

# Distribución electrónica

## Función densidad electrónica

### Bibliografía

• *Methods of Molecular Quantum Mechanics- McWeeny- ed. 1992. capítulo 5.*

-Per-Olov Lowdin, "Present Situation of Quantum Chemistry," en *Journal. Phys. Chem, 1957, 61(1) pp. 55-68*

-Per-Olov Lowdin, "Quantum Theory of Many-Particle Systems.I Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction", *Phys- Rev. 97, 6(1955) pp. 1474-1489.*

## ***Bibliografía (continuación)***

**Per-Olov Lowdin, Phys- Rev. 97, 6(1955) pp. 1490.**

**-Charles Bender and Ernest Davidson, ``A Natural Orbital Based Energy Calculation for Helium Hydride and Lithium Hydride'', en Journal Phys. Chem, 70,8 (1955) pp. 2675-2685**

### ***NBO***

**\*Laimutis Bytautas, Joseph Ivanic y Klaus Ruedenberg, ``Split-localized orbital can yield stronger configuration interaction convergence than natural orbitals'', *Journal Phys. Chem*, 119,16 (2003) pp.8217-8224**

**-A. Reed, L. Curtiss, F. Weinhold, Chem. Rev.88 (1988),899-926**

**- F. Weinhold and C. Landis, Chemistry education: research and practice in Europe. Vol. 2, nº 2, (2001) 91-104.**

# Problema general

Bohr 1913--→ átomo de hidrógeno

generalizar la teoría para el caso de dos o más electrones??

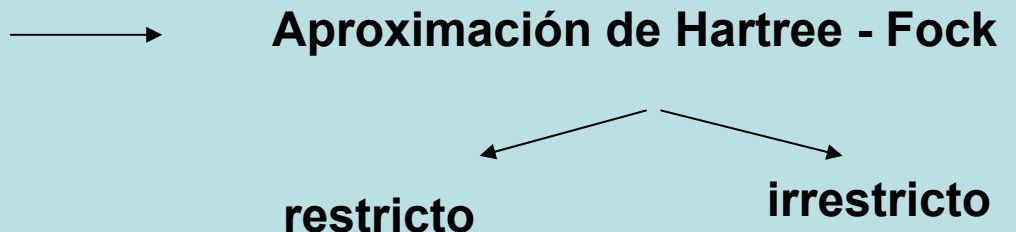
**El problema de muchos cuerpos debe ser resuelto de manera aproximada**

Aproximación más simple--→ modelo de un electrón,

N electrones --→ producto de N spines-orbitales (**Producto de Hartree**)

Función de onda      →      Antisimetrizada: **determinantes de Slater**

Dado que los electrones pertenecen a la molécula como un todo aparecen las funciones que los representan: los **orbitales moleculares**



Hartree-Fock **no tiene en cuenta la correlación electrónica:**  
más allá del modelo de campo medio

$$E_{\text{corr}} = \epsilon_0 - E_0$$

$E_{\text{corr}}$  : energía de correlación

$\epsilon_0$  energía exacta resultado de resolver la ec. De Schrodinger en forma exacta

$E_0$  : solución de Hartree-Fock

**Configuración de interacción (CI)** : función de onda de muchos Electrones, combinación de determinantes de Slater con todas las excitaciones posibles, simples, dobles, triples, etc., contruidos con los orbitales moleculares **de la solución Hartree Fock**

**CI :solución exacta,  
computacionalmente  
inmanejable**



$$\binom{2K}{N}$$

2K spin-orbitales  
y N electrones:  
determinantes de  
Slater

La expansión **CI** presenta el problema de **convergencia  
lenta.**

Es posible **CI** construyendo los determinantes de Slater  
con una base de orbitales que tenga la propiedad de  
de **convergencia rápida**



**base de orbitales naturales**

# Función densidad de 1 electrón

ejemplo

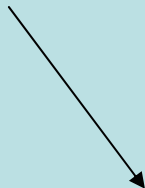
$$\chi_A(\mathbf{x}) = \psi_A(r)\alpha(s)$$

