145	4.6515331	9.0413476

H ₂ S				
STO-3G	2.2144965	2.6141748	6.6679141	9.2820889
3-21G	2.2236477	2.7420170	6.5768949	9.3189120
6-31G*	2.2382471	2.7296070	6.5921824	9.3217894
6-31G**	2.2397997	2.7277656	6.5930222	9.3207878
6-31+G*	2.2384457	2.7350932	6.5907368	9.3258300
6-31+G**	2.2400044	2.7332921	6.5915399	9.3248320
6-311+G**	2.2400996	2.7307371	6.5932157	9.3239529
6-311++G**	2.2401333	2.7307908	6.5932071	9.3239979
HCl				
STO-3G	2.2053313	2.3804853	6.8941047	9.2745900
3-21G	2.2160498	2.4481828	6.8608808	9.3090635
6-31G*	2.2331666	2.4363523	6.8751589	9.3115112
6-31G**	2.2339468	2.4352049	6.8754524	9.3106572
6-31+G*	2.2333549	2.4420033	6.8736705	9.3156738
6-31+G**	2.2341414	2.4409846	6.8739093	9.3148939
6-311+G**	2.2348490	2.4401787	6.8748065	9.3149852
6-311++G**	2.2348621	2.4402158	6.8748332	9.3150489
HOOH				
STO-3G	2.2286746	3.3425673	5.7062528	9.0488201
3-21G	2.2385345	3.4117978	5.6520734	9.0638712
6-31G*	2.2550063	3.4386170	5.6473358	9.0859528
6-31G**	2.2559209	3.4367976	5.6479646	9.0847622
6-31+G*	2.2566474	3.4618668	5.6394914	9.1013582
6-31+G**	2.2575264	3.4603549	5.6398136	9.1001686
6-311+G**	2.2562568	3.4506084	5.6505623	9.1011708
6-311++G**	2.2562659	3.4505982	5.6506574	9.1012556

Las entropías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 20. Entropías de Jaynes S_{Jaynes}^N , energías de correlación y energías CISD, para la serie isoelectrónica de 18, de las moléculas CH_3CH_3 , CH_3F , CH_3NH_2 , CH_3OH , H_2S , HCl Y HOOH . Con funciones de onda calculadas con los métodos de correlación CISD y QCISD y las bases STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31+G**, 6-311+G** y 6-311++G**.

