



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

**TEORIA DE FUNCIONALES
LOCALES DE LA DENSIDAD**

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

JUVENCIO ROBLES GARCIA

México, D. F.

1981



**DEPTO. DE PLANTEL Y
EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

P R E F A C I O

El objeto de este trabajo es el de desarrollar un funcional de la energía cinética para sistemas inhomogéneos, con un número finito de electrones.

En el primer capítulo, revisaremos los antecedentes que nos permitirán justificar los motivos que nos han llevado a desarrollar dicho funcional.

Dado que todo el trabajo se ha llevado a cabo en términos del lenguaje de matrices de densidad reducidas de una y dos partículas, el capítulo dos es precisamente una discusión sobre éstas y un análisis de algunas de sus propiedades, aquellas que nos interesan para estudiar la estructura electrónica de átomos y moléculas, (sistemas con un número finito de electrones).

En el capítulo tres, desarrollamos el formalismo del nuevo funcional que por sus características lo hemos denominado Modelo de gas de electrones para sistemas finitos e inhomogéneos.

Finalmente, en el capítulo cuatro, analizaremos la precisión del funcional cuando se utilizan las densidades de Hartree-Fock.

INDICE

	Página
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	3
1.1 LA EXPANSION EN GRADIENTES	3
1.2 CARACTERISTICAS DEL NUEVO FUNCIONAL	5
1.3 MODELO DE BADER	6
1.4 RELACION ENTRE LOS MODELOS DE TB Y ABSP	9
CAPITULO 2. MATRICES DE DENSIDAD	14
2.1 UN POCO DE TEORIA	14
2.2 MATRICES DE DENSIDAD DE HARTREE-FOCK	23
2.3 OTRAS PROPIEDADES IMPORTANTES DE LAS MATRICES DE DENSIDAD DE PRIMERO Y SEGUNDO ORDENES	25
CAPITULO 3. MODELO DE GAS DE ELECTRONES PARA SISTEMAS FINITOS E INHOMOGENEOS	33
3.1 CORRECCIONES AL MOMENTO AL NIVEL DE FERMI	33
A. SISTEMAS INFINITOS	33
B. SISTEMAS FINITOS	34
3.2 FUNCIONAL DE ENERGIA CINETICA PARA UN SISTEMA FINITO	37
CAPITULO 4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES	43
4.1 RESULTADOS	43
4.2 CONCLUSIONES	47
REFERENCIAS	49

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

1.1. LA EXPANSION EN GRADIENTES

La teoría de Hohenberg-Kohn ⁽¹⁾ establece que para el estado basal de un átomo o molécula la energía cinética electrónica es un funcional universal de la densidad de carga, ρ . Desafortunadamente, su forma explícita es desconocida.

La aproximación clásica al funcional $T[\rho]$ para un átomo está dada por la fórmula de Thomas-Fermi (2).

$$T_0[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{2/3} d\tau \quad (1-1)$$

Esta ecuación es adecuada, aunque no muy precisa. Si en ella utilizamos densidades atómicas de Hartree-Fock, (HF), las energías cinéticas que se obtienen son muy grandes con un porcentaje de error entre 5 y 10% ⁽³⁾.

La teoría de Thomas-Fermi, (TF), predice por sí misma ⁽¹⁵⁾ que para átomos neutros,

$$T_0(Z) = -0.7687 Z^{5/3} \quad (1-2)$$

donde Z es la carga nuclear. Lieb y Simon ⁽⁴⁾ han demostrado rigurosamente que esta ecuación es exacta en el límite de Z infinita. Sin embargo, para valores de Z de la tabla periódica la ecuación (1-2) produce un error del 20 al 30%. Además, la densidad que resulta de esta teoría diverge en el origen, y decae asintóticamente como r^{-6} .

Una corrección a la ecuación (1-1) fue sugerida por Weizsacker, ⁽²⁾ quien propuso el término adicional

$$T_w[e] = \frac{1}{8} \int \frac{\nabla e \cdot \nabla e}{e} dt \quad (1-3)$$

que es el funcional exacto de la energía cinética para un átomo monoeléctrico o para un átomo bielectrónico al nivel de HF. Desafortunadamente, la fórmula

$$T[e] = T_0[e] + T_w[e] \quad (1-4)$$

sobrestima en mucho la energía cinética. ⁽⁴⁾

Como la ecuación (1-1) es exacta para un gas de electrones homogéneo, parece natural incluir correcciones por la inhomogeneidad de la densidad electrónica del átomo o molécula. Esto puede hacerse de manera general a través de un desarrollo en gradientes de ρ , ⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾ que tiene la forma

$$T[e] = T_0[e] + T_2[e] + T_4[e] + \dots \quad (1-5)$$

donde

$$T_2[e] = \frac{1}{4} T_w[e] \quad (1-6)$$

$$y \quad T_4[e] = \frac{1}{840} (\pi^2)^{-3/2} \int e^{-1/2} \left[\left(\frac{\nabla^2 e}{e} \right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{\nabla e}{e} \right)^4 + \frac{1}{3} \left(\frac{\nabla e}{e} \right)^4 \right] dt \quad (1-7)$$

(Nótese que el término T_2 no es igual a T_w).

Si truncamos la serie (1-5) hasta el término $T_4[\rho]$, obtenemos valores de T excepcionalmente buenos cuando se utilizan densidades de HF. Sin embargo esta ecuación no constituye un funcional deseable, dado que la derivada funcional de T_4 , $\frac{\delta T_4}{\delta \rho}$, diverge, por lo cual

no nos lleva a una ecuación de Euler físicamente aceptable. Además T_c diverge por sí mismo.

1.2. CARACTERISTICAS DEL NUEVO FUNCIONAL

Son precisamente las propiedades de la derivada funcional, $\frac{\delta T}{\delta \rho}$, las que constituyen la clave para buscar un funcional de la energía cinética adecuado para átomos y moléculas. Es decir, queremos encontrar un funcional que nos lleve a una ecuación diferencial de la densidad que nos dé el comportamiento correcto de ρ cerca y lejos del núcleo.^{(16), (19)}

En vista de lo anterior el término T_w es una componente indispensable de $T[\rho]$ ⁽¹⁷⁾ ya que nos garantiza el comportamiento correcto de ρ tanto en el núcleo, (condición de "Cusp"), como a largo alcance.

Por otro lado como T_0 es el funcional exacto en el límite de $Z=N$ infinita podríamos pensar que el funcional apropiado para un átomo debería tener la forma sugerida por Acharya, Bartolotti, Sears y Parr,⁽³⁾ es decir

$$T[\rho] = T_w[\rho] + T_0[\rho] \gamma(N, Z) \quad (1-8)$$

en donde

$$\gamma(N, Z) \rightarrow 0 \quad \text{PARA } N = Z = 1$$

y

$$\gamma(N, Z) \rightarrow 1 \quad \text{PARA } N = Z \rightarrow \infty$$

Puede notarse que en la ecuación (1-8) T se representa por T_w más correcciones, en contraste con las ecuaciones (1-4) y (1-5) en donde T se representa por T_0 más correcciones. Hacemos énfasis en esto ya que recientemente se ha demostrado que T_w es un componente natural del funcional exacto (22) (23).

Acharya, Bartolotti, Sears y Parr (ABSP) encontraron empíricamente, utilizando densidades atómicas de HF, que con la forma

$$\gamma(N, Z) = 1 - \frac{C}{N^{1/2}} \quad (1-9)$$

(donde C es una constante)

se describe con gran precisión la energía cinética de átomos e iones.

1.3. MODELO DE BADER

En realidad, la importancia que reviste T_w como integrante fundamental del funcional de energía cinética ya había comenzado a ser discutida algún tiempo atrás por Tal y Bader, (TB) ⁽¹⁶⁾.

En su trabajo, TB hacen un análisis del comportamiento local del término $t[\rho]$, que es la densidad de energía cinética, es decir

$$T[e] = \int t[e] dt \quad (1-10)$$

para el átomo de Neón. Aquí utilizaron la matriz de densidad que se obtiene por el método de HF para este sistema, y encontraron que:

- i) El término de Weizsacker, $t_w[\rho]$, reproduce por sí solo, en forma adecuada, la densidad de energía cinética en la región cercana al núcleo, (región de variación rápida).
- ii) A medida que nos alejamos del núcleo, es necesario incluir el término $t_o[\rho]$ para obtener una descripción apropiada (en la región de variación lenta).

De lo anterior vemos que ninguno de estos términos tiene un comportamiento local aceptable para el TOTAL de valores posible de r . Esto parece indicar la imposibilidad de expresar el funcional de energía cinética como un funcional local de la densidad de carga total, lo cual es consecuencia de las propiedades de la misma densidad, $\rho(r)$, que es una función de variación rápida en la región cercana al núcleo y de variación lenta lejos de éste. TB arguyen que, entre las dos alternativas dadas por buscar una expresión no local de ρ , o hacer una partición de la densidad, es más simple la segunda y así presentan un modelo de descomposición de la densidad, dado por

$$\rho(r) = \rho_1(r) + \rho_2(r) \quad (1-11)$$

con

$$\rho_2(r) = \rho(0) e^{-2\lambda r} \quad (1-12)$$

donde $\rho(0)$ es la densidad en el origen. Esta expresión describe bien a la región de variación rápida de la densidad, a través de $\rho_1(r)$, y a la región de variación lenta, a través de $\rho_2(r)$, como se muestra en la Fig.(1).