Spin orbital

$$\rho(\mathbf{x}) = |\psi_A(\mathbf{x})|^2$$

Función densidad

$$\rho(\mathbf{x})dx = |\psi_A(\mathbf{r})|^2 |\alpha(s)|^2 drds$$


$$P(r)dr = dr \int \rho(\mathbf{x})ds = |\psi_A(r)|^2 dr$$

## MUCHOS ELECTRONES

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$$

Probabilidad de encontrar simultáneamente:  
un electrón alrededor de  $x_1$ , otro alrededor de  $x_2$ ,  
...de  $x_n$

$$\rho_1(x_1) =$$

$$n \int \psi(x_1 x_2 x_3 \dots x_n) \psi^*(x_1 x_2 x_3 \dots x_n) dx_2 dx_3 \dots dx_n$$

Cualquier electrón en  $\mathbf{x}_1$

**$X_1$  es un punto en el espacio de coordenadas**

$$P_1(\mathbf{r}_1) = \int \rho_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{s}_1$$

Densidad medida en X-ray

**Densidad de una partícula**

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N$$

***$X_1$  y  $X_2$  son puntos en el espacio de coordenadas***

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}_2$$

Densidad de 2 partículas



# EJ: Atomo de He en (1s 2s) : A y B orbitales ortogonales

$${}^1\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{2}[A(\mathbf{r}_1)B(\mathbf{r}_2) + B(\mathbf{r}_1)A(\mathbf{r}_2)][\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)]$$

$${}^3\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{2}\sqrt{2}[A(\mathbf{r}_1)B(\mathbf{r}_2) - B(\mathbf{r}_1)A(\mathbf{r}_2)]$$

$$\times \begin{cases} \alpha(s_1)\alpha(s_2) & (M = +1), \\ \frac{1}{2}\sqrt{2}[\alpha(s_1)\beta(s_2) + \beta(s_1)\alpha(s_2)] & (M = 0), \\ \beta(s_1)\beta(s_2) & (M = -1). \end{cases}$$

# singlete

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{x}_1) &= 2 \times \frac{1}{4} \int |A(\mathbf{r}_1)B(\mathbf{r}_2) + B(\mathbf{r}_1)A(\mathbf{r}_2)|^2 |\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)|^2 d\mathbf{r}_2 ds_2 \\ &= \frac{1}{2}[|A(\mathbf{r}_1)|^2 + |B(\mathbf{r}_1)|^2][|\alpha(s_1)|^2 + |\beta(s_1)|^2].\end{aligned}$$

$$P(\mathbf{r}_1) = \int \rho_1(\mathbf{x}_1) ds_1 = |A(\mathbf{r}_1)|^2 + |B(\mathbf{r}_1)|^2,$$

$$\rho(\mathbf{x}_1) = P_\alpha(\mathbf{r}_1) |\alpha(s_1)|^2 + P_\beta(\mathbf{r}_1) |\beta(s_1)|^2,$$

$$P_\alpha(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2}P(\mathbf{r}_1) =$$

$$P_\beta(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2}P(\mathbf{r}_1) =$$

# triplete

$$P_{\beta}(\mathbf{r}_1) = P(\mathbf{r}_1), \quad P_{\beta}(\mathbf{r}_1) = P(\mathbf{r}_1), \quad P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = 0 \quad M = -1$$

$$P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = P(\mathbf{r}_1), \quad P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = P(\mathbf{r}_1), \quad P_{\beta}(\mathbf{r}_1) = 0 \quad M = +1$$

$$P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = P_{\beta}(\mathbf{r}_1) : \quad P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = P_{\beta}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2}P(\mathbf{r}_1) \quad M = 0$$

# Matrices densidad

$$\rho(\mathbf{x}_1) = N \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N,$$

$$\pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N,$$

$$P(\mathbf{r}_1) = \int \rho(\mathbf{x}_1) ds_1, \quad \Pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) ds_1 ds_2.$$

Valores medios

?

$$\langle F \rangle = \int \psi^*(\mathbf{x}) F \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}.$$

$$\langle F \rangle = \int F \psi(\mathbf{x}) \psi^*(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int F \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x},$$