Base	$S_{Jaynes}^{N,CISD}$	E_{CORR}^{CISD}	E^{CISD}	$S_{Jaynes}^{N,QCISD}$	E_{CORR}^{QCISD}	E_{QCISD}
CH_3CH_3						
STO-3G	-11.724987	-0.138068	-78.443657	-11.602223	-0.146871	-78.452454
3-21G	-11.535310	-0.203847	-78.997231	-11.335123	-0.219643	-79.013023
6-31G*	-11.361670	-0.275772	-79.503738	-11.089894	-0.299776	-79.527740
6-31G**	-11.283017	-0.311519	-79.548973	-10.977160	-0.339720	-79.577171
6-31+G*	-11.348533	-0.277564	-79.506264	-11.065393	-0.302094	-79.530792
6-31+G**	-11.271497	-0.312906	-79.550919	-10.955411	-0.341572	-79.579590
6-311+G**	-11.205771	-0.324083	-79.575226	-10.855847	-0.355446	-79.606590
6-311++G**	-11.205176	-0.324194	-79.575409	-10.855732	-0.355572	-79.606789
CH_3F						
STO-3G	-11.969275	-0.090796	-137.259109	-11.923084	-0.094060	-137.262375
3-21G	-11.765425	-0.212739	-138.494049	-11.635546	-0.225862	-138.507172
6-31G*	-11.537808	-0.298593	-139.332581	-11.332276	-0.321120	-139.355103
6-31G**	-11.493277	-0.316596	-139.355743	-11.273609	-0.341073	-139.380219
6-31+G*	-11.511659	-0.304235	-139.347961	-11.280603	-0.328396	-139.372116
6-31+G**	-11.468388	-0.321821	-139.370514	-11.223842	-0.347923	-139.396622
6-311+G**	-11.459911	-0.355243	-139.437820	-11.199854	-0.383841	-139.466415
6-311++G**	-11.459498	-0.355336	-139.437973	-11.199458	-0.383945	-139.466583
CH_3NH_2						
STO-3G	-11.809359	-0.125269	-94.156715	-11.716962	-0.132037	-94.163483
3-21G	-11.607082	-0.210363	-94.890724	-11.429688	-0.225842	-94.906204
6-31G*	-11.385401	-0.299372	-95.508698	-11.120064	-0.325304	-95.534622
6-31G**	-11.322637	-0.328299	-95.549599	-11.031601	-0.357567	-95.578865
6-31+G*	-11.363726	-0.302825	-95.516464	-11.075247	-0.329905	-95.543541
6-31+G**	-11.302733	-0.331249	-95.556824	-10.989379	-0.361627	-95.587204
6-311+G**	-11.259449	-0.343651	-95.589149	-10.923504	-0.376233	-95.621735
6-311++G**	-11.259201	-0.343776	-95.589363	-10.922879	-0.376375	-95.621964
CH_3OH						
STO-3G	-11.872169	-0.112823	-113.660233	-11.799306	-0.118102	-113.665512
3-21G	-11.676234	-0.215273	-114.612366	-11.518344	-0.230178	-114.627274
6-31G*	-11.441404	-0.308295	-115.342934	-11.196223	-0.333973	-115.368614
6-31G**	-11.390031	-0.331178	-115.376968	-11.125638	-0.359459	-115.405251
6-31+G*	-11.417987	-0.312601	-115.352692	-11.147038	-0.339723	-115.379814
6-31+G**	-11.368311	-0.335069	-115.386459	-11.078192	-0.364777	-115.416168
6-311+G**	-11.343918	-0.355692	-115.435081	-11.036342	-0.387641	-115.467033
6-311++G**	-11.343689	-0.355830	-115.435303	-11.035849	-0.387799	-115.467270

H ₂ S						
STO-3G	-12.165628	-0.041564	-394.353149	-12.154443	-0.042173	-394.353760
3-21G	-12.000642	-0.074391	-396.778259	-11.962659	-0.076695	-396.780548
6-31G*	-11.736655	-0.137423	-398.804535	-11.651442	-0.143394	-398.810486
6-31G**	-11.709031	-0.150334	-398.825165	-11.617201	-0.156990	-398.831818
6-31+G*	-11.733126	-0.138393	-398.806305	-11.645811	-0.144448	-398.812347
6-31+G**	-11.705267	-0.151266	-398.826965	-11.611535	-0.158005	-398.833710
6-311+G**	-11.679885	-0.160044	-398.862000	-11.580079	-0.167362	-398.869324
6-311++G**	-11.679090	-0.160160	-398.862213	-11.579203	-0.167488	-398.869568
HCl						
STO-3G	-12.330694	-0.018952	-455.153656	-12.330694	-0.018952	-455.153656
3-21G	-12.137871	-0.060313	-457.929504	-12.117369	-0.061776	-457.930969
6-31G*	-11.828888	-0.143852	-460.203796	-11.765394	-0.149242	-460.209198
6-31G**	-11.814973	-0.150115	-460.216309	-11.749137	-0.155790	-460.221954
6-31+G*	-11.825451	-0.144885	-460.205872	-11.760194	-0.150355	-460.211365
6-31+G**	-11.811514	-0.151149	-460.218475	-11.743896	-0.156903	-460.224243
6-311+G**	-11.796559	-0.159642	-460.254974	-11.725470	-0.165836	-460.261169
6-311++G**	-11.796202	-0.159705	-460.255188	-11.724941	-0.165903	-460.261383
HOOH						
STO-3G	-11.910333	-0.103922	-148.862259	-11.858489	-0.107654	-148.865997
3-21G	-11.731897	-0.236422	-150.180832	-11.592223	-0.252166	-150.196579
6-31G*	-11.435013	-0.350699	-151.113113	-11.189618	-0.380736	-151.143158
6-31G**	-11.418550	-0.359972	-151.134247	-11.165561	-0.390988	-151.165253
6-31+G*	-11.405135	-0.356765	-151.125351	-11.117697	-0.389199	-151.157791
6-31+G**	-11.389482	-0.365803	-151.146866	-11.094876	-0.399203	-151.180267
6-311+G**	-11.400420	-0.396323	-151.218079	-11.101994	-0.431686	-151.253433
6-311++G**	-11.400244	-0.396412	-151.218338	-11.102008	-0.431782	-151.253708

