

00362
lej. 4



**Universidad Nacional Autónoma
de México**

**Facultad de Ciencias
Instituto de Física**

**APROXIMACION ESTADISTICA GENERALIZADA
PARA INTERACCIONES MOLECULARES**

T E S I S

**Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias (Física)**

p r e s e n t a

Rubén Santamaría Ortíz

México, D. F., Mayo 1986

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 está 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.

CONTENIDO.

	PAG.
++ <u>INTRODUCCION.</u>	1
++ <u>CAPITULO 1.</u>	
1) EL PROBLEMA DEL CALCULO DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES PARA EL SISTEMA He-He.	3
2) DEFINICION Y PROPIEDADES DE LA MATRIZ DE DENSIDAD.	5
3) APROXIMACIONES EN LA TEORIA DE FUERZAS INTERMOLECULARES.	12
++ <u>CAPITULO 2.</u>	
4) APROXIMACION ESTADISTICA GENERALIZADA.	15
5) ANALISIS COMPARATIVO ENTRE LAS DENSIDADES SUPERMOLECULARES.	19
6) OBSERVACIONES.	33
++ <u>CAPITULO 3.</u>	
7) ENERGIA DE INTERACCION MOLECULAR.	35
8) ENERGIAS DE THOMAS-FERMI.	37
9) ENERGIAS ALTERNATIVAS.	41
10) ENERGIAS EXACTAS.	43
11) HOYOS DE COULOMB Y DE FERMI.	45
++ <u>CAPITULO 4.</u>	
12) CALCULO DE LA ENERGIA DE INTERACCION MOLECULAR PARA EL SISTEMA $(\text{He})_2$.	47

13) CALCULO DE LAS COMPONENTES DE LA ENERGIA TOTAL DEL ATOMO DE HELIO.	57
++ <u>CONCLUSIONES.</u>	59
++ <u>APENDICES.</u>	
APENDICE A.	62
APENDICE B.	63
++ <u>REFERENCIAS.</u>	66

INTRODUCCION.

El estudio de las FUERZAS INTERMOLECULARES ha sido de gran importancia y ha ocupado un lugar privilegiado en la investigación científica actual debido a que el conocimiento de dichas fuerzas representa uno de los caminos más directos para entender el comportamiento de muchos sistemas físicos. Conociendo las fuerzas intermoleculares es posible explicar la geometría y estabilidad de los sólidos, las propiedades de los líquidos, las transiciones de fase y las colisiones entre moléculas en gases sólo por mencionar algunas de sus manifestaciones.

Desafortunadamente, la Teoría de Fuerzas Intermoleculares no ha sido desarrollada al grado de hacer predicciones confiables para la mayoría de los sistemas físicos y sobre todo el rango que abarcan las separaciones intermoleculares; aunque existen modelos dentro de la Teoría que dan buenos resultados para cierto número de sistemas.

En esta Tesis se desarrolla un modelo nuevo para calcular las fuerzas intermoleculares basado en la hipótesis central, ya conocida, de aproximar un sistema de electrones por un gas uniforme de electrones que obedece la Estadística de Fermi (ref.23); es aplicable a sistemas diatómicos formados por átomos de capa cerrada y en su estado base, pudiéndose extender a sistemas con características diferentes.

La necesidad de un nuevo modelo surgió debido a que los cálculos de energías de interacción entre sistemas de muchos electrones bajo métodos mecánico-cuánticos tradicionales como SCP, CI ó Teoría de Perturbaciones a lo más pueden aplicarse a átomos medianos y aún con un considerable esfuerzo teórico y computacional.

Ahora bien, uno de los principales problemas que se presentan en la descripción mecánico-cuántica de los sistemas físicos que poseen varios electrones es la falta de información acerca del estado del sistema en estudio. Una forma de incorporar la reducida información que poseemos dentro de nuestro formalismo es haciendo uso de la MATRIZ DE DENSIDAD, la cual facilita la aplicación de los postulados de la Mecánica Cuántica. En base a esto, en el Capítulo 1 se define la matriz de densidad y se establecen en forma breve sus propiedades, además de que se plantea el problema que atacaremos en las siguientes secciones y el cual consiste específicamente en calcular la energía de interacción molecular para el sistema He-He y compararla con resultados previamente obtenidos por diferentes métodos. En el Capítulo 2 se presenta el nuevo modelo llamado APROXIMACION ESTADISTICA GENERALIZADA en el que se determina la matriz de densidad de primer orden para el dímero He-He, bajo ciertas condiciones. Luego, en el Capítulo 3 se derivan las expresiones de cada una de las componentes de la energía de interacción total en términos de las matrices de densidad, para así proceder a calcular numéricamente la energía de interacción del He-He en el Capítulo 4. Al final de la Tesis se dan las conclusiones generales en las que evaluamos la eficiencia de la llamada Aproximación Estadística Generalizada, así como de posibles extensiones del modelo y los cálculos que se podrían llevar a cabo con otros sistemas.

CAPITULO 1.

1) EL PROBLEMA DEL CALCULO DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES PARA EL SISTEMA He-He.

En la mayoría de las investigaciones sobre la estructura y propiedades de los sólidos y líquidos y las colisiones entre moléculas en gases es necesario conocer la naturaleza y magnitud de las fuerzas intermoleculares. Sin embargo, el problema de evaluar las energías exactas de interacción está lejos de su completa solución especialmente para moléculas medianas y grandes. Aún así se han desarrollado varios métodos para calcular las energías de interacción entre átomos, principalmente de capa cerrada, iones y moléculas.

En esta Tesis nos restringiremos a trabajar con el dímero He-He constituido por dos átomos de Helio de capa cerrada en su estado base. Las razones por las que se examina el dímer $(\text{He})_2$ son básicamente dos. La primera es porque es una molécula simple es decir, un sistema pequeño comparado con la mayoría de las otras moléculas y la segunda porque resulta ser un caso de controversia en todos los modelos que intentan establecer su energía de interacción como veremos en la secc. 3.

El camino tradicional para tratar el problema es aproximar el proceder de muchos electrones de un sistema molecular por el de un gas de electrones que satisface la Estadística de Fermi y que ocupa la región del espacio fase de mínima energía. Esto nos obliga a encontrar la Densidad de la Distribución y expresar las energías de interacción en términos de tal densidad. La ventaja de esta suposición es que no trabajamos con una función de

onda completa de $3N$ dimensiones sino con una densidad de 3 dimensiones. Es por ello que en la siguiente sección - definimos y demostramos algunas propiedades de la densidad de distribución que serán de importancia en nuestro modelo.

2) DEFINICION Y PROPIEDADES DE LA MATRIZ DE DENSIDAD.

La densidad electrónica tradicionalmente se ha considerado como una simple variable, no obstante es posible extender su definición al grado de ser considerada una matriz como toda variable dinámica en Mecánica Cuántica. Esta Matriz de Densidad es un instrumento matemático más general que la función de onda. Suele ser de mayor utilidad en problemas que incluyen muchos cuerpos debido a lo siguiente.

El estado mecánico-cuántico de un sistema de N electrones se puede representar por la función de onda

$$\Psi = \Psi(\{\vec{x}_i\})$$

con

$$\vec{x}_i = (\vec{r}_i, s_i) \quad i = 1, 2, \dots, N$$

esta función posee $3N$ variables (además del spin de cada electrón), sin embargo, existen cantidades físicas cuyo valor medio incluye a lo más dos electrones. Como la porción de $3N$ dimensiones que describe al par de electrones no es un sistema cerrado, entonces no se le puede asignar una función de onda. Es por ello que se introduce la llamada MATRIZ DE DENSIDAD para describir tales sistemas abiertos. La matriz de densidad en otras palabras describe un espacio conceptual.

A continuación definiremos la matriz de densidad y estableceremos algunas de sus propiedades (ref.1,2,24) que serán de importancia para nosotros en los próximos capítulos.

El OPERADOR DE DENSIDAD para un sistema se define como

$$\rho(t) = |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)| \quad (2.1)$$

si trabajamos en la base $|\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N\rangle$ y hacemos operar a $\rho(t)$ sobre un vector arbitrario $|\phi\rangle$ obtenemos

$$\langle \vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N | \rho(t) | \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N \rangle = \int \Psi(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N, t) \cdot \Psi^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t) \phi(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N, t) \phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t) \alpha_1^{x_1} \dots \alpha_N^{x_N} \quad (2.2)$$

la matriz de densidad o más bien la MATRIZ DE DENSIDAD DE ORDEN N en la representación de Schrödinger es consecuentemente

$$\rho(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N; \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; t) = \Psi(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N, t) \cdot \Psi^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t) \quad (2.3)$$

los símbolos $\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N$ y $\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N$ son índices que determinan el elemento de matriz.