De hecho, $\rho_1(r)$ se puede interpretar como la contribución del "core" a la densidad total. A partir de la descomposición de ρ , ecuación (1-11), TB modelan su expresión para el funcional de energía cinética como

un funcional de ρ_1 y ρ_2 , proponiendo:

$$T_{TF}[\rho] = \frac{1}{8} \frac{\nabla \rho_1 \cdot \nabla \rho_1}{\rho_1} + \frac{1}{8} \frac{\nabla \rho_2 \cdot \nabla \rho_2}{\rho_2} + \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho_2^{5/3} \quad (1-13)$$

es decir, excluyen al término de Thomas-Fermi en la región cercana al núcleo, en donde basta incluir a T_v .

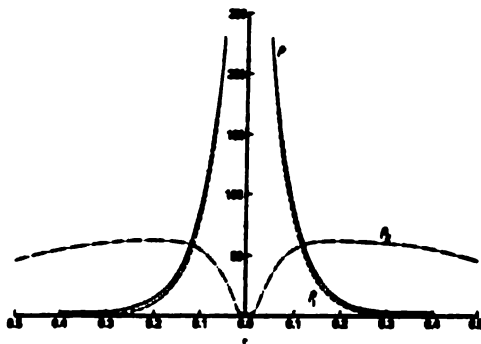


FIGURA (1). Gráfica de $\rho_1(r)$, función de variación rápida de densidad, (---); $\rho_2(r)$, función de variación lenta, (---); y $\rho(r)$, función de densidad total, (—); para el estado basal HP del Neón, contra r . La escala para ρ_2 es 1/20 de la indicada en la ordenada, que es la escala utilizada para ρ y ρ_1 .

A pesar de los buenos resultados numéricos que TB obtienen para el Neón utilizando su funcional, éste tiene el problema de que la partición de la densidad en la que está basado no es única, por lo que los resultados que se obtengan a partir de (1-13) dependerán del tipo de partición que se haya realizado.

1.4. RELACION ENTRE LOS MODELOS DE TB y ABSP

En este momento, queremos discutir la relación estrecha que existe entre estos dos modelos, a pesar de que la forma en que se deriva cada uno de ellos es diferente. En el modelo de TB, el tipo de partición de la densidad que se ha hecho, ecuación (1-11), genera un componente ρ_1 que es de hecho una densidad de la capa K, ya que en la mayoría de los átomos que presentan TB, integra a 2.0 electrones. Por otro lado, en el modelo ABSP el término que se resta en la ecuación (1-9) representa prácticamente la energía cinética de los dos electrones de la capa K de cualquier átomo, como puede verse en la tabla (1). De lo anterior concluimos que debe haber una estrecha semejanza entre la energía cinética que proviene de la ρ_1 del modelo de TB y el término que se resta en el modelo de ABSP, como mostramos a continuación.

Sustituyendo (1-12) en (1-1) se obtiene

$$\begin{aligned} T_{TB} &= \frac{3}{10} (\pi^2)^{1/3} \int c(\rho)^{2/3} e^{-\pi/3 Zr} dt \\ &= \pi \left(\frac{3}{10} \right)^3 c(\rho)^{1/3} \frac{2}{Z} \end{aligned} \quad (1-14)$$

Si nuestros argumentos son correctos, este término debe parecerse mucho al término de ABSP,

TABLA(1). Interpretación del Término de Weissacker

Atomo	$T_w[\rho]^a$	$T_w[\rho_k]^b$	$T[\rho]-T_o[\rho]-T_w[\rho]^c$	$T_o[\rho_k]^d$
He	2.86	2.86	-2.56	2.56
Ne	90.63	92.54	-79.85	84.52
Ar	308.43	308.15	-271.56	281.94
Kr	1276.74	1260.15	-1115.87	1154.54
Xe	2932.02	2859.00	-2557.61	2621.08

- $T_w[\rho]$ calculado con ρ_{total} .
- $T_w[\rho_k]$ calculado con la ρ de los electrones de la capa K. Aproximadamente igual a $T_w[\rho]$
- Diferencia entre la energía cinética exacta y la calculada usando el término de TF más el de Weissacker.
- Energía cinética de Thomas-Fermi correspondiente a la densidad de la capa K. Aproximadamente igual a la diferencia anterior.

$$T_{\text{ABSP}} = \frac{1.503}{N^{0.350}} T_0 \quad (1-15)$$

(donde hemos escrito la forma explícita de su mejor ajuste), es decir

$$\frac{27}{125} \pi \rho(z)^{5/3} \left(\frac{1}{z^3} \right) \approx \frac{1.503}{N^{0.350}} \int \rho^{5/3} dz \quad (1-16)$$

Si usamos para $\rho(z)$ la expresión empírica, (determinada por los mismos TB, a partir de funciones de onda de HF, para átomos de $2 \leq Z \leq 54$),

$$\rho(z) = 0.4798 z^{3.1027} \quad (1-17)$$

tendremos, sustituyendo (1-17) en (1-16) que

$$0.19954340 z^{2.171167} \approx \frac{1.503}{N^{0.350}} \int \rho^{5/3} dz \quad (1-18)$$

llamando X al lado izquierdo de la expresión anterior, y al lado derecho y utilizando las densidades de HF para calcular $\int \rho^{5/3} dz$, si graficamos X contra Y debemos obtener una recta de pendiente M=1, en caso de que se cumpla la igualdad entre estas dos cantidades. Como puede verse en la Fig. (2) esto es lo que prácticamente ocurre, pues los puntos casi no se alejan de la curva sólida $Y = X$.

A pesar de que de la discusión anterior se desprende que efectivamente hay una estrecha semejanza entre lo que hacen TB y lo que hacen ABSP, creemos que tanto la evidencia empírica como los argumentos físicos que sustentan al modelo de ABSP le dan bases mucho más sólidas que las que tiene el modelo de TB, cuya partición de la densidad no es única.

Por lo anterior es que el objeto de este trabajo fue precisamente demostrar, a través de un modelo, la forma

empírica de $\gamma(N, Z)$, sugerida por ABSP. Para ello hemos desarrollado el formalismo de la teoría del gas de electrones para sistemas finitos e inhomogéneos, que se presentará en el capítulo tres. Veremos que en esa derivación aparecerá en forma natural el término de - - Weissacker.

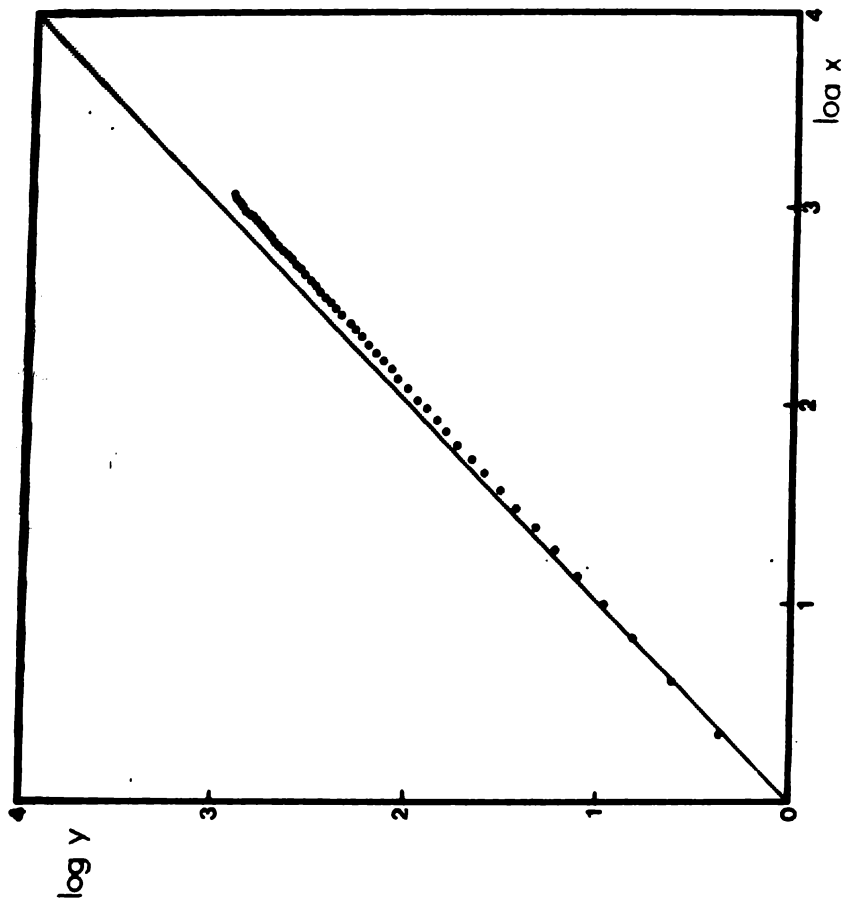


FIGURA (2). Ver texto

CAPITULO 2. MATRICES DE DENSIDAD

En este capítulo se pretende discutir ciertos aspectos y propiedades de las matrices de densidad, con el objeto de generar el lenguaje que nos servirá para presentar y desarrollar el resto de este trabajo.

2.1. UN POCO DE TEORIA ⁽²¹⁾

La forma como se representa el estado independiente del tiempo de un sistema de N partículas en mecánica cuántica, es por medio de una función de onda que se escribe como:

$$\psi = \psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) \quad (2-1)$$

donde cada coordenada τ_i representa las coordenadas de espacio (x_i, y_i, z_i) y spin (s_i) de la i ésima partícula. Por lo tanto tenemos que la ψ es función de $4N$ variables, ($3N$ variables espaciales y N de spin). Aunque esta función de onda es la que contiene toda la información del sistema de N partículas, ocurre que cuando se intenta resolver las ecuaciones en que ésta aparece, en general, nos topamos con extraordinarios problemas matemáticos.