Las entropías y energías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 21. Energías CISD y de correlación, entropías de Jaynes S_{Jaynes}^U y de Shannon S_ρ^U , S_π^U y total S_T^U , para la serie isoelectrónica de 18, de las moléculas CH_3F , CH_3NH_2 , CH_3OH , CH_3CH_3 , H_2S , HCl , HOOH . Las funciones de onda se calcularon con el método de correlación CISD y las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G y 6-311G.

Base	E^{CISD}	E_{CORR}	S_{Jaynes}^U	S_ρ^U	S_π^U	S_T^U
CH_3F						
STO-2G	-133.176850960	-0.0876248	2.22388234	3.57113624	5.51532078	9.08645725
STO-3G	-137.259501100	-0.0911884	2.22540063	3.54541326	5.54138756	9.08680058
STO-6G	-138.565204240	-0.0922303	2.22577580	3.53811598	5.54905510	9.08717155
3-21G	-138.497074110	-0.2157662	2.23669081	3.61325002	5.49432707	9.10757732
4-31G	-139.076933140	-0.2190589	2.23948191	3.61850572	5.49196768	9.11047363
6-21G	-139.051160440	-0.2156031	2.23677710	3.61064124	5.49641371	9.10705471
6-31G	-139.210693240	-0.2171185	2.23984124	3.62218165	5.48912334	9.11130524
6-311G	-139.299067520	-0.2639525	2.24067530	3.62538338	5.48795319	9.11333656
CH_3NH_2						
STO-2G	-91.413146267	-0.1192816	2.23216597	4.12516499	4.90377808	9.02894306
STO-3G	-95.069942516	-0.1277731	2.23484509	4.09441280	4.94248152	9.03689480
STO-6G	-94.157298748	-0.1258527	2.23427708	4.10134983	4.93462276	9.03597260
3-21G	-94.893707759	-0.2133437	2.24547790	4.14549065	4.90404701	9.04953766
4-31G	-95.285452165	-0.2167599	2.24747379	4.14891195	4.90762138	9.05653381
6-21G	-95.297016775	-0.2132578	2.24555897	4.14340782	4.90619755	9.04960537
6-31G	-95.383106008	-0.2152569	2.24792053	4.15226936	4.90579891	9.05806828
6-311G	-95.450008863	-0.2589573	2.24948087	4.15516663	4.90646315	9.06163025
CH_3OH						
STO-2G	-110.315843650	-0.1082083	2.22901031	3.85860872	5.20110464	9.05971336
STO-3G	-113.660693000	-0.1132849	2.23079063	3.83226991	5.23084354	9.06311321
STO-6G	-114.754152490	-0.1147598	2.23126376	3.82475519	5.23888826	9.06364346
3-21G	-114.615380510	-0.2182876	2.24164292	3.88737679	5.19017792	9.07755470
4-21G	-115.092416410	-0.2224446	2.24426927	3.89416218	5.18932962	9.08349228
6-21G	-115.089722060	-0.2181741	2.24173452	3.88503551	5.19230270	9.07733822
6-31G	-115.207217280	-0.2206577	2.24466780	3.89752340	5.18706465	9.08458805
6-311G	-115.284588440	-0.2657091	2.24572229	3.89856791	5.18852139	9.08708954
CH_3CH_3						
STO-2G	-76.183077837	-0.1309376	2.23643212	4.36916924	4.63872671	9.00789642
STO-3G	-78.444451271	-0.1388647	2.23895729	4.34858561	4.66885185	9.01743793
STO-6G	-79.205920406	-0.1410756	2.23959715	4.34239101	4.67660666	9.01899815
3-21G	-79.000055472	-0.2066754	2.24946467	4.39580679	4.63415480	9.02996159
4-31G	-79.322668939	-0.2076546	2.25044635	4.39153957	4.64255905	9.03409863
6-21G	-79.344026584	-0.2065854	2.24953035	4.39391661	4.63628340	9.03020000
6-31G	-79.402963534	-0.2061986	2.25084825	4.39365578	4.64143848	9.03509426
6-311G	-79.458414294	-0.2476263	2.25259210	4.39934111	4.64056158	9.03990269