Ahora bien, mostraremos que $\rho(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N; \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; t)$ nos permite caracterizar el estado cuántico del sistema, además de que nos conduce a las mismas predicciones físicas que $|\Psi(t)\rangle$. Sea $\{|u_n\rangle\}$ una base ortonormal entonces

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |u_n\rangle \quad (2.4)$$

$$\rho_{pn}(t) = \langle u_p | \Psi(t) \rangle \langle \Psi(t) | u_n \rangle$$

$$\rho_{pn}(t) = c_p(t) c_n^*(t) \quad (2.5)$$

y como

$$1 = \sum_n |c_n(t)|^2 = \sum_n \rho_{nn}(t)$$

deducimos que

$$\text{tr}(\rho(t)) = 1 \quad (2.6)$$

También

$$\langle A \rangle(t) = \langle \Psi(t) | A | \Psi(t) \rangle$$

$$= \sum_{n,p} c_n^*(t) c_p(t) A_{np}$$

usando (2.5)

$$= \sum_{n,p} \langle u_p | \rho(t) | u_n \rangle \langle u_n | A | u_p \rangle$$

$$= \sum_p \langle u_p | \rho(t) A | u_p \rangle$$

$$\langle A \rangle(t) = \text{tr}(\rho(t) A) \quad (2.7)$$

Recurriendo a la ecuación de Schrödinger y a (2.1) es fácil deducir la ecuación que rige la evolución temporal de $\rho(t)$.

$$i\hbar d\rho(t)/dt = [H(t), \rho(t)] \quad (2.8)$$

Otras propiedades inmediatas de $\rho(t)$ son su hermiticidad

$$\rho(t) = \rho^\dagger(t) \quad (2.9)$$

y el hecho de que se pueda considerar como un proyector

$$\rho(t) = \rho^2(t) \quad (2.10)$$

Observemos que si hacemos en (2.3) $\{\vec{x}'_i\} = \{\vec{x}_i\}$ entonces

$$\rho(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N; \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; t) = |\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; t)|^2$$

es decir, el elemento diagonal $\vec{x}'_i = \vec{x}_i$, $\vec{x}'_1 = \vec{x}_1, \dots, \vec{x}'_N = \vec{x}_N$ de $\rho(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N; \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; t)$ denota la densidad de probabilidad de que el primer electrón se encuentre en el volumen $d\vec{x}'_1$ alrededor de \vec{x}'_1 , el segundo electrón en el volumen $d\vec{x}'_2$ alrededor de \vec{x}'_2 simultáneamente y así sucesivamente.

De ahora en adelante definiremos la MATRIZ DE DENSIDAD GENERALIZADA por

$$P(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N | \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \Psi(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N) \cdot \Psi^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \quad (2.11)$$

y la MATRIZ DE DENSIDAD DE ORDEN P por

$$\Gamma^{(p)}(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_p | \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_p) = \int \Psi(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_p, \vec{x}_{p+1}, \dots, \vec{x}_N) \cdot \Psi^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_p) d\vec{x}_{p+1} \dots d\vec{x}_N \quad (2.12)$$

con

$$1 \leq p \leq N$$

En la referencia 3 se demuestran algunas propiedades de la matriz de densidad de orden p de particular importancia para el cálculo de potenciales de ionización. La uti

lidad de la matriz de densidad de orden p se debe a que se pueden evaluar valores de expectación que no dependan de las $3N$ variables que aparecen en la función de onda del sistema. Las matrices de densidad de orden menor que p se obtienen por integraciones repetidas. En los siguientes capítulos prestaremos mayor atención a la matriz de densidad de primer orden

$$\gamma(\vec{x}'_1 | \vec{x}_1) = \int \Psi(\vec{x}'_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \cdot \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.13)$$

Se debe tener en cuenta que $\gamma(\vec{x}'_1 | \vec{x}_1) d\vec{x}_1^3$ representa la probabilidad de encontrar uno de los electrones en el elemento de volumen $d\vec{x}_1^3$ centrado en el punto (x_1, y_1, z_1) con spin S_1 , mientras que los demás electrones tienen posiciones arbitrarias.

A partir de (2.13) se establece la llamada DENSIDAD DE UN SOLO ELECTRON

$$\rho(\vec{x}_1) = \gamma(\vec{x}_1 | \vec{x}_1) \quad (2.14)$$

Debido a que los valores de spin de los electrones van a ser de segunda importancia para nosotros es conveniente trabajar con matrices de densidad sin spin. Estas se definen en forma simple como

$$\Gamma^{(1)}(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_p | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_p) = \int \Gamma^{(p)}(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_p | \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_p) ds_1 \dots ds_p \quad (2.15)$$

$$s'_i = s_i, \dots, s'_p = s_p$$

aquí las integraciones sobre los spines deben ser interpretadas como una suma sobre las proyecciones de spin m_i de cada electrón. Las expresiones (2.13) y (2.14) (integradas también sobre el spin) son cantidades básicas para evaluar las componentes de la energía total de interacción. Esto último lo trataremos en el capt. 3.

Cabe señalar en esta sección que la matriz de densidad de primer orden se puede expresar en forma diferente a la dada en (2.13).

Löwdin mostró (ref.12) la posibilidad de escribir la matriz de primer orden en forma general como

$$\gamma(\vec{x}', \vec{x}_1) = \sum_{k,l} S_k(\vec{x}') S_l^*(\vec{x}_1) \gamma'_{kl} \quad (2.16)$$

donde $S_k(\vec{x}_i)$ representa el spín-orbital del electrón uno y el conjunto $\{\gamma'_{kl}\}$ forma la matriz hermitiana γ' , calculada a partir de los coeficientes c_k que aparecen en la expansión de la función de onda total del sistema en la base $\{\phi_k\}$. Si se trabaja en la base $\{\chi_k\}$ que diagonaliza a la matriz γ' , es posible establecer (ref.2) que

$$\gamma(\vec{x}', \vec{x}_1) = \sum_k \chi_k(\vec{x}') \chi_k^*(\vec{x}_1) \eta_k \quad (2.17)$$

donde:

$$U^\dagger \gamma' U = \eta \quad \eta_{kl} = \eta_k \delta_{kl}$$

Las funciones χ_k son las conocidas funciones spín-orbitales naturales y η_k son los llamados "números de ocupación".

Fock y Dirac también establecieron otras expresiones para las matrices de primer y segundo orden:

$$\gamma(\vec{x}', \vec{x}_1) = \sum_k \Psi_k(\vec{x}') \Psi_k^*(\vec{x}_1) \quad (2.18)$$

$$\Gamma^{(2)}(\vec{x}', \vec{x}'_1 | \vec{x}_1, \vec{x}_2) = \begin{vmatrix} \gamma(\vec{x}', \vec{x}_1) & \gamma(\vec{x}', \vec{x}_2) \\ \gamma(\vec{x}'_1, \vec{x}_1) & \gamma(\vec{x}'_1, \vec{x}_2) \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

Cabe señalar que (2.18) al igual que (2.19) son apro

ximaciones basadas en la imposición de la antisimetría de las funciones de onda para un sistema de partículas en un cierto estado. Por ejemplo consideremos que

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \begin{vmatrix} \Psi_a(\vec{x}_1) & \Psi_b(\vec{x}_1) \\ \Psi_a(\vec{x}_2) & \Psi_b(\vec{x}_2) \end{vmatrix}$$

con

$$\langle \Psi_a | \Psi_b \rangle = \delta_{ab}$$

La matriz de densidad (2.13) será (tomando en cuenta la ortonormalidad de los sub-orbitales)

$$\gamma(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = \Psi_a(\vec{x}_1) \Psi_a^*(\vec{x}_1) + \Psi_b(\vec{x}_1) \Psi_b^*(\vec{x}_1)$$

Este proceso se puede generalizar para una función de onda antisimétrica de N partículas, obteniéndose

$$\gamma(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = \sum_{i=1}^N \Psi_i(\vec{x}_1) \Psi_i^*(\vec{x}_1) \quad (2.20)$$

Esta es la llamada matriz de densidad de primer orden de Fock-Dirac. La matriz de densidad de segundo orden se deriva haciendo uso de (2.12) (con $p=2$) y de (2.13) llegando a (2.19).

Hasta el momento hemos considerado a nuestro sistema molecular en un cierto estado descrito por una función de onda, es decir, en un estado puro, sin embargo podría suceder que el estado del sistema fuera un estado mezcla del cual no se le puede asociar una función de onda. Bajo tal circunstancia el operador de densidad (2.1) cambia en la forma

$$\rho(t) = \sum_i |\Psi_i(t)\rangle \langle \Psi_i(t)| P_i$$

en el que P_i es la probabilidad de que el sistema esté en el estado $|\Psi_i(t)\rangle$ y la suma se extiende sobre todos los estados accesibles al sistema. Este operador al igual

que (2.1) cumple con las propiedades (2.6), (2.7) y (2.9) pero no con (2.10) pues no resulta ser un proyector. No obstante a todo esto, de aquí en adelante descartaremos la posibilidad de trabajar con estados mezclados para só lo considerar estados puros.

Por último diremos que en la literatura existen diversas opciones para normalizar la matriz de densidad de orden p . Nosotros adoptaremos la convención de Mc Weeny, - así la expresión (2.15) pasa a ser

$$\Gamma^{(p)}(\vec{r}_1, \vec{r}_1' | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_p) = p! \binom{N}{p} \int \Gamma^{(p)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_p | \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_p) ds_1 \dots ds_p \quad (2.21)$$

$$s_i = s_1, \dots, s_p = s_p$$

consecuentemente la matriz de densidad de primer orden estará normalizada a N

$$\gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = N \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \cdot \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) ds_1 d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \quad (2.22)$$

El factor que aparece en (2.21) es el número de formas indistinguibles de colocar p electrones en p elementos de volumen. Löwdin normaliza a $\binom{N}{p}$ en tanto que otros normalizan a la unidad.

3) APROXIMACIONES EN LA TEORIA DE FUERZAS INTERMOLECULARES.

Desde tiempo atrás, se han desarrollado varias aproximaciones cuyo objetivo principal ha sido calcular en la mejor forma posible la energía de interacción molecular. Existen dos tipos de aproximaciones; aquéllas que intentan encontrar la expresión óptima de la energía de interacción en términos de la densidad de distribución (secc.7) y las otras, que intentan encontrar la expresión óptima de la densidad de distribución que deberá ser utilizada en la ecuación de la energía de interacción convencional (secc.4).