(Si  $F$  no depende de las coordenadas)

$$\langle F \rangle = \int_{\mathbf{x}'=\mathbf{x}} F \psi(\mathbf{x}) \psi^*(\mathbf{x}') d\mathbf{x},$$

$$\rho(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}; \mathbf{x}).$$

$$\langle F \rangle = \int_{\mathbf{x}'=\mathbf{x}} F \rho(\mathbf{x}; \mathbf{x}') d\mathbf{x},$$

## Densidad generalizada

$$\rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = N \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ \times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N,$$

$$\pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = N(N-1) \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ \times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N,$$

# Cálculo de la energía

$$\left\langle \sum_i h(i) \right\rangle = \int_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} h(1) \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1.$$

$$\left\langle \sum_i v(i) \right\rangle = \int_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} v(1) \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 = \int V(1) \rho(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1,$$

$$\begin{aligned} \left\langle \sum'_{i,j} g(i, j) \right\rangle &= \int_{\substack{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2}} g(1, 2) \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &= \int g(1, 2) \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned}$$

# Integración en el spin

$$P(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) = \int_{s'_1=s_1} \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) ds_1,$$

$$\Pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \int_{\substack{s'_1=s_1 \\ s'_2=s_2}} \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) ds_1 ds_2.$$



# Finalmente.....

$$E = -\frac{1}{2} \int \nabla^2 \rho(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 + \int V\rho(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 + \frac{1}{2} \int g\pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2.$$

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2} \int \nabla^2 P(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \int VP(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int g\Pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= T + V_{\text{en}} + V_{\text{ee}}, \end{aligned}$$

# Matriz densidad

matriz densidad reducida de primer orden

$$\gamma(\mathbf{x}_1' | \mathbf{x}_1) = N \int \Psi^*(1'23 \cdots N) \Psi(123 \cdots N) (dx_1')$$

matrices densidad de distintos órdenes

$$\Gamma(\mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = \binom{N}{2} \int \Psi^*(1'2'3 \cdots N) \Psi(123 \cdots N) (dx_{12'})$$

Orden 2

$$\Gamma^{(N)}(\mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2' \cdots \mathbf{x}_N' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N) = \Psi^*(1'2'3' \cdots N') \Psi(123 \cdots N)$$

Orden N

$$\Gamma(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 | \mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2') = \Gamma^*(\mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2)$$

hermíticas

$$\Gamma(\mathbf{x}_2' \mathbf{x}_1' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) = -\Gamma(\mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2)$$

antisimétricas

# Interpretación de elementos diagonales

es la probabilidad de encontrar una partícula en el interior del elemento de volumen  $dx_1$ , alrededor del punto  $\mathbf{r}_1$  y con spin  $\mathbf{s}_1$ .

Análogamente para las matrices de orden superior.

$$\gamma(x_1) dx_1 = \gamma(x_1 : x'_1) dr_1 ds_1$$

$$x_1 = x'_1$$

$$\int \gamma(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = N$$

Una cantidad física  $\Omega$  asociada con el sistema puede ser representada en el espacio de configuración por un operador hermítico que es simétrico en los índices de las partículas. Este puede ser expresado como:

$$\Omega_{\text{op}} = \Omega_{(0)} + \sum_i \Omega_i + \frac{1}{2!} \sum'_{ij} \Omega_{ij} + \frac{1}{3!} \sum'_{ijk} \Omega_{ijk} + \dots$$

El valor de expectación del operador puede calcularse como:

$$\langle \Omega_{\text{op}} \rangle_{Av} = \int \Psi^* \Omega_{\text{op}} \Psi (dx) = \Omega_{(0)} + \int \Omega_{1\gamma} \Gamma(\mathbf{x}_1' | \mathbf{x}_1) dx_1 + \int \Omega_{12} \Gamma(\mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) dx_1 dx_2 + \int \Omega_{123} \Gamma(\mathbf{x}_1' \mathbf{x}_2' \mathbf{x}_3' | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \mathbf{x}_3) dx_1 dx_2 dx_3 + \dots$$