Sin embargo hay ciertas propiedades del sistema que no dependen de estas $4N$ variables. Por ejemplo, en la aproximación no relativista, la energía total depende solo de promedios de las interacciones entre pares de electrones. Esa porción del espacio total $4N$ -dimensional que describe a un par de electrones no constituye un sistema cerrado y por lo tanto no posee una función de onda propia. Para explicar este tipo de sistemas abiertos que no pueden ser descritos por una función de

onda es conveniente generar un ente matemático que sea más general y que en algún caso particular se convierta en dicha función. Dicho ente es la matriz de densidad, función general que describe un espacio conceptual que incluye las funciones de onda de todas las partes del espacio en que éstas existen.

Lo primero que hacemos es definir el operador de densidad para un sistema de N partículas descrito por la función de onda ψ_K . La representación matricial de este operador en la notación de Dirac se escribe como:

$$\rho_K = |\psi_K\rangle\langle\psi_K| \quad (2-2)$$

Este operador tiene 2 propiedades sumamente importantes:

- i) Es hermitiano ($\rho_K = \rho_K^\dagger$)
- ii) Es idempotente $\rho_K^2 = \rho_K \rho_K = \rho_K$

Además puede demostrarse que las 2 propiedades anteriores hacen que ρ_K sea un operador de proyección. Primero probaremos estas propiedades operando sobre un vector arbitrario $|\phi\rangle$ con el operador de densidad:

$$\begin{aligned} \rho_K |\phi\rangle &= |\psi_K\rangle\langle\psi_K|\phi\rangle = |\psi_K\rangle \left\langle \psi_K \left| \sum_i \psi_i c_i \right. \right\rangle = |\psi_K\rangle c_K \\ &= c_K |\psi_K\rangle \end{aligned} \quad (2-3)$$

De donde vemos que

$$\rho_K^\dagger = |\psi_K\rangle\langle\psi_K| = \rho_K \quad (2-4)$$

Y también que

$$e_k^2 = e_k e_k = |\psi_k \times \psi_k| \psi_k \times \psi_k| = |\psi_k \times \psi_k| = e_k \quad (2-5)$$

siempre que ψ_k esté normalizada. De (2-3) vemos que ρ_k proyecta el estado puro ψ_k de una combinación lineal de estados arbitraria. En la representación de Schrödinger el operador de densidad se representa por un operador integral,

$$e_k \phi(\tau) = \int e_k(\tau'|\tau) \phi(\tau) d\tau \quad (2-6)$$

donde

$$e_k(\tau'|\tau) = \psi_k(\tau') \psi_k^*(\tau) \quad (2-7)$$

La función $\rho_k(\tau'|\tau)$ se conoce como matriz de densidad, o más completamente como la matriz de densidad de orden N del sistema. Los símbolos τ' y τ se pueden asociar con los índices dobles de los elementos matriciales. De esta forma la notación $\rho_k(\tau'|\tau)$ en general puede escribirse como:

$$e_k(\tau'|\tau) = \begin{pmatrix} e_k(\tau'_1, \tau_1) & e_k(\tau'_1, \tau_2) & \dots & e_k(\tau'_1, \tau_n) \\ e_k(\tau'_2, \tau_1) & e_k(\tau'_2, \tau_2) & \dots & e_k(\tau'_2, \tau_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ e_k(\tau'_n, \tau_1) & e_k(\tau'_n, \tau_2) & \dots & e_k(\tau'_n, \tau_n) \end{pmatrix} \quad (2-8)$$

Los elementos diagonales de esta matriz ($\tau' = \tau$) dan la función de distribución de probabilidad; (o densidad de probabilidad):

$$\psi_k(\tau) \psi_k^*(\tau) = |\psi_k(\tau)|^2 \quad (2-9)$$

Por otro lado, sabemos que en general el valor esperado de un operador \hat{F} está dado por:

$$\langle \hat{F} \rangle = \langle \psi_K | \hat{F} | \psi_K \rangle = \int_{\hat{F}} \rho_K(\tau' | \tau) d\tau \quad (2-10)$$

Para evaluar esta integral se sigue la convención de que \hat{F} opera solamente sobre las variables no primadas y de fijar $\tau' = \tau$ después de operar con \hat{F} y antes de integrar. La operación anterior de integración, es análoga a tomar la traza de un producto de matrices y es to se acostumbra escribir en forma simbólica como:

$$\langle \hat{F} \rangle = \text{Tr} \left[\hat{F} \rho_K(\tau' | \tau) \right] \quad (2-11)$$

Aquí es pertinente recordar que se conoce por el nombre de traza a la suma de los elementos diagonales de una matriz cuadrada.

A partir de ahora, centraremos nuestro interés en algún estado puro específico por lo que omitiremos el subíndice K .

Los elementos diagonales

$(\tau'_1 = \tau_1, \tau'_2 = \tau_2, \dots, \tau'_N = \tau_N)$ de la matriz de densidad (2-7) determinan la probabilidad de que el primer electrón se encuentre en el elemento de volumen $d\tau_1$, el segundo electrón simultáneamente en $d\tau_2$, ... y el N -ésimo electrón en $d\tau_N$. Pero como los electrones son partículas indistinguibles, cualquiera de ellos puede encontrarse igualmente en cualquier elemento de volumen, por lo que la probabilidad de N electrones ocupando N elementos de volumen $d\tau_1, d\tau_2, \dots, d\tau_N$ en cualquier orden está dada por:

$$N! \rho(\tau | \tau) = \Gamma(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N | \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) \quad (2-12)$$

donde introducimos la nueva matriz de densidad Γ , definida en forma general por:

$$\Gamma(\tau'_1, \tau'_2, \dots, \tau'_n | \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) = N! \psi(\tau'_1, \tau'_2, \dots, \tau'_n) \times \psi^*(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n) \quad (2-13)$$

Puede verse que la Γ es simplemente una renormalización de $\rho(\tau' | \tau)$ a $N!$ es decir, mientras que $\text{Tr}[\rho(\tau' | \tau)] = 1$, ahora $\text{Tr}[\Gamma(\tau' | \tau)] = N!$

A continuación introduciremos el concepto de matriz de densidad reducida de orden p , ($1 \leq p \leq N$), en la que los elementos diagonales determinan la probabilidad de encontrar p electrones en cualquier orden en los elementos de volumen $d\tau_1, d\tau_2, \dots, d\tau_p$

Su definición es:

$$\Gamma(\tau'_1, \tau'_2, \dots, \tau'_p | \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p) = p! \binom{N}{p} \int \psi(\tau'_1, \tau'_2, \dots, \tau'_p, \tau'_{p+1}, \dots, \tau'_N) \times \psi^*(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p, \tau_{p+1}, \dots, \tau_N) d\tau_{p+1}, \dots, d\tau_N \quad (2-14)$$

donde $\binom{N}{p} = \frac{N!}{p!(N-p)!}$ es el número de maneras indistinguibles de colocar N electrones en p elementos de volumen. Es necesario hacer notar que estamos normalizando la matriz de densidad de p -ésimo orden a $p! \binom{N}{p}$, según la convención de McWeeny.

Por comodidad omitiremos en adelante el adjetivo "reducida" al hablar de estas matrices, cuya utilidad principal radica en que facilitan la evaluación de valores esperados de operadores que no dependen de los $4N$ grados de libertad del sistema. Si un operador \hat{F} arbitrario depende solamente de p partículas en un momento dado, su valor esperado está dado por:

$$\langle \hat{F} \rangle = \frac{1}{p!} \int \hat{F} \Gamma(\tau'_1, \tau'_2, \dots, \tau'_p | \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_p \quad (2-15)$$

De esto podemos pensar que la matriz de densidad de p-ésimo orden proporciona una descripción completa de todas las propiedades de un sistema de N partículas que en un momento dado dependen solamente de las coordenadas de p partículas. Por otro lado, teniendo la matriz de densidad de p-ésimo orden es relativamente fácil obtener las matrices de densidad de órdenes inferiores por integraciones sucesivas. Las matrices de densidad sucesivas se relacionan por:

$$\begin{aligned} & (N-p) \Gamma(\tau'_1, \tau'_2, \dots, \tau'_p | \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p) \\ &= \int \Gamma(\tau'_1, \tau'_2, \dots, \tau'_p, \tau'_{p+1} | \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{p+1}) d\tau_{p+1} \quad (2-16) \end{aligned}$$

De lo anterior se ve que la matriz de densidad de p-ésimo orden puede obtenerse a partir de la matriz de densidad de orden N integrando N-p veces.

Con lo dicho hasta ahora, podemos concluir que la función de onda de N partículas contiene más información de la que en realidad necesitamos para evaluar los valores esperados de muchos operadores, por lo que podríamos muy bien pasarnos sin dicha función de onda, si tuviéramos la matriz de densidad de p-ésimo orden adecuada.

En particular tenemos que en el estudio electrónico de átomos y moléculas son de enorme utilidad las matrices de densidad reducidas de primer orden (o de una partícula):

$$\gamma(\tau'_1 | \tau_1) = N \int \Psi(\tau'_1, \tau'_2, \dots, \tau'_N) \Psi^*(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_N \quad (2-17)$$

y la de segundo orden (o de dos partículas)

$$\Pi(\tau'_1, \tau'_2 | \tau_1, \tau_2) = N(N-1) \int \Psi(\tau'_1, \tau'_2, \dots, \tau'_N)$$

$$\times \Psi^*(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) d\tau_3 d\tau_4 \dots d\tau_N \quad (2-18)$$

ya que a partir de éstas, se puede determinar la energía total del sistema.

(Para simplificar la notación, en adelante nos referiremos a la matriz de densidad de primer orden por el símbolo γ' y a la de segundo orden por π' . Al referirnos exclusivamente a sus elementos diagonales, solamente omitiremos las primas).