El modelo que se desarrolla en el siguiente capítulo está dedicado a determinar las correcciones de la densidad de distribución. Sin embargo, antes hablaremos de otros intentos.

Gordon y Kim (ref.4) fueron de los primeros en desarrollar una descripción simple de las fuerzas intermoleculares. Su método se basa en el modelo estadístico del átomo y su hipótesis principal es la siguiente. Se supone que no hay distorsión de las densidades atómicas cuando los átomos son aproximados, es decir son consideradas como "esferas duras"; de ahí que la densidad total sea sólo la suma de las densidades atómicas.

$$\rho_{AB} = \rho_A + \rho_B \quad (3.1)$$

Esta hipótesis resulta ser menos cierta para átomos que no son de capa cerrada y a distancias interatómicas pequeñas respecto a la distancia interatómica de equilibrio.

Excepto por el sistema $(\text{He})_2$ su método concuerda bien con los resultados experimentales (ref.4-7). Se piensa que este modelo basado en la densidad (3.1) es poco exacto cuando se trabaja con sistemas que involucran unos cuantos electrones. Nuestro modelo que se desarrolla en las páginas siguientes se espera no varíe mucho del de Gordon y Kim debido a que el de ellos es hasta cierto punto aceptable, pero nuestra densidad deberá de tener un factor de corrección el cual deberá ser importante cuando se trabaja con sistemas de pocos electrones y con distancias interatómicas pequeñas.

El método de Gordon y Kim ha sido aún mejorado por Rae (ref.8,9) al introducir correcciones en la energía de intercambio y considerar la energía de dispersión, teniendo por consecuencia curvas de potencial para el dímero $(\text{He})_2$ más aceptables.

Luego, Cohen y Pack (ref.10) usando la corrección de Rae, modificaron la energía de correlación y obtuvieron resultados considerablemente mejores. No obstante, el método de Rae es superado en varias ocasiones por el de Gordon y Kim en moléculas diferentes a la de $(\text{He})_2$.

Posterior a estas correcciones surgió el modelo de Kolos y Radzio (ref.11) quienes proponen una nueva expresión para la densidad de distribución de acuerdo a la Teoría de Löwdin (ref.12). Ellos obtienen resultados aún mejores para ciertos intervalos de distancias interatómicas en el $(\text{He})_2$ pero el modelo falla para otros intervalos.

En conclusión podemos decir que ni el método original ni las posteriores correcciones han sido capaces de dar resultados completamente satisfactorios para todo tipo de moléculas (formadas por átomos de capa cerrada) y na ra todas las distancias interatómicas.

El trabajo que aquí desarrollaremos determinará las correcciones a la densidad ρ_{A_0} en base al intercambio de electrones entre los sistemas A y B, pero no to maremos en cuenta correcciones en la expresión para la energía de interacción convencional.

CAPITULO 2.

4) APROXIMACION ESTADISTICA GENERALIZADA.

En la presente sección se establecen las correcciones a la "densidad supermolecular" en base al modelo Hartree-Fock para el sistema He-He, propuesto en la ref.13.

Para empezar debemos recordar que la función de onda total aproximada de un sistema AB, compuesto por los subsistemas A y B, está dada en la forma de un producto antisimetrizado de las funciones de onda de los subsistemas. Las funciones de onda para A y B deberán cumplir independientemente con el Principio de Pauli. Suponiendo que el sistema A tiene N_A electrones y el B tiene N_B electrones tendremos que

$$\Psi_{AB}(\{\vec{x}_i\}_{i=1}^N) = A_N \{ \Psi_A(\{\vec{x}_i\}_{i=1}^{N_A}) \cdot \Psi_B(\{\vec{x}_i\}_{i=N_A+1}^{N_A+N_B}) \} \quad (4.1)$$

$$N = N_A + N_B$$

donde $\{\vec{x}_i\}$ es el conjunto de coordenadas espaciales y - spinoriales. Así para el electrón i -ésimo

$$\vec{x}_i = (\vec{r}_i, s_i)$$

A_N es el operador de antisimetría para los N electrones y en la aproximación orbital está dado como:

$$A_N = (N!)^{-1/2} \sum_P (-1)^P P$$

P es el operador de permutación. El siguiente análisis es en general aceptable para funciones Ψ_A y Ψ_B que representen funciones de onda de átomos de capa cerrada en su estado base, sin embargo aquí trabajaremos en particular con el sistema molecular He-He.

El estado base del Helio está descrito por

$$\Psi_{He}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \varphi(\vec{r}_1) \varphi(\vec{r}_2) [\alpha(s_1)\beta(s_2) - \alpha(s_2)\beta(s_1)] \quad (4.2)$$

Con esto, la matriz de densidad de primer orden según (2.13) es

$$\gamma_{He}(\vec{r}_1, \vec{r}_1') = \int \Psi_{He}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \Psi_{He}^*(\vec{x}_1', \vec{x}_2') d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (4.3)$$

y usando la ecuación para Ψ_{He} dada en (4.2) llegamos a

$$\begin{aligned} \gamma_{He}(\vec{r}_1, \vec{r}_1') &= \int \varphi(\vec{r}_1) \varphi^*(\vec{r}_1') [\alpha(s_1)\alpha(s_1') + \beta(s_1)\beta(s_1')] ds, \\ \gamma_{He}(\vec{r}_1, \vec{r}_1') &= 2 \varphi(\vec{r}_1) \varphi^*(\vec{r}_1') \end{aligned} \quad (4.4)$$

de donde deducimos la densidad de un solo electrón correspondiente al He

$$\rho_{He}(\vec{r}_1) = \gamma_{He}(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = 2 \varphi(\vec{r}_1)^2 \quad (4.5)$$

De esta última igualdad tenemos que la expresión para la matriz de densidad de primer orden $\gamma_{He}(\vec{r}, \vec{r}')$ en términos de la densidad de un solo electrón del Helio $\rho_{He}(\vec{r})$ en su estado base es⁺

$$\gamma_{He}(\vec{r}, \vec{r}') = \{\rho_{He}(\vec{r}) \rho_{He}(\vec{r}')\}^{1/2} \quad (4.6)$$

Ahora, pasemos a calcular en forma similar la matriz de densidad de primer orden para el sistema AB = (He)₂. Seamos por definición que

$$\gamma_{AB}(\vec{r}, \vec{r}') = \int \Psi_{AB}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \cdot \Psi_{AB}^*(\vec{x}_1', \vec{x}_2', \dots, \vec{x}_N') ds d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \quad (4.7)$$

luego, según la ecuación (4.1)

$$\Psi_{AB}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = A_N \{\Psi_A(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_{N_1}) \cdot \Psi_B(\vec{x}_{N_1+1}, \dots, \vec{x}_N)\}$$

expresando Ψ_A y Ψ_B en la forma (4.2) observamos

+ En la secc.6 se deduce esta ec. nuevamente bajo ciertas condiciones, pero sin recurrir en particular a alguna función de onda.

$$\Psi_{AB}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \vec{x}_4) = A_{AB} \left\{ \Psi_A(\vec{r}_1) \Psi_A(\vec{r}_2) [\alpha(s_1) \beta(s_2) - \alpha(s_2) \beta(s_1)] \cdot \right. \\ \left. \Psi_B(\vec{r}_3) \Psi_B(\vec{r}_4) [\alpha(s_3) \beta(s_4) - \alpha(s_4) \beta(s_3)] \right\} \quad (4.8)$$

aplicando el antisimetrizador A_{AB} , sustituyendo el resultado en (4.7) y usando (4.5) llegamos a la expresión siguiente

$$\Psi_{AB}(\vec{r}, \vec{r}') = N \cdot C \left\{ (\rho_A(\vec{r}) \cdot \rho_A(\vec{r}'))^{1/2} / N_A + (\rho_B(\vec{r}) \cdot \rho_B(\vec{r}'))^{1/2} / N_B + \right. \\ \left. - \frac{O_{AB}}{N_A N_B} [(\rho_A(\vec{r}) \cdot \rho_B(\vec{r}'))^{1/2} + (\rho_B(\vec{r}) \cdot \rho_A(\vec{r}'))^{1/2}] \right\} \left(1 - \frac{O_{AB}^2}{N_A N_B} \right)$$

donde O_{AB} representa la integral de traslape de densidades de distribución atómicas;

$$O_{AB} = \int (\rho_A(\vec{r}) \cdot \rho_B(\vec{r}))^{1/2} d\vec{r}^3 \quad (4.9)$$

la constante C que aparece en $\Psi_{AB}(\vec{r}, \vec{r}')$ es una constante de normalización para $\rho_{AB}(\vec{r})$, consecuentemente:

$$\rho_{AB}(\vec{r}) = N \cdot C \left\{ \rho_A(\vec{r}) / N_A + \rho_B(\vec{r}) / N_B + \right. \\ \left. - \frac{O_{AB}}{N_A N_B} \cdot 2 \cdot (\rho_A(\vec{r}) \cdot \rho_B(\vec{r}))^{1/2} \right\} \left(1 - \frac{O_{AB}^2}{N_A N_B} \right)$$