H ₂ S						
STO-2G	-383.542497600	-0.0408605	2.21387830	2.64295459	6.64001083	9.28296566
STO-3G	-394.353677860	-0.0420872	2.21449650	2.61417484	6.66791391	9.28208923
STO-6G	-397.352983850	-0.0423806	2.21459536	2.60554457	6.67741871	9.28296280
3-21G	-396.782643200	-0.0787826	2.22364765	2.74201703	6.57689476	9.31891155
4-31G	-398.283682940	-0.0804423	2.22233799	2.72763729	6.58364534	9.31128216
6-21G	-398.692500690	-0.0773264	2.22350181	2.73637533	6.57966614	9.31604099
6-31G	-398.700244680	-0.0736784	2.22395320	2.74133372	6.57857895	9.31991291
6-311G	-398.841602920	-0.1874368	2.22363661	2.74602628	6.57931995	9.32534599
HCl						
STO-2G	-442.816777810	-0.0182920	2.20500515	2.40516758	6.87137365	9.27654171
STO-3G	-455.153701350	-0.0190111	2.20533128	2.38048530	6.89410496	9.27459049
STO-6G	-458.564645280	-0.0191709	2.20540714	2.37189126	6.90360308	9.27549458
3-21G	-457.933191710	-0.0640008	2.21604978	2.44818282	6.86088085	9.30906391
4-31G	-459.628847380	-0.0655728	2.21490489	2.43011189	6.86963081	9.29974270
6-21G	-460.087143020	-0.0620947	2.21582029	2.44117665	6.86442327	9.30559921
6-31G	-460.095253530	-0.0583803	2.21615314	2.44652557	6.86283684	9.30936241
6-311G	-460.174458630	-0.1085397	2.21676803	2.45446253	6.86173534	9.31619835
HOOH						
STO-2G	-144.429402810	-0.1004779	2.22720176	3.37121654	5.67779636	9.04901314
STO-3G	-148.862395930	-0.1040532	2.22867466	3.34256721	5.70625257	9.04882050
STO-6G	-150.287782460	-0.1052062	2.22916491	3.33419108	5.71396065	9.04815197
3-21G	-150.183940640	-0.2395271	2.23853451	3.41179776	5.65207338	9.06387138
4-31G	-150.805981630	-0.2479336	2.24308950	3.43525720	5.64861441	9.08387184
6-21G	-150.789584060	-0.2393294	2.23864297	3.40862608	5.65518951	9.06381512
6-31G	-150.954424630	-0.2462895	2.24359367	3.43995905	5.64645004	9.08640957
6-311G	-151.052188620	-0.2945800	2.24414107	3.44067430	5.64983320	9.09050751

Las entropías y energías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 22. Energías CISD y de correlación, entropías de Jaynes S_{Jaynes}^U y de Shannon S_ρ^U , S_π^U y total S_T^U , para la serie isoelectrónica de 18, de las moléculas CH_3F , CH_3NH_2 , CH_3OH , CH_3CH_3 , H_2S , HCl , HOOH . Las funciones de onda se calcularon con el método de correlación QCISD y las bases STO-2G, STO-3G, STO-6G, 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G y 6-311G.