$\Omega_0$ ,  $\Omega_i$ ,  $\Omega_{ij}$ , etc., representan operadores de 0,1,2... cuerpos

# Ventajas de la densidad en el desarrollo CI

- Sea ahora un desarrollo CI la función de onda que genera las matrices densidad.

$$\gamma(x_1, x'_1)$$

función de dos variables que se puede expandir en la base ortonormal de spin-orbitales de Hartree-Fock

$$\gamma(x_1, x'_1) = \sum_{lk} \gamma(l/k) \chi_k^*(x_1) \chi_l(x'_1)$$

$\gamma(l/k)$  - elemento  $lk$  de la matriz densidad de primer orden.  
 - forman una matriz hermítica y se determinan a partir de los coeficientes  $C_k$  de la función de onda suma infinita de determinantes de Slater:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} \Psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$$

Los coeficientes  $c_k$  pueden determinarse por el método variacional

$\gamma(x_1 / x_1')$  es hermítica  $\rightarrow$  existe una transformación unitaria  $U$  que la diagonaliza :

$$U^\dagger \gamma U = \mathbf{n}$$

Para los elementos de la diagonal vale:

$$\gamma_{kk} = \sum_K^{(k)} |C_K|^2$$

El conjunto de funciones que diagonaliza la matriz densidad son los **orbitales naturales** y los  $\eta_k$ , sus autovalores, son los **números de ocupación**, y representan el número promedio de partículas en cada uno de los spin-orbitales naturales.

$$\gamma = \mathbf{U} \mathbf{n} \mathbf{U}^\dagger$$

$$\eta_k = \sum_l U_{lk} \chi_l$$

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_K C_K \Psi_K(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$$

$$\Psi_K =$$

Determinantes de SLATER de **base canónica**



$$\psi(x_1, \dots, x_N) = \sum_K A_K \det(\eta_i, \eta_j, \dots, \eta_l)$$

**orbitales naturales**

Löwdin: recurre a un teorema que afirma que la suma de los  $r$  autovalores más altos es siempre mayor que la suma de  $r$  elementos de la diagonal .

$$\sum_{k=1}^r \epsilon_k \geq \sum_{k=(1)}^{(r)} \gamma_{kk}$$

$$\gamma_{kk} = \sum_K^{(k)} |C_K|^2$$

$$\psi(x_1, \dots, x_N) = \sum A_K \det(\eta_i, \eta_j, \dots, \eta_l)$$

Se obtiene



$$\sum_{k=1}^r \sum_K^{(k)} |A_K|^2 \geq \sum_{k=(1)}^{(r)} \sum_K^{(k)} |C_K|^2$$

# Cálculo de la energía usando orbitales naturales

*Dificultad para encontrar los orbitales naturales:*

surgen de diagonalizar la matriz densidad, pero ello implica conocerla y de algún modo ya haber resuelto el problema.

**El método de Davidson** consta de los siguientes pasos:

- 1) Se realiza un pequeño cálculo CI en la base canónica a partir de un número razonable de configuraciones de donde se obtiene la matriz densidad y de allí un primer conjunto de orbitales naturales mediante diagonalización.
- 2) Se construye una función de onda empleando para las configuraciones los orbitales naturales más importantes (ie. Los de mayor número de ocupación)
- 3) Se vuelve a repetir el procedimiento hasta que la función de onda y los orbitales converjan.

## **Dificultades típicas del método.**

Selección apropiada de las configuraciones para el paso 1 (en un cálculo tipo pueden haber muchísimas con la simetría apropiada)

No es generalmente posible formar tantos orbitales naturales como funciones base no ortogonales debido a problemas de dependencia lineal.