Luego basándonos en la normalización de Mc Weeny (ver ec. 2.21);

$$\left. \begin{aligned} \int \rho_{AB}(\vec{r}) d\vec{r}^3 &= N_A + N_B = N \\ \int \rho_A(\vec{r}) d\vec{r}^3 &= N_A \\ \int \rho_B(\vec{r}) d\vec{r}^3 &= N_B \end{aligned} \right\} \quad (4.10)$$

entonces

$$C = \sqrt{2} \cdot \left(1 - O_{AB}^2 / N_A \cdot N_B \right)^{-2}$$

Por lo tanto, la matriz de primer orden asociada al sistema $AB = (\text{He})_2$ es

$$\Psi_{AB}(\vec{r}, \vec{r}') = N / \sqrt{2} \left\{ \sqrt{\rho_A(\vec{r}) \rho_B(\vec{r}')} / N_A + \sqrt{\rho_B(\vec{r}) \rho_A(\vec{r}')} / N_B + \right. \\ \left. - \frac{O_{AB}}{N_A N_B} \left(\sqrt{\rho_A(\vec{r}) \rho_B(\vec{r}')} + \sqrt{\rho_B(\vec{r}) \rho_A(\vec{r}')} \right) \right\} \left(1 - \frac{O_{AB}^2}{N_A N_B} \right)^{-1} \quad (4.11)$$

y la densidad supermolecular $AB = (\text{He})_2$ para un solo electrón se vuelve:

$$\rho_{AB}(\vec{r}) = \frac{A_1}{2} \left\{ \rho_A(\vec{r})/N_A + \rho_B(\vec{r})/N_B + \frac{2Q_{AB}}{N_A N_B} \sqrt{\rho_A(\vec{r})\rho_B(\vec{r})} \right\} \cdot \left(1 - \frac{Q_{AB}^2}{N_A N_B} \right)^{-1} \quad (4.12)$$

Es claro que la densidad supermolecular que hemos deducido difiere notablemente de aquella expresada como una simple suma de densidades atómicas

$$\rho_{AB}(\vec{r}) = \rho_A(\vec{r}) + \rho_B(\vec{r}) \quad (4.13)$$

inicialmente propuesta por Gordon y Kim (ref.4).

En la siguiente sección compararemos las expresiones (4.12) y (4.13) tanto numérica como gráficamente.

5) ANALISIS COMPARATIVO ENTRE LAS DENSIDADES SUPERMOLECULARES.

A continuación realizaremos un estudio comparativo entre las diferentes densidades supermoleculares (4.12) y (4.13). Pero antes cabe señalar lo siguiente.

La densidad supermolecular (4.12) se obtuvo a partir de (4.1) dentro de un cierto formalismo matemático. Esto nos puede hacer pensar que la densidad (4.12) es exacta, sin embargo debemos tomar en cuenta que para el caso del $(\text{He})_2$ las funciones de onda Ψ_A y Ψ_B que aparecen en (4.1) no han sido optimizadas cada una en el campo de la otra, es decir, no hemos considerado la polarización de los subsistemas. De ahí que (4.12) no sea estrictamente exacta. Lo que sí podemos asegurar es que es más general que (4.13). La expresión (4.13) se obtiene de (4.12) - cuando la distancia entre los átomos de Helio tiende a infinito, pues en este caso la integral de traslape O_{AB} tiende a cero coincidiendo así ambas densidades (justo lo que se esperaba en la secc. 3).

En la densidad supermolecular (4.12) se toma en cuenta la distorsión de las densidades atómicas individuales de los átomos de Helio cuando éstos están próximos entre sí, lo cual no sucede en la ecuación (4.13). En base a - esto podemos decir que la expresión para $\rho_{AB}(r)$ dada por (4.13) es una corrección de orden cero en tanto la expresión (4.12) es una corrección de primer orden.

El modelo desarrollado es en principio aplicable a - dímeros formados por átomos de capa cerrada como lo es el caso del $(\text{Ne})_2$, $(\text{Ar})_2$, $(\text{Kr})_2$, etc, utilizando por supuesto la función de onda adecuada.

La posibilidad de trabajar con dímeros formados por átomos diferentes entre sí y de capa cerrada no se descarta, por ejemplo, el dímero He-Ne. En este caso la densidad supermolecular según Gordon y Kim sería:

$$\rho_{\text{He-Ne}}(\vec{r}) = \rho_{\text{He}}(\vec{r}) + \rho_{\text{Ne}}(\vec{r})$$

Es fácil demostrar que la densidad de distribución de Gordon y Kim anterior resulta ser poco realista y en general para dímeros formados por átomos diferentes entre sí (sin tener que recurrir a (4.12)).

Sabemos por definición que las densidades para los subsistemas A y B que forman el sistema AB son

$$\rho_A(\vec{r}) = \int N_A \Psi_A(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{N_A}) \cdot \Psi_A^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{N_A}) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_{N_A}$$

$$\rho_B(\vec{r}) = \int N_B \Psi_B(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{N_B}) \cdot \Psi_B^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_{N_B}) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_{N_B}$$

donde Ψ_A y Ψ_B se suponen normalizadas. Al considerar un producto Hartree simplemente

$$\Psi_{AB} = \Psi_A \cdot \Psi_B$$

y dado que la densidad del sistema es

$$\rho_{AB}(\vec{r}) = \int N \Psi_{AB}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \cdot \Psi_{AB}^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N$$

con $N = N_A + N_B$ podemos deducir finalmente lo siguiente:

$$\rho_{AB}(\vec{r}) = N \int \Psi_A \Psi_B \cdot \Psi_A^* \Psi_B^* d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N$$

$$\rho_{AB}(\vec{r}) = \frac{N}{2} \left(\frac{\rho_A(\vec{r})}{N_A} + \frac{\rho_B(\vec{r})}{N_B} \right) \quad (5.1)$$

La expresión $\rho_{AB}(\vec{r})$ deducida es más general que la de Gordon y Kim (4.13) para el caso en el que el subsistema A es diferente al B.

En el caso particular en el que el subsistema A es igual al B se tiene que $N_A = N_B$ y por lo tanto

$$\rho_{AB}(\vec{r}) = \rho_A(\vec{r}) + \rho_B(\vec{r})$$

recobrándose así la densidad (4.13)

Es importante hacer notar que al deducir la densidad supermolecular (5.1) no recurrimos a alguna función de onda en particular. Es más recomendable usar la ecuación (5.1) cuando se desea trabajar con correcciones de orden cero para la densidad supermolecular y con dímeros formados por átomos diferentes (átomos heteronucleares) que usar la ec. (4.13).

Por otro lado, es claro que la ecuación (4.12) es más general que (5.1), sin embargo, en la primera se tuvo que recurrir a la función de onda del Helio (4.2).

Ahora bien, aquí se trabajó con el $(\text{He})_2$ no solo por cumplir con los requerimientos ya mencionados sino también porque la Aproximación Estadística desarrollada por otros investigadores (ref. 4,11) no funciona del todo bien para ciertos intervalos de distancia internuclear cuando se calcula la energía de interacción. Podemos decir, por lo tanto, que el error principal está al trabajar con la densidad supermolecular de orden cero.

En seguida compararemos las densidades supermoleculares (4.12) y (4.13) para ciertas distancias interatómicas en el $(\text{He})_2$, incluyendo la distancia de equilibrio que es de aproximadamente 5.6 unidades atómicas (ua).

Un análisis gráfico de las densidades supermoleculares nos obliga expresar a $\rho_{AB}(\vec{r})$ como una función explícita de \vec{r} . Para ello, las funciones orbitales para el

estado base del Helio las tomaremos según los cálculos analíticos de Hartree-Fock llevados a cabo por Clementi (ref.21), es decir;

$$\psi_{He}(\vec{r}) = \pi^{-3/2} \sum_{i=1}^4 c_i (Z_i/a_0)^{3/2} e^{-Z_i|\vec{r}|/a_0} \quad (5.2)$$

donde los coeficientes del desarrollo son

$$c_1 = 0.76838 \quad c_2 = 0.22346 \quad c_3 = 0.04082$$

$$c_4 = -0.00994 \quad c_5 = 0.00230$$

y los exponentes orbitales Z_i son

$$Z_1 = 1.41714 \quad Z_2 = 2.37682 \quad Z_3 = 4.39628$$

$$Z_4 = 6.52699 \quad Z_5 = 7.94252$$

Tomando en cuenta las ecuaciones (4.13) y (4.5) se llega a

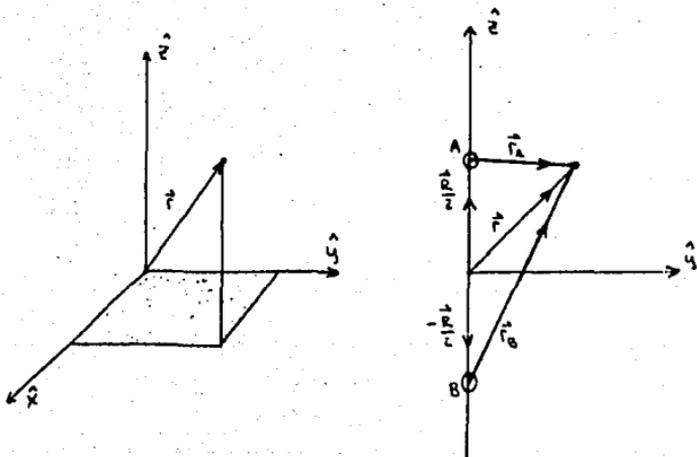
$$\rho_{AB}(\vec{r}) = \rho_A(\vec{r}) + \rho_B(\vec{r})$$

$$\rho_{AB}(\vec{r}) = 2 |\psi_{He}(\vec{r}; \vec{R}_A)|^2 + 2 |\psi_{He}(\vec{r}; \vec{R}_B)|^2$$

observando que para cada subsistema

$$\rho_A(\vec{r}) = \rho(\vec{r}; \vec{R}_A) \quad \rho_B(\vec{r}) = \rho(\vec{r}; \vec{R}_B)$$

donde \vec{R}_A y \vec{R}_B son los radios vectores de los núcleos de Helio A y B respectivamente. Luego, escogiendo nuestro sistema de referencia de tal forma que posea simetría - axil



$$\vec{r}_A = \vec{r} - \vec{R}/2 \quad \vec{r}_B = \vec{r} + \vec{R}/2 \quad \vec{R} = (0, 0, R)$$

tendremos entonces

$$\rho_{AB}(\vec{r}) = 2/\pi \left[\sum_{i=1}^S c_i (s_i/a_0)^{3/2} e^{-\frac{s_i}{a_0} \sqrt{x^2 + y^2 + (z - R/2)^2}} \right]^2 +$$

$$2/\pi \left[\sum_{i=1}^S c_i (s_i/a_0)^{3/2} e^{-\frac{s_i}{a_0} \sqrt{x^2 + y^2 + (z + R/2)^2}} \right]^2$$

trabajando por comodidad con coordenadas cilíndricas, lo anterior se vuelve

$$\rho_{AB}(\vec{r}) = 2/\pi \left[\sum_{i=1}^S c_i (s_i/a_0)^{3/2} e^{-\frac{s_i}{a_0} \sqrt{r^2 + (z - R/2)^2}} \right]^2 +$$

$$2/\pi \left[\sum_{i=1}^S c_i (s_i/a_0)^{3/2} e^{-\frac{s_i}{a_0} \sqrt{r^2 + (z + R/2)^2}} \right]^2 \quad (5.3)$$

La ecuación (5.3) es una función que da $\rho_{AB}(\vec{r})$ en términos explícitos de \vec{r} y que corresponde a la densidad - supermolecular de orden cero.

