



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

Distribución de Cargas Atómicas
en Cálculos Moleculares por
Dispersión Múltiple.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

Alberto Marcial Vela Amieva

MEXICO, D. F.

1980

M-23773



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE DR. JAIME KELLER

VOCAL DR. ALBERTO ROBLEDO

SECRETARIO DR. ANDONI GARRITZ

1er. SUPLENTE DR. JOSE LUIS GAZQUEZ

2do. SUPLENTE DRA. CARMEN VAREA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TRABAJO:

DEPARTAMENTO DE QUIMICA TEORICA.

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO.

FACULTAD DE QUIMICA.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

SUSTENTANTE:


ALBERTO MARCIAL VELA AMIEVA

ASESOR DEL TEMA:


ANDONI GARRITZ RUIZ

**A LA MEMORIA DE UN
JUEZ JUSTO
*Lic. Alberto R. Vela***

Dedico este trabajo a mis padres por su
constante apoyo y cariño.

A mis hermanas Marisol, Marcela y Tona.

A toda la familia Vela.

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco al Dr. Andoni Garritz todos sus consejos y enseñanzas. A la familia Garritz, la oportunidad de haberla conocido.

Al Dr. Jose Luis Gázquez sus siempre instructivas conversaciones. A todos los miembros de Química Teórica la amistad brindada durante todo este tiempo.

A Raúl Varela sus valiosos consejos en programación. A Miguel Castro el haber proporcionado potenciales y simetrías para los cálculos del presente trabajo, así como por convertir en agradables momentos las largas travesías en el "bote de Vela".

Quiero agradecer a las personas de la E.N.E.P. Cuautitlán que de una u otra forma me mostraron por primera vez los caminos de la Física, especialmente a mis maestros y amigos Rafael Fernández, Jorge Martínez, Javier Bourges y Federico Martín Polo.

Finalmente, al Centro de Servicios de Cómputo de la U.N.A.M., lugar donde se llevaron a cabo todos los cálculos del presente trabajo.

"But why are such terrific efforts made just to find new particles?" asked Mr Tompkins.

"Well, this is science," replied the professor, " the attempt of the human mind to understand everything around us, be it giant stellar galaxies, microscopic bacteria, or these elementary particles. It is interesting and exciting and that is why we are doing it." ... They say "curiosity kills the cat"; I say " Curiosity makes a scientist".

G. GAMOW en MR TOMPKINS IN PAPERBACK.

INDICE

	página
INTRODUCCION	...i
CAPITULO 1. LAS ECUACIONES DE HARTREE-FOCK Y EL INTERCAMBIO ELECTRONICO	... 1
1.1 Ecuaciones de Hartree-Fock.	... 1
1.2 Intercambio Electrónico.	...10
1.3 Densidad Electrónica y Funcionales de la Densidad.	...13
CAPITULO 2. LA APROXIMACION "MUFFIN-TIN" Y EL METODO DE DISPERSION MULTIPLE	...17
2.1 La Aproximación "Muffin-tin".	...17
2.2 Ecuaciones Seculares.	...20
2.3 Términos de Orden Superior.	...32
CAPITULO 3. DIFERENTES PARTICIONES DEL ESPACIO	...34
3.1 Promedio Esférico de la Densidad.	...34
3.2 La Partición "Muffin-tin".	...40
3.3 La Partición Celular.	...45
CAPITULO 4. DISTRIBUCION DE CARGAS	...53
4.1 Antecedentes.	...53

4.2 Distribución de las cargas intersticial y exterior.	...56
4.3 Correcciones por Colas.	...59
CAPITULO 5. RESULTADOS Y CONCLUSIONES	...62
5.1 Agua.	...64
5.2 Benceno.	...66
5.3 Ru_2Cl_467
5.4 Fosfina.	...68
5.5 Conclusiones.	...69
APENDICE 1. ESFERICOS ARMONICOS	...79
A1.1 Polinomios de Legendre.	...79
A1.2 Polinomios Asociados de Legendre.	...83
A1.3 Esféricos Armónicos.	...84
APENDICE 2. FUNCIONES ESFERICAS DE BESSEL.	...89
APENDICE 3. TEOREMAS DE EXPANSION	...95
A3.1 La Expansión de una Onda Plana.	...95
A3.2 Otros Teoremas de Expansión.	...99
BIBLIOGRAFIA.	...103

Introducción

INTRODUCCION.

Un problema que surge en los cálculos moleculares usando el método de dispersión múltiple, es no poder asignar directamente las cargas de las regiones intersticial y exterior a los átomos que forman la molécula o el cúmulo. En este trabajo se presenta una forma para superar este problema, proponiendo una extensión para la densidad de cada región atómica.

En el Capítulo 1 se habla brevemente de aspectos generales, como las ecuaciones de Hartree-Fock, el intercambio electrónico y las aproximaciones que se han llevado a cabo sobre este último término, usando métodos estadísticos. El material presentado no es, ni pretende ser, autocontenido, razón por la cual se remite constantemente al lector a los artículos originales o a trabajos que recopilan información sobre cada tema.

El Capítulo 2 versa sobre la manera de resolver las ecuaciones monoeléctricas de Schroedinger, usando el método de dispersión múltiple. Se ha tratado de presentar con el mayor detalle posible el formalismo matemático necesario para obtener las ecuaciones seculares del método. Para ello, es necesario conocer ciertas propiedades de funciones especiales, específicamente de funciones esféricas de Bessel y esféricas armónicas. Tratando de facilitar la lectura, se han incluido tres apéndices donde pueden encontrarse estas propiedades.

El Capítulo 3 es una breve exposición en relación a la forma de definir un potencial molecular en todo el espacio como una sobreposición de potenciales definidos en regiones ajenas, lo que da lugar a una partición del espacio. Se habla en un principio de como construir una partición arbitraria del espacio y posteriormente de las dos particiones mas utilizadas en los cálculos que se realizan en el Departamento de Química Teórica, -- que son: esferas tangentes(muffin-tin) y esferas truncadas(celular).

En el Capítulo 4 se presenta el formalismo para distribuir las cargas intersticial y exterior, que constituye el tema central de este trabajo y del cual hemos hablado al principio de esta introducción.

La aplicación de este formalismo a algunos sistemas moleculares se encuentra en el Capítulo 5. Podrá verse que los resultados presentados no son muy extensos. Esto es así, pues se trató de presentar no un estudio de las estructuras electrónicas de estos sistemas, sino la sensibilidad de la presente proposición para distribuir las cargas intersticial y exterior entre los átomos de una molécula, con respecto a los diferentes parámetros utilizados, como la densidad superficial y la geometría de cada molécula. Esto no quiere decir que ambos problemas sean independientes. De hecho, la idea de este trabajo surgió de

la necesidad de poder asignar cargas efectivas a los átomos, co
mo un complemento para la mejor comprensión de la estructura e-
lectrónica de una molécula.

Capítulo 1

CAPITULO 1

LAS ECUACIONES DE HARTREE-FOCK Y EL INTERCAMBIO ELECTRONICO.

Tomaremos como punto de partida en este trabajo la deducción de las ecuaciones de Hartree-Fock, con el objeto de mostrar lo complicado que resulta en la práctica el poder calcular moléculas con muchos átomos dentro de esta aproximación. Se muestra que la aparición del intercambio electrónico, efecto puramente cuántico sin análogo clásico, hace que los cálculos atómicos y moleculares usando Hartree-Fock sean sumamente complicados. Lo anterior tiene por objeto motivar las aproximaciones que se han llevado a cabo hasta la fecha. Finalmente se presenta una breve revisión de densidad electrónica y se habla de los funcionales de esta densidad electrónica y del Teorema de Hohenberg y Kohn.

1.1 ECUACIONES DE HARTREE-FOCK^{1,2}

Para un sistema compuesto por N núcleos y n electrones, el operador Hamiltoniano del sistema es (en unidades atómicas, que se usaran a lo largo del texto, a menos que se indique lo contrario)

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} \dots (1-1)$$

donde el primer término corresponde al operador de energía cinética de los núcleos, el segundo al operador de energía cinética de los electrones, el tercero el el operador de energía potencial de interacción entre los núcleos,

$$\hat{V}_{N-N} = \sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad \dots(1-2)$$

donde Z_{α} es la carga del α -ésimo núcleo, $R_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos. El cuarto término es el operador de energía potencial de interacción entre núcleos y electrones

$$\hat{V}_{e-N} = \sum_{\alpha} \sum_j^m -\frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha j}} \quad \dots(1-3)$$

donde $R_{\alpha j}$ es la distancia que separa al electrón j del núcleo α , y el último término corresponde al operador de energía potencial de interacción entre electrones

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{j > i} \frac{1}{r_{ij}} \quad \dots(1-4)$$

siendo r_{ij} la distancia que separa al electrón i del electrón j .

Si se desea conocer la energía total de este sistema, se deberá resolver la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo

$$\hat{H}_S \Psi_S = E_S \Psi_S \quad \dots(1-5)$$

donde la función de onda que describe al sistema, dependerá de $3(N+n)$ variables que son las coordenadas de los núcleos y los electrones y \hat{H}_S es el operador Hamiltoniano dado por la ecuación (1-1). Se puede hacer una aproximación para no tomar en cuenta el movimiento de los núcleos. Esta aproximación se debe a Born y Oppenheimer³ quienes proponen que puede separarse bajo cierto ni

vel aproximativo, el movimiento nuclear y el electrónico. Con esta aproximación la ecuación de Schroedinger por resolver para la parte electrónica es

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \dots(1-6)$$

donde se ha definido el operador Hamiltoniano electrónico

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_j \frac{Z_\alpha}{R_{\alpha j}} + \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad \dots(1-7)$$

y ahora E es la energía total electrónica que depende paramétricamente de la disposición de los núcleos en el espacio; Ψ es la función de onda de la parte electrónica, que ahora solamente depende de las $3n$ coordenadas de los electrones. Puede verse con detalle este tratamiento en las referencias (4) y (5).

La ecuación (1-6) es una ecuación diferencial parcial, que podría tratarse de resolver utilizando el método de separación de variables. Desafortunadamente en el caso general esta separación no se ha podido llevar a cabo. Por lo tanto, se deben realizar aproximaciones con el objeto de poder obtener una solución. Brevemente discutimos a continuación las aproximaciones previas a la de Hartree-Fock. Una aproximación sería despreciar el término de repulsión electrónica, con lo que tendríamos el siguiente Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_j \frac{Z_\alpha}{R_{\alpha j}} \quad \dots(1-8)$$

y proponer una separación de variables de la siguiente forma

$$\Psi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = \phi_1(\alpha_1) \phi_2(\alpha_2) \dots \phi_m(\alpha_m) \dots (1-9)$$

A esta aproximación, en la que la solución es un producto de funciones se le conoce con el nombre de Modelo de Partículas Independientes. Una segunda aproximación menos limitativa consiste en no despreciar el término de repulsión electrónica, sino proponer un potencial efectivo.

Esta última fué desarrollada por Hartree en 1928 y dió lugar a los llamados métodos de Campo Autoconsistente.

Ambas aproximaciones descritas arriba no incluyen el espín electrónico, y la solución no necesariamente cumplirá con el principio de Exclusión de Pauli⁶. Esto es, una función de onda que describa a un sistema de fermiones (partículas de espín semientero), como sucede con los electrones, deberá ser antisimétrica -- con respecto al intercambio de dos de las coordenadas de éstos

$$\Psi(1, \dots, i, j, \dots, m) = -\Psi(1, \dots, j, i, \dots, m) \dots (1-10)$$

En (1-10) hemos llevado a cabo un pequeño cambio de notación, que es

$$i = (q_{1i}, q_{2i}, q_{3i}, \sigma_i)$$

donde las tres primeras son coordenadas espaciales y la cuarta es una coordenada de espín.

Una forma de construir una función de onda que cumpla con es-

te requisito de antisimetría, es escribirla como un determinante de Slater, definido por

$$\Psi(1,2,\dots,m) = \frac{1}{\sqrt{m!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) \phi_2(1) \cdots \phi_m(1) \\ \phi_1(2) \phi_2(2) \cdots \phi_m(2) \\ \vdots \\ \phi_1(m) \phi_2(m) \cdots \phi_m(m) \end{vmatrix} \dots(1-11)$$

el cual garantiza la antisimetría debido a la propiedad de los -determinantes de cambiar de signo ante el intercambio de filas.

En la ecuación (1-11), las $\phi_i(j)$ son productos de una función espacial y una función de espín

$$\phi_i(j) = \varphi_i(\tau_j) \begin{cases} \alpha(\sigma_j) \\ \beta(\sigma_j) \end{cases} \dots(1-12)$$

y se les denomina espín-orbitales. El factor de $\sqrt{m!}$ es para que la función de onda esté propiamente normalizada. Este conjunto de -espín-orbitales se selecciona de tal manera que sean ortonormales

$$\int \phi_i^*(k) \phi_j(k) d\tau_k = \delta_{ij} \dots(1-13)$$

donde δ_{ij} es la conocida delta de Kronecker definida por

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i=j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

El describir la función de onda de un sistema como un solo de terminante de Slater es válido solamente cuando se tiene un problema de capa cerrada. En el caso general, se debe seleccionar -no un conjunto finito de espín-orbitales, sino uno infinito, de manera que se puede escribir una combinación lineal de determinan

tes de Slater. En la práctica esto resulta imposible, por lo que es necesario tomar en cuenta un número finito de determinantes, lo que da lugar al llamado Método de Interacción de Configuraciones.

Para desarrollar las ecuaciones de Hartree-Fock, tomaremos el caso de un sistema de capa cerrada que se describe por un solo - determinante de Slater. El Hamiltoniano (1-7) lo podemos expresar como

$$\hat{H} = \sum_i h_i + \sum_{j>i} g_{ij} \quad \dots(1-14)$$

donde se ha definido el operador monoeléctrico

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}} \quad \dots(1-15)$$

y el operador bielectrónico

$$g_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \quad \dots(1-16)$$

El principio variacional establece que el valor esperado de la energía es

$$E = \int \dots \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau_1 \dots d\tau_m \quad \dots(1-17)$$

en donde si Ψ es una función de onda aproximada para el Hamiltoniano, E es una cota superior para la energía exacta del sistema,

$$E_{\text{exacta}} < E$$

En el caso de tener un Hamiltoniano como (1-14) y una función de onda aproximada por un determinante de Slater de la forma ---

(1-11), el problema consiste en encontrar el conjunto óptimo de espín-orbitales $\{\phi_i\}$, tales que se minimice el valor esperado de la energía dado por la ecuación (1-17), con la restricción de que los espín-orbitales obtenidos cumplan con las condiciones de ortonormalidad (1-13).

Las ecuaciones que resultan al aplicar este procedimiento son precisamente las ecuaciones de Hartree-Fock.

Substituyendo (1-11) en (1-17) tenemos

$$E = \frac{1}{n!} \int \dots \int \left| \begin{array}{c} \phi_1^*(1) \dots \phi_m^*(m) \\ \vdots \\ \phi_1^*(m) \dots \phi_m^*(m) \end{array} \right| \hat{H} \left| \begin{array}{c} \phi_1(1) \dots \phi_m(1) \\ \vdots \\ \phi_1(m) \dots \phi_m(m) \end{array} \right| d\tau_1 \dots d\tau_m \quad \dots (1-18)$$

El siguiente paso consiste en desarrollar los determinantes, lo cual involucra una buena cantidad de álgebra que se evita en este desarrollo, pudiéndose consultar en las referencias (4) y (5). El resultado es

$$E = \sum_i \int \varphi_i^*(\mu) h_i \varphi_i(\mu) d\tau_\mu + \\ + \sum_{i>j} \iint \varphi_i^*(\mu) \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_i(\mu) \varphi_j(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu - \\ - \sum_{i>j} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \iint \varphi_i^*(\mu) \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_i(\nu) \varphi_j(\mu) d\tau_\mu d\tau_\nu \quad \dots (1-19)$$

En esta ecuación, el primer término corresponde a la energía cinética de los electrones y a la energía de atracción coulombica de los electrones frente a los núcleos, el segundo es la energía potencial de repulsión coulombica entre las densidades de carga $|\varphi_i(\mu)|^2$ y $|\varphi_j(\nu)|^2$; el tercer término, llamado energía de intercambio no tiene ninguna analogía con algún efecto clásico co-

mo los términos anteriores y es consecuencia de describir al sistema por medio de una función de onda antisimétrica, tal como lo requiere el principio de exclusión. En la obtención de la ecuación (1-19) se ha llevado a cabo la integración sobre las funciones de espín, por lo cual aparece $\delta_{\sigma_i \sigma_j}$ en el tercer término. Ahora se hacen variaciones de las funciones φ_i de tal manera que se minimize el funcional integrodiferencial (1-19). Estas variaciones sobre las funciones están sujetas a las condiciones de ortonormalidad

$$\int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j(\mu) d\tau_\mu = \delta_{ij}$$

las cuales se incorporan mediante la técnica de los multiplicadores de Lagrange. De esta forma, usando los Teoremas del cálculo variacional, se llega a las ecuaciones

$$\begin{aligned} h_i \varphi_i(\mu) + \sum_j \left\{ \int \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j(\nu) d\tau_\nu \right\} \varphi_i(\mu) - \\ - \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \left\{ \int \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_i(\nu) d\tau_\nu \right\} \varphi_j(\mu) + \dots (1-20) \\ + \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \lambda_{ij} \varphi_j(\mu) = 0 \end{aligned}$$

en donde λ_{ij} son los multiplicadores de Lagrange mencionados arriba.

Estas son las ecuaciones de Hartree-Fock, que son un conjunto de ecuaciones integrodiferenciales acopladas. Estas ecuaciones se pueden escribir en la representación llamada canónica, la cual se obtiene haciendo una transformación de similitud, tal que la matriz de los multiplicadores de Lagrange resultante sea

una matriz diagonal. Al llevar a cabo esta transformación de similitud se llega a las siguientes ecuaciones

$$h_i \varphi_i(\mu) + \sum_j \int \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j(\nu) d\tau_\nu \varphi_i(\mu) - \dots(1-20)$$

$$- \sum_j \int \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j(\nu) d\tau_\nu \varphi_i(\mu) = \epsilon_i \varphi_i(\mu)$$

y a estas ecuaciones se les conoce como ecuaciones canónicas de Hartree-Fock y a los orbitales que se obtienen en esta representación se les conoce como orbitales canónicos. Como podemos ver, las ecuaciones canónicas de Hartree-Fock forman un conjunto de ecuaciones integrodiferenciales acopladas y al procedimiento de resolución de estas ecuaciones se le llama de campo autoconsistente.

Este procedimiento consiste de los siguientes pasos:

- 1) Se suponen unas funciones aproximadas de entrada $\{\varphi_i\}$;
- 2) se calculan los potenciales coulómicos y de intercambio (segundo y tercer término de la ecuación (1-21).);
- 3) se resuelven las ecuaciones diferenciales obteniendo los valores propios ϵ_i y un nuevo conjunto de funciones $\{\varphi_i\}$;
- 4) se comparan las funciones obtenidas con las alimentadas.

Si la diferencia entre estas dos es menor que un cierto valor fijado se dice que el cálculo ha convergido y el proceso se detiene. En caso contrario, se regresa al punto 2) alimentando las funciones obtenidas en 3) y se repite el ciclo hasta lograr la convergencia.

Multiplicando y dividiendo el término intercambio por $\varphi_i^*(\mu)\varphi_i(\mu)$, tenemos

$$\left\{ h_i + \sum_j \int \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j(\nu) d\tau_\nu - \right. \\ \left. - \sum_j \int_{\sigma_i\sigma_j} \frac{\int \varphi_i^*(\mu)\varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_i(\nu)\varphi_j(\mu) d\tau_\nu}{\varphi_i^*(\mu)\varphi_i(\mu)} \right\} \varphi_i(\mu) = \epsilon_i \varphi_i(\mu) \quad \dots(1-22)$$

que son las ecuaciones monoeléctricas de Schroedinger de pseudo valor propio.

En la ecuación (1-22) podemos ver que el tercer término, correspondiente al potencial de intercambio, tiene una naturaleza no local; puesto que para evaluar el potencial de intercambio en el punto μ y de esta forma poder calcular φ_i en este punto, es necesario conocer la misma función en todo el espacio. Esto en parte es consecuencia de que en la práctica, la obtención de resultados usando Hartree-Fock requiera una enorme cantidad de esfuerzo computacional, y motiva la introducción de aproximaciones a este término.

1.2 INTERCAMBIO ELECTRONICO.

Como se mencionó en la sección anterior, la aparición del término de intercambio complica grandemente la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock. Esto ha llevado a la introducción de aproximaciones para poder calcular este término. En esta sección describiremos brevemente algunas de dichas aproximaciones. Tratamientos más completos sobre este tema pueden encontrarse en las

referencias (7), (8) y (9).

Escribiremos las ecuaciones de Hartree-Fock como

$$\left[h_i + V_c(\mu) + V_{XHF_i}(\mu) \right] \varphi_i(\mu) = \epsilon_i \varphi_i(\mu) \quad \dots(1-23)$$

donde

$$V_c(\mu) = \sum_j \int \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j(\nu) d\tau_\nu \quad \dots(1-24)$$

es el potencial coulombico de repulsión electrónica y

$$V_{XHF_i}(\mu) = - \sum_j \int \delta_{\sigma_i \sigma_j} \frac{\int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_i(\nu) \varphi_j(\mu) d\tau_\nu}{\int \varphi_i^*(\mu) \varphi_i(\mu)} \quad \dots(1-25)$$

es el potencial de intercambio.