Base	E^{QCISD}	E_{CORR}	S_{Jaynes}^U	S_ρ^U	S_π^U	S_T^U
CH_3F						
STO-2G	-133.179760500	-0.0905344	2.22613750	3.57123852	5.51583529	9.08707333
STO-3G	-137.262776270	-0.0944636	2.22797271	3.54555368	5.54195166	9.08750534
STO-6G	-138.568585800	-0.0956118	2.22843619	3.53826070	5.54966116	9.08792210
3-21G	-138.510366530	-0.2290586	2.24397088	3.61409259	5.49588871	9.10998154
4-31G	-139.091900120	-0.2340259	2.24769537	3.61979961	5.49350262	9.11330223
6-21G	-139.064464200	-0.2289069	2.24408007	3.61149287	5.49801731	9.10951042
6-31G	-139.225718040	-0.2321433	2.24818768	3.62334919	5.49054098	9.11389065
6-311G	-139.317789890	-0.2826749	2.25074679	3.62752891	5.48945761	9.11698627
CH_3NH_2						
STO-2G	-91.419102626	-0.1252379	2.23665859	4.12524128	4.90519476	9.03043556
STO-3G	-94.164093060	-0.1326471	2.23942000	4.10144567	4.93620396	9.03764915
STO-6G	-95.076989024	-0.1348196	2.24018087	4.09450006	4.94413185	9.03863239
3-21G	-94.909389493	-0.2290254	2.25541274	4.14614725	4.90731525	9.05346298
4-31G	-95.302394052	-0.2337018	2.25823027	4.14988565	4.91092253	9.06080818
6-21G	-95.312714048	-0.2289551	2.25552009	4.14406967	4.90946293	9.05353260
6-31G	-95.400119519	-0.2322704	2.25883724	4.15339136	4.90896654	9.06235790
6-311G	-95.471322080	-0.2802705	2.26274595	4.15713024	4.90992022	9.06705093
CH_3OH						
STO-2G	-110.320541830	-0.1129065	2.23257856	3.85876250	5.20204020	9.06080246
STO-3G	-113.665988530	-0.1185805	2.23484601	3.83246922	5.23184538	9.06431484
STO-6G	-114.759625640	-0.1202330	2.23546121	3.82495356	5.23994303	9.06489658
3-21G	-114.630475600	-0.2333827	2.25048404	3.88816953	5.19265890	9.08082867
4-31G	-115.109242850	-0.2392710	2.25413021	3.89537072	5.19182062	9.08719158
6-21G	-115.104832700	-0.2332848	2.25060312	3.88583350	5.19478369	9.08061695
6-31G	-115.224113440	-0.2375538	2.25468637	3.89890003	5.18942261	9.08832264
6-311G	-115.305511710	-0.2866323	2.25773573	3.90064573	5.19110918	9.09175491
CH_3CH_3						
STO-2G	-76.190740266	-0.1386000	2.24233614	4.36905909	4.64095783	9.01001740
STO-3G	-78.453295888	-0.1477093	2.24579695	4.34844112	4.67139769	9.01983929
STO-6G	-79.215105107	-0.1502603	2.24670006	4.34222841	4.67926264	9.02149105
3-21G	-79.016059382	-0.2226793	2.26067054	4.39614010	4.63820791	9.03434849
4-31G	-79.339217345	-0.2242031	2.26206795	4.39218855	4.64656210	9.03875065
6-21G	-79.360041898	-0.2226007	2.26075658	4.39428568	4.64033175	9.03461742
6-31G	-79.419501433	-0.2227365	2.26255536	4.39439297	4.64529657	9.03968906
6-311G	-79.479352516	-0.2685645	2.26697323	4.40110397	4.64467716	9.04578114