A partir de la ecuación (2-16), puede verse que la matriz de densidad de primer orden se relaciona con la de segundo orden por:

$$\gamma' = \frac{1}{N-1} \int \pi' d\tau_2 \quad (2-19)$$

Consideraremos a continuación los valores esperados de operadores mono y bi-electrónicos en términos de las matrices de densidad reducidas de primer y segundo órdenes. Primero escribiremos un operador monoeléctrico en la forma

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^N \hat{F}_i \quad (2-20)$$

Ahora analizaremos por separado el caso de operadores del tipo \hat{F}_1 que comprendan diferenciación (como ∇_1^2) y aquéllos que no (como r_1^{-1}). Para el primer caso tenemos:

$$\begin{aligned} \langle \hat{F} \rangle &= \langle \Psi | \sum_i \hat{F}_i | \Psi \rangle = N \langle \Psi | \hat{F}_1 | \Psi \rangle \\ &= N \int \hat{F}_1 \Psi(\tau'_1, \tau'_2, \dots, \tau'_N) \Psi^*(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \quad (2-21) \end{aligned}$$

si integramos ahora sobre N-1 coordenadas obtenemos

$$\langle \hat{F} \rangle = \frac{N}{N!} (N-1)! \int \hat{F}_1 \delta' dt_1 = \int \hat{F}_1 \delta' dt_1 \quad (2-22)$$

y en el caso en que \hat{F}_1 no comprenda diferenciación, sólo necesitamos los elementos diagonales de la matriz de densidad de primer orden. Para ese caso, podemos suprimir las primas:

$$\langle \hat{F} \rangle = \int \hat{F}_1 \delta dt_1 \quad (2-23)$$

De lo anterior, podemos concluir que el valor esperado de un operador monoeléctrico sólo depende de la matriz de densidad de primer orden.

Ahora consideremos operadores bi-eletrónicos con la forma general:

$$\hat{G} = \sum_{i'j'} \hat{G}_{ij} \quad (2-24)$$

y que no comprendan diferenciación (como r_{ij}^{-1})

$$\langle \hat{G} \rangle = \langle \Psi | \sum_{i'j'} \hat{G}_{ij} | \Psi \rangle = \binom{N}{2} \int \hat{G}_{ij} \Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N)$$

$$\times \Psi^*(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \quad (2-25)$$

donde $\binom{N}{2}$ cuenta el número de pares electrónicos. Integrando sobre N-2 coordenadas electrónicas obtenemos:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{G} \rangle &= \frac{(N-2)!}{N!} \binom{N}{2} \iint \hat{G}_{12} \pi \, dt_1, dt_2 \\
 &= \frac{1}{2} \iint \hat{G}_{12} \pi \, dt_1, dt_2
 \end{aligned} \tag{2-26}$$

de donde vemos que el valor esperado de un operador bi-electrónico que no comprenda diferenciación depende de los elementos diagonales de la matriz de densidad de dos partículas.

Con lo que hemos hecho hasta ahora, podemos escribir la aproximación no relativista a la energía de un átomo como:

$$E = -\frac{1}{2} \int \nabla^2 \psi^* \psi \, dt_1 - Z \int \frac{\psi^* \psi}{r_1} \, dt_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\pi^* \pi}{r_{12}} \, dt_1, dt_2 \tag{2-27}$$

En la ecuación anterior es de suma importancia notar que la energía cinética depende de los elementos no diagonales de la matriz de densidad de primer orden y que la energía potencial depende de los elementos diagonales de las matrices de densidad de primer y segundo órdenes.

De la ecuación (2-19) notamos que la energía total de un átomo queda completamente determinada en general por la matriz de densidad de segundo orden. De aquí la importante conclusión de que si se conociesen las restricciones que π debe satisfacer, podríamos pasárnosla bien sin tener que conocer la ψ , al menos por lo que se refiere a valores esperados de operadores mono y bi-electrónicos. De lo anterior se entiende el creciente interés suscitado en los últimos años por el estudio de las matrices de densidad reducidas y de sus propiedades.

Algunas interpretaciones físicas que podemos hacer de nuestro estudio anterior son las siguientes. La cantidad $\gamma d\tau_1$ puede verse como la probabilidad (normalizada a N) de encontrar a cualquiera de los electrones en el elemento de volumen $d\tau_1$ con los demás electrones en posiciones arbitrarias. La cantidad $\pi d\tau_1 d\tau_2$ representa la probabilidad (normalizada a $N(N-1)$) de encontrar algún electrón en $d\tau_1$ y cualquier otro en $d\tau_2$, con todos los demás en posiciones arbitrarias.

2.2. MATRICES DE DENSIDAD DE HARTREE-FOCK

Consideremos ahora las funciones de onda de Hartree-Fock. La matriz de densidad de orden N en términos de la función de onda determinantal de Hartree-Fock puede escribirse como:

$$\Gamma(\tau'_1, \tau'_2, \dots, \tau'_N | \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N) = \rho(\tau' | \tau) \quad (2-28)$$

donde $\rho(\tau' | \tau)$ se define en forma análoga a la $\rho_K(\tau' | \tau)$ de la ecuación (2-8) para un estado K en particular. En general, el elemento determinantal queda dado por:

$$\rho(\tau'_i, \tau_j) = \sum_{k=1}^N \phi_k(\tau'_i) \phi_k^*(\tau_j) \quad (2-29)$$

A este elemento determinantal se le llama Matriz de Densidad de Fock-Dirac. La matriz de densidad de orden N de Hartree-Fock, Ec. (2-28), puede integrarse según se ha descrito con anterioridad para obtener las matrices de densidad reducidas de cualquier orden. Así obtenemos la de orden p :

$$\Gamma(\tau'_1, \tau'_2, \dots, \tau'_p | \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p) = \begin{pmatrix} e(\tau'_1, \tau_1) & e(\tau'_1, \tau_2) & \dots & e(\tau'_1, \tau_p) \\ e(\tau'_2, \tau_1) & e(\tau'_2, \tau_2) & \dots & e(\tau'_2, \tau_p) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ e(\tau'_p, \tau_1) & e(\tau'_p, \tau_2) & \dots & e(\tau'_p, \tau_p) \end{pmatrix} \quad (2-30)$$

y en particular obtenemos las matrices de densidad de primer orden:

$$\gamma' = e(\tau'_1, \tau_1) = \sum_{\kappa=1}^N \phi_{\kappa}(\tau'_1) \phi_{\kappa}^*(\tau_1) \quad (2-31)$$

y de segundo orden:

$$\Pi' = \begin{pmatrix} e(\tau'_1, \tau_1) & e(\tau'_1, \tau_2) \\ e(\tau'_2, \tau_1) & e(\tau'_2, \tau_2) \end{pmatrix} \quad (2-32)$$

De la ecuación (2-31) puede verse que la matriz de densidad de Fock-Dirac es justamente la matriz de densidad de primer orden. Algo sumamente importante es que todas las matrices de densidad de orden superior están completamente determinadas por la γ' , la que por consiguiente - - - determina la totalidad de la situación física.

Algunas características importantes de la γ' son las siguientes:

- 1) La γ' es idempotente como se demuestra enseguida. En términos del producto de matrices podemos escribir:

$$\begin{aligned} (\gamma')^2 &= \int \gamma(\tau'_1 | \xi) \gamma(\xi | \tau_2) d\xi = \sum_{\kappa} \sum_{\lambda} \phi_{\kappa}(\tau'_1) \phi_{\lambda}^*(\tau_2) \\ &\times \int \phi_{\lambda}(\xi) \phi_{\lambda}^*(\xi) d\xi = \sum_{\kappa} \sum_{\lambda} \phi_{\kappa}(\tau'_1) \phi_{\lambda}^*(\tau_2) \delta_{\kappa\lambda} \\ &= \sum_{\kappa} \phi_{\kappa}(\tau'_1) \phi_{\kappa}^*(\tau_2) = \gamma' \end{aligned} \quad (2-33)$$

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

predecir energías con muy buena precisión por lo que conviene profundizar el estudio de dichas propiedades⁽¹¹⁾.

De estas matrices, que fueron introducidas en las ecuaciones (2-17), y (2-18), solamente necesitaremos sus elementos diagonales y, por comodidad en la notación, las definiremos en la forma:

$$\chi(\tau_i | \tau_i) = e(1) = n \int |\psi(1,2,\dots,n)|^2 d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_n \quad (2-36)$$

y la de segundo orden como:

$$\Pi(\tau_1, \tau_2 | \tau_1, \tau_2) = \Pi(1,2) = n(n-1) \int |\psi(1,2,\dots,n)|^2 d\tau_3 d\tau_4 \dots d\tau_n \quad (2-37)$$

$\rho(1)$ es la densidad de carga en el punto 1 y la probabilidad de encontrar a cualquiera de los n electrones en dicho punto. Por otro lado, $\pi(1,2)$ es la densidad de pares y la probabilidad de encontrar simultáneamente a uno de los n electrones en el punto 1 y a otro en el punto 2. De las Ecs. (2-36) y (2-37) y de la normalización de ψ puede verse que

$$\int e(1) d\tau_1 = n \quad (2-38)$$

$$\int \Pi(1,2) d\tau_1 d\tau_2 = n(n-1) \quad (2-39)$$

$$\int \Pi(1,2) d\tau_2 = (n-1) e(1) \quad (2-40)$$

Por otra parte pensemos que cuando los electrones se alejan mucho uno de otro, su movimiento puede considerarse independiente. Hablamos entonces de la función de distribución de densidad de pares independiente, que usual pero incorrectamente se escribe como

$$\Pi^{ind}(1,2) = e(1)e(2) \quad (2-41)$$

Esta expresión es incorrecta porque no preserva la normalización. Lo anterior puede verse si integramos ambos lados sobre $d\tau_1$ y $d\tau_2$

$$\int \Pi^{ind}(1,2) d\tau_1 d\tau_2 = \int e(1)e(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$n(n-1) \neq nn$$

$$n^2 - n \neq n^2$$

De lo anterior vemos que la ecuación (2-41) solo puede ser válida para sistemas con n muy grande, en los que $n^2 - n \approx n^2$. Sin embargo no nos sirve para sistemas finitos. McWeeny⁽²⁴⁾ ha mostrado que la expresión correcta de la función de pares independiente es

$$\Pi^{ind}(1,2) = e(1)e(2) \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2-42)$$