Slater¹⁰ propone con base en las propiedades de la densidad de intercambio, aproximar (1-25) por el promedio

$$\bar{V}_{XHF_i}(\mu) = - \frac{\sum_j \int \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \varphi_i^*(\mu) \varphi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_i(\nu) \varphi_j(\mu) d\tau_\nu}{\sum_k \int \varphi_k^*(\mu) \varphi_k(\mu)} \quad \dots(1-26)$$

Este promedio había sido evaluado por Bloch¹¹ y Dirac¹² para un sistema que consistía de un gas de electrones libres, en el cual

$$\varphi_i(\mu) = e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma}}$$

obteniendo la siguiente expresión para el potencial de intercambio

$$V_{Xs} = -6 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad \dots(1-27)$$

donde solamente se ha tomado en cuenta la parte esféricamente simétrica de la densidad electrónica, definida por

$$\rho(\boldsymbol{\sigma}) = \sum_i \varphi_i^*(\boldsymbol{\sigma}) \varphi_i(\boldsymbol{\sigma})$$

Gaspar¹³ y Kohn y Sham¹⁴, usando el método variacional sobre el promedio del intercambio de un gas de electrones libres llegan a

$$V_{XGKS} = \frac{2}{3} V_{XS} \quad \dots(1-28)$$

Surge así el método X_α ¹⁵, donde el potencial de intercambio es

$$V_{X_\alpha} = \alpha V_{XS} \quad \dots(1-29)$$

donde α es un parámetro que depende del número atómico y puede variar entre $\alpha = \frac{2}{3}$ (GKS) y $\alpha = 1$ (SLATER). Se han propuesto diferentes formas de seleccionar este parámetro α , algunas empíricas y otras con argumentos teóricos, tales como minimizar la energía total, satisfacer el teorema virial o aproximarse al resultado de Hartree-Fock. De las contribuciones más importantes con respecto a una justificación teórica del parámetro α , han sido las de Gopinathan, Whitehead y Bogdonovic¹⁶ y la de Gázquez y Keller¹⁷. Por ejemplo, estos últimos autores, utilizando algunas propiedades de las matrices de densidad establecen las condiciones a la frontera que debe satisfacer la densidad de intercambio, llegando a la siguiente expresión

$$\alpha_Y = 0.7275 \frac{1 + 2/m_Y}{(1 + 3/m_Y)^{2/3}} \quad \dots(1-30)$$

donde α_Y es el parámetro α de un espín Y ($Y = \uparrow, \downarrow$) y m_Y es el número de electrones con espín Y . Y se tiene

$$\alpha = \frac{\alpha_\uparrow m_\uparrow + \alpha_\downarrow m_\downarrow}{m_\uparrow + m_\downarrow} \quad \dots(1-31)$$

Sin embargo, en cálculos moleculares sería deseable no tener un parámetro para cada átomo. Esta no universalidad de la parametrización del método X_α se superó con la proposición de Herman, Van Dyke y Ortenburger¹⁸. Estos autores corrigen la energía total estadística, tomando en cuenta la no homogeneidad del intercambio y proceden variacionalmente sobre esta energía, encontrando el siguiente potencial de intercambio

$$V_{X_{\alpha\beta}} = \left[1 + \frac{\beta}{\alpha} G(\rho) \right] V_{X_\alpha} \quad \dots(1-32)$$

donde

$$G(\rho) = \frac{1}{\rho^{2/3}} \left[\frac{4}{3} \left(\frac{|\nabla\rho|}{\rho} \right)^2 - 2 \frac{\nabla^2\rho}{\rho} \right] \quad \dots(1-33)$$

dando lugar al método $X_{\alpha\beta}$. La ventaja del método $X_{\alpha\beta}$ es la universalidad de los parámetros α y β . Los valores de estos parámetros son $\alpha=2/3$ y $\beta=0.0025^{19}$, que son los valores utilizados en los cálculos del presente trabajo.

1.3 DENSIDAD ELECTRONICA Y FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.

Ya hemos hablado en la sección anterior de la densidad electrónica, e inclusive la hemos definido. En esta sección haremos una recapitulación de este concepto y lo extenderemos al caso espín polarizado.

Dado un conjunto de funciones monoeléctricas $\{\varphi_i\}$ y otro de ocupaciones $\{m_i\}$, la densidad electrónica, en el caso espín restringido, esta definida por

$$\rho(\sigma) = \sum_i m_i \varphi_i^*(\sigma) \varphi_i(\sigma) \quad \dots(1-34)$$

Para el caso espín polarizado, la densidad se separa en sus dos componentes de espín

$$\rho(\sigma) = \rho^1(\sigma) + \rho^2(\sigma) \quad \dots(1-35)$$

donde

$$\rho^{\mu}(\sigma) = \sum_i m_i^{\mu} \varphi_i^{\mu*}(\sigma) \varphi_i^{\mu}(\sigma); \quad \mu = 1, 2 \quad \dots(1-36)$$

En los cálculos atómicos y moleculares que utilizan aproximaciones estadísticas como las mencionadas anteriormente, se busca algún funcional de esta densidad electrónica, tal que se obtenga la energía basal del sistema. Esta incesante búsqueda está justificada por el Teorema de Hohenberg y Kohn²⁰.

El Teorema de Hohenberg y Kohn precisamente establece la existencia y unicidad de este funcional de la densidad electrónica.

Hasta la fecha, la forma exacta de este funcional no se ha encontrado. Se han sugerido diversas aproximaciones al mismo, en las cuales es necesario modelar la forma del funcional de la energía cinética y del intercambio. No entraremos en más detalle en esta discusión, pues pertenece a otro tema, sencillamente nos limitaremos a presentar el funcional que se emplea generalmente en los cálculos de átomos y moléculas en donde se utilizan las técnicas de dispersión múltiple. Este es

$$E(\rho) = \sum_{\mu=1}^2 \sum_i \left\{ m_i^{\mu} \int \varphi_i^{\mu*}(\sigma) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_i^{\mu}(\sigma) \right] d\sigma + \dots(1-37) \right. \\ \left. + \sum_{\alpha}^N \int -\frac{Z_{\alpha}}{|\sigma - R_{\alpha}|} \rho(\sigma) d\sigma \right\} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\sigma) \rho(\sigma')}{|\sigma - \sigma'|} d\sigma d\sigma' +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mu=1,2} \int \rho^{\mu}(\sigma) U_{xc}^{\mu}(\sigma) d\sigma + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$$

donde el primer término corresponde a la energía cinética, el -- segundo es la energía potencial de atracción entre núcleos y e-- lectrones, el tercero es la energía de repulsión electrónica, el cuarto término es la energía de intercambio y correlación^{7,9} y - el último es la contribución a la energía por la repulsión nu--- clear.

Para encontrar el estado basal de este sistema, al igual que como se hizo en Hartree-Fock, se procede variacionalmente sobre este funcional, de manera que su valor se minimice. Al llevar a cabo este procedimiento se llega a las siguientes ecuaciones

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{\mu}([\rho], \sigma) \right] \varphi_i^{\mu}(\sigma) = \epsilon_i^{\mu} \varphi_i^{\mu}(\sigma) \quad \dots(1-38)$$

en donde se ha definido un potencial efectivo

$$V^{\mu}([\rho], \sigma) = - \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\sigma - R_{\alpha}|} + \int \frac{\rho(\sigma')}{|\sigma - \sigma'|} d\sigma' + \frac{1}{2} V_{xc} \quad \dots(1-39)$$

Estas ecuaciones, al igual que las de Hartree-Fock, son un con junto de ecuaciones integrodiferenciales acopladas y el procedi miento para su resolución es también de campo autoconsistente, como se describió anteriormente.

En el siguiente capítulo presentaremos las aproximaciones --- que deben hacerse para resolver estas ecuaciones usando el formalismo de dispersión múltiple.

Capítulo 2

CAPITULO 2

LA APROXIMACION "MUFFIN-TIN" Y EL METODO DE DISPERSION MULTIPLE.

En la primera sección de este capítulo se presentan las aproximaciones que deben llevarse a cabo sobre el potencial obtenido en la última sección del capítulo anterior con el objeto de obtener un conjunto de ecuaciones que acepten una solución simple utilizando alguna técnica disponible. De esta manera, veremos cómo es que surge la partición del espacio en diferentes zonas para el caso más sencillo, llamada aproximación "muffin-tin" o de esferas tangentes y cuáles son las ecuaciones por resolver en esta aproximación. En la segunda sección se presenta la resolución detallada de estas ecuaciones mediante el formalismo de dispersión múltiple. Básicamente en este desarrollo se han seguido los trabajos de Weinberger y Schwarz²¹ y Johnson²². Finalmente, en la última sección de este capítulo se habla brevemente del problema que provoca la inclusión de los términos no esféricamente simétricos en el desarrollo del potencial con respecto a cada dispersor.

2.1 LA APROXIMACION "MUFFIN-TIN".

En el capítulo anterior llegamos a unas ecuaciones monoeléctricas de pseudo valor propio (1-38) en las cuales se ha eliminado el carácter no local del término del intercambio a partir de diferentes aproximaciones de naturaleza estadística. Johnson^{22, 23, 24, 25}, en parcial colaboración con Smith²⁶, aplicó el formalismo de dispersión múltiple, ampliamente conocido en Física de

Estado Sólido, al problema de encontrar los estados ligados de una molécula o un cúmulo de átomos, a partir de una sugerencia de Eyges²⁷. De esta manera surgió el método de dispersión múltiple X_α ó $X_{\alpha\beta}$ según la aproximación al intercambio.

En la aproximación llamada "muffin-tin" o de esferas tangentes, el potencial definido por (1-39) se reemplaza por un conjunto de potenciales individuales, no traslapantes y esféricamente simétricos, $V_i(r_i)$, alrededor de cada centro atómico o dispersor. La naturaleza de largo alcance del potencial $V(r)$ se puede simular rodeando al cúmulo con una esfera exterior que tratará de reproducir el medio externo. Para todos los demás valores del vector r , el potencial se tomará como constante, \bar{V}_{INT} , y por lo general se tratará del promedio volumétrico del potencial $V(r)$ en esta zona.

De esta manera, se han definido tres zonas que dividen el espacio, a saber (véase Fig. 1):

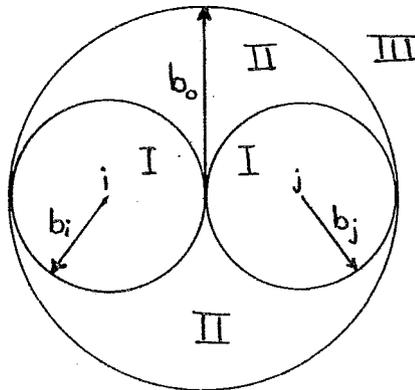


FIGURA 1.

I. REGIONES ATOMICAS (dispersores) de esferas no traslapan--
tes de radios b_i ;

II. REGION INTERSTICIAL (interatómica ó interesferas): es el
espacio restante entre todas las esferas atómicas y la -
esfera exterior;

III. REGION EXTRAMOLECULAR (exterior): es el espacio fuera -
de la esfera exterior de radio b_0 .

De acuerdo con las consideraciones arriba mencionadas, tene--
mos al potencial definido por zonas de acuerdo con el siguiente
esquema:

$$V(\underline{r}) = \begin{cases} V^i(|\underline{r}_i|) & \text{si } |\underline{r}_i| \leq b_i ; i = 1, 2, \dots, N \\ V^0(|\underline{r}_0|) & \text{si } |\underline{r}_0| > b_0 \\ \bar{V} & \text{en cualquier otro caso} \end{cases}$$

En este caso la aproximación "muffin-tin" consiste en haber -
tomado el promedio esférico alrededor de cada centro. Una forma
más general de escribir $V(\underline{r})$ es como una sobreposición de poten--
ciales centrados en cada esfera

$$V(\underline{r}) = \sum_{i=0}^{N+1} V_i(\underline{r}_i) \Omega_i(\underline{r}_i) \quad \dots(2-1)$$

donde se han definido funciones escalón unidad

$$\Omega_i(\underline{r}_i) = \begin{cases} 1, & \text{si } \underline{r}_i \in \text{región } i \\ 0, & \text{si } \underline{r}_i \notin \text{región } i \end{cases} \quad \dots(2-2)$$

donde hemos tomado $N+1$ como la región intersticial.

El potencial centrado en cada esfera atómica se puede desa--
rrollar en series de esféricos armónicos (ver Apéndice 1) de la

siguiente manera:

$$V(\underline{r}_i) = \sum_L V_L^i(r_i) Y_L(\hat{\underline{r}}_i); \quad L = \{l, m\} \quad \dots(2-3)$$

y estaremos dentro de la aproximación "muffin-tin" si solamente tomamos el primer término, (0,0), o sea el término esféricamente simétrico, de esta expansión.

Con esta definición del potencial por zonas, las ecuaciones - monoeléctricas de Schroedinger a resolver son (en Rydbergs):

$$\left[-\nabla^2 + V^i(r_i) \right] \Psi(\underline{r}) = E \Psi(\underline{r}), \quad i=0,1,\dots,N \quad \dots(2-4)$$

$\underline{r} \in \text{región } i$

donde \underline{r} denota a la esfera exterior, y

$$\left[-\nabla^2 + K^2 \right] \Psi(\underline{r}) = 0; \quad K^2 = \bar{V} - E \quad \dots(2-5)$$

$\underline{r} \in \text{región intersticial}$

donde por lo regular se toma

$$\bar{V} = \frac{1}{V_{\text{INT}}} \int_{\text{INT}} V(\underline{r}) d\underline{r}$$

2.2 ECUACIONES SECULARES.

Resolveremos a continuación las ecuaciones monoeléctricas - para un cúmulo como el mostrado en la Fig. 1; Para ello, hacemos una expansión de la función de onda de la ecuación (2-4) en esféricos armónicos

$$\Psi(\underline{r}) = \sum_L C_L^i R_L^i(r_i; E) Y_L(\underline{r}_i) \quad \dots(2-6)$$

$0 \leq r_i \leq b_i$

para todas las regiones con potencial esféricamente simétrico, - de acuerdo con la descripción de la sección anterior. Esto es po- sible, pues con la definición de potencial esféricamente simétri- co hemos reducido el problema a uno de campo central, para el -- cual sabemos que se puede llevar a cabo una separación de varia- bles donde resulta que la solución de la parte angular son preci- samente los esféricos armónicos. En la expansión (2-6), C_l^i son -- los coeficientes por determinar, $Y_l(\hat{r}_i)$ son los esféricos armóni- cos y $R_l^i(r_i, E)$ son las soluciones de la ecuación radial de Schroe- dinger en la región i , correspondiente a un eigenvalor de prueba E y momento angular l :

$$\left[-\frac{1}{r_i^2} \frac{d}{dr_i} r_i^2 \frac{d}{dr_i} + \frac{l(l+1)}{r_i^2} + V^i(r_i) - E \right] R_l^i(r_i, E) = 0 \quad \dots(2-7)$$

Se requiere de dos condiciones a la frontera para que la so- lución de (2-7) sea única. La primera es una condición de regula- ridad para $R_l^i(r_i, E)$. Esta condición a la frontera se puede for- mular de la siguiente manera

$$R_l^i(r_i, E) \xrightarrow{r_i \rightarrow 0} \text{constante } r_i^l ; \quad 0 < i < N+1 \quad \dots(2-8)$$

puesto que la ecuación (2-7) se reduce a la ecuación de Euler -- cuando $r_i \rightarrow 0$, y sus soluciones cerca del origen se comportan como r_i^l y $r_i^{-(l+1)}$. La segunda condición a la frontera especifica la ampli- tud de la función de onda y depende de la solución en intersti- cial, como se discute inmediatamente.

Para la región intersticial donde el potencial es constante, se debe resolver la ecuación (2-5), como se mencionó en la sección anterior.

Pensando en términos de una descripción del tipo de corrimientos de fase de dispersión múltiple²⁸, establecemos que la solución de la ecuación (2-5), alrededor de cada dispersor $0 < i < N+1$ se puede dividir en una onda incidente $\Psi_{inc}^i(\sigma)$ y una onda dispersada $\Psi_{dis}^i(\sigma)$, de manera que tenemos

$$\Psi(\sigma) = \Psi_{inc}^i(\sigma) + \Psi_{dis}^i(\sigma); \quad 0 < i < N+1 \quad \dots(2-9)$$

$$\Psi_{inc}^i(\sigma) = \begin{cases} \sum_L B_L^i j_L(kr_i) Y_L(\hat{\sigma}_i); & E < \bar{V} \\ \sum_L B_L^i j_L(kr_i) Y_L(\hat{\sigma}_i); & E > \bar{V} \end{cases} \quad \dots(2-10)$$

$$\Psi_{dis}^i(\sigma) = \begin{cases} \sum_L A_L^i k_r^{(i)}(kr_i) Y_L(\hat{\sigma}_i); & E < \bar{V} \\ \sum_L A_L^i h_L(kr_i) Y_L(\hat{\sigma}_i); & E > \bar{V} \end{cases} \quad \dots(2-11)$$

donde las funciones $j_\rho(x)$ y $h_\rho(x)$ son las funciones esféricas de Bessel y las funciones esféricas de Neumann, respectivamente, $k_r^{(i)}(x)$ es la función modificada esférica de Bessel y $k_r^{(i)}(x)$ es la función modificada de Hankel de primer tipo (véase Apéndice 2). Todas ellas son soluciones de la parte radial de (2-5) y en cada región cumplen las condiciones a la frontera ya sea de ondas incidentes o dispersadas.

Para cualquier dispersor $0 < i < N+1$ la onda incidente $\Psi_{inc}^i(\sigma)$ es regular cuando se expande alrededor del centro del dispersor, mientras que la correspondiente onda dispersada $\Psi_{dis}^i(\sigma)$ es irre-

gular cuando se continúa analíticamente hasta el centro del dispersor.

De acuerdo con la segunda condición a la frontera, mencionada arriba, se desea casar continuamente la función de onda y su primera derivada, en la frontera de la esfera b_i , con las cantidades correspondientes derivadas de (2-9) alrededor de esta esfera. Para esta condición es necesario y suficiente igualar las amplitudes y las derivadas logarítmicas evaluadas en $r_i = b_i$.

Tomando las derivadas logarítmicas, para una l dada, tenemos

$$\frac{R_l^{i'}(b_i, E)}{R_l^i(b_i, E)} = \frac{B_L^i j_l'(kb_i) + A_L^i k_l^{(ii)}(kb_i)}{B_L^i j_l(kb_i) + A_L^i k_l^{(o)}(kb_i)}; E < \bar{V} \quad \dots(2-12)$$

$$\frac{R_l^{i'}(b_i, E)}{R_l^i(b_i, E)} = \frac{B_L^i j_l'(kb_i) + A_L^i n_l'(kb_i)}{B_L^i j_l(kb_i) + A_L^i n_l(kb_i)}; E > \bar{V}$$

Escribiendo la amplitud de la onda incidente en términos de la amplitud de la onda dispersada,

$$A_L^i = - \frac{j_l(kb_i)R_l^{i'}(b_i, E) - j_l'(kb_i)R_l^i(b_i, E)}{k_l^{(o)}(kb_i)R_l^{i'}(b_i, E) - k_l^{(ii)}(kb_i)R_l^i(b_i, E)} B_L^i; E < \bar{V}$$

$$A_L^i = - \frac{j_l(kb_i)R_l^{i'}(b_i, E) - j_l'(kb_i)R_l^i(b_i, E)}{n_l(kb_i)R_l^{i'}(b_i, E) - n_l'(kb_i)R_l^i(b_i, E)} B_L^i; E > \bar{V}$$

que pueden escribirse de manera más compacta en términos del Wronskiano, definido por

$$[f(x), g(x)] = f(x)g'(x) - f'(x)g(x) \quad \dots(2-13)$$

con lo que obtenemos

$$A_L^i = - \frac{[j_\ell(kb_i), R_\ell^i(b_i, E)]}{[k_\ell^{(0)}(kb_i), R_\ell^i(b_i, E)]} B_L^i; E < \bar{V} \quad \dots(2-14)$$

$$A_L^i = - \frac{[j_\ell(kb_i), R_\ell^i(b_i, E)]}{[n_\ell(kb_i), R_\ell^i(b_i, E)]} B_L^i; E > \bar{V}$$

que podemos escribir como

$$A_L^i = t_\ell^i(E) B_L^i \quad \dots(2-15)$$

donde se han definido los elementos de matriz t_ℓ^i a los cuales se les llama "factores de Dispersión", determinados por

$$t_\ell^i(E) = \begin{cases} - \frac{[j_\ell(kb_i), R_\ell^i(b_i, E)]}{[k_\ell^{(0)}(kb_i), R_\ell^i(b_i, E)]}; E < \bar{V} \\ - \frac{[j_\ell(kb_i), R_\ell^i(b_i, E)]}{[n_\ell(kb_i), R_\ell^i(b_i, E)]}; E > \bar{V} \end{cases} \quad \dots(2-16)$$

De esta manera, podemos escribir la función de onda (2-9) como

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_\ell [t_\ell^i(E)^{-1} j_\ell(kr_i) + k_\ell^{(0)}(kr_i)] Y_\ell(\hat{\mathbf{r}}_i) A_L^i \\ \sum_\ell [t_\ell^i(E)^{-1} j_\ell(kr_i) + n_\ell(kr_i)] Y_\ell(\hat{\mathbf{r}}_i) A_L^i \end{cases} \quad \dots(2-17)$$

Tomando en cuenta la condición a la frontera de iguales amplitudes en el radio b_i de cada esfera, podremos expresar las amplitudes A_L^i de la onda dispersada en términos de los coeficientes C_L^i de la expansión (2-6). Esto es,

$$C_L^i R_L^i(b_i, E) = \begin{cases} [t_\ell^i(E)^{-1} j_\ell(Kb_i) + k_\ell^{(i)}(Kb_i)] A_L^i \\ [t_\ell^i(E)^{-1} j_\ell(Kb_i) + n_\ell(Kb_i)] A_L^i \end{cases} \dots(2-18)$$