H ₂ S						
STO-2G	-383.543063340	-0.0414262	2.21445392	2.64295101	6.64017200	9.28312302
STO-3G	-394.354290300	-0.0426996	2.21511934	2.61415935	6.66809893	9.28225803
STO-6G	-397.353603390	-0.0430001	2.21522465	2.60552669	6.67760658	9.28313351
3-21G	-396.785100390	-0.0812398	2.22584660	2.74223065	6.57739592	9.31962681
4-31G	-398.286024400	-0.0827838	2.22432875	2.72769904	6.58420944	9.31190872
6-21G	-398.694883600	-0.0797093	2.22565913	2.73660374	6.58014107	9.31674480
6-31G	-398.702565150	-0.0759989	2.22618741	2.74133372	6.57857895	9.31991291
6-311G	-398.848930290	-0.1947642	2.22900804	2.74736309	6.58008528	9.32744884
HCl						
STO-2G	-442.816777810	-0.0182920	2.20500515	2.40516758	6.87137365	9.27654171
STO-3G	-455.153701350	-0.0190111	2.20533128	2.38048530	6.89410448	9.27459049
STO-6G	-458.564645280	-0.0191709	2.20540714	2.37189126	6.90360308	9.27549458
3-21G	-457.934744170	-0.0655533	2.21723109	2.44848824	6.86099863	9.30948734
4-31G	-459.630294210	-0.0670196	2.21592138	2.43027282	6.86981583	9.30008888
6-21G	-460.088615610	-0.0635673	2.21696052	2.44149232	6.86452103	9.30601311
6-31G	-460.096680760	-0.0598075	2.21735796	2.44702387	6.86282587	9.30984974
6-311G	-460.177389170	-0.1114703	2.21885840	2.45533037	6.86177826	9.31710815
HOOH						
STO-2G	-144.432812880	-0.1038880	2.22980124	3.37142038	5.67839050	9.04981136
STO-3G	-148.866129840	-0.1077871	2.23155482	3.34287405	5.70684862	9.04972267
STO-6G	-150.291632290	-0.1090560	2.23214628	3.33450413	5.71458149	9.04908562
3-21G	-150.199869130	-0.2554556	2.24635419	3.41219139	5.65466070	9.06685257
4-31G	-150.825242400	-0.2671943	2.25272207	3.43650603	5.65101576	9.08752155
6-21G	-150.805524410	-0.2552698	2.24649255	3.40902686	5.65778255	9.06680965
6-31G	-150.973855460	-0.2657204	2.25343319	3.44144702	5.64870358	9.09015083
6-311G	-151.075940550	-0.3183319	2.25576876	3.44269371	5.65235376	9.09504795

Las entropías y energías están dadas en unidades atómicas.

TABLA 23. Tabla de datos de la entropía por electrón S_{Jaynes}^P Tabla (7) y Ec. (3.100), y potenciales de ionización (P.I.) tomados de resultados reportados por Pearson [88] (*Inorg. Chem.* 27.734(1988)). De la serie atómica de H a Kr.

Atomo	S_{Jaynes}^W	P.I.
H	0.000000	0.4997
He	-0.665440	0.9035
Li	-0.452710	0.1981
Be	-0.486697	0.3426
B	-0.445452	0.3049
C	-0.405939	0.4138
N	-0.369645	0.5341
O	-0.491146	0.5004
F	-0.588539	0.6403
Ne	-0.667273	0.7925
Na	-0.614730	0.1889
Mg	-0.644727	0.2810
Al	-0.606175	0.2200
Si	-0.572591	0.2996
P	-0.542455	0.3854
S	-0.593409	0.3807
Cl	-0.639928	0.4765
Ar	-0.681332	0.5791
K	-0.651630	0.1595
Ca	-0.657008	0.2247
Sc	-0.630967	0.2411
Ti	-0.605504	0.2509
V	-0.581389	0.2479
Cr	-0.505409	0.2487
Mn	-0.537677	0.2732
Fe	-0.569732	0.2904
Co	-0.599605	0.2896
Ni	-0.625720	0.2808
Cu	-0.651489	0.2839
Zn	-0.677445	0.3452
Ga	-0.652422	0.2205
Ge	-0.635468	0.2903
As	-0.619397	0.3597
Se	-0.641903	0.3584
Br	-0.663593	0.4341
Kr	-0.683667	0.5145

Los valores de la entropía están dados en unidades atómicas, y los del P.I. en electrón volts.