Antes de continuar nuestro análisis, generalizaremos nuestras ecuaciones para el caso spin-polarizado, para lo cual separamos a la $\rho(1)$ y la $\pi(1,2)$ en sus componentes de spin.

$$e(1) = e_{\uparrow}(1) + e_{\downarrow}(1) \quad (2-43)$$

$$\Pi(1,2) = \Pi_{\uparrow\uparrow}(1,2) + \Pi_{\uparrow\downarrow}(1,2) + \Pi_{\downarrow\uparrow}(1,2) + \Pi_{\downarrow\downarrow}(1,2) \quad (2-44)$$

donde $\pi_{\uparrow\downarrow}(1,2)$ es la probabilidad de encontrar un electrón con spin hacia arriba en el punto 1 y otro con spin hacia abajo, simultáneamente en el punto 2, y en forma análoga los otros términos. De las 2 Ecs. anteriores, y

en analogía con las Ecs. (2-38)-(2-40), es fácil ver que

$$\int e_p(i) dt_i = n_p \quad (2-45)$$

$$\int e_b(i) dt_i = n_b \quad (2-46)$$

$$\int \Pi_{pp}(1,2) dt_1 dt_2 = n_p(n_p - 1) \quad (2-47)$$

$$\int \Pi_{bb}(1,2) dt_1 dt_2 = n_b(n_b - 1) \quad (2-48)$$

$$\int \Pi_{pp}(1,2) dt_2 = (n_p - 1) e_p(1) \quad (2-49)$$

$$\int \Pi_{pb}(1,2) dt_1 dt_2 = \int \Pi_{bp}(1,2) dt_1 dt_2 = n_p n_b \quad (2-50)$$

donde n_p es el número de electrones con spin hacia arriba, n_b los que tienen spin hacia abajo y $n = n_p + n_b$

Igualmente y en forma análoga a (2-42) tenemos,

$$\Pi_{pp}^{\text{ind}}(1,2) = e_p(1) e_p(2) \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2-51)$$

$$\Pi_{pb}^{\text{ind}}(1,2) = e_p(1) e_b(2) \quad (2-52)$$

y similares para $\pi_{++}^{\text{ind}}(1,2)$ y $\pi_{++}^{\text{ind}}(1,2)$

Por otra parte, podemos escribir las funciones de densidad de pares, donde el movimiento electrónico si está correlacionado, como

$$\Pi_{pp}(1,2) = e_p(1) e_p(2) (1 + f_{pp}(1,2)) \quad (2-53)$$

$$\Pi_{pb}(1,2) = e_p(1) e_b(2) (1 + f_{pb}(1,2)) \quad (2-54)$$

y similares para $\bar{\psi}_{\uparrow\uparrow}(1,2)$ y $\bar{\psi}_{\uparrow\downarrow}(1,2)$. En las 2 Ecs. anteriores, las f son funciones o factores de correlación que toman en cuenta el hecho de que el movimiento de los electrones no es independiente.

Aquí cabe hacer notar que en las aproximaciones de Hartree-Fock y del Método X_α , $f_{\uparrow\uparrow}(1,2) = f_{\uparrow\downarrow}(1,2) = 0$, es decir no se considera la correlación entre electrones de spins diferentes. En lo que sigue sólo consideramos la correlación entre electrones con spins iguales.

Podemos escribir la energía de interacción electrón-electrón como:

$$\begin{aligned}
 E^{ee} &= \left\langle \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle = \frac{1}{2} \int \Psi^2(1, \dots, n) \left[\sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \\
 &\quad \times \Psi(1, \dots, n) dt_1 \dots dt_n = \frac{1}{2} n(n-1) \int |\Psi(1, \dots, n)|^2 \\
 &\quad \times \frac{1}{r_{12}} dt_1 dt_2 \dots dt_n \quad (2-55)
 \end{aligned}$$

que con las Ecs. (2-25)-(2-27) se reduce a:

$$E^{ee} = \left\langle \sum_{i,j} r_{ij}^{-1} \right\rangle = \frac{1}{2} \int \frac{1}{r_{12}} \pi(1,2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2-56)$$

Si en la Ec. anterior sustituimos $\pi(1,2)$ en términos de sus componentes de spin, (Ecs. (2-53) y (2-54)) obtenemos

$$\begin{aligned}
 E^{ee} &= \frac{1}{2} \int \frac{1}{r_{12}} e(1)e(2) d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int \frac{1}{r_{12}} e_\alpha(1)e_\beta(2) \\
 &\quad \times f_{\alpha\alpha}(1,2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2-57)
 \end{aligned}$$

En esta expresión, el primer término es la energía de interacción coulombica entre los electrones y el segundo es la energía de intercambio. El segundo término de esta

ecuación, lo podemos escribir como:

$$E_x^{EX} = \frac{1}{2} \int e_p(1) U_{xp}(1) dt_1 \quad (2-58)$$

donde hemos definido el potencial de intercambio $U_{xp}(1)$ como

$$U_{xp}(1) = \int r_{12}^{-1} e_p(2) f_{pp}(1,2) dt_2 \quad (2-59)$$

el cual vemos que corresponde a una carga de intercambio ρ_p^{EX} en la posición 2, dada por

$$e_p^{EX}(2) = e_p(2) f_{pp}(1,2) \quad (2-60)$$

Esta $\rho_p^{EX}(2)$ posee una serie de propiedades importantes que en conjunto definen lo que llamamos intercambio o agujero de Fermi, y son las siguientes

i) Del principio de exclusión de Pauli tenemos que

$$\Pi_{pp}(1,1) = 0 \quad , \text{ por lo de que de (2-53) y (2-60)}$$

$$e_p(1) e_p(1) (1 + f_{pp}(1,1)) = 0$$

$$e_p(1) f_{pp}(1,1) = -e_p(1) \quad \text{y finalmente}$$

$$e_p^{EX}(1) = -e_p(1) \quad (2-61)$$

en donde hemos usado el hecho de que

$$e_p^{EX}(1) = e_p(1) f_{pp}(1,1) \quad (2-62)$$

De (2-61) concluimos que el agujero de Fermi, en la posición del electrón de referencia, (1), posee una densidad igual a la densidad de los electrones con el mismo spin en ese punto. Pero como puede verse de la Ec. (2-60), en cualquier otro punto su densidad puede variar considerablemente de ese valor. ⁽¹⁶⁾

ii) usando

$$\Pi_{\uparrow\uparrow}(1,2) d\tau_2 = (n_{\uparrow} - 1) e_{\uparrow}(1)$$

e integrando sobre $d\tau_2$

$$\int e_{\uparrow}^{\text{ex}}(a) d\tau_2 = \int e_{\uparrow}(a) f_{\uparrow\uparrow}(1,2) d\tau_2 = -1 \quad (2-63)$$

De donde vemos que la carga de intercambio que se remueve efectivamente de la distribución es igual a -1.

iii) Cuando el electrón 1 y el 2 se separan mucho podemos pensar que el movimiento de cada uno se hace independiente del otro, por lo que podemos esperar que

$$\Pi_{\uparrow\uparrow}(1,2) \xrightarrow{r_{12} \rightarrow \infty} \Pi_{\uparrow\uparrow}^{\text{ind}}(1,2)$$

y con la Ec. (2-42) vemos que entonces

$$e_{\uparrow}^{\text{ex}}(a) \xrightarrow{r_{12} \rightarrow \infty} -\frac{e_{\uparrow}(a)}{n_{\uparrow}} \quad (2-64)$$

Físicamente esto significa que cuando un electrón de spin hacia arriba se retira de la distribución, la probabilidad de encontrar un electrón parecido se reduce en todas partes por un factor de $\frac{1}{n_{\uparrow}}$.

También de la Ec. (2-61) vemos que la densidad del agujero de Fermi es igual a $\rho_{\uparrow}(1)$ para $r_{12}=0$ y tiende a $\frac{\rho_{\uparrow}(2)}{n_{\uparrow}}$ para r_{12} suficientemente grande.

Las tres propiedades anteriores son fundamentales para modelar sistemas que tienen un número finito de electrones (átomos y moléculas) y serán utilizadas para desarrollar el funcional de energía cinética.

CAPITULO 3. MODELO DE GAS DE ELECTRONES PARA SISTEMAS FINITOS E INHOMOGENEOS

3.1 CORRECCIONES AL MOMENTO AL NIVEL DE FERMI A. SISTEMAS INFINITOS.

El término de energía cinética de Thomas-Fermi puede derivarse de la siguiente manera (para una derivación alternativa, consultar ref. (12) o ref. (13)).