Despejando a la amplitud de la onda dispersada A_L^i , llegamos a

$$A_L^i = \begin{cases} \frac{[j_\ell(Kb_i), R_L^i(b_i, E)]}{[j_\ell(Kb_i), k_\ell^{(i)}(Kb_i)]} C_L^i; E < \nabla \\ \frac{[j_\ell(Kb_i), R_L^i(b_i, E)]}{[j_\ell(Kb_i), n_\ell(Kb_i)]} C_L^i; E > \nabla \end{cases} \dots(2-19)$$

Usando las siguientes identidades entre los Wronskianos de -- los denominadores,

$$\begin{cases} [j_\ell(Kb_i), k_\ell^{(i)}(Kb_i)] = -(\ell+1) / Kb_i^2 \\ [j_\ell(Kb_i), n_\ell(Kb_i)] = 1 / Kb_i^2 \end{cases} \dots(2-20)$$

podemos escribir A_L^i de la siguiente forma

$$A_L^i = Kb_i^2 C_L^i \begin{cases} -(\ell+1) [j_\ell(Kb_i), R_L^i(b_i, E)] \\ [j_\ell(Kb_i), R_L^i(b_i, E)] \end{cases} \dots(2-21)$$

Para la región exterior ($i=0$) la situación es un poco diferente que en el caso $0 < i < \infty$, pues ahora la regularidad de la solución se requiere para r grande. Esto es,

$$\lim_{r_0 \rightarrow \infty} R_\ell^0(r_0, E) = 0 \dots(2-22)$$

Esto lleva a que para tener una solución en la región intersticial

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_{\text{INC}}^{\circ}(\mathbf{r}) + \Psi_{\text{DIS}}^{\circ}(\mathbf{r}) \quad \dots(2-23)$$

la onda incidente será irregular en el origen de la esfera exterior y la onda dispersada será regular. Esto quiere decir que -- los papeles de (2-10) y (2-11) se invierten,

$$\Psi_{\text{INC}}^{\circ}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_L B_L^{\circ} k_{\ell}^{(i)}(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0); E < \bar{V} \\ \sum_L B_L^{\circ} n_{\ell}(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0); E > \bar{V} \end{cases} \quad \dots(2-24)$$

$$\Psi_{\text{DIS}}^{\circ}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_L A_L^{\circ} j_{\ell}(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0); E < \bar{V} \\ \sum_L A_L^{\circ} j_{\ell}(kr_0) Y_L(\mathbf{r}_0); E > \bar{V} \end{cases} \quad \dots(2-25)$$

Siguiendo un tratamiento similar al caso de las esferas atómicas, podremos expresar la amplitud de la onda dispersada A_L° en términos de la amplitud de la onda incidente B_L° ,

$$A_L^{\circ} = t_{\ell}^{\circ}(E) B_L^{\circ} \quad \dots(2-26)$$

$$t_{\ell}^{\circ}(E) = \begin{cases} -\frac{[k_{\ell}^{(i)}(kb_0), R_{\ell}^{\circ}(b_0, E)]}{[j_{\ell}(kb_0), R_{\ell}^{\circ}(b_0, E)]}; E < \bar{V} \\ -\frac{[n_{\ell}(kb_0), R_{\ell}^{\circ}(b_0, E)]}{[j_{\ell}(kb_0), R_{\ell}^{\circ}(b_0, E)]}; E > \bar{V} \end{cases} \quad \dots(2-27)$$

y en términos de la amplitud C_L° ,

$$A_L^0 = \kappa b_0^2 C_L^0 \left\{ \begin{array}{l} - (i)^{l+1} [R_l^0(b_0, E), k_l^{(i)}(\kappa b_0)] \\ [R_l^0(b_0, E), n_l(\kappa b_0)] \end{array} \right. \dots(2-28)$$

Con el objeto de construir una sola función de onda para todo el cúmulo, requerimos que la onda incidente correspondiente a cualquier sitio $0 < i < N+1$, sea igual a la superposición de las ondas dispersadas, incluyendo la de la esfera exterior. O sea

$$\sum_L A_L^i t_l^i(E)^{-1} j_l(\kappa r_i) Y_L(\hat{\sigma}_i) = \sum_j (1 - \delta_{ij}) \times \\ \times \sum_L A_L^j k_l^{(i)}(\kappa r_j) Y_L(\hat{\sigma}_j) + \sum_L A_L^0 j_l(\kappa r_0) Y_L(\hat{\sigma}_0); E < \bar{V} \dots(2-29)$$

$$\sum_L A_L^i t_l^i(E)^{-1} j_l(\kappa r_i) Y_L(\hat{\sigma}_i) = \sum_j (1 - \delta_{ij}) \times \\ \times \sum_L A_L^j n_l(\kappa r_j) Y_L(\hat{\sigma}_j) + \sum_L A_L^0 j_l(\kappa r_0) Y_L(\hat{\sigma}_0); E > \bar{V}$$

Similarmente, la onda incidente para $i=0$ tiene que cazar con las ondas dispersadas de las demás regiones dispersoras $0 < i < N+1$

$$\sum_L A_L^0 t_l^0(E)^{-1} k_l^{(0)}(\kappa r_0) Y_L(\hat{\sigma}_0) = \sum_{j \neq 0} A_L^j k_l^{(0)}(\kappa r_j) Y_L(\hat{\sigma}_j) \dots(2-30)$$

$$\sum_L A_L^0 t_l^0(E)^{-1} n_l(\kappa r_0) Y_L(\hat{\sigma}_0) = \sum_{j \neq 0} A_L^j n_l(\kappa r_j) Y_L(\hat{\sigma}_j)$$

El problema está casi resuelto. Resta escribir las ecuaciones anteriores con respecto a un solo centro, por ejemplo el i -ésimo, para lo cual usaremos las siguientes relaciones entre las coordenadas de los dispersores, según la Figura 2.

$$\sigma_j = \sigma_i - R_{ij} \dots(2-31)$$

$$R_{ij} = R_j - R_i$$

Mostraremos a continuación la manera como se obtienen las ecuaciones con respecto a un solo centro atómico (el i -ésimo), para lo cual tomaremos solamente el caso $E < \bar{V}$, presentando después el resultado para el caso $E > \bar{V}$ y los dos casos para la región exterior ($i=0$).

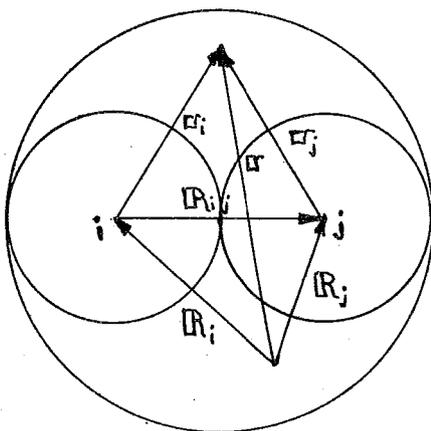


FIGURA 2.

Tomando el lado derecho de la primera ecuación (2-29) y substituyendo las relaciones (2-31), tenemos

$$\begin{aligned} & \sum_j (1 - \delta_{ij}) \sum_L^j A_L^j k_{\rho}^{(j)}(kr_j) Y_L(\hat{c}_j) + \sum_L^0 A_L^0 i_{\rho}(kr_0) Y_L(\hat{c}_0) = \\ & = \sum_j (1 - \delta_{ij}) \sum_L^j A_L^j k_{\rho}^{(j)}(k|c_i - R_{ij}|) Y_L(\widehat{c_i - R_{ij}}) + \dots (2-32) \\ & + \sum_L^0 A_L^0 i_{\rho}(k|c_i - R_{i0}|) Y_L(\widehat{c_i - R_{i0}}) \end{aligned}$$

Usaremos los teoremas de expansión del Apéndice 3

$$\begin{aligned}
 k_{\ell}^{(i)} (K|\hat{r}_i - \hat{R}_{ij}) Y_L(\widehat{\hat{r}_i - \hat{R}_{ij}}) &= 4\pi \sum_L (-1)^{\ell+L} x \\
 \times \sum_{L'} C_{L,L'}^{L''} k_{\ell}^{(i)} (KR_{ij}) Y_{L'}(\widehat{\hat{R}_{ij}}) j_{\ell}(Kr_i) Y_L(\widehat{\hat{r}_i}) \\
 j_{\ell}(K|\hat{r}_i - \hat{R}_{i0}) Y_L(\widehat{\hat{r}_i - \hat{R}_{i0}}) &= 4\pi \sum_L (-1)^{\ell+L} x \\
 \times \sum_{L'} C_{L,L'}^{L''} j_{\ell}(KR_{i0}) Y_{L'}(\widehat{\hat{R}_{i0}}) j_{\ell}(Kr_i) Y_L(\widehat{\hat{r}_i})
 \end{aligned}$$

dónde

$$C_{L,L'}^{L''} = \int Y_L(\hat{r}) Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}^*(\hat{r}) d\hat{r}$$

son los llamados números de Gaunt²⁸.

Substituyendo estas expansiones, (2-32) queda igual a

$$\begin{aligned}
 \sum_j \sum_{L,L'} \{ 4\pi (1 - \delta_{ij}) (-1)^{\ell+L'} \sum_{L''} C_{L,L'}^{L''} k_{\ell}^{(i)} (KR_{ij}) Y_{L''}(\widehat{\hat{R}_{ij}}) \} \times \\
 \times A_L^j j_{\ell}(Kr_i) Y_L(\widehat{\hat{r}_i}) + \sum_{L,L'} \{ 4\pi (-1)^{\ell+L'} \sum_{L''} C_{L,L'}^{L''} x \\
 \times j_{\ell}(KR_{i0}) Y_{L''}(\widehat{\hat{R}_{i0}}) \} A_L^0 j_{\ell}(Kr_i) Y_L(\widehat{\hat{r}_i}) = \\
 = \sum_j \sum_{L,L'} G_{L,L'}^{ij} A_L^j j_{\ell}(Kr_i) Y_L(\widehat{\hat{r}_i}) + \sum_{L,L'} S_{L,L'}^{i0} A_L^0 j_{\ell}(Kr_i) Y_L(\widehat{\hat{r}_i})
 \end{aligned}$$

donde se han definido los "propagadores"

$$\begin{aligned}
 G_{L,L'}^{ij} &= 4\pi (1 - \delta_{ij}) (-1)^{\ell+L'} \sum_{L''} C_{L,L'}^{L''} k_{\ell}^{(i)} (KR_{ij}) Y_{L''}(\widehat{\hat{R}_{ij}}) \\
 S_{L,L'}^{i0} &= 4\pi (-1)^{\ell+L'} \sum_{L''} C_{L,L'}^{L''} j_{\ell}(KR_{i0}) Y_{L''}(\widehat{\hat{R}_{i0}})
 \end{aligned}$$

Siguiendo un tratamiento similar para los otros casos, podemos escribir las ecuaciones (2-29) y (2-30) en términos de ondas incidentes a un solo sitio y de los "propagadores". Los resultados son:

$$\begin{aligned}
 \sum_L A_L^i t_j^i (E)^{-1} j_{\ell}(Kr_i) Y_L(\widehat{\hat{r}_i}) &= \sum_j \sum_{L,L'} A_L^j G_{L,L'}^{ij} \times \\
 \times j_{\ell}(Kr_i) Y_L(\widehat{\hat{r}_i}) &+ \sum_{L,L'} A_L^0 S_{L,L'}^{i0} j_{\ell}(Kr_i) Y_L(\widehat{\hat{r}_i}); \quad \begin{matrix} E < \bar{v} \\ E > \bar{v} \end{matrix} \quad \dots (2-33)
 \end{aligned}$$

$$\sum_L A_L^{\circ} t_L^{\circ}(E)^{-1} k_L^{(1)}(kr_0) Y_L(\hat{r}_0) = \sum_j \sum_{L', L''} A_{L'}^j S_{L'L''}^{\circ j} \times \dots (2-34)$$

$$\times k_{L''}^{(1)}(kr_0) Y_{L''}(\hat{r}_0); \begin{matrix} E < \bar{V} \\ (E > \bar{V}) \end{matrix}$$

donde los "propagadores" quedan definidos por

$$G_{L'L''}^{ij} = 4\pi(1-\delta_{ij}) \left\{ \begin{array}{l} (-1)^{l+l'} \sum_{L'''} C_{L', L''}^{L'''} k_{L'''}^{(1)}(KR_{ij}) Y_{L'''}(\hat{R}_{ij}); E < \bar{V} \\ i^{l-l'} \sum_{L'''} i^{-l''} C_{L', L''}^{L'''} h_{L'''}(KR_{ij}) Y_{L'''}(\hat{R}_{ij}); E > \bar{V} \end{array} \right. \dots (2-35)$$

$$S_{L'L''}^{i0} = 4\pi \left\{ \begin{array}{l} (-1)^{l+l'} \sum_{L'''} C_{L', L''}^{L'''} j_{L'''}(KR_{i0}) Y_{L'''}(\hat{R}_{i0}); E < \bar{V} \\ i^{l-l'} \sum_{L'''} i^{-l''} C_{L', L''}^{L'''} j_{L'''}(KR_{i0}) Y_{L'''}(\hat{R}_{i0}); E > \bar{V} \end{array} \right. \dots (2-36)$$

Iguando los coeficientes de las ecuaciones (2-33) y (2-34), tenemos el siguiente conjunto de ecuaciones para $E < \bar{V}$, así como para $E > \bar{V}$,

$$A_L^i t_L^i(E)^{-1} = \sum_{j, L'} A_{L'}^j G_{LL'}^{ij} + \sum_{L'} A_{L'}^{\circ} S_{LL'}^{i0} \dots (2-37)$$

$$A_L^{\circ} t_L^{\circ}(E)^{-1} = \sum_{j, L'} A_{L'}^j S_{LL'}^{\circ j}$$

que pueden escribirse en forma de ecuaciones lineales homogéneas las cuales constituyen las ecuaciones seculares del método de dispersión múltiple

$$\sum_j \sum_{L'} [T^{-1}(E)]_{LL'}^{ij} A_{L'}^j - \sum_{L'} S_{LL'}^{i0} A_{L'}^{\circ} = 0 \dots (2-38)$$

$$\sum_j \sum_{L'} S_{LL'}^{\circ j} A_{L'}^j - \sum_{L'} \delta_{LL'} [t_L^{\circ}(E)^{-1}] A_{L'}^{\circ} = 0$$

donde hemos definido los elementos de matriz

$$[T^{-1}(E)]_{LL}^{ij} = \delta_{ij} \delta_{LL} [t_{\rho}^j(E)^{-1}] - G_{LL}^{ij} \quad \dots(2-39)$$

Este sistema de ecuaciones (2-38) determina las amplitudes A_L^i y A_L^o de las ondas dispersadas y por lo tanto las amplitudes de las ondas incidentes (2-15) y (2-26) así como los coeficientes C_L^i , a través de las ecuaciones (2-21) y (2-28), de la expansión (2-6).

El sistema de ecuaciones homogéneas (2-38) tiene soluciones no triviales si y sólo si el determinante de la matriz

$$\begin{bmatrix} T^{-1}(E) & \begin{matrix} ij \\ LL \end{matrix} & -S_{LL}^{io} \\ S_{LL}^{oj} & -\delta_{LL} & t_{\rho}^o(E)^{-1} \end{bmatrix} \quad \dots(2-40)$$

es cero. Pero, como se puede ver en las ecuaciones para los factores de dispersión $t_{\rho}^j(E)$ y de los propagadores G_{LL}^{ij} y S_{LL}^{ij} , el determinante de la matriz (2-40) depende de la energía. De esta manera, es necesario evaluar explícitamente este determinante como una función de la energía E, y encontrar los ceros de esta función.

Así, las energías de los orbitales moleculares corresponden a aquellos valores de E para los cuales existen soluciones no triviales de (2-38).

Finalmente, la forma de la matriz (2-40) se puede simplificar enormemente si se introducen los conceptos de la teoría de grupos aplicados a la simetría molecular.

2.3 TERMINOS DE ORDEN SUPERIOR.

Investigaremos en esta sección el significado de los términos no esféricamente simétricos de la expansión

$$V(\hat{r}_i) = \sum_L V_L(r_i) Y_L(\hat{r}_i)$$

Usando esta expansión podemos escribir la ecuación de Schrodinger en el interior de un dispersor i como

$$\sum_L \left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} - E + \sum_{L'} V_{L'}(r) Y_{L'}(\hat{r}) \right] R_{l'}^i(r, E) Y_L(\hat{r}) = 0 \quad \dots(2-41)$$

Multiplicando por $Y_{L'}(\hat{r})$ e integrando sobre los ángulos tenemos

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{l''(l''+1)}{r^2} - E \right] R_{l''}^i(r, E) = \\ = - \sum_{L', L''} C_{L', L''}^L V_{L'}(r) R_{l''}^i(r, E) \end{aligned} \quad \dots(2-42)$$

y de acuerdo con la relación de los números de Gaunt

$$C_{0L''}^L = \delta_{LL''}$$

podemos excluir el término $L''=(0,0)$ en el lado derecho de (2-42) y obtenemos

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{l''(l''+1)}{r^2} + V_{00} - E \right] R_{l''}^i(r, E) = \\ = - \sum_{L' \neq 0} \sum_L C_{L', L''}^L V_{L'}(r) R_{l''}^i(r, E) \end{aligned} \quad \dots(2-43)$$

Comparando este resultado con la ecuación radial de Schrodinger obtenida tomando sólo la parte esféricamente simétrica de la expansión del potencial, empleada en la sección anterior, observamos que la inclusión de términos de orden superior de la expansión

sión trae como consecuencia la aparición de un término de in----
homogeneidad, lo que conduce a un sistema de ecuaciones diferen-
ciales acopladas, mucho más difíciles de resolver que las de la
sección anterior. Una discusión detallada de la solución de este
problema puede verse en las referencias 29 y 30.

Capítulo 3

CAPITULO 3

DIFERENTES PARTICIONES DEL ESPACIO.

En este capítulo se amplía el concepto de partición del espacio, en su primera sección se trata la forma de realizar una partición general del espacio. En seguida se estudia la manera en que puede desarrollarse la densidad electrónica de un cúmulo de átomos en términos de su componente esférica y no esférica, tratándose también el concepto de promedio esférico de una función arbitraria. En la segunda sección, se describe con mayor detalle la forma que toma el potencial efectivo en la aproximación llamada "muffin-tin", para la cual se resolvieron las ecuaciones mono electrónicas usando el formalismo de dispersión múltiple. Finalmente se habla de una nueva partición del espacio llamada "celular".

3.1 PROMEDIO ESFERICO DE LA DENSIDAD.

Antes de entrar en el tema central de esta sección, describiremos la manera en que puede llevarse a cabo una partición cualquiera del espacio. Este procedimiento consiste en lo siguiente:

a) Las regiones atómicas se construyen rodeando a cada núcleo atómico de una superficie cóncava cerrada, tal que el alcance de ésta nunca exceda a la distancia del núcleo más próximo. De acuerdo con la nomenclatura del capítulo anterior, estas regiones atómicas se denotan por los índices $i=1,2,\dots,N$.

b) Todas las regiones atómicas se rodean por una superficie que puede estar perforada, de manera que pueden sobresalir alguna o algunas de las regiones atómicas. A la región externa a esta superficie, ilimitada al infinito y limitada por dicha superficie perforada y las porciones salientes de las regiones atómicas, se le llama región exterior y se utiliza el subíndice 0 para denotar cantidades dentro de esta región.

c) A la región complementaria del espacio se le llama región intersticial, interatómica o interesferas. Esta región está limitada por la superficie externa descrita en el inciso anterior y por las porciones de las regiones atómicas que esta engloba. Para la denotación de esta región se usarán los subíndices INT o N+1.

Para una partición del espacio cualquiera, la densidad electrónica para un cúmulo de N átomos puede escribirse como

$$\rho^N(\Omega) = \sum_{i=0}^{N+1} \rho_i^N(\Omega_i) \quad \dots(3-1)$$

donde

$$\rho_i^N(\Omega_i) = f_i^N(\Omega_i) \Omega_i(\Omega_i) \quad \dots(3-2)$$

La ecuación anterior define la densidad electrónica para una región i del espacio, la cual puede desarrollarse en esféricos armónicos

$$\rho_i^N(\Omega_i) = \sum_L \rho_L^{iN}(r_i) Y_L(\hat{\Omega}_i) \quad L = \{l, m\} \dots(3-3)$$

donde los coeficientes de esta expansión están dados por

$$P_L^{iN}(r_i) = \int P_i^{iN}(\Omega_i) Y_L(\hat{\Omega}_i) d\hat{\Omega}_i \quad \dots(3-4)$$

Si desarrollamos las funciones $f_i^{iN}(\Omega_i)$ y $\Omega_i(\Omega_i)$,

$$f_i^{iN}(\Omega_i) = \sum_{L'} P_{L'}^{iN}(r_i) Y_{L'}(\hat{\Omega}_i) \quad \dots(3-5)$$

$$\Omega_i(\Omega_i) = \sum_{L''} \Omega_{L''}^i(r_i) Y_{L''}(\hat{\Omega}_i) \quad \dots(3-6)$$

y substituímos estos desarrollos en la ecuación (3-2) tenemos

$$P_i^{iN}(\Omega_i) = \sum_{L', L''} P_{L'}^{iN}(r_i) \Omega_{L''}^i(r_i) Y_{L'}(\hat{\Omega}_i) Y_{L''}(\hat{\Omega}_i) \quad \dots(3-7)$$

y ahora substituyendo esta última expresión en la ecuación ----- (3-4), llegamos a

$$P_L^{iN}(r_i) = \sum_{L', L''} P_{L'}^{iN}(r_i) \Omega_{L''}^i(r_i) \int Y_{L'}(\hat{\Omega}_i) Y_{L''}(\hat{\Omega}_i) Y_L(\hat{\Omega}_i) d\hat{\Omega}_i$$

$$P_L^{iN}(r_i) = \sum_{L', L''} P_{L'}^{iN}(r_i) \Omega_{L''}^i(r_i) C_{L'L''}^L \quad \dots(3-8)$$

dónde $C_{L'L''}^L$ son los números de Gaunt definidos en el capítulo anterior.