TABLA 24. Energías HF estimadas y de correlación (*Phys. Rev. A.* **44**:7071(1991)), empleadas para correlacionar con los valores de las entropías de Jaynes S_{Jaynes}^N para la serie neutra de Li a Ne.

Atomo	E_{HF}	Energías	E_{corr}
Li	-7.432727	-7.47806	-0.04533
Be	-14.573023	-14.66736	-0.09434
B	-24.529061	-24.65393	-0.12487
C	-37.688619	-37.8450	-0.15637
N	-54.400934	-54.5893	-0.18832
O	-74.809398	-75.067	-0.25780
F	-99.409349	-99.734	-0.32440
Ne	-128.547098	-128.939	-0.39170

Las energías están dadas en unidades atómicas

TABLA 25. Resultados del ajuste lineal entre las entropías de Jaynes S_{Jaynes}^N y energías de correlación, calculadas con los métodos CISD y QCISD. Reportados en las Tablas 5.9 y 13. de las series isoelectrónicas de 10, 14 y 18 electrones, correspondientes a las Figuras 18, 19 y 20. Donde $x(0)$ son los valores de intercepción, m_o son las pendientes y R es el coeficiente de correlación.

Molécula	$x(0)$	m_o	R_{CISD}	$x(0)$	m_o	R_{QCISD}
CH ₄	-6.6816	-0.36904	0.99734	-6.6836	-0.32119	0.99809
NH ₃	-6.7402	-0.39908	0.98977	-6.7492	-0.34727	0.99225
H ₂ O	-6.7897	-0.44659	0.96711	-6.7999	-0.39191	0.97333
HF	-6.8573	-0.44132	0.94170	-6.8487	-0.49230	0.93258
HCCH	-9.1373	-0.54953	0.98404	-9.0666	-0.42448	0.99417
HCN	-9.2501	-0.51351	0.96386	-9.2179	-0.40128	0.98159
N ₂	-9.3789	-0.46745	0.94523	-9.3733	-0.37903	0.96737
CO	-9.3655	-0.49627	0.93941	-9.3409	-0.39630	0.96450
H ₂ S	-12.320	-0.25723	0.99770	-12.331	-0.22863	0.99798
HCl	-12.389	-0.27464	0.99887	-12.394	-0.25216	0.99908
CH ₃ CH ₃	-12.023	-0.43817	0.99456	-12.026	-0.33115	0.99756
CH ₃ F	-12.148	-0.52763	0.95898	-12.155	-0.41182	0.97436
CH ₃ NH ₂	-12.074	-0.45654	0.99034	-12.087	-0.34690	0.99516
CH ₃ OH	-12.010	-0.49659	0.97883	-12.109	-0.37980	0.98803
HOOH	-12.131	-0.54396	0.94727	-12.146	-0.41699	0.96693

TABLA 26. Resultados del ajuste lineal entre las entropías de Jaynes S_{Jaynes}^N y energías de correlación, calculadas con el método CISD. Reportados en las Tablas 6, 10 y 14, de las series isoelectrónicas de 10, 14 y 18 electrones. Donde $x(0)$ son los valores de intercepción, m_o son las pendientes y R es el coeficiente de correlación.

Molécula	$x(0)$	m_o	R
CH ₄	1.6298	-0.31581	0.98461
NH ₃	1.6287	-0.24769	0.98939
H ₂ O	1.6262	-0.19554	0.98282
HF	1.6204	-0.17112	0.9813
HCCH	1.9899	-0.10786	0.85351
HCN	1.9811	-0.12279	0.92941
N ₂	1.9724	-0.13670	0.95497
CO	1.9737	-0.12315	0.95441
H ₂ S	2.2151	-0.06303	0.63534
HCl	2.2038	-0.15708	0.8918
CH ₃ CH ₃	2.2185	-0.14778	0.97609
CH ₃ F	2.2163	-0.09850	0.98286
CH ₃ NH ₂	2.2179	-0.13033	0.98219
CH ₃ OH	2.2182	-0.11036	0.97883
HOOH	2.2193	-0.08772	0.97262