Ahora bien, en la densidad supermolecular de primer orden aparecen factores del tipo

$$\left. \begin{aligned} P_A(\vec{r}) &= 2/\pi \cdot \left\{ \sum_{i=1}^S c_i (R_i/a_0)^{3/2} e^{-z/a_0 \cdot \sqrt{r^2 + (z-R_i)^2}} \right\}^2 \\ P_B(\vec{r}) &= 2/\pi \cdot \left\{ \sum_{i=1}^S c_i (R_i/a_0)^{3/2} e^{-z/a_0 \cdot \sqrt{r^2 + (z+R_i)^2}} \right\}^2 \end{aligned} \right\} \quad (5.4)$$

sin embargo, aquí el problema consiste en evaluar la integral de traslape O_{AB} dada en la ec. (4.9). Esta integral debido a su complejidad es preferible calcularla - haciendo uso de las coordenadas esferoidales prolatas o alargadas. Una evaluación de ella alternativa es calcularla numéricamente. El método utilizado se puede ver - en el Apéndice A.

La ecuación (5.4) junto con O_{AB} nos permite tener a $P_{AB}(\vec{r})$ en términos explícitos de \vec{r} para el caso de la densidad supermolecular de orden uno.

En resumen lo que hemos logrado es expresar las densidades (4.12) y (4.13) en función de \vec{r} . En las siguientes páginas se muestran los datos y gráficas de ambas - densidades correspondientes a variaciones en $|\vec{r}|$, z y R .

En la tabla 5.1 se muestra la variación radial de ρ_{AB} para $R=5.6$ y $\phi=60^\circ$. En ella sólo se comparan algunos valores entre ρ_{AB}^0 y ρ_{AB}^1 , donde

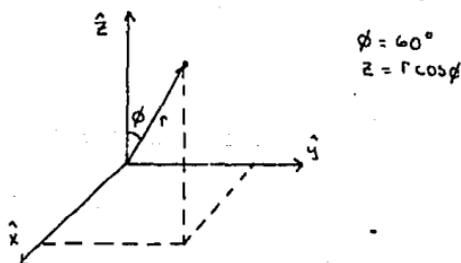
$$\rho_{AB}^0 = \rho_A + \rho_B$$

$$\rho_{AB}^1 = (\rho_A + \rho_B - \rho_{AB} \sqrt{\rho_A \rho_B}) \cdot (1 - \rho_{AB}^2/4)^{-1}$$

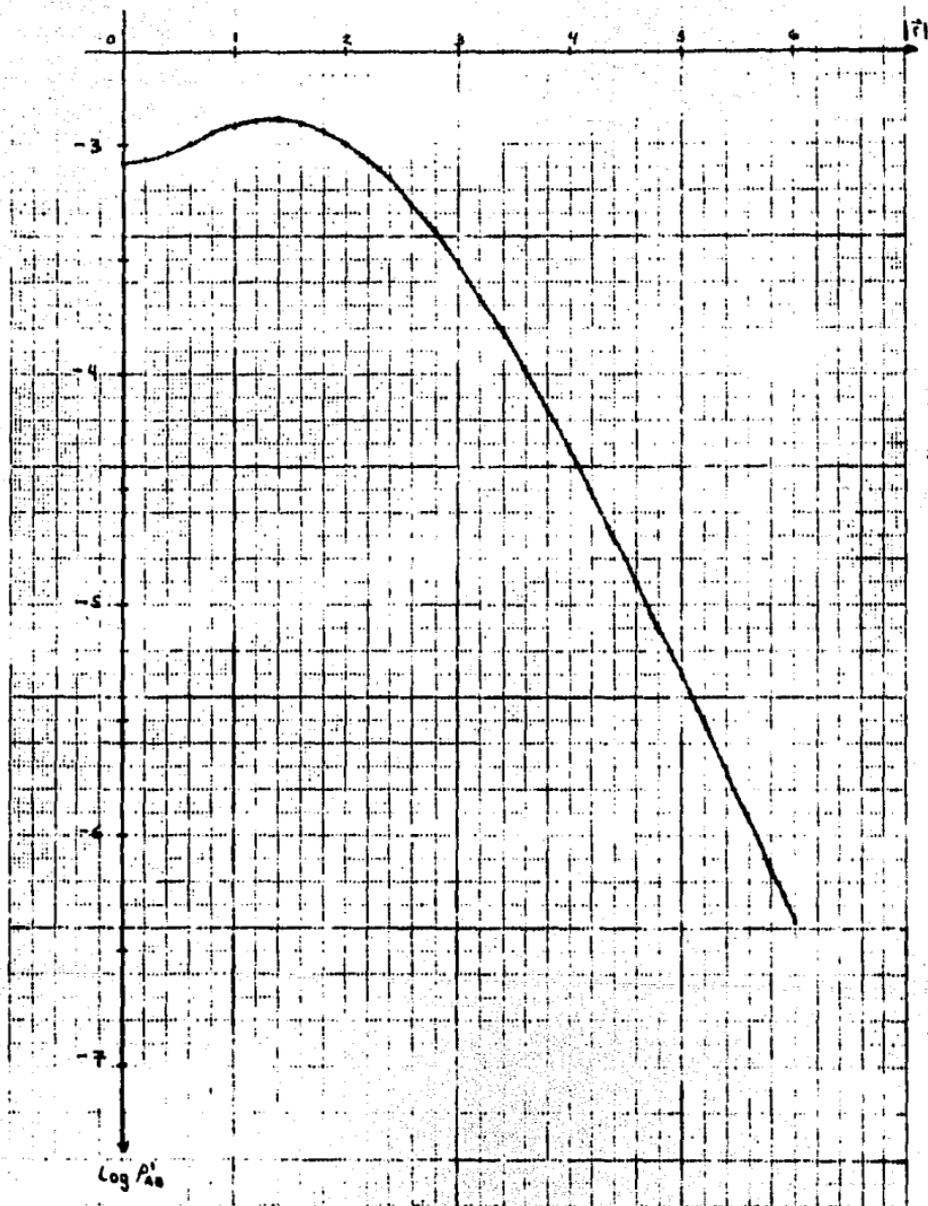
las expresiones de ρ_{AB}^0 y de ρ_A, ρ_B están dadas por (5.3) y (5.4) respectivamente. ρ_{AB}^1 es la simplificación de (4.12).

TABLA 5.1

$ \bar{r} $	ρ_{AB}^0	ρ_{AB}^1
0.0	8.3248 (-4)	8.2657 (-4)
0.1	8.3813 (-4)	8.3223 (-4)
0.5	9.6104 (-4)	9.5568 (-4)
1.0	1.2050 (-3)	1.2010 (-3)
3.0	3.0721 (-4)	3.0701 (-4)
5.0	4.9581 (-6)	4.9563 (-6)
5.6	1.1619 (-6)	1.1615 (-6)
10.0	1.0739 (-11)	1.0736 (-11)



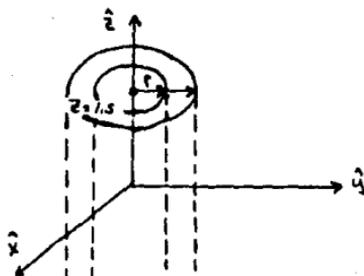
En la siguiente gráfica se puede observar la variación radial de $\log \rho_{AB}^1$.