De esta manera el desarrollo de la densidad electrónica en cada región i es

$$P_i^{iN}(\Omega_i) = \sum_L \left[\sum_{L', L''} P_{L'}^{iN}(r_i) \Omega_{L''}^i(r_i) C_{L'L''}^L \right] Y_L(\hat{\Omega}_i) \quad \dots(3-9)$$

Separando el primer término, $L = \{0, 0\}$; de esta expansión, tenemos

$$P_i^H(\underline{r}_i) = \sum_{L=L} P_L^{iH}(\underline{r}_i) \Omega_{L'}^i(\underline{r}_i) C_{L'L''}^0 Y_{00}(\hat{\underline{r}}_i) + \\ + \sum_{L \neq 0} \sum_{L', L''} P_L^{iH}(\underline{r}_i) \Omega_{L'}^i(\underline{r}_i) C_{L'L''}^L Y_L(\hat{\underline{r}}_i) \quad \dots(3-10)$$

Debido a la siguiente propiedad de los números de Gaunt,

$$C_{L'L''}^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int Y_L(\hat{\underline{r}}_i) Y_{L''}(\hat{\underline{r}}_i) d\hat{\underline{r}}_i$$

$$\therefore C_{L'L''}^0 = \frac{\delta_{L'L''}}{\sqrt{4\pi}}$$

(3-10) se puede escribir como

$$P_i^H(\underline{r}_i) = \frac{1}{4\pi} \sum_L P_L^{iH}(\underline{r}_i) \Omega_L^i(\underline{r}_i) + \sum_{L \neq 0} \sum_{L', L''} P_L^{iH}(\underline{r}_i) \Omega_{L'}^i(\underline{r}_i) C_{L'L''}^L Y_L(\hat{\underline{r}}_i) \quad \dots(3-11)$$

A continuación demostraremos que el primer término de esta expansión corresponde al promedio esférico del producto $P_i^H(\underline{r}_i) \Omega_L^i(\underline{r}_i)$.

Para ello entraremos en un breve paréntesis matemático.

Sea $f(\underline{r})$ una función de $\mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$; el promedio esférico, $\overline{f}(\underline{r})$, de esta función está definido por

$$\overline{f}(\underline{r}) = \frac{\int f(\underline{r}) d\hat{\underline{r}}}{\int d\hat{\underline{r}}} = \frac{1}{4\pi} \int f(\underline{r}) d\hat{\underline{r}} \quad \dots(3-12)$$

Desarrollando $f(\underline{r})$ en esféricos armónicos, tenemos

$$f(\underline{r}) = \sum_L f_L(\underline{r}) Y_L(\hat{\underline{r}}) \quad \dots(3-13)$$

Multiplicando ambos lados de este desarrollo por $Y_{00}(\varpi)$ e integrando sobre los ángulos, nos queda

$$f(\varpi) Y_{00}(\varpi) = \sum_L f_L(r) Y_L(\hat{r}) Y_{00}(\hat{r})$$

$$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int f(\varpi) d\hat{r} = \sum_L f_L(r) \int Y_L(\hat{r}) Y_{00}(\hat{r}) d\hat{r}$$

$$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int f(\varpi) d\hat{r} = f_{00}(r)$$

finalmente multiplicando por $Y_{00}(\varpi)$, llegamos a

$$\overline{f}(r) = \frac{1}{4\pi} \int f(\varpi) d\hat{r} = f_{00}(r) Y_{00}(\hat{r}) \quad \dots(3-14)$$

De esta manera hemos demostrado que el promedio esférico de la función es igual al primer término de su desarrollo en esféricos armónicos.

Estudiaremos a continuación el promedio esférico de un producto de funciones, como $f_i^N(\varpi_i) \Omega_i(\varpi_i)$. De acuerdo con la definición de promedio esférico tenemos

$$\overline{(f \Omega)_i^N}(r_i) = \frac{1}{4\pi} \int f_i^N(\varpi_i) \Omega_i(\varpi_i) d\hat{\varpi}_i \quad \dots(3-15)$$

Substituyendo las expansiones (3-5) y (3-6) en esta última ecuación, obtenemos

$$(\overline{\rho\Omega})_i^N(r_i) = \frac{1}{4\pi} \sum_{L, L''} \rho_L^{iN}(r_i) \Omega_{L''}^i(r_i) \int Y_L(\hat{r}_i) Y_{L''}(\hat{r}_i) d\hat{r}_i$$

$$(\overline{\rho\Omega})_i^N(r_i) = \frac{1}{4\pi} \sum_L \rho_L^{iN}(r_i) \Omega_L^i(r_i) \quad \dots(3-16)$$

Comparando este resultado con la ecuación (3-11), vemos que el primer término de la expansión en esféricos armónicos de la densidad electrónica de la región i no es más que el promedio esférico del producto $\rho_i^N(r_i) \Omega_i(r_i)$. De esta manera podemos escribir

$$\rho_i^N(r_i) = \rho_i^N(r_i) \Omega_i(r_i) = (\overline{\rho\Omega})_i^N(r_i) + (\Delta\rho\Omega)_i^N(r_i) \dots(3-17)$$

donde hemos definido

$$(\Delta\rho\Omega)_i^N(r_i) = \sum_{L \neq 0} \sum_{L, L''} \rho_L^{iN}(r_i) \Omega_{L''}^i(r_i) C_{LL''}^L Y_L(\hat{r}_i) \dots(3-18)$$

Substituyendo la expresión (3-17) en la definición de la densidad electrónica total del cúmulo (para un espín), dada en la ecuación (3-1), obtendremos

$$\rho^N(r) = \sum_{i=0}^{N+1} (\overline{\rho\Omega})_i^N(r_i) + \sum_{i=0}^{N+1} (\Delta\rho\Omega)_i^N(r_i) \quad \dots(3-19)$$

La primera suma de esta ecuación es la contribución a la densidad total de las partes esféricamente simétricas de las densidades electrónicas de cada región, mientras que la segunda sumatoria es la contribución de las partes no esféricamente simétricas de estas densidades.

Hay que hacer notar que substituyendo la ecuación (3-19) en la definición del potencial efectivo (1-39), solamente se ha realizado la aproximación del intercambio. La aproximación correspondiente a la partición del espacio, aparecerá en cuanto se tome exclusivamente la parte esféricamente simétrica de las densidades en las regiones atómicas y exterior, y el promedio volumétrico en la región intersticial.

3.2 LA PARTICION "MUFFIN-TIN".

Como hemos mencionado en diversas ocasiones, en la aproximación llamada "muffin-tin", la partición del espacio se lleva a cabo utilizando esferas tangentes, como se muestra en la Figura 3 para el caso sencillo de una molécula diatómica heteronuclear.

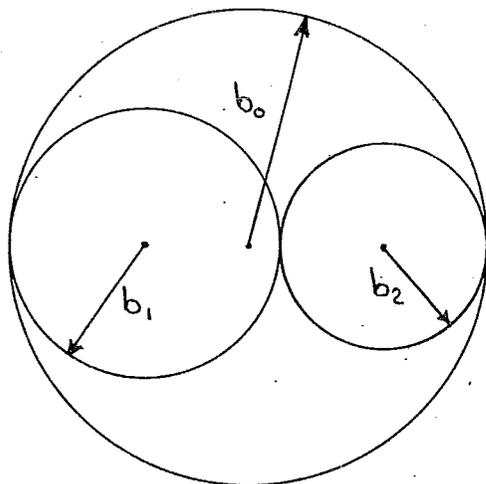


FIGURA 3. Partición "Muffin-tin".
Molécula diatómica heteronuclear

Para el caso general de una partición "muffin-tin", denotaremos por b_i ($i=1,2,\dots,N$) a los radios de las esferas atómicas y b_0 al radio de la esfera exterior.

En una partición "muffin-tin", las funciones escalón unidad - son

$$\begin{aligned} \Omega_i(\Omega_i) &= \begin{cases} 1 & r_i < b_i \\ 0 & r_i > b_i \end{cases} \\ \Omega_0(\Omega_0) &= \begin{cases} 0 & r_0 < b_0 \\ 1 & r_0 > b_0 \end{cases} \end{aligned} \quad \dots(3-20)$$

En este caso, estas funciones son esféricamente simétricas, - esto es

$$\bar{\Omega}_i(r_i) = \frac{1}{4\pi} \int \Omega_i(\Omega_i) d\hat{\Omega}_i = \frac{\Omega_i(r_i)}{4\pi} \int d\hat{\Omega}_i$$

de donde

$$\bar{\Omega}_i(r_i) = \Omega_i(r_i) \quad \dots(3-21)$$

y como se demostró en la sección anterior,

$$\bar{\Omega}_i(r_i) = \Omega_i(r_i) = \Omega_{00}(r_i) \gamma_{00}(\hat{\Omega}_i) \quad \dots(3-22)$$

La densidad electrónica en las regiones atómicas y exterior - ($i=0,1,\dots,N$), se aproxima por su parte esféricamente simétrica. Esto es, de la ecuación (3-17) tomaremos solamente el primer término

$$\rho_i^N(\Omega_i) \Omega_i(\Omega_i) \cong (\bar{\rho}_i \bar{\Omega}_i)^N(r_i) \quad \dots(3-23)$$

Utilizando la ecuación (3-16) para el promedio esférico de un producto de funciones, y recordando que $\Omega_i(\Omega_i)$ es esféricamente

simétrica, tenemos

$$(\overline{\rho\Omega})_i^N = \frac{1}{4\pi} \rho_{oo}^N(r_i) \Omega_{oo}(r_i) \quad \dots(3-24)$$

y de acuerdo con

$$\overline{f}(r) = f_{oo}(r) Y_{oo}(\hat{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} f_{oo}(r)$$

se reduce a

$$\begin{aligned} (\overline{\rho\Omega})_i^N(r_i) &= \frac{1}{4\pi} \sqrt{4\pi} \overline{\rho}_i^N(r_i) \sqrt{4\pi} \overline{\Omega}_i(r_i) \\ (\overline{\rho\Omega})_i^N(r_i) &= \overline{\rho}_i^N(r_i) \Omega_i(r_i) \quad \dots(3-25) \end{aligned}$$

y substituyendo este resultado en (3-23),

$$\rho_i^N(r_i) \Omega_i(r_i) \cong \overline{\rho}_i^N(r_i) \Omega_i(r_i) \quad \dots(3-26)$$

Para la región intersticial, tomaremos el promedio volumétrico de la densidad y el potencial:

$$\overline{\rho}_{INT}^N = \overline{\rho}_{N+1}^N = \frac{1}{V_{INT}} \int_{INT} \rho_{INT}^N(r) dr \quad \dots(3-27)$$

$$\overline{V}_{INT} = \overline{V}_{N+1} = \frac{1}{V_{INT}} \int_{INT} V(r) dr \quad \dots(3-28)$$

La densidad electrónica de un espín para un cúmulo de N átomos puede escribirse

$$\rho^N(r) = \sum_{i=0}^N \rho_i^N(r_i) \Omega_i(r_i) + \rho_{INT}^N(r) \Omega_{INT}(r) \quad \dots(3-29)$$

Substituyendo (3-26) y (3-27) en esta última ecuación, obtenemos la densidad electrónica aproximada para la partición "muffin-tin"

$$\rho_{HT}^N(\underline{r}) \cong \sum_{i=0}^N \bar{\rho}_i^N(r_i) \Omega_i(r_i) + \bar{\rho}_{INT}^N \Omega_{INT}(\underline{r}) \quad \dots(3-30)$$

siendo $\Omega_{INT}(\underline{r})$ una función escalón unidad que tiene el valor de -1 en la región intersticial y cero en su complemento.

El siguiente paso consiste en substituir esta densidad electrónica aproximada en la expresión para el potencial efectivo que se definió en (1-39). Para llegar a expresiones finales del potencial el proceso resulta bastante largo, por lo que en el presente trabajo nos limitaremos a escribir los resultados finales, remitiendo al lector a la referencia 31 para su deducción. Estos resultados, separándolos por regiones son:

i) Si $\underline{r}_0 \in$ región exterior,

$$V^{HT}(\underline{r}_0) = \frac{2}{r_0} \left[\sum_{i=1}^N (Q_i - Z_i) + Q_{INT} + Q_o(\underline{r}_0) \right] + \dots(3-31)$$

$$+ 2 \int_{r_0}^{\infty} 4\pi r_0' \bar{\rho}_o(r_0') dr_0' + V_{XC}([\bar{\rho}_{HT}^N], r)$$

donde se han definido las siguientes cantidades:

$$Q_i = \int_0^{b_i} 4\pi r_i'^2 \bar{\rho}_i(r_i') dr_i' \quad \dots(3-32)$$

y representa la carga dentro de la i-ésima esfera atómica;

$$Q_{INT} = \int_{INT} 4\pi r_i'^2 \bar{\rho}_{INT} dr_i' \quad \dots(3-33)$$

es la carga dentro de la zona intersticial;

$$Q_0(r_0) = \int_{b_0}^{r_0} 4\pi r_0'^2 \bar{\rho}_0(r_0') dr_0' \quad \dots(3-34)$$

es la carga en una región como la señalada en la Figura 4.

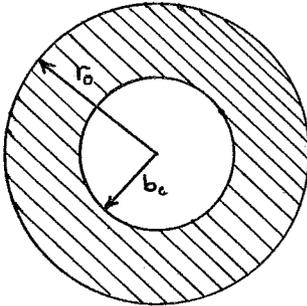


FIGURA 4. La zona rayada representa una cáscara esférica de espesor $(r_0 - b_0)$, sobre la cual se realiza la integral (3-34).

ii) Si $\Gamma_i \in i$ -ésima región atómica,

$$\begin{aligned} V^{HT}(r_i) = & -\frac{2Z_i}{r_i} - \sum_{\alpha \neq i}^N \frac{2Z_\alpha}{R_{\alpha i}} + \frac{2Q_i(r_i)}{r_i} + 2 \int_{r_i}^{b_i} 4\pi r_i' \bar{\rho}_i(r_i') dr_i' + \\ & + \sum_{\substack{j \neq i \\ j \neq 0}}^N \frac{2Q_j}{R_{ij}} + 2 \int_{b_0}^{\infty} 4\pi r_0' \bar{\rho}_0(r_0') dr_0' + \quad \dots(3-35) \\ & + 2\bar{\rho}_{int} \left[2\pi b_0^2 - \frac{2}{3}\pi R_{0i}^2 - 2\pi b_i^2 - \sum_{j \neq i} 4\pi \frac{b_j^3}{3 R_{ij}} \right] + V_{xc}([P_{HT}^H], r) \end{aligned}$$

donde

$$Q_i(r_i) = \int_0^{r_i} 4\pi r_i'^2 \bar{\rho}_i(r_i') dr_i' \quad \dots(3-36)$$

es la carga dentro de una esfera de radio $r_i < b_i$;

iii) Finalmente, para la región intersticial se obtiene el siguiente potencial constante

$$\begin{aligned} \bar{V}_{INT}^{HT} = & -\frac{1}{v_{INT}} \left\{ \sum_{i=1}^N \left[(Z_i - Q_i + \bar{P}_{INT} \frac{4\pi b_i^3}{3}) (4\pi b_o^2 - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{4}{3} \pi R_i^2 - 4\pi b_i^2 - \frac{8}{3} \pi \sum_{j \neq i} \frac{b_j^3}{R_{ij}}) \right] + \frac{16}{3} \pi^2 \bar{P}_{INT} \times \right. \\ & \left. \times \left[\frac{b_o^5}{5} - \sum_{i=1}^N \left(\frac{b_i^5}{5} + \frac{R_i^2 b_i^3}{3} \right) \right] \right\} + 2 \int_{b_o}^{\infty} 4\pi \bar{P}_o(r_o') r_o' dr_o' + \dots (3-37) \\ & + 4\pi \bar{P}_{INT} b_o^2 + \frac{1}{v_{INT}} \int V_{xc}([\bar{P}_{HT}^N], r) d\tau \end{aligned}$$

3.3 LA PARTICION CELULAR^{30,32}

Esta partición del espacio se realiza utilizando esferas truncadas como se muestra en la siguiente figura para el caso particular de una molécula triatómica:

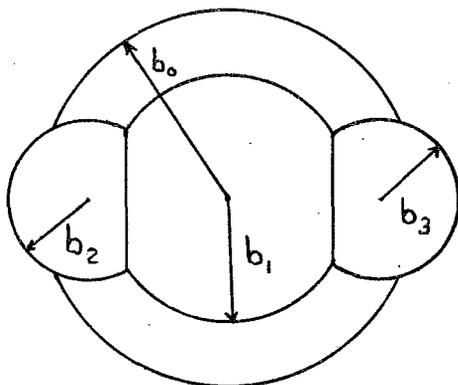


FIGURA 5. Partición "Celular" (o esferas truncadas). Molécula triatómica.

Al igual que en la partición "muffin-tin", la densidad y el potencial en la región intersticial se toman como constantes e iguales a sus promedios volumétricos. En las regiones atómicas y exterior, se aproxima la densidad electrónica tomando únicamente su parte esféricamente simétrica. Esto es, de (3-17) tomamos el primer término y tenemos

$$\rho_i^H(\Omega_i)\Omega_i(\Omega_i) \cong (\overline{\rho\Omega})_i^H(r_i) \quad \dots(3-38)$$

Para el lado derecho de esta ecuación tenemos

$$(\overline{\rho\Omega})_i^H(r_i) \cong \frac{1}{4\pi} \rho_{oo}^{iH}(r_i)\Omega_{oo}^i(r_i) \quad \dots(3-39)$$

y usando

$$\overline{\rho}_i^H(r_i) = \rho_{oo}^{iH}(r_i) Y_{oo}(\hat{r}_i)$$

$$\overline{\Omega}_i(r_i) = \Omega_{oo}^i(r_i) Y_{oo}(\hat{r}_i)$$

obtenemos

$$(\overline{\rho\Omega})_i^H(r_i) \cong \overline{\rho}_i^H(r_i)\overline{\Omega}_i(r_i) \quad \dots(3-40)$$

Substituyendo este resultado en la expresión de la densidad electrónica de un espín \uparrow

$$\rho^H(\Omega) = \sum_{i=0}^N \rho_i^H(\Omega_i)\Omega_i(\Omega_i) + \rho_{INT}^H(\Omega)\Omega_{INT}(\Omega)$$

llegamos a la expresión para la densidad electrónica en la aproximación "celular":

$$\rho_{\text{CEL}}^{\mu}(\Gamma) \approx \overline{\rho}_{\text{CEL}}^{\mu}(r) = \sum_{i=0}^N \overline{\rho}_i^{\mu}(r_i) \overline{\Omega}_i(r_i) + \overline{\rho}_{\text{INT}}^{\mu} \Omega_{\text{INT}}(\Gamma) \dots (3-41)$$

Examinamos a continuación la forma que toman las funciones es calón unidad $\Omega_i(\Gamma)$, así como la de sus promedios esféricos $\overline{\Omega}_i(r_i)$. Estas funciones están definidas por

$$\Omega_i(\Gamma) = \begin{cases} 1 & \text{si } \Gamma \in \text{región atómica } i \\ 0 & \text{si } \Gamma \notin \text{región atómica } i \end{cases} \dots (3-42)$$

$$\Omega_o(\Gamma) = \begin{cases} 1 & \text{si } \Gamma \in \text{región exterior} \\ 0 & \text{si } \Gamma \notin \text{región exterior} \end{cases} \dots (3-43)$$

$$\Omega_{\text{INT}}(\Gamma) = \begin{cases} 1 & \text{si } \Gamma \in \text{región intersticial} \\ 0 & \text{si } \Gamma \notin \text{región intersticial} \end{cases} \dots (3-44)$$

Para el caso de una molécula triatómica, estas funciones tienen la forma mostrada en la Figura 6. (Ver hoja 48)

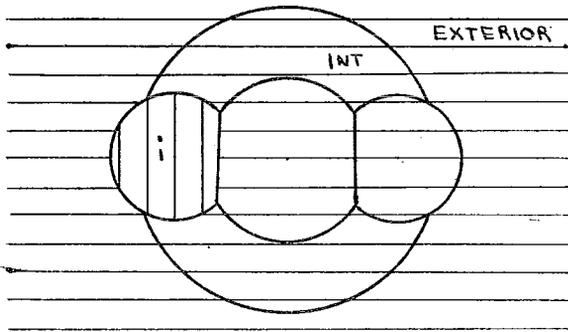
Otra forma de escribir estas funciones es utilizando las funciones de Heaviside definidas por

$$u(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases} \dots (3-45)$$

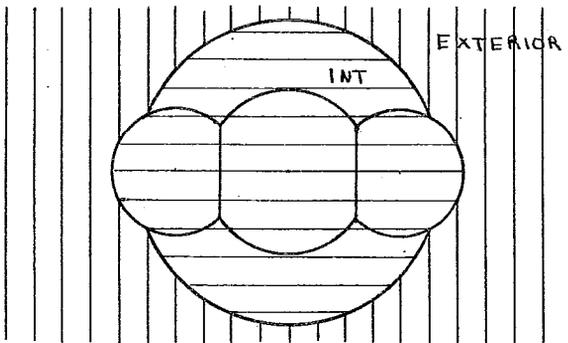
Para la esfera i que tiene un corte con otra esfera j , como -

FIGURA 6. Funciones escalón unidad de las diferentes regiones del espacio en una partición "celular" para una molécula triatómica.