# ANALISIS POBLACIONAL

OA → NOAs → NOHs → NBOs → NLMOs → MOs

**OA:** base atómica

**NOH:** orbitales híbridos

**NOA:** base atómica natural

**NBO:** bond orbitals

**NLMO:** orbitales localizados

**MO=OM:** orbital molecular

Todos conjuntos completos

- **Orbitales híbridos:** pertenecen a la capa de valencia
- **Orbitales naturales localizados:** autovectores de determinados bloques de la matriz densidad
- Ejemplo: bloques asociados a cada átomo
- Los autovalores de cada bloque A son ortogonales a los de otro bloque B

NOAs :atómicos naturales  
asociados a bloque A

$$\Phi_i^A$$

$$q_i^A = \langle \Phi_i^A / \Gamma / \Phi_i^A \rangle$$

Vale para cualquier base, también canónica: **Mülliken**

$$q^A = \sum_i q_i^A$$

**Carga** asignada al átomo A

$$0 \leq q_i^A = \langle \Phi_i^A / \Gamma / \Phi_i^A \rangle \leq 2$$

Pauli

$$N_{elec} = \sum_A q^A$$

# NBO

útil para distinguir uniones y pares no ligantes en la molécula.

**unión AB (bonding)** (ocupado)

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B$$

**unión AB antibonding** (ocupación pequeña). **NO** es un virtual de SCF-MO

$$\sigma^*_{AB} = c_B h_A - c_A h_B$$

# Análisis NBO

base atómica  $\rightarrow$  NOs  
MOs

Matriz densidad

$\Gamma$

sus autovectores son los NOs

NAOs :

**core:** ocupación mayor a 1.9999  
(eliminados)

**nA:** pares no ligantes , ocupación  
mayor a 1.90

$\Gamma AB$

bloque de 2 centros: sus  
autovectores corresponden a  
los

$\sigma_{AB}$

$$(n_0)_{LMO} \simeq (n_0)_{NBO} + \lambda(\sigma^*_{OH})_{NBO}$$

$$\Phi \begin{matrix} LMO \\ AB \end{matrix} \approx \sigma_{AB} + \lambda \sigma^*_{CD} + \dots$$

$\sigma^*$  Delocalización irreducible de  $\sigma_{AB}$  Respecto a localización idealizada

I) la matriz densidad queda particionada en bloques

$$\Gamma^{\sigma} AB$$

fuertemente ocupados y

$$\Gamma \sigma^* AB$$

débilmente ocupados

- OMs
- Matriz densidad sus autovectores son los ONs
- NAOs (autovectores del bloque asociado al átomo A)
- NAOs :
- **core**: ocupación mayor a 1.9999 (eliminados)
- **nA**: pares no ligates , ocupación mayor a 1.90
- $\Gamma^{AB}$  → bloque de 2 centros: sus autovectores corresponden a los  $\sigma_{AB}$
- la matriz densidad queda particionada en
- bloques  $\Gamma^{\sigma}AB$  fuertemente ocupados y  $\Gamma^{\sigma^*}AB$  débilmente ocupados



# Resultados para la molécula de HNO

## HNO natural orbitals

strongly occupied

weakly occupied



1.9904



1.9853



0.0314



0.0155



1.9809



1.9691



0.0323



0.0119



1.9672



1.9200



0.0092



0.0867

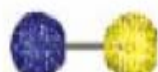


## Resultados para la molécula de NCCN

### Strongly-occupied natural orbitals of NCCN



1.9933- $\sigma$



1.9931- $\sigma$



1.9847- $\sigma$



1.9792- $\sigma$



1.9786- $\sigma$



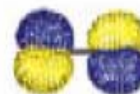
1.9508- $\pi_y$



1.9508- $\pi_x$



1.9298- $\pi_y$



1.9298- $\pi_x$

### Weakly-occupied natural orbitals of NCCN



0.0285- $\sigma$



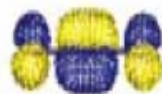
0.0182- $\sigma$



0.0082- $\sigma$



0.0819- $\pi_y$



0.0819- $\pi_x$



0.0456- $\pi_y$



0.0456- $\pi_x$

# NCCN split-localized orbitals

strongly occupied

weakly occupied



1.9845-CC- $\sigma$



0.0167-CC- $\sigma^*$



1.9838-NC- $\sigma$



0.0191-NC- $\sigma^*$



1.9403-NC- $\pi_x$



0.0637-NC- $\pi_x^*$



1.9403-NC- $\pi_y$



0.0637-NC- $\pi_y^*$



1.9884-N-LP