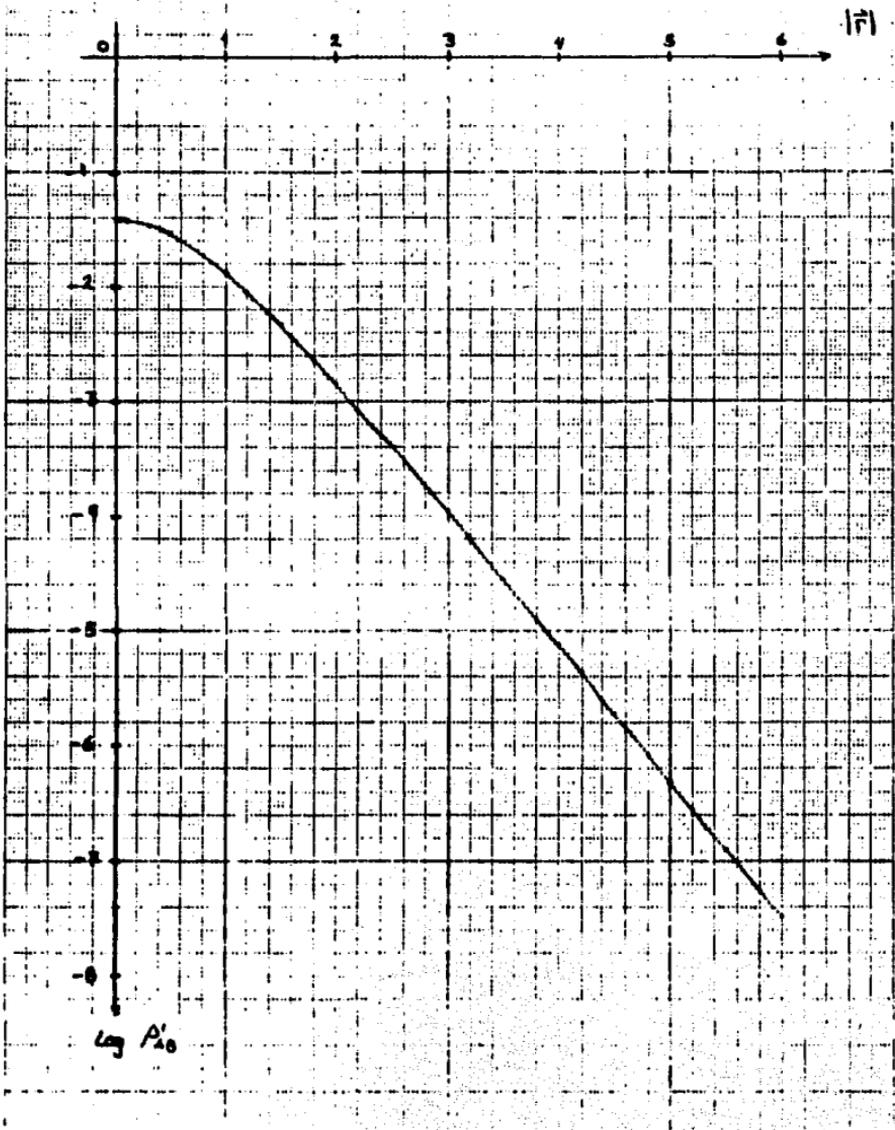
En la tabla 5.2 se muestra la variación de ρ_{AB} respecto de $|\tilde{r}|$ para $R=5.6$ y $z=1.5$. En ella sólo se comparan algunos valores entre ρ_{AB}^0 y ρ_{AB}^1 .

TABLA 5.2

$ \tilde{r} $	ρ_{AB}^0	ρ_{AB}^1
0.0	3.7868 (-2)	3.7863 (-2)
0.1	3.7411 (-2)	3.7407 (-2)
0.5	2.8287 (-2)	2.8283 (-2)
1.0	1.3154 (-2)	1.3151 (-2)
3.0	1.0710 (-4)	1.0701 (-4)
5.0	4.8017 (-7)	4.7931 (-7)
5.6	9.2354 (-8)	9.2158 (-8)
10.0	4.5632 (-13)	4.5445 (-13)



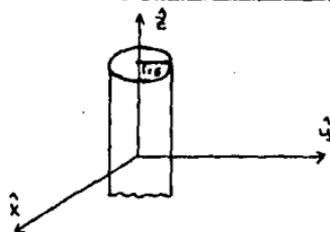
En la siguiente gráfica se puede observar la variación de $\log \rho_{AB}^1$ respecto de $|\tilde{r}|$.



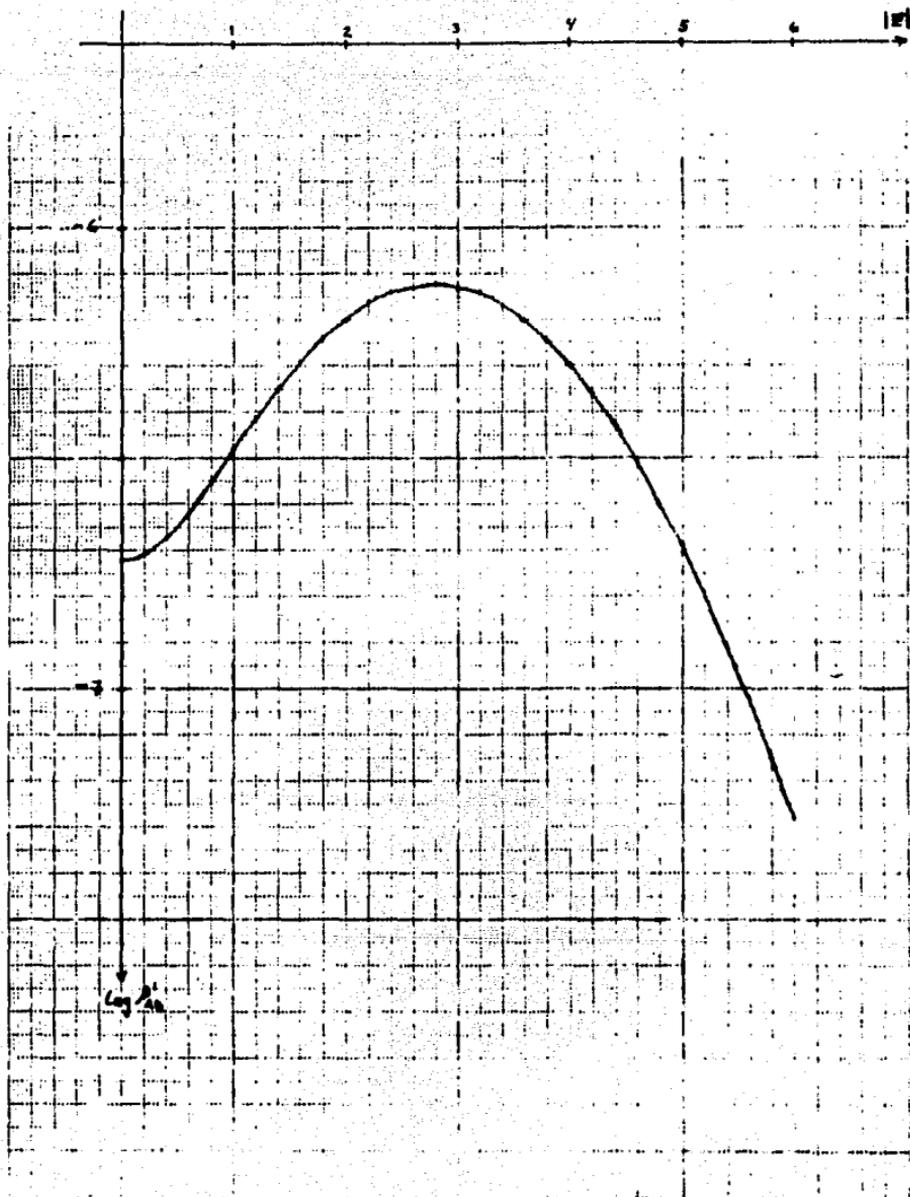
En la tabla 5.3 se muestra la variación de P_{Aa} respecto de z para $R=5.6$ y $|r^2|=5$. En ella sólo se comparan algunos valores entre P_{Aa}^0 y P_{Aa}^1 .

TABLA 5.3

z	P_{Aa}^0	P_{Aa}^1
0.0	1.8996 (-7)	1.8861 (-7)
0.1	1.9143 (-7)	1.9008 (-7)
0.5	2.2633 (-7)	2.2504 (-7)
1.0	3.2998 (-7)	3.2887 (-7)
3.0	7.4906 (-7)	7.4885 (-7)
5.0	2.0333 (-7)	2.0332 (-7)
5.6	9.4979 (-8)	9.4979 (-8)
10.0	1.7354 (-11)	1.7355 (-11)



En la siguiente gráfica se puede observar la variación de $\log P_{Aa}^1$ respecto de z .



En la tabla 5.4 se muestra la variación de ρ_{AB} respecto de R dado un punto en el espacio. También se consideró de importancia dar el valor de la integral de traslape (4.9) debido a que aparece en la corrección ρ'_{AB} .

TABLA 5.4

R	ρ_{AB}°	ρ'_{AB}	O_{AB}
1.0	0.1008 (-3)	0.9197 (-4)	1.368
2.0	0.1520 (-3)	0.1471 (-3)	0.625
3.0	0.2087 (-3)	0.2065 (-3)	2.413 (-1)
4.0	0.2335 (-3)	0.2328 (-3)	8.506 (-2)
5.0	0.2067 (-3)	0.2065 (-3)	2.827 (-2)
5.6	0.1719 (-3)	0.1718 (-3)	1.431 (-2)
6.0	0.1455 (-3)	0.1455 (-3)	9.011 (-3)
7.0	0.8365 (-4)	0.8365 (-4)	2.783 (-3)

De las tres tablas anteriores es fácil notar que siempre sucede que

$$P_{AB}^1 < P_{AB}^0$$

esto se debe justamente a que la corrección ocasionada por el traslape de los sistemas es negativa. Para distancias interatómicas grandes P_{AB}^1 tiende a ser P_{AB}^0 , es decir, el traslape de los sistemas A y B es despreciable. Es de esperarse que la corrección por el efecto de traslape nos aproxime en mayor medida a la energía de interacción real, sin embargo esto se verá en el capítulo 4.

6) OBSERVACIONES.

Las expresiones (4.6) y (4.11) son las matrices de densidad de primer orden para los sistemas He y He-He respectivamente. La ecuación (4.6) se puede obtener en forma alternativa (ref.19) a partir del decaimiento exponencial de los orbitales naturales ocupados (ref.3) - bajo la condición de que r y r' sean bastante grandes.