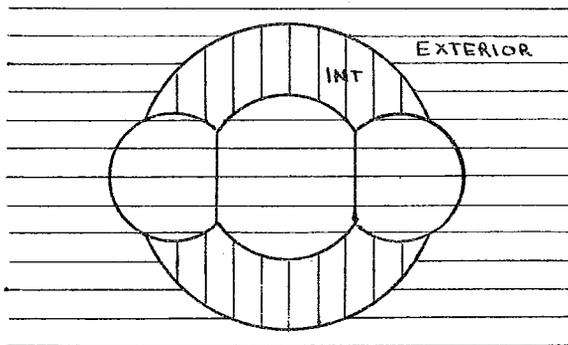
En las zonas rayadas verticales la función vale uno y en las horizontales cero.



a) Función escalón unidad del átomo i -ésimo.



b) Función escalón unidad de la región exterior.



c) Función escalón unidad de la región intersticial.

se muestra en la Figura 7, la función escalón unidad esta dada - por

$$\Omega_i(r_i, \theta_i) = u(b_i - r_i) \left\{ 1 - u(r_i - a_{ij}) \left[1 - u(\theta_i - \cos^{-1} \frac{a_{ij}}{r_i}) \right] \right\} \dots (3-46)$$

donde θ_i está definida según se muestra en la Figura 8. Esta ecuación es válida para un solo corte y no toma en cuenta la superposición de tres o más esferas. Tomando el promedio esférico de esta función se obtiene

$$\bar{\Omega}_i(r_i) = u(b_i - r_i) - \left\{ \frac{1}{2} u(b_i - r_i) u(r_i - a_{ij}) \left[1 - \frac{a_{ij}}{r_i} \right] \right\} \dots (3-47)$$

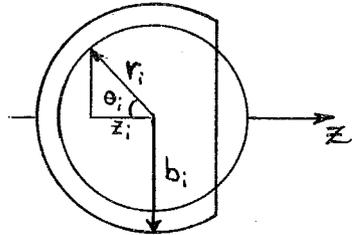
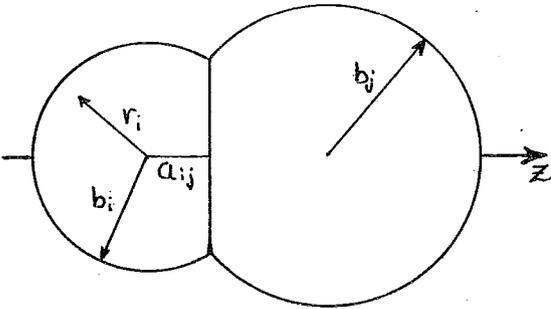


FIGURA 7. Parámetros para determinar la función escalón - unidad de una esfera i que tiene un corte con otra esfera j.

FIGURA 8. Detalle de una esfera i que tiene un corte con otra esfera.

Consideremos ahora una esfera que sobresale de la esfera exterior como se muestra en la figura 9. En esta figura se ha definido el eje z como la línea que une los centros de la esfera exterior y la i-ésima esfera atómica. En este caso la función escalón unidad para la esfera exterior es

$$\Omega_o(r_o, \theta_o) = u(r_o - z_i - b_i) + u(z_i + b_i - r_o) \times u(r_o - b_o) u(\theta_o - \cos^{-1} \frac{r_o^2 + z_i^2 - b_i^2}{2r_o z_i}) \quad \dots(3-48)$$

y el promedio esférico de esta función es

$$\bar{\Omega}_o(r_o) = u(r_o - z_i - b_i) + \frac{1}{2} u(z_i + b_i - r_o) u(r_o - b_o) \left[\frac{(r_o + z_i)^2 - b_i^2}{2r_o z_i} \right] \quad \dots(3-49)$$

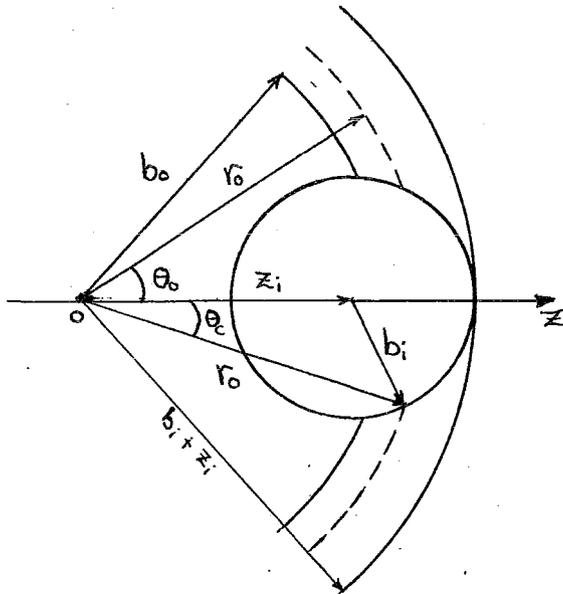


FIGURA 9. Parámetros para determinar la función escalón unidad de una esfera i que sobresale de la esfera exterior.

Finalmente, en el procedimiento de obtención de la expresión del potencial de esferas truncadas aparecen otras dos funciones de corte, a saber

$$\bar{\Omega}'_i(r_0, r_i) = \frac{(r_i + R_{0i})^2 - r_0^2}{4R_{0i}r_i} \quad \dots(3-50)$$

que representa la fracción de área de una esfera de radio r_i que sobrepasa a la esfera de radio r_0 , (véase Fig.10a), y

$$\bar{\Omega}''_j(r_i, r_j) = \frac{r_i^2 - (r_j - R_{ij})^2}{4R_{ij}r_j} \quad \dots(3-51)$$

que es la fracción de área de una esfera de radio r_j que sobrepasa a la esfera de radio r_i (Fig.10b).

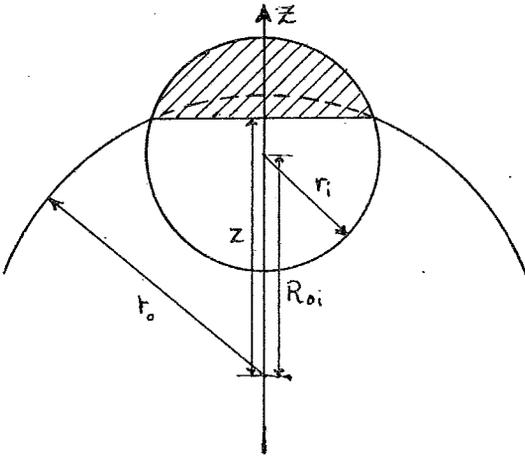


FIGURA 10a. La zona rayada representa el área de una esfera de radio r_i que sobrepasa a una esfera de radio r_0 .

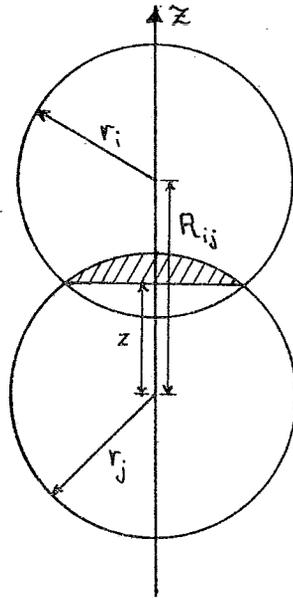


FIGURA 10b. La zona rayada representa el área de una esfera de radio r_j que sobrepasa a la esfera de radio r_i .

De esta manera, substituyendo la densidad electrónica aproximada para el caso de una partición "celular" en la expresión del potencial efectivo, se obtiene el potencial "celular" cuyas expresiones finales se pueden encontrar en la referencia 31.

La aparición de nuevas descripciones del potencial como la "celular" presentada anteriormente, tienen por objeto superar las limitaciones de la aproximación "muffin-tin" o esferas tangentes.

Además de esta aproximación de esferas truncadas o "celular", existen otras aproximaciones. Una revisión detallada de las diferentes aproximaciones que se han presentado hasta la fecha puede encontrarse en la referencia 33.

Capítulo 4

CAPITULO 4

DISTRIBUCION DE CARGAS.

4.1 ANTECEDENTES.

En los últimos años, a partir de las proposiciones de Slater y Johnson, que dieron origen al método de dispersión múltiple X_{α} (o con la proposición de Herman, et. al., al $X_{\alpha\beta}$), y de las cuales hemos hablado en los capítulos anteriores, se han realizado gran cantidad de cálculos para una inmensa variedad de moléculas. Si se revisa la mayoría de los cálculos, se podrá observar que éstos dedican su mayor esfuerzo a la determinación de los niveles de energía monoeléctronicos, los cuales a su vez dan la pauta para la interpretación de espectros visibles, ultravioletas y fotoeléctronicos. Poco existe reportado en la literatura que trabaje con la función de onda que se obtiene en estos cálculos. En caso de encontrar alguna utilización, esta se limita a gráficas del contorno electrónico de los orbitales moleculares más significativos. El problema principal de tratar con la función de onda -- que se calcula mediante este formalismo en la obtención de información relevante para el estudio en particular, es que esta se encuentra definida como sumas de contribuciones de regiones ajenas del espacio siendo dos de estas regiones la exterior y la intersticial, las cuales no se pueden asignar directamente a ningún átomo, como se demostró en el capítulo 2.

Por otro lado, el asignar cargas a los átomos en una molécula proporciona información muy útil al químico. Esta idea fue pro--

puesta por Mulliken³⁴ en 1955 para cálculos del tipo LCAO.

Esta manera de realizar una distribución de cargas se ha convertido en rutina habitual en cálculos que usen los procedimientos de LCAO-MO. Este método de análisis depende de la selección del conjunto base. Esto es, diferentes conjuntos base dan diferentes distribuciones de carga^{35,36}. Para superar esta dependencia, Davidson³⁷, Politzer³⁸ y otros autores^{39,40,41} han propuesto definiciones que sean independientes de la base seleccionada. Desgraciadamente estos métodos de análisis no son de uso común.

En el método de dispersión múltiple, el problema de la dependencia en un análisis de distribución de cargas no es con respecto a la selección de una base, sino a la selección de un conjunto de radios. Existen varios trabajos reportados en la literatura que proponen diversas maneras de realizar una distribución de cargas atómicas en moléculas calculados por el esquema de dispersión múltiple. Describimos a continuación algunas de éstas, con el objetivo de mostrar sus limitaciones. De hecho, la primera proposición de distribuir las cargas intersticial y exterior fué de Johnson²². Este autor, estudiando el anión MnO_4^- distribuye la carga intersticial por igual a cada átomo, mientras que la carga en la región exterior la distribuye solamente entre los átomos de oxígeno. El mismo autor menciona que esta manera de distribuir las cargas es muy cruda. Siguiendo esta simple proposición de Johnson, Rösch, et. al.^{42,43}, calculando los hexafluoruros de los elementos del grupo VI, consideran que no hay ningún

problema en la asignación de la carga de la región exterior, ya que toda ella proviene de los ligantes. Sin embargo, reconocen -- que la asignación de la carga de la región intersticial no es -- tan evidente. Esta aproximación puede resultar suficientemente a ceptable en el caso de sistemas que tengan geometrías como la de los hexafluoruros o el MnO_4^- . En base a lo anterior, estos auto-- res distribuyen igualmente la carga intersticial entre todos los átomos y la de la región exterior exclusivamente entre los ligan tes.

Posteriormente, Case y Karplus⁴⁴ proponen repartir la carga -- intersticial entre todos los átomos dependiendo del área de la -- esfera de cada átomo en contacto con la región intersticial y de la densidad electrónica superficial para cada valor de l . Para -- cada átomo β , con radio b_β , la fracción correspondiente de carga intersticial, q_{INT} , para una dada l es

$$\Delta q_{l,\beta} = N^{-1} (4\pi b_\beta^2) \left[1 - \sum_{\alpha \neq \beta} f'_{\beta\alpha} \right] f_{l,\beta}(b_\beta) q_{INT} \quad \dots(4-1)$$

donde

$$N = \sum_{\beta} \sum_{l} (4\pi b_\beta^2) \left[1 - \sum_{\alpha \neq \beta} f'_{\beta\alpha} \right] f_{l,\beta}(b_\beta) \quad \dots(4-2)$$

y

$$f'_{\beta\alpha} = \frac{b_\alpha^2 - (b_\beta - R_{\beta\alpha})^2}{4 b_\beta R_{\beta\alpha}} \quad \dots(4-3)$$

el cual es un factor geométrico que representa la reducción frac-- cional del área de la esfera β debido al traslape con un vecino α .

Utilizando estas fórmulas, Case y Karplus extienden la función de onda atómica más allá del radio de la esfera, usando funciones esféricas de Bessel y utilizan estos resultados para calcular propiedades monoeléctricas.

Finalmente, Larsson⁴⁵ basado en la definición de número de ocupación de Davidson⁴⁶, propone otro método para analizar las cargas atómicas. El problema que presenta la proposición de Larsson es que la distribución de cargas que se obtienen resulta de pendiente de la selección de un orbital de referencia.

4.2 DISTRIBUCION DE LAS CARGAS INTERSTICIAL Y EXTERIOR.

En esta sección presentamos una nueva proposición para distribuir las cargas intersticial y exterior en cada centro atómico.

Supongamos que una densidad electrónica efectiva esféricamente simétrica para cada átomo y cada componente l de momento angular se puede extender más allá del radio de su esfera usando una función cola T_l , como

$$\rho_{l,\beta}(r_\beta) = AT_l(r_\beta) \quad \text{para } r_\beta > b_\beta \quad \dots(4-4)$$

Esta extensión se lleva a cabo para cada estado de un dado espín, lo cual introduce dos índices adicionales los cuales ignoraremos en el siguiente desarrollo, por claridad.

La constante A se determina casando a la densidad autoconsistente dentro de la esfera β con la extensión (4-4), o sea, evaluando (4-4) en $r_\beta = b_\beta$. De esta manera tenemos

$$\rho_{l,\beta}(r_\beta) = \frac{\rho_{l,\beta}^{sc}(b_\beta)}{T_l(b_\beta)} T_l(r_\beta) \quad \text{para } r_\beta > b_\beta \quad \dots(4-5)$$

siendo $\rho_{l,\beta}^{sc}(b_\beta)$ la densidad electrónica autoconsistente superficial de un átomo de una dada l .

La extensión (4-5) de la densidad del átomo β puede ahora integrarse dentro de las regiones intersticial y exterior. De ésta manera tenemos

$$Q_{l,\beta}^{INT} = \int_{INT} \rho_{l,\beta}(r_\beta) d\pi = \int \rho_{l,\beta}(r_\beta) \Omega_{INT}(\varpi_\beta) d\varpi_\beta \quad \dots(4-6)$$

y

$$Q_{l,\beta}^{EXT} = \int_{EXT} \rho_{l,\beta}(r_\beta) d\pi = \int \rho_{l,\beta}(r_\beta) \Omega_o(\varpi_\beta) d\varpi_\beta \quad \dots(4-7)$$

donde $\Omega_{INT}(\varpi_\beta)$ y $\Omega_o(\varpi_\beta)$ son funciones escalón unidad definidas en el capítulo anterior. Podemos tomar el promedio esférico de $\Omega_{INT}(\varpi_\beta)$ y $\Omega_o(\varpi_\beta)$ y substituirlo, sin aproximación, en las integrales (4-6) y (4-7) respectivamente. El promedio esférico de $\Omega_{INT}(\varpi_\beta)$ está dado por

$$\bar{\Omega}_{INT}(r_\beta) = 1 - \sum_{\alpha=0}^N f_{\beta\alpha}(r_\beta) \quad \dots(4-8)$$

donde

$$f_{\beta 0}(r_\beta) = u[r_\beta - (b_o + R_{o\beta})] + u(b_o + R_{o\beta} - r_\beta) \times \\ \times u(r_\beta - b_\beta) u[r_\beta - (b_o - R_{o\beta})] \left[\frac{(r_\beta + R_{o\beta})^2 - b_o^2}{4r_\beta R_{o\beta}} \right] \quad \dots(4-9)$$

$$f_{\beta\beta}(r_\beta) = u(b_\beta - r_\beta) \quad \dots(4-10)$$

y para $\alpha \neq \beta$, con $\alpha > 0$

$$f_{\beta\alpha}(r_\beta) = u[r_\beta - (R_{\beta\alpha} - b_\beta)] \times \\ \times u[(R_{\beta\alpha} + b_\alpha) - r_\beta] u(r_\beta - b_\beta) \left[\frac{b_\alpha^2 - (r_\beta - R_{\beta\alpha})^2}{4r_\beta R_{\beta\alpha}} \right] \quad \dots(4-11)$$

y el de $\bar{\Omega}_o(r_\beta)$ es

$$\bar{\Omega}_o(r_\beta) = f_{\beta o}(r_\beta) \quad \dots(4-12)$$

El factor $\bar{\Omega}_{INT}$ es una generalización del utilizado por Case y Karplus pues representa, para un dado radio ($r_\beta > b_\beta$), la fracción de área dentro de la región intersticial. Puede verse que (4-11) se reduce a (4-3) si se evalúa para $r_\beta = b_\beta$.

Reemplazando (4-5) y $\bar{\Omega}_{INT}$ por su promedio esférico en (4-6), se tiene

$$Q_{l,\beta}^{INT} = \frac{4\pi f_{l,\beta}^{SC}(b_\beta)}{T_l(b_\beta)} \int \bar{\Omega}_{INT}(r_\beta) T_l(r_\beta) r_\beta^2 dr_\beta \quad \dots(4-13)$$

y similarmente para la región exterior.

$$Q_{l,\beta}^{EXT} = \frac{4\pi f_{l,\beta}^{SC}(b_\beta)}{T_l(b_\beta)} \int \bar{\Omega}_o(r_\beta) T_l(r_\beta) r_\beta^2 dr_\beta \quad \dots(4-14)$$

Una vez obtenidas $Q_{l,\beta}^{INT}$ y $Q_{l,\beta}^{EXT}$ para todos los átomos, en necesario renormalizar para distribuir las cargas intersticial y exterior, esto es

$$\Delta q_{l,\beta}^{INT} = \left[\frac{Q_{l,\beta}^{INT}}{\sum_l \sum_\alpha Q_{l,\alpha}^{INT}} \right] q_{INT} \quad \dots(4-15)$$

y

$$\Delta q_{l,\beta}^{EXT} = \left[\frac{Q_{l,\beta}^{EXT}}{\sum_l \sum_\alpha Q_{l,\alpha}^{EXT}} \right] q_{EXT} \quad \dots(4-16)$$

Finalmente, la carga efectiva del átomo β para cada l puede calcularse sumando estas fracciones a la carga autoconsistente de la esfera β ,

$$Q_{\lambda,\beta} = q_{\lambda,\beta}^{SC} + \Delta q_{\lambda,\beta}^{INT} + \Delta q_{\lambda,\beta}^{EXT} \quad \dots(4-17)$$

Puede verse que las fórmulas (4-1) y (4-2) de Case y Karplus se pueden obtener a partir de (4-13) si se introduce en la integral una función delta de Dirac, $\delta(r_\beta - b_\beta)$. Esto es, la carga se distribuye dependiendo solamente de propiedades en la frontera - de las esferas.

4.3 CORRECCIONES POR COLAS.

Esta sección tiene por objeto señalar una manera de mejorar - el análisis anterior. La idea central consiste en que tanto la - densidad total superficial autoconsistente $\rho_\beta^{SC}(r_\beta)$ como la carga autoconsistente q_β^{SC} de cada átomo no son directamente asignables al átomo β , pues en el proceso de resolver las ecuaciones mono-- electrónicas usando el formalismo de dispersión múltiple, la fun ción de onda de cada centro atómico, y por lo tanto su densidad, tiene información adicional (colas) de todos los demás centros - atómicos.

Definimos entonces una densidad atómica efectiva dentro del - átomo β , $\sigma_\beta(r_\beta)$, restando a la densidad calculada $\rho_\beta^{SC}(r_\beta)$ las colas de todos los demás átomos $\alpha \neq \beta$. Para todo átomo α , la exten sión de su densidad atómica efectiva es

$$\sigma_\alpha(r_\alpha) = \frac{\sigma_\alpha(b_\alpha)}{T_\alpha(b_\alpha)} T_\alpha(r_\alpha) \quad \text{para } r_\alpha > b_\alpha \quad \dots(4-18)$$

Para mantener la forma esféricamente simétrica de la densidad del átomo β , se puede aplicar la expansión α de Löwdin⁴⁷ a las colas (4-18) y tomar sólo el primer término, obteniéndose

$$\bar{\sigma}_\alpha(r_\beta) = \frac{\sigma_\alpha(b_\alpha)}{T_\alpha(b_\alpha)} \bar{T}_\alpha(r_\beta) \quad \dots(4-19)$$

donde se ha definido

$$\bar{T}_\alpha(r_\beta) = \frac{1}{2r_\beta R_{\alpha\beta}} \int_{|r_\beta - R_{\alpha\beta}|}^{r_\beta + R_{\alpha\beta}} T_\alpha(r_\alpha) r_\alpha dr_\alpha \quad \dots(4-20)$$

De esta manera la densidad efectiva del átomo β dentro de su esfera se puede aproximar por

$$\sigma_\beta(r_\beta) = \rho_\beta^{sc}(r_\beta) - \sum_{\alpha \neq \beta} \bar{\sigma}_\alpha(r_\beta) \quad \dots(4-21)$$

Evaluando esta expresión en $r_\beta = b_\beta$ se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones lineales para $\{\sigma_\mu(b_\mu), \mu = 1, 2, \dots, N\}$

$$\sigma_\beta(b_\beta) + \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{\bar{T}_\alpha(b_\beta)}{T_\alpha(b_\alpha)} \sigma_\alpha(b_\alpha) = \rho_\beta^{sc}(b_\beta) \quad \dots(4-22)$$

Con las soluciones de este sistema se puede evaluar $\bar{\sigma}_\alpha(r_\beta)$ por (4-19) y $\sigma_\beta(r_\beta)$ de (4-21).