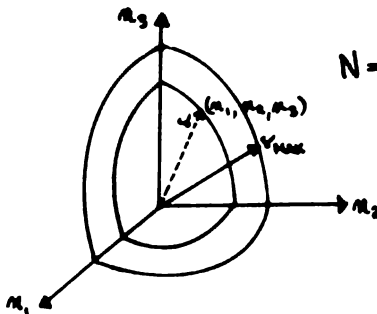
La energía de una partícula libre en una caja cúbica, de longitud l es

$$E = \frac{\hbar^2}{8ml^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (3-1)$$

haciendo $\psi^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$, y usando $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, tenemos

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ml^2} \psi^2 = \frac{\psi^2 \pi^2}{2V^{2/3}} \quad , \text{ (en unidades atómicas) } \quad (3-2)$$

Dado que hay un nivel de energía por cada conjunto de números enteros n_1, n_2 y n_3 , el número total de estados lo podemos aproximar por el volumen del octante de una esfera de radio ψ_{\max} . Es decir, suponemos que para un sistema infinito podemos considerar a ψ_{\max} como una variable continua. Como en cada estado podemos acomodar dos electrones (Principio de Exclusión de Pauli) tendremos que el número total N , estará dado por



$$N = 2 \left[\frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi \psi_{\max}^3 \right) \right] \quad (3-3)$$

de donde

$$v_{\max} = \left(\frac{3}{\pi} N \right)^{1/3} \quad (3-4)$$

lo que justifica considerar a v_{\max} como continua.

Dado que

$$v_{\max}^2 = \frac{2V^{2/3}}{\pi^2} E_{\max} \quad (3-5)$$

y $e = \frac{N}{V}$, obtenemos, sustituyendo la Ec. (3-4) en la (3-2) que

$$E_{\max} = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} e^{2/3} \quad (3-6)$$

Usando ahora

$$E_{\max} = T_{\max} = \frac{1}{2m} p_{\max}^2 \\ = \frac{1}{2} p_{\max}^2 \quad , \text{(en unidades atómicas)}, \quad (3-7)$$

e igualando (3-7) con (3-6), obtenemos el momento al nivel de Fermi,

$$p_{\max} = (3\pi^2 e)^{1/3} \quad (3-8)$$

que para el caso spin polarizado puede escribirse como

$$p_{\max} = (6\pi^2 e_p)^{1/3} \quad (3-9)$$

B. SISTEMAS FINITOS.

El procedimiento seguido en la sección A, para contar el número total de electrones en términos de v_{\max} equivale a tomar

$$N = 2 \left[\frac{1}{8} \int_0^{v_{\max}} 4\pi v^2 dv \right] \quad (3-10)$$

ya que v_{\max} se considera como una variable continua. Sin embargo, para un sistema con un número finito (y en ocasiones muy pequeño) de electrones, v_{\max} describe un espacio discreto. Por lo tanto, para estos casos puede seguirse exactamente el mismo procedimiento que se acaba de describir (sección A) pero sustituyendo las integrales por sumas de series donde sea necesario. Así, la Ec. (3-10) que da el número de partículas se puede escribir, para un sistema finito pero con un gran número de electrones (es decir N muy grande), como

$$N = 2 \left[\frac{1}{8} \sum_{v=0}^{v_{\max}} 4\pi v^2 \right] = \pi \sum_{v=0}^{v_{\max}} v^2 \quad (3-11)$$

A partir de este momento, desarrollaremos nuestro formalismo para el caso spin polarizado, de manera que $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ y

$$N_{\uparrow} = \frac{\pi}{2} \sum_{v=0}^{v_{\max}} v^2 \quad (3-12)$$

que equivale a

$$N_{\uparrow} = \frac{\pi}{2} \frac{v_{\max}}{6} (2v_{\max} + 1)(v_{\max} + 1) \quad (3-13)$$

y puede reescribirse como

$$\frac{12N_{\uparrow}}{\pi} = v_{\max} (2v_{\max} + 1)(v_{\max} + 1) \quad (3-14)$$

Como queremos expresar a v_{\max} en términos de N_{\uparrow} , (supuesta muy grande), hacemos un desarrollo asintótico de (3-14), con lo que obtenemos

$$v_{\max} = \left(\frac{6N_{\uparrow}}{\pi} \right)^{1/3} - \frac{1}{2} + \frac{1}{12} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} N_{\uparrow}^{-1/3} + \mathcal{O}(N_{\uparrow}^{-5/3}) \quad (3-15)$$

que se puede reescribir en la forma

$$v_{\max} = \left(\frac{6N_p}{\pi}\right)^{1/3} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} N_p^{-1/3} + \frac{1}{12} \left(\frac{\pi}{12}\right)^{2/3} N_p^{-2/3} + \Theta(N_p^{-2}) \right] \quad (3-16)$$

Sustituyendo (3-16) en (3-5), y usando $\bar{v}_p = \frac{v_{\max}}{2}$, dado que N_p es grande, (\bar{v} es constante pero será sustituida por $\rho(r)$ en adelante), obtenemos

$$e_p = \frac{1}{6\pi^2} (2E_{\max})^{3/2} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} N_p^{-1/3} + \frac{1}{12} \left(\frac{\pi}{12}\right)^{2/3} N_p^{-2/3} + \Theta(N_p^{-2}) \right]^{-3} \quad (3-17)$$

despejando E_{\max} , se llega a que

$$E_{\max} = \frac{1}{2} \left\{ 6\pi^2 e_p \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} N_p^{-1/3} + \frac{1}{12} \left(\frac{\pi}{12}\right)^{2/3} N_p^{-2/3} + \Theta(N_p^{-2}) \right]^3 \right\}^{2/3} \quad (3-18)$$

$$\text{y como } E_{\max} = \frac{v_{\max}^2}{2} \quad (3-19)$$

$$p_{p\max} = (6\pi^2 e_p)^{1/3} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} N_p^{-1/3} + \frac{1}{12} \left(\frac{\pi}{12}\right)^{2/3} N_p^{-2/3} + \Theta(N_p^{-2}) \right] \quad (3-20)$$

La Ec. (3-20), nos proporciona una serie de correcciones al momento al nivel de Fermi, debidas a que el sistema tiene un número finito de electrones. Estas correcciones modificarán las expresiones para la energía cinética aún cuando continuemos trabajando bajo la suposición de un gas de electrones homogéneo. Puede notarse, que cuando $N_p \rightarrow \infty$, la Ec. (3-20) se reduce a la Ec. (3-8), es decir

$$p_{p\max} \xrightarrow{N_p \rightarrow \infty} (6\pi^2 e_p)^{1/3}$$

3.2 FUNCIONAL DE ENERGIA CINETICA PARA UN SISTEMA FINITO.

Antes de continuar, haremos otras consideraciones, concernientes con el número de electrones.

Como vimos en el Capítulo Dos, la energía de intercambio puede escribirse en la forma

$$E_{\uparrow}^{\text{ex}} = \frac{1}{2} \int e_p(1) e_p(2) f_{pp}(1,2) r_{12}^{-1} d\tau_1 d\tau_2 \quad (3-21)$$

o bien en la forma

$$E_{\uparrow}^{\text{ex}} = -\frac{1}{2} \int \frac{\gamma(r_1, r_2) \gamma(r_2, r_1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (3-22)$$

donde $\gamma(r_1, r_2)$ es la matriz de densidad reducida de primer orden de Hartree-Fock, que está dada por la Ec. (2-31).

De (3-21) y (3-22), podemos hacer la siguiente identificación

$$\gamma(1,2) \gamma(2,1) = -f_{pp}(1,2) e_p(1) e_p(2) \quad (3-23)$$

$$\text{y como } \gamma(1,2) = \gamma(2,1) \quad (3-24)$$

tendremos de la Ec. (3-23) que

$$\gamma(1,2) = G_{pp}(1,2) (e_p(1) e_p(2))^{1/2} \quad (3-25)$$

$$\text{con } G_{pp}(1,2) \equiv [-f_{pp}(1,2)]^{1/2} \quad (3-26)$$

Al nivel de Hartree-Fock, $\gamma(1,2) = \gamma(1,1')$, y ya que

La energía cinética de un sistema de muchos electrones está dada por la Ec. (2-27),

$$T = -\frac{1}{2} \int \nabla_r^2 \psi(1,1') \Big|_{1,1'=1} d\tau, \quad (3-27)$$

sustituyendo (3-25) en (3-27), tendremos que la densidad de energía cinética $t[\rho]$, queda dada por

$$t[e(1)] = -\frac{1}{2} \nabla_2^2 \left[G_{\uparrow\uparrow}(1,2) (e_r(1) e_r(2))^{1/2} \right] \Big|_{2=1} \quad (3-28)$$

A continuación podemos ver que las condiciones adicionales, debidas al número finito de electrones, son justamente las que provienen de $G_{\uparrow\uparrow}(1,2)$, a través de $f_{\uparrow\uparrow}(1,2)$, ya que ésta última debe expresarse en la forma

$$f_{\uparrow\uparrow}(1,2) = - \left[\left(1 - \frac{1}{N_p}\right) C_{\uparrow\uparrow}(1,2) + \frac{1}{N_p} \right] \quad (3-29)$$

donde $C_{\uparrow\uparrow}(1,2)$, debe cumplir en general con que

$$C_{\uparrow\uparrow}(1,1) = 1 \quad (3-30)$$

$$C_{\uparrow\uparrow}(1,2) \xrightarrow[r_2 \rightarrow \infty]{} 0 \quad (3-31)$$

para así satisfacer las condiciones (2-61) y (2-64).

En particular, $C_{\uparrow\uparrow}(1,2)$ puede aproximarse por la de un gas de electrones libres,

$$C_{\uparrow\uparrow}(1,2) = 9 \left(\frac{3e\pi X - X \cos X}{X^3} \right)^2 \quad (3-32)$$

$$\text{donde } x = r_{12} p_{f\uparrow} \quad (3-33)$$

Puede demostrarse, utilizando el desarrollo en series de Taylor de las funciones seno y coseno, que efectivamente $C_{ff}(i,1) = 1$. Por otro lado, $C_{ff}(1,2) \xrightarrow{r_{12} \rightarrow \infty} 0$, pues los términos $\sin x$ y $\cos x$ del numerador oscilan, mientras que el x^3 del denominador tiende a infinito. Así, vemos que (3-32) cumple con las condiciones (3-30) y (3-31).