La matriz de densidad de primer orden de un átomo o molécula se puede escribir en términos de los orbitales naturales Ψ_i y de sus números de ocupación n_i como - (ver ec. 2.17);

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_i \Psi_i(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}') n_i \quad (6.1)$$

y ya que los orbitales naturales tienen la misma forma asintótica,

$$\Psi_i(\vec{r}) \sim \Psi(\vec{r})$$

con ésto (6.1) se vuelve:

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{r, r' \rightarrow \infty} \sim \Psi^*(\vec{r}') \cdot \sum_i n_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (6.2)$$

La expresión (6.2) es ahora un producto de una función de \vec{r}' por una de \vec{r} . También se tiene de (6.2) que

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \chi(\vec{r}, \vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) &\propto \Psi^*(\vec{r}) \cdot \Psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

es decir,

$$|\Psi(\vec{r})| \propto \sqrt{\rho(\vec{r})} \quad (6.3)$$

y por otro lado

$$\sum_i n_i \psi_i(\vec{r}) \propto \Psi(\vec{r}) \Big|_{r \text{ GRANDE}} \propto \sqrt{\rho(\vec{r})} \quad (6.4)$$

sustituyendo (6.3) y (6.4) en (6.2) obtenemos

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{r, r' \text{ GRANDES}} \propto \sqrt{\rho(\vec{r})} \cdot \sqrt{\rho(\vec{r}')}$$

que es análoga a la ecuación (4.6), sólo que en este caso no hemos recurrido a alguna función orbital particular como lo fue cuando se derivó (4.6).

Al mismo tiempo, el proceder asintótico de $\chi_{AB}(\vec{r}, \vec{r}')$ para distancias interatómicas grandes se puede deducir de (4.11) al hacer $N_A = N_B = 2$ y $O_{AB} = 0$,

$$\chi_{AB}(\vec{r}, \vec{r}') = \sqrt{\rho_A(\vec{r})\rho_A(\vec{r}')} + \sqrt{\rho_B(\vec{r})\rho_B(\vec{r}')}$$

usando (4.6) llegamos a:

$$\chi_{AB}(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{R \text{ GRANDE}} = \chi_A(\vec{r}, \vec{r}') + \chi_B(\vec{r}, \vec{r}') \quad (6.5)$$

Obsérvese que si (4.6) da la expresión exacta de la matriz de densidad de primer orden para el átomo de Helio, lo mismo no sucede para el dímero de Helio pues al sustituir (4.12) en (4.6) podemos ver que

$$\chi_{(He)_2}(\vec{r}, \vec{r}') = \left[\rho_{(He)_2}(\vec{r}) \cdot \rho_{(He)_2}(\vec{r}') \right]^{1/2} \quad (6.6)$$

$$\chi_{(He)_2}(\vec{r}, \vec{r}') = \left[\rho_A(\vec{r}) + \rho_B(\vec{r}) - O_{AB} \sqrt{\rho_A(\vec{r})\rho_B(\vec{r})} \right]^{1/2}.$$

$$\left[\rho_A(\vec{r}') + \rho_B(\vec{r}') - O_{AB} \sqrt{\rho_A(\vec{r}')\rho_B(\vec{r}')} \right]^{1/2} \cdot \left(1 - \frac{O_{AB}^2}{4} \right)^{-1}$$

lo cual no coincide con (4.11).

CAPITULO 3.

7) ENERGIA DE INTERACCION MOLECULAR.

En el presente capítulo definiremos la energía de interacción. Luego realizaremos una partición de tal energía con el objetivo de calcular cada una de sus componentes por separado en términos de la matriz de densidad de primer orden y de la densidad de un solo electrón. Esto nos ahorrará múltiples dificultades.

Consideremos la interacción entre dos átomos A y B. La energía de interacción se define como la diferencia de energía entre la supermolécula AB y la de los átomos separados:

$$\Delta E = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (7.1)$$

La diferencia ΔE depende a través de E_{AB} de la conformación particular que adopta el sistema AB. Conformación que depende por ejemplo de la distancia entre A y B inclusive de sus orientaciones.

La partición que a continuación se dá de la energía de interacción posee cierto grado de arbitrariedad; sin embargo, sus componentes en la mayoría de los casos son aceptables puesto que sus definiciones operativas se ajustan a los efectos físicos que pretenden explicar. En la ref.22 se discuten diferentes tipos de partición de la energía de interacción. La partición con la que trabajaremos será

$$E_{\lambda} = E_{kin\lambda} + E_{ex\lambda} + E_{coul\lambda} + E_{corr\lambda} \quad (7.2)$$

con $\lambda = AB, A, B$

E_{kin} = energía cinética
 E_{ex} = energía de intercambio
 E_{coul} = energía coulombiana
 E_{corr} = energía de correlación

En la siguiente sección mostraremos que estas componentes dependen de la densidad de un solo electrón en la forma

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r}^3 \quad (7.3)$$

$$E_{\text{ex}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int \rho(\vec{r})^{3/2} d\vec{r}^3 \quad (7.4)$$

$$E_{\text{coul}} = -\sum_i Z_i \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} d\vec{r}^3 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \\ + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}^3 d\vec{r}'^3 \quad (7.5)$$

$$E_{\text{corr}} = \int \mathcal{E}_{\text{corr}}(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r}^3 \quad (7.6)$$

donde Z_i y \vec{R}_i denotan la carga y radio vector del núcleo i -ésimo respectivamente, y $\mathcal{E}_{\text{corr}}(\rho(\vec{r}))$ es la densidad de energía de correlación.

La energía de interacción consistirá por lo tanto de sólo cuatro contribuciones

$$\Delta E = \Delta E_{\text{kin}} + \Delta E_{\text{ex}} + \Delta E_{\text{coul}} + \Delta E_{\text{corr}} \quad (7.7)$$

8) ENERGIAS DE THOMAS-FERMI.

Una de las ventajas de trabajar con la Aproximación Estadística (generalizada o no) es precisamente que la energía de interacción en un sistema molecular se puede expresar en función de la densidad de un solo electrón según la Teoría Semiclásica de Thomas-Fermi (ref.14):

$$\Delta E = \Delta E(\rho(\vec{r}))$$

La teoría presupone que se trabaja con un gas de electrones libres y uniforme por lo cual las relaciones que establece son esencialmente relaciones locales para sistemas reales.

Dada la expresión (7.7) comencemos por calcular la contribución cinética a la energía de interacción.

Dentro de la teoría de electrones libres, la energía cinética media de N electrones es:

$$E_{\text{kin}} = N \int_0^{\hbar} \frac{p^2}{2m} \cdot \frac{4\pi p^2}{4\pi p_f^3} dp \quad f = \text{fermi}$$

aquí $p^2/2m$ es la energía cinética de un electrón con momento p y $(4\pi p^2/4\pi p_f^3) dp$ es la probabilidad de encontrar un electrón con momento entre p y $p+dp$ en el gas de Fermi. Así al integrar:

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{5} \cdot N p_f^2 / 2m \quad (8.1)$$

Por otro lado, la densidad de distribución clásica de electrones que se encuentran en un volumen unitario en el espacio de coordenadas y que llenan una esfera de radio p_f en

el espacio de momentos está dada por el volumen de espacio fase clásico:

$$\rho_{\text{clás}}(\vec{r}) = \frac{4}{3} \pi p_f^3(\vec{r}) \cdot 1$$

Si consideramos el Principio de Incertidumbre de Heisenberg y el de Exclusión de Pauli la relación anterior se modifica para entonces obtener la densidad de distribución cuántica:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{2}{h^3} \frac{4}{3} \pi p_f^3(\vec{r}) \quad (8.2)$$

La energía cinética por unidad de volumen Θ se obtiene al combinar (8.1) y (8.2):

$$E_{\text{KIN}} = (3h^2/10m) (3/8\pi)^{2/3} (N/\Theta)^{5/3}$$

Por lo tanto, la energía cinética que deberemos de considerar en la interacción (en ua) es

$$E_{\text{KIN}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}^3$$

la cual coincide con (7.3).

Pasemos a calcular en forma breve la energía de intercambio en la forma (7.4).

En un gas de electrones uniforme y de densidad media ρ_0 , la densidad de electrones $\rho(\vec{r})$ a una distancia \vec{r} de un electrón en el que nos situamos es (ref.15)

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \cdot g(\vec{r})$$

$$g(\vec{r}) = 1 - \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{J_1(k_F r)}{k_F r} \right]^2$$

$$J_1(x) = (\sin x - x \cos x) / x^2$$

$$k_F = \bar{p}_f \quad f = \text{fermi}$$

La energía de intercambio, al igual que la potencial, depende de términos tales como e^2/r_{ij} entre electrones. Entonces, la energía de intercambio por electrón ó energía potencial de interacción de un electrón con su carga de intercambio es:

$$E_{ex}/N = \frac{e}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) - \rho_0}{r} d\vec{r}^3$$

el integrando de esta última expresión está constituido en parte por funciones trigonométricas, las cuales aparecen debido a la expresión de $\rho(\vec{r})$ dada antes. Estas funciones deben de ser evaluadas de cero a infinito. Este problema es tedioso y largo y se encuentra resuelto en el apéndice 22 de la ref.16. Realizando dicha integración y usando (8.2) es fácil mostrar que la densidad de energía de intercambio es:

$$E_{ex} = -\frac{3}{4} e \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{4/3}(\vec{r})$$

por lo tanto la energía de intercambio (en ua) será

$$E_{ex} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}^3$$

Una de las energías restantes por deducir es la de -Coulomb. La energía de Coulomb es directa y está dada - en la forma (7.5).