Substituyendo $\sigma_\beta(b_\beta)$ por $\rho_\beta^{sc}(b_\beta)$ en las ecuaciones (4-13) y (4-14) y luego calculando Δq_β^{INT} y Δq_β^{EXT} se obtiene una distribución de las cargas exterior e intersticial mejorada. Integrando las ecuaciones (4-21) y (4-19) se tiene

$$\tilde{q}_\beta = 4\pi \int_0^{b_\beta} \sigma_\beta(r_\beta) r_\beta^2 dr_\beta \quad \dots(4-23)$$

y

$$\tilde{q}_{\beta}(\alpha) = 4\pi \int_0^{b_{\alpha}} \bar{\sigma}_{\beta}(r_{\alpha}) r_{\alpha}^2 dr_{\alpha} \quad \dots(4-24)$$

donde la primera integral es la carga efectiva del átomo β dentro de su esfera y la segunda es la carga en la esfera α que corresponde al átomo β .

Finalmente, incluyendo las correcciones por colas, las cargas atómicas efectivas son

$$Q_{\beta} = \tilde{q}_{\beta} + \Delta q_{\beta}^{INT} + \Delta q_{\beta}^{EXT} + \sum_{\alpha \neq \beta} \tilde{q}_{\beta}(\alpha) \quad \dots(4-25)$$

Capítulo 5

CAPITULO 5

RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

En este capítulo aplicaremos el formalismo presentado en el capítulo anterior a algunos sistemas moleculares. Para poder utilizar la distribución de cargas propuesta, es necesario seleccionar una expresión para la función T_l de la ecuación (4-4).

La selección de esta función puede hacerse tomando en cuenta diversos argumentos. Por ejemplo, pueden escogerse funciones de tipo atómico al cuadrado, como gaussianas u orbitales tipo Slater, o los cuadrados de funciones esféricas de Bessel que son las soluciones que se obtienen por el método de dispersión múltiple para la zona intersticial, como proponen Case y Karplus⁴⁴.

En este trabajo se ha seleccionado una forma muy sencilla para la extensión de la densidad de un átomo. Esta es

$$T_l(r_\beta) = e^{-nr_\beta} \quad \dots(5-1)$$

donde puede verse que inclusive no se contempla la posibilidad de una dependencia para cada valor de l . Esta selección no está basada exclusivamente en la simplicidad que tomen las ecuaciones finales, pues se ha concluido, por métodos estadísticos⁴⁸, que la densidad efectiva de un átomo α en un átomo β presenta este sencillo comportamiento exponencial. Esta forma ha sido utilizada para calcular distancias internucleares, constantes de fuerza y energías de disociación de moléculas diatómicas^{48,49} y

y triatómicas⁵⁰ con excelentes resultados. En estos trabajos se concluye que el valor óptimo del exponente η es 2.0. Este valor, al no variar para diferentes l , sobrestima el decaimiento para l grande y lo subestima para l pequeña.

Substituyendo $T_l(r_\beta) = e^{-2r_\beta}$ en la fórmula (4-5), tenemos

$$P_{l,\beta}(r_\beta) = P_{l,\beta}^{sc}(b_\beta) e^{-2(r_\beta - b_\beta)} \quad \dots(5-2)$$

y para las fórmulas (4-13) y (4-14)

$$Q_{l,\beta}^{INT} = P_{l,\beta}^{sc}(b_\beta) \int 4\pi r_\beta^2 \bar{\Omega}_{INT}(r_\beta) e^{-2(r_\beta - b_\beta)} dr_\beta \quad \dots(5-3)$$

$$Q_{l,\beta}^{EXT} = P_{l,\beta}^{EXT}(b_\beta) \int 4\pi r_\beta \bar{\Omega}_{EXT}(r_\beta) e^{-r(r_\beta - b_\beta)} dr_\beta \quad \dots(5-4)$$

De las expresiones para $\bar{\Omega}_{INT}$ y $\bar{\Omega}_o$, puede verse que -- $4\pi r_\beta^2 \bar{\Omega}_o$ y $4\pi r_\beta^2 \bar{\Omega}_{INT}$ son polinomios en r_β , por lo que -- las integrales (5-3) y (5-4) pueden evaluarse fácilmente integrando por partes.

De la misma manera, substituyendo esta extensión en la ecuación (4-20) y evaluándola en $r_\beta = b_\beta$, se obtiene el siguiente resultado

$$\bar{T}_\alpha(b_\beta) = \frac{e^{-(R_{\alpha\beta} - b_\alpha)}}{4R_{\alpha\beta} b_\beta} \left[(2R_{\alpha\beta} + 1) \sinh(2b_\beta) - 2b_\beta \times \dots(5-5) \right. \\ \left. \times \cosh(2b_\beta) \right]$$

que es el punto de partida para efectuar la corrección por "co-

las".

Las densidades superficiales, $\rho_{l,\beta}^{sc}$, y cargas, $q_{l,\beta}^{sc}$, auto-consistentes se calcularon mediante el formalismo de dispersión múltiple usando el potencial propuesto por Garritz y Costas³³, y la aproximación $X_{\alpha\beta}$. En todos los cálculos descritos a continuación se usó $\alpha=2/3$ y $\beta=0.0025$. Para todas las moléculas calculadas se obtuvieron distribuciones de las cargas intersticial y exterior para cada estado, componente l de momento angular y átomo. La distribución de la carga intersticial se puede comparar con la de Case y Karplus mediante las ecuaciones (4-1) a (4-3), las cuales se incorporaron en el programa de dispersión múltiple con el objeto de poder hacer esta comparación. En todos los casos, el conjunto óptimo de radios de las esferas se obtuvo utilizando el criterio de minimización de la carga intersticial³².

5.1 AGUA.

Para esta molécula se utilizó la siguiente geometría experimental:

$$d_{O-H} = 1.809 \text{ au.} ; \angle_{H-O-H} = 104.5^\circ .$$

El conjunto óptimo de radios de las esferas fué:

$$b_H = 0.995 \text{ au.} , b_O = 1.607 \text{ au.} \text{ y } b_{EXT} = 2.334 \text{ au.}$$

Con el objeto de mostrar la forma que toma la función $4\pi r_p^2 \bar{n}(r_p)$ como un polinomio en r_p , se presenta a continuación esta función para el oxígeno

$$4\pi r_0^2 \bar{n}_{int}(r_0) \left\{ \begin{array}{ll} 0.0 & ; 0.0 < r_0 \leq 1.607 \\ 7.9276r_0 + 3.4733r_0^3 & ; 1.607 < r_0 \leq 2.0573 \\ 60.9291r_0 + 6.2832r_0^2 - 11.3415r_0^3 & ; 2.0573 < r_0 \leq 2.6113 \\ 0.0 & ; 2.6113 < r_0 \end{array} \right.$$

En las tablas I y II se presentan las densidades superficiales de cada átomo y para cada ℓ , así como la distribución de las cargas intersticial y exterior de los estados $2a_1$ y $1b_2$.

El estado $2a_1$ tiene un carácter predominante s de oxígeno, -- mientras que el $1b_2$ es prácticamente p_x de oxígeno. Puede verse en estas tablas la dependencia de la distribución de la carga -- intersticial y exterior con respecto a la densidad superficial.

Este comportamiento era de esperarse, pues las ecuaciones (5-3) y (5-4) establecen que la fracción de carga intersticial y exterior que le corresponde al átomo β es directamente proporcional a la densidad superficial. En la tabla III se reportan las distribuciones de carga totales según Case y Karplus, este trabajo y un cálculo ab-initio⁵¹. Comparado con Case y Karplus, nuestra distribución de cargas asigna una carga mayor a los hidrógenos.

Esto es consecuencia de que los hidrógenos sobresalen de la esfera exterior, factor que tomamos en cuenta al distribuir también la carga exterior, y no exclusivamente la intersticial como proponen Case y Karplus. Finalmente, en la tabla IV reportamos los valores de momento dipolar que predicen un cálculo Hartree-Fock⁵², un cálculo de propiedades monoeléctricas a partir de funciones autoconsistentes X_α ⁵³ y el nuestro tomando --

cargas puntuales centradas en cada átomo, así como el valor experimental.

5.2 BENCENO.

Para esta molécula se utilizaron las siguientes distancias:

$$d_{C-C} = 2.636 \text{ au.} ; d_{C-H} = 2.05 \text{ au.}$$

Se usó el siguiente conjunto de radios:

$$b_C = 1.7424 \text{ au.} ; b_H = 0.9616 \text{ au.} ; b_{EXT} = 5.417 \text{ au.}$$

Este es un sistema particularmente interesante en nuestro estudio, pues tiene un volumen intersticial grande lo que trae como consecuencia que la carga en esta zona sea considerable. Al llegar a la autoconsistencia, las cargas en las zonas intersticial y exterior fueron 4.693 y 1.076 electrones, respectivamente. Esto da un total de 5.769 electrones que se repartirán entre los átomos de carbono e hidrógeno. La mayor parte de esta carga proviene de los estados que forman el sistema Π del benceno, los cuales son $1b_{2u}$ y $1e_{1g}$. Ambos estados no tienen contribuciones de los hidrógenos, de manera que esta carga se asigna como p_z de los carbonos. Para los otros estados de valencia se encuentran diferencias mas notables entre nuestra distribución de cargas y la de Case y Karplus. En las tablas V y VI se presentan los factores Δq^{INT} y Δq^{EXT} para dos estados de valencia del benceno. En estas tablas puede verse la diferencia entre las dos maneras de distribuir la carga intersticial. Nues

tra distribución asigna una mayor carga a los átomos de carbono debido a que las esferas de hidrógeno penetran mas allá de la esfera exterior y, por lo tanto, una fracción considerable de la esfera de radio $r_H > b_H$ se encuentra en la región exterior, lo cual hace disminuir Ω_{INT} y aumentar Ω_{EXT} .

En la tabla VII se reporta la distribución de carga total -- por cada componente l de momento angular y se compara con el análisis de población de un cálculo ab-initio de Schulman y Moskowitz⁵⁴. Puede observarse en esta tabla que nuestros resultados son bastante aceptables frente al cálculo ab-initio, a pesar de haber utilizado una forma funcional muy simple para la extensión de la densidad atómica. Nuestro cálculo predice que el enlace carbono - hidrógeno tiene un caracter mas polar comparado con el de Schulman y Moskowitz.

5.3 Ru₂Cl₄.

Fué durante el estudio de este sistema que surgió la idea de la distribución de cargas que se presenta en este trabajo. Este sistema constituye un modelo para estudiar la estructura electrónica de los complejos diméricos puenteados de rutenio. En este cálculo se usaron las siguientes distancias:

$$d_{Ru-Cl_{Puente}} = 4.7243 \text{ au.} ; d_{Ru-Cl_{Terminal}} = 4.5354 \text{ au.}$$

El conjunto de radios de las esferas utilizado fué:

$$b_{Ru} = 2.767 \text{ au.} ; b_{Cl_{Puente}} = 3.035 \text{ au.} ;$$

$$b_{Cl_{Terminal}} = 2.801 \text{ au.} ; b_{EXT} = 10.622 \text{ au.}$$

En la figura 11 puede verse la geometría final del dímero Ru_2Cl_4 . En la figura 12 se presentan los diez orbitales con mas alta energía y en la tabla VIII su correspondiente distribución de cargas. A partir de esta última, se encuentra que el caracter predominante de estos orbitales es de rutenio. Estudiando la distribución de cargas por componente λ de estos estados, la cual no se presenta, encontramos que la mayor parte de la carga de rutenio corresponde a $\lambda = 2$. Para los orbitales que no se muestran en la tabla VIII, se encontró que tienen predominante caracteres de cloro (puente o terminal) aquellos entre -1.489 y -1.601 Rydbergs para el espín mayoritario, y para el minoritario entre -1.459 y -1.573 ; presentaron mayor contribución p de cloro los orbitales entre -0.615 y -0.866 en el espín mayoritario, y aquellos entre -0.592 y -0.800 para el minoritario. Para una discusión detallada sobre la estabilidad de estos complejos, lo cual no es objetivo de este trabajo, vease la referencia 55.

5.4 FOSFINA.

Para la fosfina, PH_3 , se usó la siguiente geometría:

$$d_{\text{P-H}} = 2.685 \text{ au.} ; \quad \angle_{\text{H-P-H}} = 93.5^\circ$$

El conjunto óptimo de radios encontrado es:

$$b_{\text{P}} = 2.3342 \text{ au.} ; \quad b_{\text{H}} = 1.3535 \text{ au.} ; \quad b_{\text{EXT}} = 3.546 \text{ au.}$$

En la tabla IX se compara nuestra distribución de cargas con el análisis de población de Rothenberg, et al⁵⁶. El momento dipolar calculado usando la aproximación de cargas puntuales, es de 0.189 au., mientras que el valor experimental es 0.22 au. Nuestro cálculo predice una menor transferencia de carga del -- fósforo a los hidrógenos.

5.5 CONCLUSIONES.

1.- Se ha presentado un nuevo formalismo para la distribu--- ción de las cargas intersticial y exterior que se obtienen -- de cálculos autoconsistentes por dispersión múltiple usando la aproximación estadística al intercambio, lo que permite a signar cargas atómicas efectivas.

2.- La distribución de cargas que se propone en este trabajo constituye una mejora considerable sobre las propuestas ante riormente, pues no sólo toma en cuenta propiedades en las -- fronteras de las regiones atómicas, como la densidad superfi cial o la reducción del área de cada esfera en contacto con la región intersticial debido a la presencia de cortes con -- esferas vecinas, sino que también considera la geometría de la molécula a través de las funciones Ω_{INT} y Ω_{EXT} , lo cual resulta ser de importancia según lo muestran los resultados obtenidos.

3.- Suponiendo un simple decaimiento exponencial para la extensión de la densidad electrónica de una región atómica mas allá de su dominio de definición, se han obtenido resultados bastante aceptables comparados con los análisis de población de los cálculos ab-initio.

4.- El poder distribuir las cargas intersticial y exterior, particularmente la primera de ellas, es muy útil en cálculos de moléculas planas como el benceno, donde se tiene un volumen intersticial considerable.

5.- Una manera de obtener resultados mas aceptables, sería - tomar la misma forma que se utilizó en este trabajo para la extensión de la densidad, pero tomando en cuenta diferentes exponentes para diferentes componentes de momento angular.

6.- Pueden usarse diferentes formas funcionales para la extensión de la densidad, como por ejemplo cuadrados de funciones de tipo atómico (gaussianas, orbitales tipo Slater) o cuadrados de las soluciones en la región intersticial (funciones esféricas de Bessel), con el objeto de comparar las distribuciones de carga que se obtengan con las de este trabajo, encontrando la óptima extensión.

7.- Una mejora a los resultados obtenidos es usar las correcciones por colas que se mencionan en la última sección del capítulo anterior.

8.- El poder tomar una extensión de la densidad, permite conocer la densidad de un átomo en una molécula en todo el espacio y esto permite calcular propiedades mono- y bi-electrónicas para una molécula, las cuales tienen comparación directa con valores experimentales. De esta manera, este trabajo puede ser el inicio de un esquema de cálculo de estas propiedades, partiendo de resultados obtenidos por dispersión múltiple.

CARGAS	CASE Y KARPLUS			ESTE TRABAJO		
	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=0$	$l=1$	$l=2$
OXIGENO	0.825	0.147	0.003	0.820	0.015	0.003
HIDROGENO	0.064	0.015	0.000	0.066	0.016	0.000
DENSIDAD SUPERFICIAL		$l=0$	$l=1$	$l=2$		
OXIGENO		0.37773	0.01711	0.00247		
HIDROGENO		0.12345	0.05938	0.00000		

TABLA I. Distribución de carga total por átomo por componente de momento angular y densidad superficial para el estado $2a_1$ de la molécula de agua

CARGAS	CASE Y KARPLUS			ESTE TRABAJO		
	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=0$	$l=1$	$l=2$
OXIGENO	0.032	0.825	0.006	0.032	0.820	0.006
HIDROGENO	0.060	0.009	0.000	0.061	0.010	0.000
DENSIDAD SUPERFICIAL		$l=0$	$l=1$	$l=2$		
OXIGENO		0.00164	0.36042	0.00716		
HIDROGENO		0.07483	0.02276	0.00000		

TABLA II. Distribución de carga total por átomo por componente de momento angular y densidad superficial para el estado $1b_2$ de la molécula de agua.

ATOMO	Case & Karplus	Este Trabajo	Switkes et al.
OXIGENO	8.801	8.755	8.330
HIDROGENO	0.600	0.623	0.835

TABLA III. Distribución de carga atómica para la molécula de agua.

	HF ^b	χ_{α}^c	Este Trabajo	Experimental
MOMENTO DIPOLAR (Debyes) ^a	2.09	1.64 ± 0.02	2.13	1.85 ± 0.02

TABLA IV. Momento dipolar para la molécula de agua.

- a) 1 au = 2.54177 Debyes.
- b) Cálculo Hartree-Fock. Ref. 52 .
- c) Ref. 53 .

	CASE Y KARPLUS		ESTE TRABAJO			
	INTERSTICIAL		INTERSTICIAL		EXTERIOR	
	$l=0$	$l=1$	$l=0$	$l=1$	$l=0$	$l=1$
CARBONO	0.76	83.10	0.82	90.48	0.39	42.97
HIDROGENO	16.14	0.00	8.70	0.00	56.64	0.00

TABLA V. Porcentaje de distribución de las cargas intersticial (0.434 electrones) y exterior (0.286 electrones) para el estado $3e_{1u}$ del benceno.

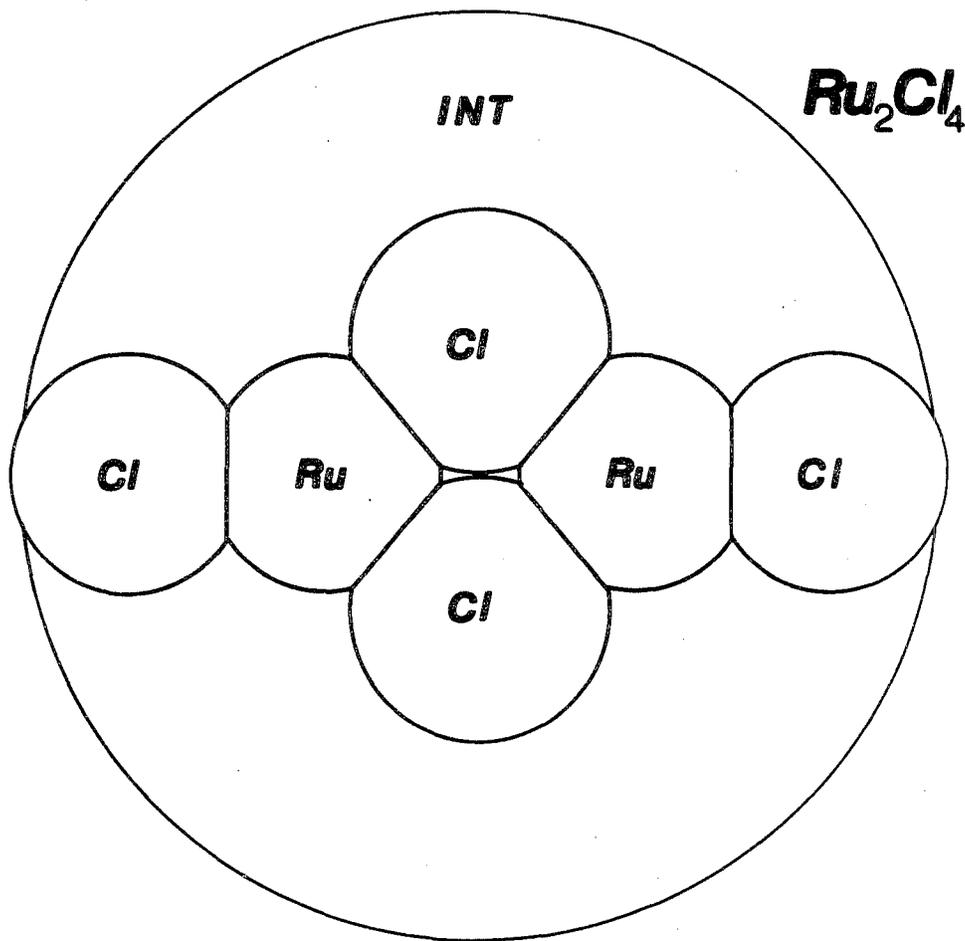
	CASE Y KARPLUS		ESTE TRABAJO			
	INTERSTICIAL		INTERSTICIAL		EXTERIOR	
	$l=0$	$l=1$	$l=0$	$l=1$	$l=0$	$l=1$
CARBONO	0.73	82.71	0.79	90.26	0.37	42.23
HIDROGENO	14.67	1.79	7.97	0.98	51.19	6.21

TABLA VI. Porcentaje de distribución de las cargas intersticial (0.327 electrones) y exterior (0.109 electrones) para el estado $3a_{1g}$ de la molécula de benceno.