Aquí es importante notar, Ec. (3-29), que cuando $N_f \rightarrow \infty$, $f_{ff}(1,2) = C_{ff}(1,2)$, como tenía que ser, dado que (3-32) corresponde a la función de correlación de pares exacta para un gas de electrones infinito.

Sustituyendo en (3-26), tenemos que en este modelo,

$$G_{ff}(1,2) = \left[\left(1 - \frac{1}{N_f}\right) q \left(\frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \right)^2 + \frac{1}{N_f} \right]^{1/2} \quad (3-34)$$

donde $p_{f\uparrow}$ está dado por la Ec. (3-20). Nótese que $G_{ff}(1,1) = 1$.

A continuación, calculamos la expresión para la densidad de energía cinética, sustituyendo la Ec. (3-34), en la Ec. (3-28), obteniéndose que

$$\begin{aligned} t[e(t)] = & -\frac{1}{2} e_r(t) \nabla_2^2 G_{ff}(1,2) \Big|_{z=1} + \frac{1}{8} G_{ff}(1,1) \frac{|\nabla_2 e_r(t)|^2}{e_r(t)} \\ & - \frac{1}{4} G_{ff}(1,1) \nabla_2^2 e_r(t) - \frac{1}{2} \nabla_2 e_r(t) \cdot \nabla_2 G_{ff}(1,2) \Big|_{z=1} \quad (3-35) \end{aligned}$$

Usando (3-35), y sustituyendo (3-34) en $\nabla_2 G_{ff}(1,2)$, tenemos que

$$\nabla_2 G_{ff}(1,2) \Big|_{z=1} = \nabla_2 \left[\left(1 - \frac{1}{N_f}\right) q \left(\frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \right)^2 + \frac{1}{N_f} \right]^{1/2} \quad (3-36)$$

y como $\nabla_2 = p_f \nabla_x$, podemos escribir (3-36) en la forma

$$\nabla_2 G_{pp}(1,2) \Big|_{2=1} = \rho_f \frac{d}{dx} \left[\left(1 - \frac{1}{N_p}\right) q \left(\frac{4\sin x - x \cos x}{x^3} \right)^2 + \frac{1}{N_p} \right] \Big|_{2=1} = 0 \quad (3-37)$$

finalmente,

$$\nabla_2^2 G_{pp}(1,2) \Big|_{2=1} = \nabla_2^2 \left[\left(1 - \frac{1}{N_p}\right) q \left(\frac{4\sin x - x \cos x}{x^3} \right)^2 + \frac{1}{N_p} \right] \Big|_{2=1} \quad (3-38)$$

y como $\nabla_2^2 = \rho_f^2 \nabla_x^2$, tenemos que

$$\begin{aligned} \nabla_2^2 G_{pp}(1,2) \Big|_{2=1} &= \rho_f^2 \frac{d^2}{dx^2} \left[\left(1 - \frac{1}{N_p}\right) q \left(\frac{4\sin x - x \cos x}{x^3} \right)^2 + \frac{1}{N_p} \right] \Big|_{2=1} \\ &+ \rho_f^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{d}{dx} \left[\left(1 - \frac{1}{N_p}\right) q \left(\frac{4\sin x - x \cos x}{x^3} \right)^2 + \frac{1}{N_p} \right] \Big|_{2=1} \\ &= -\frac{3}{5} \rho_f^2 \left(1 - \frac{1}{N_p}\right) \end{aligned} \quad (3-39)$$

Las Ecs. (3-37) y (3-39), pueden verificarse a través de los desarrollos en series de Taylor de $\sin x$ y $\cos x$. Sustituyendo en (3-35) estos resultados, obtenemos que

$$\begin{aligned} t[e_p(1)] &= \frac{3}{10} \left(1 - \frac{1}{N_p}\right) \rho_f^2 e_p(1) + \frac{1}{8} \frac{|\nabla e_p(1)|^2}{e_p(1)} \\ &- \frac{1}{4} \nabla^2 e_p(1) \end{aligned} \quad (3-40)$$

Ahora bien, Bader y Preston⁽¹⁴⁾ han demostrado que la densidad de energía cinética puede expresarse también en la forma

$$t[e] = \frac{1}{2} \nabla \cdot \nabla' \delta(1,1') \Big|_{1'=1} \quad (3-41)$$

que está relacionada con la $t[\rho]$ de la Ec. (3-27) por la expresión

$$t[e] = t'[e] - \frac{1}{4} \nabla^2 e \quad (3-42)$$

Ambas integran a la energía cinética correcta, pero difieren localmente. Sin embargo, la forma dada por la Ec. (3-41) tiene la ventaja de ser una cantidad positiva definida y debido a esto permite medir con mejor precisión la crudeza de los modelos, ya que no hay ningún tipo de cancelación de errores.

La expresión para $t'[\rho]$ correspondiente a la Ec. (3-40) es, sustituyendo en la Ec. (3-42),

$$t'[e] = \frac{3}{10} \left(1 - \frac{1}{N_p}\right) e_F^3 e_p(1) + \frac{1}{8} \frac{|\nabla e_p(1)|^2}{e_p(1)} \quad (3-43)$$

Sustituyendo aquí la expresión modificada de e_F , Ec. (3-20), obtenemos finalmente el funcional de la densidad de la energía cinética,

$$\begin{aligned} t'[e_p(1)] &= \frac{3}{10} (6\pi^2)^{3/2} e_p(1)^{3/2} \left(1 - \frac{1}{N_p}\right) \\ &\times \left[1 - \left(\frac{\pi}{6}\right)^{3/2} N_p^{-3/2} + \left\{ \frac{1}{6} \left(\frac{\pi}{12}\right)^{3/2} - \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{3/2} \right\} N_p^{-3/2} + \dots \right] \\ &+ \frac{1}{8} \frac{|\nabla e_p(1)|^2}{e_p(1)} \end{aligned} \quad (3-44)$$

Como puede verse, el funcional que se ha derivado a partir de considerar el número finito de electrones, concuerda excelentemente con el funcional empírico hallado por ABSP, Ec. (1-8), pues al igual que éste, contiene al término de Weizsacker total, que nos permitetener confianza en que las densidades que se obtengan, a partir de la Ecuación de Euler correspondiente, tendrán el comportamiento asintótico y la condición de "Cusp" correctos. Además, hemos reproducido el término de Thomas-Fermi que, como ya hemos discutido, es exacto cuando $Z = N \rightarrow \infty$. También ha aparecido en forma na-

tural una corrección a primer orden, que va como $-N^{-1/3}$, que identificamos con el término que proponen MBSP en su funcional empírico, como una corrección que hay que restar al término de Thomas-Fermi, y que desaparece en el límite $Z = N \rightarrow \infty$.

El término adicional $\left(1 - \frac{1}{N^2}\right)$, hace que el funcional dado por la Ec. (3-44) sea exacto para sistemas de un solo electrón y para sistemas bi-electrónicos, al nivel de Hartree-Fock.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1 RESULTADOS

En el presente capítulo, analizamos la exactitud del funcional (3-44). Como una primera prueba, estudiamos la precisión de éste para calcular energías cinéticas cuando se utilizan las densidades de Hartree-Fock. Aunque este análisis es igual al que efectuaron ABEP, a nosotros nos permitirá juzgar la importancia del término $\left(1 - \frac{1}{N_0}\right)$, que en forma natural apareció como una corrección en la Ec. (3-44), y que no aparece en el funcional de ABEP, Ecs. (1-8) y (1-9).

Es importante aclarar que el término analizado fue $\left(1 - \frac{2}{N}\right)$, que corresponde al caso spin-restringido. Para comparar la $\gamma(N, Z)$ de ABEP con las que predice nuestro funcional, hicimos ajustes de la forma

$$\gamma(N, Z) = \frac{T[e] - T_W[e]}{T_0[e]} \quad (4-1)$$

de tal manera que para nuestro funcional nos quedan las expresiones

$$\gamma(N, Z) = \left(1 - \frac{C_0}{N^{2/3}}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \quad (4-2)$$

$$\text{y } \gamma(N, Z) = \left(1 - \frac{C_0}{N^{2/3}} - \frac{C_1}{N^{5/3}}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \quad (4-3)$$

Puede notarse que en las dos expresiones anteriores aparece el término $\left(1 - \frac{2}{N}\right)$, cuya importancia podrá apreciarse de los resultados del ajuste. Además, la Ec. (4-3) contiene un término que va como $N^{-2/3}$, que viene siendo la corrección a segundo orden y de su ajuste podremos ver que tan importante es incluir correcciones hasta este orden, o incluso de orden superior.

Por otro lado, para poder comparar nuestras expresiones

(4-2) y (4-3) con la $\gamma(N,Z)$ de ABSP, Ec. (1-9),

$$\gamma(N,Z) = \left(1 - \frac{C_0}{N^{1/2}}\right) \quad (4-4)$$

hemos repetido su ajuste, dado que sus resultados corresponden a haber utilizado las densidades de HF reportadas por Fischer⁽²⁰⁾, de 86 átomos neutros mientras que nosotros sólo hemos usado densidades de 54 átomos neutros. Además, nosotros hemos usado las densidades reportadas por Clementi⁽²⁶⁾.