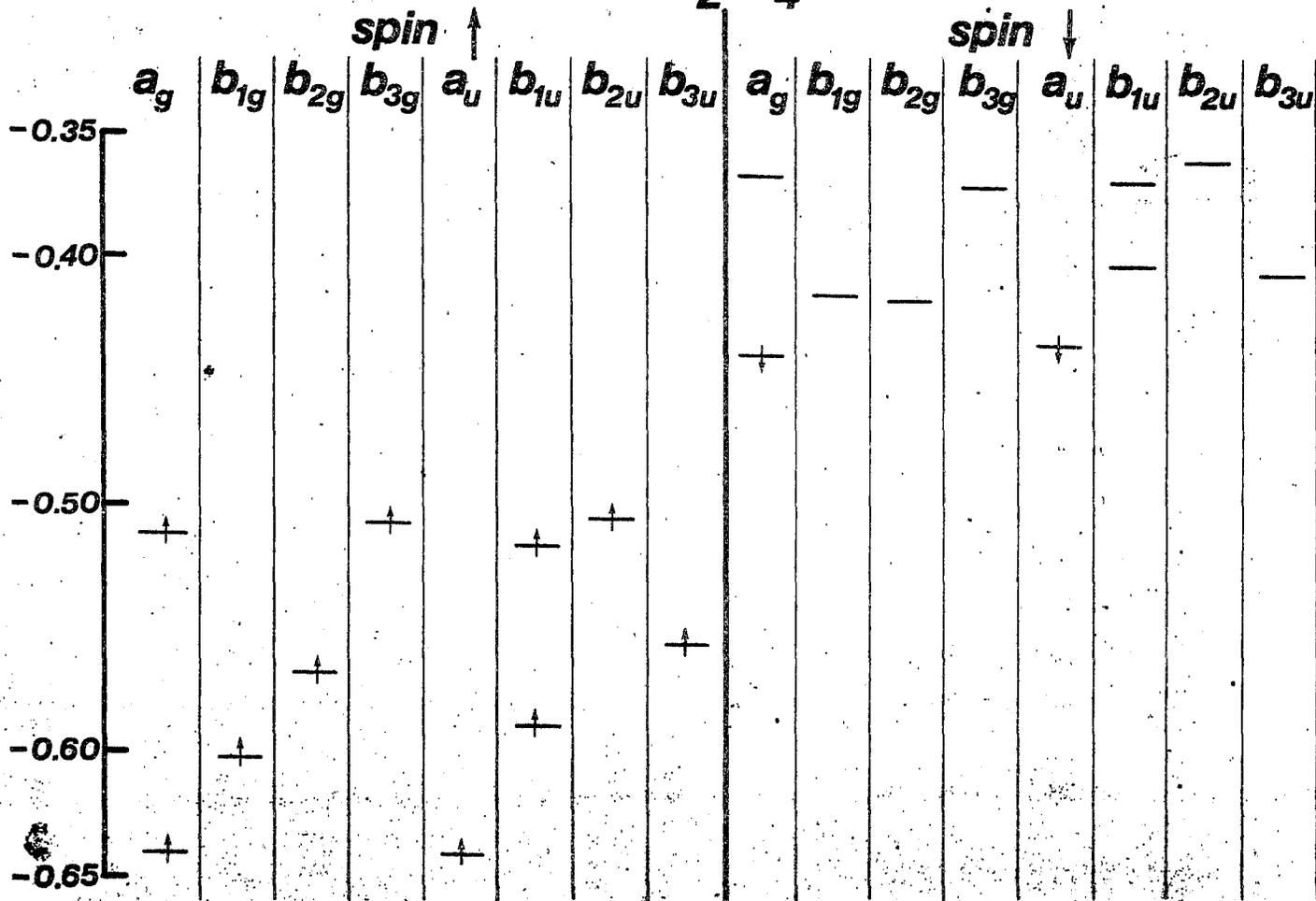
ATOMO	Este trabajo	ab-initio ^a
s	3.258	3.218
CARBONO p_z	0.992	1.000
p_x, p_y	2.125	2.015
s	0.605	0.771
HIDROGENO p	0.020	-

TABLA VII. Distribución de cargas atómicas por cada componente de momento angular.

a) Referencia 54.



Ru_2Cl_4



		D I S T R I B U C I O N D E C A R G A S					
O R B I T A L E S		E S P I N ↑			E S P I N ↓		
		Ru	Cl _p	Cl _t	Ru	Cl _p	Cl _t
2a _u		0.963	0.036	0.001	0.948	0.051	0.001
20a _g		0.909	0.064	0.027	0.923 ^a	0.070 ^a	0.007 ^a
4b _{1g}		0.702	0.297	0.001	0.929	0.069	0.002
17b _{1u}		0.807	0.192	0.001	0.911	0.083	0.006
7b _{2g}		0.321	0.015	0.664	0.862	0.032	0.106
9b _{3u}		0.386	0.101	0.513	0.815	0.090	0.095
18b _{1u}		0.549	0.032	0.419	0.755	0.010	0.235
21a _g		0.586	0.095	0.319	0.730	0.118	0.152
9b _{3g}		0.466	0.346	0.188	0.678	0.253	0.069
12b _{2u}		0.476	0.372	0.152	0.728	0.214	0.058
T O	orbitales ocupados	6.165	1.550	2.285	1.871	0.121	0.008
T A L	todos los orbitales	6.165	1.550	2.285	8.279	0.990	0.731

TABLA X. Distribución de cargas entre los rutenios y cloros (puenteantes y terminales) para los 10 espín-orbitales moleculares de mayor energía en Ru₂Cl₄ (⁹B_{1g}).

a. Espín-orbital mas alto ocupado.

	Este trabajo	ab-initio ^{a)}
HIDROGENO	1.013	1.0812
POSFORO	14.961	14.7563

TABLA IX. Distribución de carga atómica
para fosfina.

a) Referencia 56.

Apéndice 1

APENDICE 1

ESFERICOS ARMONICOS.

En este apéndice se presentan las definiciones y algunas propiedades de los esféricos armónicos, ampliamente usados en el texto. Como introducción a su estudio, hablaremos de otras dos funciones especiales: los polinomios de Legendre y los polinomios asociados de Legendre.

Al.1 POLINOMIOS DE LEGENDRE.

Frecuentemente en problemas de Química Cuántica aparece el término $1/r_{12}$. Este cociente se puede escribir como

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|r_2 - r_1|} = \frac{1}{[r_2^2 + r_1^2 - 2r_1 r_2 \cos \Theta]^{1/2}} \quad \dots(A1-1)$$

donde r_1 y r_2 son las magnitudes de los vectores r_1 y r_2 respectivamente y Θ es el ángulo que existe entre estos dos vectores.

Factorizando r_2^2 tenemos

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_2} g(t, x) \quad \dots(A1-2)$$

donde hemos definido

$$g(t, x) = (1 - 2xt + t^2)^{-1/2} \quad \dots(A1-3)$$

$$t = r_1/r_2 \quad ; \quad x = \cos \Theta \quad \dots(A1-4)$$

Usando el teorema binomial, se expande el radical (A1-3) y se obtiene, después de un poco de álgebra, la doble sumatoria

$$g(t, x) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{[\lambda/2]} (-1)^k \frac{(2\lambda-2k)!}{2^\lambda k!(\lambda-k)!(\lambda-2k)!} x^{\lambda-2k} t^\lambda \quad \dots(A1-5)$$



donde $[\lambda/2]$ es igual a $\lambda/2$ si λ es par y $[\lambda/2] = (\lambda-1)/2$ si λ es impar. Esta serie converge para $|t| < 1$. Definiendo los polinomios de Legendre como

$$P_\lambda(x) = \sum_{k=0}^{[\lambda/2]} (-1)^k \frac{(2\lambda-2k)!}{2^\lambda k! (\lambda-k)! (\lambda-2k)!} x^{\lambda-2k} \dots (A1-6)$$

tenemos que

$$\frac{1}{|r_2 - r_1|} = \frac{1}{r_2} \sum_{\lambda=0}^{\infty} P_\lambda(x) \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^\lambda \dots (A1-7)$$

si $r_2 > r_1$. De esta manera, (A1-3) es la función generadora de los polinomios de Legendre. Es más común escribir el desarrollo (A1-7) de la siguiente manera:

$$\frac{1}{|r_2 - r_1|} = \frac{1}{r_2} \sum_{\lambda=0}^{\infty} P_\lambda(x) \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^\lambda \dots (A1-8)$$

siendo r_2 la mayor entre r_2 y r_1 , r_1 la menor entre estas dos normas.

Otra manera de definir a los polinomios de Legendre es mediante la fórmula de Rodrigues que es

$$P_\lambda(x) = \frac{1}{2^\lambda \lambda!} \frac{d^\lambda}{dx^\lambda} (x^2-1)^\lambda \dots (A1-9)$$

la cual resulta muy útil en la evaluación de integrales que involucren a los polinomios de Legendre.

A partir de la función generadora se deducen relaciones de recurrencia y otras propiedades de estos polinomios. A continua

ción presentamos algunas de ellas. Para su deducción se pueden consultar las referencias (57), (58), (59) y (60).

La conocida como relación de recurrencia pura es

$$(2\lambda + 1) x P_{\lambda}(x) = (\lambda + 1) P_{\lambda+1}(x) + \lambda P_{\lambda-1}(x) ; \lambda \geq 1 \quad \dots(A1-10)$$

Otras relaciones de recurrencia entre los polinomios de Legendre y sus derivadas son:

$$P'_{\lambda+1}(x) - P'_{\lambda-1}(x) = (2\lambda + 1) P_{\lambda}(x) \quad \dots(A1-11)$$

$$P'_{\lambda-1}(x) = -\lambda P_{\lambda}(x) + x P'_{\lambda}(x) \quad \dots(A1-12)$$

$$(1 - x^2) P'_{\lambda}(x) = (\lambda + 1) x P_{\lambda}(x) - (\lambda + 1) P_{\lambda+1}(x) \quad \dots(A1-13)$$

Utilizando estas tres últimas, se obtiene la ecuación diferencial de Legendre de la cual son solución estos polinomios, y tiene la forma

$$(1 - x^2) P''_{\lambda}(x) - 2x P'_{\lambda}(x) + \lambda(\lambda + 1) P_{\lambda}(x) = 0 \quad \dots(A1-14)$$

que puede escribirse como

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) P'_{\lambda}(x) \right] + \lambda(\lambda + 1) P_{\lambda}(x) = 0 \quad \dots(A1-15)$$

o substituyendo $x = \cos \theta$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{dP_{\lambda}(\cos \theta)}{d\theta} \right] + \lambda(\lambda + 1) P_{\lambda}(\cos \theta) = 0 \quad \dots(A1-16)$$

Los polinomios de Legendre forman un conjunto de funciones ortonormales en el intervalo $[-1, 1]$ y con respecto a la función peso $w(x)=1$. Esto es

$$\int_{-1}^{+1} P_l(x) P_{l'}(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{l,l'} \quad \dots(A1-17)$$

siendo $\frac{2}{2l+1}$ la constante de normalización.

Estos polinomios forman un conjunto completo, de manera que toda función "bien comportada" en el intervalo $[-1, 1]$ puede expresarse como

$$f(x) = \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l P_l(x) \quad \dots(A1-18)$$

Por una función "bien comportada" se entiende que esta es suave y continua a trozos en el intervalo $[-1, 1]$. En estas condiciones, la suma (A1-18) converge. Multiplicando ambos lados de (A1-18) por $P_{l'}(x)$ e integrando entre $[-1, 1]$, tenemos

$$\int_{-1}^{+1} f(x) P_{l'}(x) dx = \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l \int_{-1}^{+1} P_l(x) P_{l'}(x) dx$$

y por la condición de ortonormalidad

$$\int_{-1}^{+1} f(x) P_{l'}(x) dx = \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l \frac{2}{2l+1} \delta_{l,l'}$$

de manera que en la suma solo sobrevive el término $l=l'$, obteniendo la expresión para el l -ésimo coeficiente de la expansion---

sión

$$\alpha_l = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^{+1} f(x) P_l(x) dx \quad \dots(A1-19)$$

Como se mencionó anteriormente, la fórmula de Rodrigues y las relaciones de recurrencia son herramientas muy valiosas en la - evaluación de integrales de estos polinomios. Por ejemplo, la - integral

$$I_{m,l} = \int_0^1 x^m P_l(x) dx = \frac{m!}{(m-l+1)!} \frac{(m-l+1)!!}{(m+l+1)!!} \dots(A1-20)$$

donde,

$$(2m)!! = 2^m m! \quad \dots(A1-21)$$

$$(2m+1)!! = \frac{(2m+1)!}{2^m m!} \quad \dots(A1-22)$$

se calcula usando las relaciones de recurrencia.

A1.2 POLINOMIOS ASOCIADOS DE LEGENDRE.

Los polinomios asociados de Legendre se definen por

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \quad \dots(A1-23)$$

y son solución de la ecuación asociada de Legendre

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dy}{dx} \right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] y = 0 \quad \dots(A1-24)$$

la cual al substituir $x = \cos \theta$ ($y(\cos \theta) = \Theta(\theta)$) toma la forma

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \quad \dots (A1-25)$$

Estas funciones, al igual que los polinomios de Legendre, -- forman un conjunto ortonormal en el intervalo $[-1, 1]$ y con respecto a la función peso $w(x) = 1$

$$\int_{-1}^{+1} P_{\ell}^m(x) P_{\ell'}^m(x) dx = \frac{2}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \delta_{\ell, \ell'} \quad \dots (A1-26)$$

La paridad de los polinomios asociados de Legendre es $(-1)^{\ell+m}$:

$$P_{\ell}^m(-x) = (-1)^{\ell+m} P_{\ell}^m(x) \quad \dots (A1-27)$$

A1.3 ESFERICOS ARMONICOS.

La ecuación de Schroedinger para campos de fuerzas centrales es

$$[\nabla^2 + (E - V(r))] \Psi(r, \theta, \varphi) = 0 \quad \dots (A1-28)$$

Al llevar a cabo una separación de variables

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$

se obtiene para la parte angular

$$\frac{\Phi}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{\Theta}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \ell(\ell+1) \Theta \Phi = 0 \quad \dots (A1-29)$$

que puede separarse en su parte polar

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta = 0$$

y acimutal

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2\Phi \quad \dots(A1-30)$$

La ecuación de la parte polar es la ecuación diferencial asociada de Legendre, y por lo tanto sus soluciones son

$$\Theta_{\ell}^m(\theta) = P_{\ell}^m(\cos\theta)$$

donde $P_{\ell}^m(\cos\theta)$ son los polinomios asociados de Legendre normalizados (ver ecuación A1-26)

$$P_{\ell}^m(\cos\theta) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_{\ell}^m(\cos\theta) \quad \dots(A1-31)$$

Las soluciones de la parte acimutal se obtienen fácilmente y son

$$\Phi(\varphi) = e^{\pm im\varphi} \quad \dots(A1-32)$$

y forman un conjunto ortogonal

$$\int_0^{2\pi} e^{-im_1\varphi} \cdot e^{im_2\varphi} d\varphi = 2\pi \delta_{m_1, m_2} \quad \dots(A1-33)$$

De manera que las funciones debidamente normalizadas son

$$\bar{\Phi}_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad \dots(A1-34)$$

Las soluciones completas de la parte angular son

$$Y_L(\hat{r}) = P_l^m(\cos \theta) \Phi_m(\varphi) \quad \dots(A1-35)$$

y reciben el nombre de esféricos armónicos, los cuales han sido ampliamente usados en el texto. En (A1-35), hemos definido

$$L = \{l, m\} \quad , \quad \hat{r} = (\theta, \varphi) \quad \dots(A1-36)$$

Substituyendo (A1-31) y (A1-34) en (A1-35), tenemos

$$Y_L(\hat{r}) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad \dots(A1-37)$$

donde el factor $(-1)^m$ es un factor de fase. A partir de la definición de los polinomios asociados de Legendre, puede verse que l y m pueden tomar los siguientes valores

$$l \geq 0 \quad ; \quad -l \leq m \leq l$$

Los esféricos armónicos así definidos forman un conjunto ortonormal

$$\int Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad \dots(A1-38)$$

donde

$$d\hat{r} = \sin \theta d\theta d\varphi \quad \dots(A1-39)$$

Estas funciones cumplen con las siguientes propiedades:

$$Y_l^{-m}(\hat{r}) = (-1)^m Y_l^{m*}(\hat{r}) \quad \dots(A1-40)$$

Su paridad es $(-1)^l$, lo cual puede verse al hacer una inversión por el origen, pues entonces $(\theta, \varphi) \rightarrow (\pi - \theta, \varphi + \pi)$, lo cual tiene el siguiente efecto

$$Y_l(\hat{r}) \rightarrow Y_l(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_l(\hat{r}) \quad \dots(A1-41)$$

o sea

$$Y_l(\hat{r}) \rightarrow (-1)^l Y_l(\hat{r}) \quad \text{si } \hat{r} \rightarrow -\hat{r} \quad \dots(A1-42)$$

con lo cual se demuestra la afirmación de que su paridad es $(-1)^l$.

Un teorema importante con respecto a los esféricos armónicos es el teorema de adición que establece

$$P_l(\cos \mu) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l (-1)^m Y_l^m(\hat{r}_1) Y_l^{-m}(\hat{r}_2) \quad \dots(A1-43)$$

o usando (A1-40),

$$P_l(\cos \mu) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l(\hat{r}_1) Y_l^*(\hat{r}_2) \quad \dots(A1-44)$$

donde μ es el ángulo entre las dos direcciones \hat{r}_1 y \hat{r}_2 .

Los esféricos armónicos forman un conjunto completo, de manera que una función, $f(\theta, \varphi)$, "bien comportada" puede desarrollarse en series como

$$f(\hat{r}) = \sum_L \alpha_L Y_L(\hat{r}) \quad \dots(A1-45)$$

Por el teorema de adición, podemos escribir el desarrollo de $1/r_{12}$ de la primera sección de este apéndice (ecuación A1-8) como

$$\frac{1}{|r_2 - r_1|} = \frac{1}{r_>} \sum_L \frac{4\pi}{2\lambda + 1} \left(\frac{r_<}{r_>}\right)^\lambda Y_L(\hat{r}_1) Y_L^*(\hat{r}_2) \quad \dots(A1-46)$$

Apéndice 2

APENDICE 2

FUNCIONES ESFERICAS DE BESSEL.

En la separación de la ecuación de Schroedinger (A1-28), se tiene para la parte radial

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR}{dr} \right] + \left[K^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad \dots(A2-1)$$

donde

$$K = [E - V(r)]^{1/2} \quad \dots(A2-2)$$

Si tomamos

$$V(r) = \text{constante}$$

y hacemos la substitución

$$R(Kr) = \frac{Z(Kr)}{(Kr)^{1/2}}$$

la ecuación (A2-1) se transforma en la ecuación de Bessel de orden $l + \frac{1}{2}$ (l entero)^{57,58,59,60} que es

$$r^2 \frac{d^2 Z}{dr^2} + r \frac{dZ}{dr} + \left[(Kr)^2 - \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 \right] Z = 0 \quad \dots(A2-3)$$

Las soluciones de esta ecuación son las funciones esféricas de Bessel. La solución regular es

$$j_l(x) = (-x)^{-l} \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \left(\frac{\text{sen } x}{x} \right) \quad \dots(A2-4)$$

y la irregular es la función esférica de Neumann

$$n_{\ell}(x) = -(-x)^{\ell} \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^{\ell} \left(\frac{\cos x}{x} \right) \quad \dots(A2-5)$$

Las siguientes combinaciones son de particular interés para valores grandes del argumento

$$h_{\ell}^{(1)}(x) = j_{\ell}(x) + i n_{\ell}(x) \quad \dots(A2-6)$$

y

$$h_{\ell}^{(2)}(x) = j_{\ell}(x) - i n_{\ell}(x) \quad \dots(A2-7)$$

que reciben el nombre de funciones esféricas de Hankel.

Las expansiones en series de las funciones esféricas de Bessel y Neumann son

$$j_{\ell}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k 2^{\ell} (k+\ell)!}{k! (2k+2\ell+1)!} x^{2k+\ell} \quad \dots(A2-8)$$

y

$$n_{\ell}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{k+\ell+1} (k-\ell)!}{k! 2^{\ell} (2k-2\ell)!} x^{2k-\ell} \quad \dots(A2-9)$$

Usando la siguiente propiedad,

$$\frac{2^m m!}{(2m+1)!} = \frac{1}{(2m+1)!!}$$

(A2-8) se puede escribir como

$$j_{\ell}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k x^{2k+\ell}}{k! 2^k (2\ell+2k+1)!!} \quad \dots(A2-10)$$

Cerca del origen estas funciones se comportan como

$$j_l(x) \sim \frac{x^l}{(2l+1)!!} \quad \dots(A2-11)$$

y

$$n_l(x) \sim - \frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}} \quad \dots(A2-12)$$

Sus expresiones asintóticas son

$$j_l(x) \sim \frac{1}{x} \sin\left(x - \frac{l\pi}{2}\right) \quad \dots(A2-13)$$

y

$$n_l(x) \sim - \frac{1}{x} \cos\left(x - \frac{l\pi}{2}\right) \quad \dots(A2-14)$$

Las funciones esféricas de Bessel forman un conjunto ortonormal en toda la recta real y con respecto a la función peso $w(x)=1$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} j_l(x) j_{l'}(x) dx = \frac{\pi}{2l+1} \delta_{l,l'} \quad \dots(A2-15)$$

Si tomamos una solución regular y otra irregular de la ecuación (A2-1) de una misma l , tenemos

$$x^2 j_l'' + 2x j_l' + [x^2 - l(l+1)] j_l = 0 \quad \dots(A2-16)$$

$$x^2 n_l'' + 2x n_l' + [x^2 - l(l+1)] n_l = 0$$

Multiplicando la primera ecuación por n_1 , la segunda por j_1 y restando,

$$x^2(j_1''n_1 - j_1n_1'') + 2x(j_1'n_1 - j_1n_1') = 0$$

que puede escribirse como

$$\frac{d}{dx} [x^2(j_1n_1' - j_1'n_1)] = 0 \quad \dots(A2-17)$$

y, por lo tanto

$$j_1n_1' - j_1'n_1 = C/x^2 \quad \dots(A2-18)$$

donde C es una constante. El lado izquierdo de (A2-18) es el -- wronskiano de las funciones $j_1(x)$ y $n_1(x)$. A partir de las expresiones asintóticas (A2-13) y (A2-14), tenemos

$$j_1'(x) \sim \frac{1}{x} \cos(x - \frac{1}{2}\pi) \quad \dots(A2-19)$$

$$n_1'(x) \sim \frac{1}{x} \sin(x - \frac{1}{2}\pi) \quad \dots(A2-20)$$

Substituyendo los comportamientos asintóticos de $j_1(x)$, de $n_1(x)$ y de sus respectivas derivadas, se encuentra que

$$C = 1$$

De esta manera, usando la notación del Capítulo 2 para el -- wronskiano, (A2-18) es

$$[j_1(x), n_1(x)] = \frac{1}{x^2} \quad \dots(A2-21)$$

Cuando se tienen argumentos imaginarios, esto es, si

$$K = iK$$

las soluciones se expresan como

$$i_l(x) = i^{-l} j_l(ix) \quad \dots(A2-22)$$

y

$$k_l^{(1)}(x) = -i^{-l} h_l^{(1)}(ix) \quad \dots(A2-23)$$

que reciben el nombre de funciones modificadas esféricas de Bessel y funciones modificadas esféricas de Hankel, respectivamente.

Para valores pequeños del argumento se tiene

$$i_l(x) \sim \frac{x^l}{(2l+1)!!} \quad \dots(A2-24)$$

$$k_l^{(1)}(x) \sim \frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}} \quad \dots(A2-25)$$

mientras que para valores grandes,

$$i_l(x) \sim \frac{e^x}{2x} \quad \dots(A2-26)$$

$$k_l^{(1)}(x) \sim \frac{e^{-x}}{x} \quad \dots(A2-27)$$

De manera similar a como se obtuvo el wronskiano de las funciones esféricas de Bessel y Neumann, se puede evaluar el correspondiente entre las funciones modificadas. Este wronskiano es

$$[i_\ell(x), k_\ell^{(1)}(x)] = \frac{(-1)^{\ell+1}}{x^2} \quad \dots(A2-28)$$

Las funciones esféricas de Bessel, Neumann y Hankel cumplen con las siguientes relaciones de recurrencia

$$f_{\ell-1}(x) + f_{\ell+1}(x) = \frac{2\ell+1}{x} f_\ell(x) \quad \dots(A2-29)$$

$$\ell f_{\ell-1}(x) - (\ell+1) f_{\ell+1}(x) = (2\ell+1) f'_\ell(x) \quad \dots(A2-30)$$

$$\frac{d}{dx} [x^{\ell+1} f_\ell(x)] = x^{\ell+1} f'_{\ell-1}(x) \quad \dots(A2-31)$$

$$\frac{d}{dx} [x^{-\ell} f_\ell(x)] = -x^{-\ell} f'_{\ell+1}(x) \quad \dots(A2-32)$$

donde f_ℓ denota a cualquiera de estas funciones.

Apéndice 3

APENDICE 3

TEOREMAS DE EXPANSION.

En este apéndice se demuestran algunos de los teoremas de expansión usados en el texto. En la primera sección se demuestra la expansión de una onda plana en esféricos armónicos. En la segunda sección se demuestran los teoremas de expansión utilizados en la derivación de las ecuaciones (2-33) y (2-34) del texto.

A3.1 LA EXPANSION DE UNA ONDA PLANA.

Una onda plana

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \dots(A3-1)$$

es solución de la ecuación de Schroedinger para la partícula libre

$$[\nabla^2 + k^2]\Psi(\mathbf{r}) = 0 \quad \dots(A3-2)$$

donde $k^2 = E$. Debido a que los esféricos armónicos forman un conjunto completo, podemos proponer la expansión

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_L A_L Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad \dots(A3-3)$$

y nuestra tarea consiste en encontrar la expresión para los coeficientes A_L .

Si tomamos al eje z paralelo a la dirección de \mathbf{k} , tenemos

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = e^{ikr\cos\theta} \quad \dots(A3-4)$$

y de esta manera eliminamos la dependencia de la parte acimutal, debido a lo cual sólo aparecen los términos con $m = 0$. Como

$$Y_l^0(\hat{\mathbf{r}}) = \left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)^{1/2} P_l(\cos\theta) \quad \dots(A3-5)$$

la expansión se reduce a

$$e^{ikr\cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)^{1/2} B_l P_l(\cos\theta) \quad \dots(A3-6)$$

Multiplicando (A3-6) por $P_l(\cos\theta)$ e integrando entre -1 y $+1$, obtenemos

$$\int_{-1}^{+1} e^{ikrx} P_l(x) dx = \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)^{1/2} B_l \int_{-1}^{+1} P_l(x) P_l(x) dx$$

que por la propiedad de ortonormalidad de los polinomios de Legendre se simplifica a

$$\int_{-1}^{+1} e^{ikrx} P_l(x) dx = 2B_l [4\pi(2l+1)]^{-1/2}$$

$$B_l = \frac{1}{2} [4\pi(2l+1)]^{1/2} \int_{-1}^{+1} e^{ikrx} P_l(x) dx \quad \dots(A3-7)$$

Para evaluar la integral que aparece en (A3-7), hacemos una expansión en series de la exponencial ($n = nr$)

$$\int_{-1}^{+1} e^{inx} P_l(x) dx = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{i^j n^j}{j!} \int_{-1}^{+1} x^j P_l(x) dx \quad \dots(A3-8)$$

La integral del lado derecho de (A3-8) será diferente de cero si y sólo si el integrando es par y $j \geq l$. Como $P_l(x)$ es un polinomio de grado l , las anteriores condiciones se pueden establecer de la siguiente manera:

$$j + l = 2k, \quad j \geq l \quad \dots(A3-9)$$

de donde

$$j = 2k - l, \quad k = l, l+1, \dots \quad \dots(A3-10)$$

y al substituir en (A3-8) tenemos

$$\int_{-1}^{+1} e^{inx} P_l(x) dx = \sum_{k=l}^{\infty} \frac{i^{2k-l} n^{2k-l}}{(2k-l)!} \int_{-1}^{+1} x^{2k-l} P_l(x) dx \dots(A3-11)$$

Corriendo el índice de la suma y usando la siguiente propiedad de las funciones pares

$$\int_{-T}^{+T} f(x) dx = 2 \int_0^T f(x) dx$$

se llega a

$$\int_{-1}^{+1} e^{inx} P_l(x) dx = 2 i^l \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k n^{2k+l}}{(2k+l)!} I_{2k+l, l} \dots(A3-12)$$

donde

$$I_{2k+l, l} = \int_0^1 x^{2k+l} P_l(x) dx$$

Esta integral puede evaluarse usando los resultados del apéndice 1:

$$I_{2k+l, l} = \frac{(2k+l)!}{2^k k! (2k+2l+1)!!} \dots (A3-13)$$

que substituida en (A3-12) da

$$\int_{-1}^{+1} e^{inx} P_l(x) dx = 2i^l \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \eta^{2k+l}}{2^k k! (2k+2l+1)!!} \dots (A3-14)$$

La sumatoria en (A3-14) es la expansión en series de la función esférica de Bessel de orden l con argumento $\eta = Kr$. Por lo tanto

$$\int_{-1}^{+1} e^{inx} P_l(x) dx = 2i^l j_l(\eta) \dots (A3-15)$$

De esta manera, el l -ésimo coeficiente de la expansión de una onda plana es

$$B_l = i^l [4\pi(2l+1)]^{1/2} j_l(Kr) \dots (A3-16)$$

Substituyendo este resultado en (A3-6), se llega a

$$e^{iKr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(Kr) P_l(\cos \theta) \dots (A3-17)$$

Finalmente, usando el teorema de adición de los esféricos armónicos, obtenemos el importante resultado

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_L i^l j_l(kr) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L^*(\hat{\mathbf{k}}) \dots (A3-18)$$

A3.2 OTROS TEOREMAS DE EXPANSION.

Usando esféricos armónicos reales, podemos expresar la expansión de una onda plana, deducida en la sección anterior, en las dos maneras equivalentes

$$e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} = 4\pi \sum_L i^l j_l(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) Y_L(\widehat{\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1}) \times \dots (A3-19) \\ \times Y_L(\hat{\mathbf{k}})$$

y

$$e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} \cdot e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} = \dots (A3-20) \\ = 4\pi \sum_L i^{l'} j_{l'}(kr_2) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_2) Y_{L'}(\hat{\mathbf{k}}) \times 4\pi \sum_{L''} i^{-l''} j_{l''}(kr_1) Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{L''}(\hat{\mathbf{k}})$$

Multiplicando ambos lados de (A3-19) por $Y_L(\hat{\mathbf{k}})$, integrando sobre el ángulo sólido $d\hat{\mathbf{k}}$ y usando la ortonormalidad de los esféricos armónicos, podemos escribir

$$\int e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} Y_L(\hat{\mathbf{k}}) d\hat{\mathbf{k}} = 4\pi i^l j_l(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) Y_L(\widehat{\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1}) \dots (A3-21)$$

Efectuando este mismo procedimiento a la ecuación (A3-20), encontramos

$$\int e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} Y_L(\hat{\mathbf{k}}) d\hat{\mathbf{k}} = (4\pi)^2 \sum_{L'} \sum_{L''} i^{l'-l''} \dots (A3-22) \\ \times C_{L',L''}^{L'} j_{l'}(kr_2) j_{l''}(kr_1) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_2) Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}_1)$$

donde

$$C_{L,L'}^{L''} = \int Y_L(\hat{R}) Y_{L'}(\hat{R}) Y_{L''}(\hat{R}) d\hat{R} \dots (A3-23)$$

son los números de Gaunt.

Igualando (A3-21) y (A3-22), obtenemos

$$j_\ell(k|\sigma_2 - \sigma_1) Y_L(\widehat{\sigma_2 - \sigma_1}) = 4\pi \sum_{L'} i^{\ell' - \ell} x \dots (A3-24)$$

$$\times \sum_{L''} i^{-\ell''} C_{L,L'}^{L''} j_{\ell'}(kr_2) j_{\ell''}(kr_1) Y_{L'}(\hat{\sigma}_2) Y_{L''}(\hat{\sigma}_1)$$

Por argumentos similares aplicados a la expansión

$$e^{-ik \cdot \sigma} = 4\pi \sum_L (-1)^\ell j_\ell(kr) Y_L(\hat{\sigma}) Y_L(\hat{R}) \dots (A3-25)$$

se obtiene el siguiente teorema de expansión

$$j_\ell(k|\sigma_2 - \sigma_1) Y_L(\widehat{\sigma_2 - \sigma_1}) = 4\pi \sum_{L'} (-1)^{\ell + \ell'} x \dots (A3-26)$$

$$\times \sum_{L''} C_{L,L'}^{L''} j_{\ell'}(kr_2) j_{\ell''}(kr_1) Y_{L'}(\hat{\sigma}_2) Y_{L''}(\hat{\sigma}_1)$$

Para la demostración de los siguientes teoremas, es necesario conocer la expansión en esféricos armónicos de una onda esférica. Para la deducción de esta expansión se remite al lector a la referencia (57). Esta expansión es

$$\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i(k|\sigma_2 - \sigma_1)}}{|\sigma_2 - \sigma_1|} = ik \sum_L h_\ell^{(1)}(kr_1) j_\ell(kr_2) Y_L(\hat{\sigma}_1) \times \dots (A3-27)$$

$$\times Y_L(\hat{\sigma}_2) \quad r_1 > r_2$$

y para argumentos imaginarios

$$\frac{1}{4\pi} \frac{e^{(-k|\sigma_2 - \sigma_1|)}}{|\sigma_2 - \sigma_1|} = \sum_L (-1)^L k_{\rho}^{(1)}(k r_1) j_{\rho}(k r_2) Y_L(\hat{\sigma}_1) Y_L(\hat{\sigma}_2) \dots (A3-28)$$

$r_1 > r_2$

Al igual que con la expansión de una onda plana, la correspondiente expansión de una onda esférica se puede escribir de dos maneras diferentes, a saber

$$\frac{1}{4\pi} \frac{e^{(-k|\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_3|)}}{|\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_3|} = \sum_L (-1)^L k_{\rho}^{(1)}(k|\sigma_2 - \sigma_1|) \times \dots (A3-29)$$

$$\times j_{\rho}(k r_3) Y_L(\widehat{\sigma_2 - \sigma_1}) Y_L(\hat{\sigma}_3) \quad |\sigma_2 - \sigma_1| > r_3$$

$$\text{y} \quad \frac{1}{4\pi} \frac{e^{(-k|\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_3|)}}{|\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_3|} = \sum_{L''} (-1)^{L''} k_{\rho}^{(1)}(k r_1) \times \dots (A3-30)$$

$$\times j_{\rho}^{(1)}(k|\sigma_2 - \sigma_3|) Y_{L''}(\hat{\sigma}_1) Y_{L''}(\widehat{\sigma_2 - \sigma_3}) \quad r_1 > |\sigma_2 - \sigma_3|$$

El teorema de expansión (A3-26) puede escribirse como

$$j_{\rho}^{(1)}(k|\sigma_2 - \sigma_3|) Y_{L''}(\widehat{\sigma_2 - \sigma_3}) = 4\pi \sum_{L'} (-1)^{L+L'} \times \dots (A3-31)$$

$$\times \sum_L C_{L,L'}^{L''} j_{\rho}(k r_2) j_{\rho}(k r_3) Y_{L'}(\hat{\sigma}_2) Y_L(\hat{\sigma}_3)$$

que substituido en (A3-30) da

$$\frac{1}{4\pi} \frac{e^{(-k|\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_3|)}}{|\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_3|} = 4\pi \sum_{L''} k_{\rho}^{(1)}(k r_1) Y_{L''}(\hat{\sigma}_1) \times \dots (A3-32)$$

$$\times \sum_L \sum_{L'} (-1)^L C_{L,L'}^{L''} j_{\rho}(k r_2) j_{\rho}(k r_3) Y_{L'}(\hat{\sigma}_2) Y_L(\hat{\sigma}_3)$$

$$r_1 > r_2 ; r_1 > r_3$$

Igualando (A3-32) y (A3-29) obtenemos el siguiente teorema -
de expansión

$$k_{\rho}^{(1)}(k|\varpi_2 - \varpi_1) Y_L(\widehat{\varpi_2 - \varpi_1}) = 4\pi \sum_{L'} (-1)^{l+l'} \times \dots (A3-33)$$
$$\times \sum_{L''} C_{L, L'}^{L''} k_{\rho}^{(1)}(kr_1) j_{l'}(kr_2) Y_{L''}(\hat{\varpi}_1) Y_{L'}(\hat{\varpi}_2)$$

$r_1 > r_2$

Bibliografía

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- V. Fock, Z. Physik, 61, 126 (1930).
- 2.- J.C. Slater, Phys. Rev., 35, 210 (1930).
- 3.- M. Born y J.R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84, 457 (1927).
- 4.- F.L. Pilar, Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill Book Co. (1968).
- 5.- E. Ludeña, Notas de la Escuela de Espectroscopía, Parte IV, Fac. de Química, U.N.A.M. (1979).
- 6.- W. Pauli, Phys. Rev., 58, 716 (1940).
- 7.- A. Garritz, La Partición Celular del Espacio en Dispersión Múltiple. Modelo de Atomo Renormalizado para simular Ferromagnetismo.; Tesis de Doctorado, Fac. de Química, U.N.A.M. (1977).
- 8.- A. Garritz, Aplicaciones de los Métodos Estadísticos en Química Teórica.; Tesis de Maestría, Fac. de Química, U.N.A.M. (1974).
- 9.- M.E. Ortiz, Estudio Comparativo entre diferentes Modelos - de Intercambio Estadístico.; Tesis de Licenciatura, Fac. - de Química, U.N.A.M. (1978).
- 10.- J.C. Slater, Phys. Rev., 81, 385 (1951).
- 11.- F. Bloch, Z. Physik, 57, 545 (1929).
- 12.- P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc., 26, 376 (1930).
- 13.- R. Gaspar, Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 3, 236 (1954).
- 14.- W. Kohn y L.J. Sham, Phys. Rev., A140, 1133 (1965).

- 15.- J.C. Slater y K.H. Johnson, Phys. Rev., B5, 844 (1972).
- 16.- M.S. Gopinathan, M.A. Whitehead y R. Bogdanovic, Phys. Rev.,
A14, 1 (1976).
- 17.- J.L. Gázquez y J. Keller, Phys. Rev., A16, 4 (1977).
- 18.- F. Herman, I.B. Ortenburger y J.P. Van Dyke, Phys. Rev. Lett.,
22, 807 (1969).
- 19.- F. Herman y K. Schwarz, Computational Solid State Physics,
Plenum Publishing Co. (1972).
- 20.- P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev., B136, 864 (1964).
- 21.- P. Weinberger y K. Schwarz, The SCF-X -Scattered Wave-Me--
thod and Its Applications to Molecular Problems., Reporte
Número 4 del Institut für Technishe Elektrochemie der ---
Technishe Hochschule., Viena, Marzo 22 (1974).
- 22.- K.H. Johnson, Advan. Quantum Chem., 7, 143 (1973).
- 23.- K.H. Johnson, J. Chem. Phys., 45, 3085 (1966).
- 24.- K.H. Johnson, Int. J. Quantum Chem., S1, 361 (1967).
- 25.- K.H. Johnson, Int. J. Quantum Chem., S4, 153 (1971).
- 26.- F.C. Smith Jr. y K.H. Johnson, Phys. Rev. Lett., 22, 1168 (1969).
- 27.- L. Eyges, Phys. Rev., 111, 683 (1958).
- 28.- A. Pisanty, Dispersión Múltiple. Metales Líquidos.; Tesis
de Licenciatura, Fac. de Química, U.N.A.M. (1977).
- 29.- R. Evans y J. Keller, J. Phys. C.: Solid State Phys., 4,
3155 (1971).
- 30.- J. Keller, Int. J. Quantum Chem., 9, 583 (1975).
- 31.- M. Costas y A. Garritz, Nota Técnica Número 7, Depto. de
Química Teórica, D.E.Pg., Fac. de Química, U.N.A.M. (1978).

- 32.- A. Garritz, J.L. Gázquez, M. Castro y J. Keller, *Int. J. Quantum Chem.*, 15, 731 (1979).
- 33.- M. Costas y A. Garritz, *Int. J. Quantum Chem.*, S13, 141 (1979).
- 34.- R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, 1833 (1955).
- 35.- R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 36, 3428 (1962).
- 36.- P. Politzer y R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 55, 5133 (1971).
- 37.- E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, 46, 3320 (1967).
- 38.- P. Politzer y R.R. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6451 (1970).
- 39.- K.R. Roley, *Mol. Phys.*, 27, 81 (1974).
- 40.- R. Heinzmann y R. Ahlrichs, *Theoret. Chim. Acta(Berl.)*, 42, 33 (1976).
- 41.- F.H. Hirshfeld, *Theoret. Chim. Acta(Berl.)*, 44, 129 (1977).
- 42.- N. Rösch, V.H. Smith Jr. y M.H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 5984 (1974).
- 43.- N. Rösch, V.H. Smith Jr. y M.H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, 15, 1768 (1976).
- 44.- D.A. Case y M. Karplus, *Chem. Phys. Lett.*, 39, 33 (1976).
- 45.- S. Larsson, *Theoret. Chim. Acta(Berl.)*, 49, 45 (1978).
- 46.- E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, 46, 3320 (1967).
- 47.- P.O. Löwdin, *Adv. in Phys.*, 5, 96 (1956).
- 48.- A.B. Anderson y R.G. Parr, *Chem. Phys. Lett.*, 10, 293 (1971).
- 49.- J.L. Gázquez y R.G. Parr, *Chem. Phys. Lett.*, 66, 419 (1979).
- 50.- R.J. Bartlett y R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 67, 5828 (1977).
- 51.- E. Switkes, R.M. Stevens y W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 51, 5229 (1969).

- 52.- D. Neumann y J.W. Moskowitz, J. Chem. Phys., 49, 2056 (1968).
- 53.- S.B. Woodruff y M. Wolfsberg, Chem. Phys. Lett., 56, 125
(1978).
- 54.- J.M. Schulman y J.W. Moskowitz, J. Chem. Phys., 47, 3491
(1967).
- 55.- A. Vela y A. Garritz, por publicarse en Int. J. Quantum Chem.,
- 56.- S. Rothenberg, R.H. Young y H.F. Scheafer III, J. Am. Chem.
Soc., 92, 3243 (1970).
- 57.- G. Arfken, Mathematical Methods for Physicists, Second Edition,
Academic Press Inc. (1970).
- 58.- E. Butkov, Mathematical Physics, Addison-Wesley Publishing Co.
(1968).
- 59.- I.N. Sneddon, Special Functions of Mathematical Physics and
Chemistry, Second Edition, Oliver and Boyd, Ltd. (1961).
- 60.- N.N. Lebedev, Special Functions and Their Applications,
Dover Publications, Inc. (1972).