En la tabla (2) presentamos las constantes teóricas y las obtenidas en el ajuste para las Ecs. (4-2) a (4-4). Las ajustadas se reportan junto con el valor de R.M.S. obtenido para las constantes. De la comparación de los valores de dicha tabla, podemos concluir que los teóricos dan bien, pero que en los ajustados, el haber incluido el término $\left(1 - \frac{a}{N}\right)$ definitivamente mejora los resultados. Por otro lado, puede verse que la corrección a segundo orden (término de $N^{-2/3}$) no es muy importante, pues prácticamente no altera los resultados que se obtienen sin considerarla. Esto puede apreciarse en forma por demás clara en la Fig. (3), en la que se ha graficado las Ecs. (4-2) a (4-4) junto con los valores exactos (HF). Podemos ver que la curva correspondiente a la Ec. (4-2), prácticamente reproduce los puntos exactos en una amplia región, lo que nos vuelve a corroborar la importancia del término $\left(1 - \frac{a}{N}\right)$.

TABLA(2) Valores de las constantes que aparecen en los diferentes modelos^a.

Modelo	C ₀	C ₁	R.M.S. ^b
Ec. (4-2)	1.313 (1.015)	- - - -	0.0153
Ec. (4-3)	1.303 (1.015)	0.029 (0.150)	0.0152
Ec. (4-4)	1.434	- - - -	0.0358

a. Valores teóricos entre paréntesis.

b. R.M.S. = $\left[\frac{\sum (\bar{y}_j - y_{j,i})^2}{(N-p)} \right]^{1/2}$, donde p es el número de parámetros ajustables.

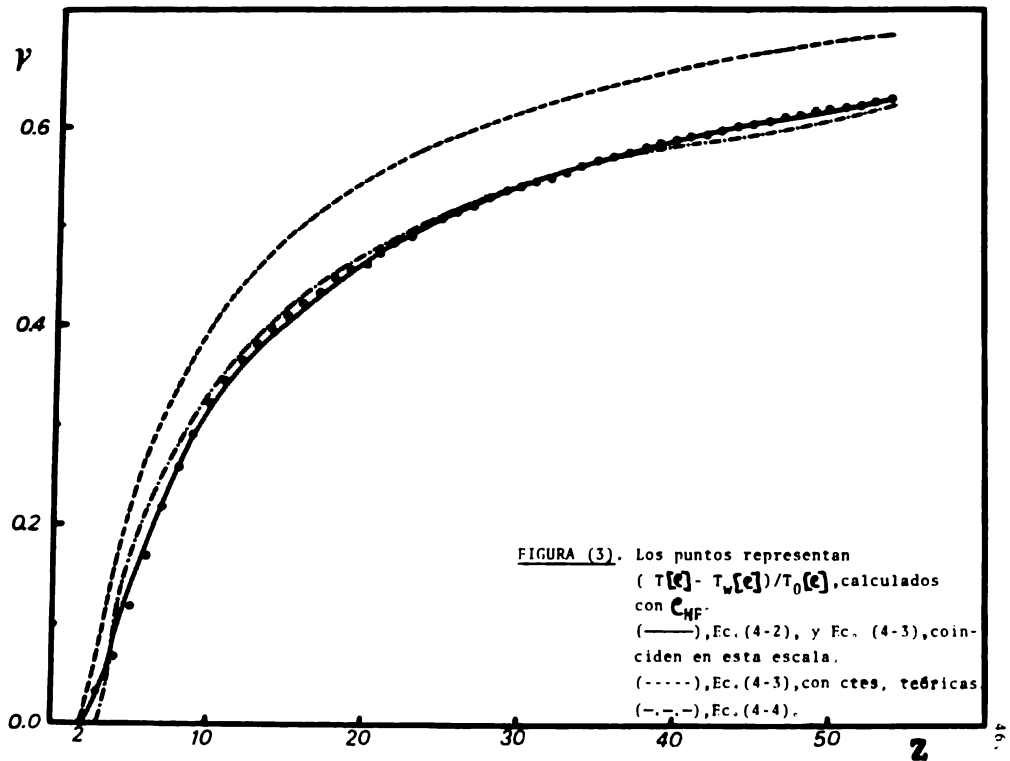


FIGURA (3). Los puntos representan $(T[e] - T_w[e])/T_0[e]$, calculados con c_{HF} .
 (—), Ec. (4-2), y Ec. (4-3), coinciden en esta escala.
 (----), Ec. (4-3), con ctes. teóricas
 (-.-.-), Ec. (4-4).

4.2 CONCLUSIONES

Hay una serie de conclusiones importantes que podemos obtener del análisis del funcional de la densidad de la energía cinética que se ha derivado, Ec. (3-44).

- i) En primer lugar es importante notar que por contener el término de Thomas-Fermi, el funcional tiene el límite $N = Z \rightarrow \infty$ correcto.
- ii) El término adicional $(1 - \frac{1}{N})$, hace que el funcional sea exacto para sistemas con un solo electrón y correcto al nivel de Hartree-Fock para sistemas bi-electrónicos.
- iii) En general, para cualquier otro átomo, el funcional propuesto es definitivamente mejor que el desarrollo en gradientes, Ec. (1-5), pues por contener al término de Weizsacker total, generaremos una ecuación de Euler aceptable.
- iv) Las conclusiones anteriores nos hacen ver la importancia que reviste el haber considerado el número finito de electrones que poseen los átomos y moléculas en la derivación del momento al nivel de Fermi, y finalmente del funcional de la energía cinética.
- v) Creemos igualmente que los ajustes que se presentaron en la sección 4.1 son bastante buenos, reproduciendo bien la energía cinética de los átomos $Z \leq Z \leq 54$, como se mostró en la tabla (2) y en la Fig. (3).
- vi) En base a los excelentes resultados obtenidos hasta aquí, sugerimos realizar cálculos variacionales a partir del funcional (3-44), para probar la bondad de las densidades que el modelo genera por sí mismo y a partir de éstas, calcular energías cinéticas.

Cabe mencionar que por un camino diferente y utilizando argumentos de tipo dimensional, recientemente J. Keller, C. Keller y C. Asador⁽²⁵⁾ han propuesto un funcional de energía cinética que contiene derivadas de la densidad, en lugar de potencias de ésta. A partir de éste, han obtenido buenos resultados, por lo que consideramos que también sería factible investigar su posible conexión con nuestro funcional (3-44), o llevar a cabo un estudio comparativo entre dichos funcionales.

REFERENCIAS

1. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864(1964)
2. L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23,542(1927);
E. Fermi, Z. Physik 48,73(1928)
3. W.P. Wang, R.G. Parr, D.R. Murphy y G.A. Henderson,
Chem. Phys. Lett. 43,409(1976)
4. E.H. Lieb, R. Simon, Phys. Rev. Letters 31,681(1973);
E.H. Lieb, Rev. Mod. Phys. 48,553(1976)
5. C.F. Weizsacker, Z. Phys. 96,431(1935)
6. D.M. Murphy, W.P. Wang, J. Chem. Phys. 72,429(1980)
7. D.A. Kirzhnits, J. Exptl. Theor. Phys.(URSS), 32,
115 (1957). (Sov. Phys.- JEPT 5,64 (1957)).
8. C.H. Hodges, Can. J. Phys. 51,1428 (1973)
9. P.K. Acharya, L.J. Bartolotti, S.B. Sears y R.G.
Parr. Sometido para publicación en Proceedings of
the National Academy of Sciences, (1980).
10. Y. Tal, R.F.W. Bader, Int. J. of Quantum Chem.
Symposium 12,153 (1978)
11. J.L. Gázquez, J. Keller, Phys. Rev. A 16,1358
(1977). M.S. Gopinathan, M.A. Whitehead, R. Bogda-
novic, Phys. Rev. A 14,1 (1976)
12. E. Hernández, Modelos Estadísticos aplicados a
Átomos y Moléculas, Tesis de licenciatura, Fac.
de Química, UNAM, (1980)

13. H.A. Bethe, R.W. Jackiw, Intermediate Quantum Mechanics, W.A. Benjamin, Inc., U.S.A., (1973)
14. R.F.W. Bader, H.J.T. Preston, Int. J. Quantum Chem. 3,327 (1969)
15. J.Keller, J.L. Gázquez, Phys. Rev. A 20,1289 (1979).
J.L. Gázquez, E.Hernández, Modelos de Gas de Electrones en Sistemas Inhomogéneos, Notas del Seminario Latinoamericano de Química Cuántica, San Miguel Regla, México (1980).
16. J.L. Gázquez, E. Ortiz y J. Keller, Int. J. Quantum Chem. Symp., 13,377 (1979)
17. J. Goodisman, Phys. Rev. A 1,1574 (1970)
18. M.M. Morrell, R.G. Parr, M. Levy, J. Chem. Phys. 62,549 (1975). J. Katriel, E.R. Davidson, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 77,000 (1980)
19. E. Steiner, J.Chem. Phys., 39,2365 (1963)
20. C.F. Fischer, Comp. Phys. Comm. 14,145 (1978).
C.F. Fischer, The Hartree-Fock Method for Atoms, Wiley-Interscience, New York, (1977), pp. 18-19.
21. F.L. PILAR, Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill, Inc., U.S.A., (1968)
22. J.L. Gázquez, E.V. Ludeña. Sometido para publicación en Chem. Phys. Lett. (1981)
23. S.B. Sears, R.G. Parr, V. Dinur, Israel J. Chem. 19, 165 (1980)

24. R. McWeeny. *Rev. Modern Phys.*, 32, 335 (1960)
25. J. Keller, C. Keller, C. Amador, Proceedings of the II International Conference on "Recent Progress in Many Body Theories", México (1981)
J.G. Zabolitsy, Editor, Springer Verlag, Berlin (1981).
26. E. Clementi, C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* 14, 177 (1974).