Finalmente, la energía de correlación dentro del modelo de Thomas-Fermi no la calcularemos debido a que - existe gran incertidumbre de si las correcciones por efectos de correlación son significativos en vista de los errores intrínsecos en el método mismo de Thomas-Fermi. Una forma aproximada a la densidad de energía de correlación de acuerdo con Wigner (1938) es (en ua):

$$E_{corr} = - \frac{(.056) \cdot \rho^{5/3}(\vec{r})}{.079 + \rho^{1/3}(\vec{r})}$$

Realmente la energía de correlación no se conoce bien, no obstante, existen varios estudios acerca de ella; para mayor información se recomienda ver las ref's 4, 17 y 18.

Debido a que las ecuaciones (7.3) y (7.4) las dedujeron Thomas (1926) y Fermi (1928) independientemente las etiquetaremos con el superíndice TF de hoy en adelante para distinguirlas de entre las demás.

9) ENERGÍAS ALTERNATIVAS.

El modelo de Thomas-Fermi no siempre es una aproximación realista para ciertos sistemas, es por ello que han surgido expresiones alternativas para las componentes de la energía total (7.2).

La densidad de energía cinética ϵ_{kin} se puede escribir en dos formas en términos de la matriz de densidad de primer orden (ref.19)

$$-\hbar^2/2m \cdot \nabla_{\vec{r}}^2 \chi(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}'=\vec{r}} \quad (9.1)$$

$$\hbar^2/2m \cdot \nabla_{\vec{r}} \cdot \nabla_{\vec{r}'} \chi(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}'=\vec{r}} \quad (9.2)$$

aunque ambas son diferentes están relacionadas en la manera siguiente:

$$-\hbar^2/2m \cdot \nabla_{\vec{r}}^2 \chi(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}'=\vec{r}} = \hbar^2/2m \cdot \left[\nabla_{\vec{r}} \cdot \nabla_{\vec{r}'} \chi(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}'=\vec{r}} - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 \rho(\vec{r}) \right] \quad (9.3)$$

Cuando cada miembro se integra sobre todo el espacio el término $\int \nabla^2 \rho(\vec{r}) d\vec{r}^3$ desaparece para átomos y moléculas libres, dando lugar a que las ecuaciones (9.1) y (9.2) nos conduzcan a un único resultado. En adelante anularemos dicho término por comodidad, siempre y cuando no sea afectado en una operación y al final sea integrado sobre todo el espacio.

En la sección 6 se dedujo la expresión asintótica de la matriz de densidad de primer orden:

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}, \vec{r}' \text{ GRANDES}} \propto \sqrt{\rho(\vec{r})} \cdot \sqrt{\rho(\vec{r}')} \quad (9.4)$$

Aplicando (9.1) a (9.4) (válida la igualdad para elementos diagonales) obtenemos

$$E_{\text{KIN}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 \psi(\vec{r}, \vec{r}') \Big|_{\vec{r}=\vec{r}'} = \frac{\hbar^2}{8m} |\nabla \rho(\vec{r})|^2 / \rho(\vec{r})$$

de ahí que la energía cinética (en un) sea:

$$E_{\text{KIN}} = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} d\vec{r}^3 \quad (9.5)$$

La igualdad (9.5) fue establecida por vez primera por Weizsacker y la etiquetaremos con el superíndice W para distinguirla de otras energías.

En contraste con $E_{\text{KIN}}^{\text{TF}}$ la energía $E_{\text{KIN}}^{\text{W}}$ da el valor exacto Hartree-Pock para la energía cinética del átomo de Helio, pues en este caso se cumple estrictamente la igualdad para (9.4) (ver ec. 4.6).

Por otro lado, es posible demostrar que la energía cinética para el estado base de un sistema atómico puede ser expresada como la expansión de un gradiente (ref. 20), es decir:

$$E_{\text{KIN}} = T_0(\rho) + T_2(\rho) + T_4(\rho)$$

donde:

$$T_0(\rho) = E_{\text{KIN}}^{\text{TF}} \quad T_2(\rho) = E_{\text{KIN}}^{\text{W}} / 9$$

el término $T_4(\rho)$ es un término de controversia por lo - que no lo consideraremos aquí. Así:

$$E_{\text{KIN}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} d\vec{r}^3 + \frac{1}{32} \int \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} d\vec{r}^3 \quad (9.6)$$

10) ENERGÍAS EXACTAS.

En esta sección estableceremos cada una de las componentes de la energía total en términos de la matriz de densidad de primer orden

La energía cinética se puede expresar en la forma deseada al considerar que

$$\langle E_{KIN} \rangle = N \int_{\vec{r}_i = \vec{r}_i} \epsilon_{KIN} \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \cdot \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{r}_1^3 ds, d\vec{x}_1^3 \dots d\vec{x}_N^3$$

usando (2.22)

$$\langle E_{KIN} \rangle = \int_{\vec{r}_i = \vec{r}_i} \epsilon_{KIN} \chi(\vec{r}_i, \vec{r}_i) d\vec{r}_i^3$$

tomando el operador (9.2) tenemos entonces la energía cinética

$$\langle E_{KIN} \rangle = \frac{1}{2} \int_{\vec{r}_i = \vec{r}_i} \nabla_{\vec{r}_i} \cdot \nabla_{\vec{r}_i} \chi(\vec{r}_i, \vec{r}_i) d\vec{r}_i^3 \quad (10.1)$$

La energía de intercambio también se puede expresar en términos de $\chi(\vec{r}_i, \vec{r}_i)$. Sabiendo que $\binom{N}{2}$ es el número de pares de electrones entonces

$$\langle \Gamma_{12}^{-1} \rangle = \binom{N}{2} \int_{\vec{r}_i = \vec{r}_i, \vec{r}_i = \vec{r}_i} r_{12}^{-1} \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \cdot \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_1^3 \dots d\vec{x}_N^3$$

y usando (2.21) obtendremos

$$\langle \Gamma_{12}^{-1} \rangle = \frac{1}{2} \int_{\vec{r}_i = \vec{r}_i, \vec{r}_i = \vec{r}_i} \frac{\Gamma^{(1)}(\vec{r}_i, \vec{r}_i | \vec{r}_i, \vec{r}_i)}{r_{12}} d\vec{r}_i^3 d\vec{r}_i^3$$

tomando en cuenta la parte de intercambio de la aproximación (2.19)

$$\langle E_{EX} \rangle = -\frac{1}{2} \int_{\vec{r}_i = \vec{r}_i, \vec{r}_i = \vec{r}_i} \frac{\chi(\vec{r}_i, \vec{r}_i) \chi(\vec{r}_i, \vec{r}_i)}{r_{12}} d\vec{r}_i^3 d\vec{r}_i^3 \quad (10.2)$$

La energía de Coulomb dada en (7.5) es exacta puesto que sólo depende de los términos diagonales de $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$. Si se desea expresar en términos de la matriz de densidad de primer orden basta usar la ecuación (2.14).

La energía de correlación se puede definir en términos de las matrices de segundo y primer orden (ref.2) - como:

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Gamma^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | \vec{r}_1, \vec{r}_2) - \chi(\vec{r}_1, \vec{r}_1) \cdot \chi(\vec{r}_2, \vec{r}_2)$$

$$E_{\text{corr}} = \frac{1}{2} \int \frac{g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1^3 d\vec{r}_2^3$$

Debido a que esta última identidad ha sido objeto de discusión entre investigadores no la consideraremos más, sin embargo, en la siguiente sección veremos las consecuencias de los efectos de correlación.

Es importante hacer notar que las expresiones de las energías que contienen $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ son más exactas y generales en el modelo Hartree-Fock que aquellas energías que contienen $\rho(\vec{r})$, debido a que en estas últimas se están despreciando elementos no-diagonales de $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ y por lo tanto se está perdiendo información.

11) HOYOS DE COULOMB Y DE FERMI.

En esta sección analizaremos brevemente los efectos de correlación electrónica.

Las energías calculadas por el método Hartree-Fock (H-F) tienen un error de aproximadamente uno por cien. Por lo tanto, el método H-F no siempre es confiable para calcular energías de interacción, especialmente para átomos y moléculas ligeras. Esto nos obliga a realizar un estudio más detallado de nuestro sistema, por ejemplo, considerar también las interacciones instantáneas entre electrones.

En realidad el método H-F tiene implícita la correlación instantánea electrónica pues el elemento diagonal de $\mathcal{J}^{(n)}(\vec{x}_1, \vec{x}_1 | \vec{x}_1, \vec{x}_1)$ es relativamente pequeño cuando los dos electrones ocupan el mismo espacio pero difieren en espín. Este hecho es consecuencia de la interacción coulombiana $1/r_{12}$. Es por ello que uno habla a veces del "hoyo de Coulomb" que rodea a cada electrón. Se le puede considerar como una región en la que la probabilidad de encontrar a otro electrón es pequeña.

El método H-F también considera los "hoyos de Fermi". Un hoyo de Fermi es una región en la que la probabilidad de encontrar otro electrón con el mismo espín es nula. Esto se debe a que las matrices de alto orden son antisimétricas respecto al intercambio de cada conjunto de sus índices.

$$\begin{aligned} \mathcal{J}^{(n)}(\vec{x}_1, \vec{x}_1 | \vec{x}_1, \vec{x}_1) &= -\mathcal{J}^{(n)}(\vec{x}_1, \vec{x}_1 | \vec{x}_1, \vec{x}_1) \\ &= -\mathcal{J}^{(n)}(\vec{x}_1, \vec{x}_1 | \vec{x}_1, \vec{x}_1) \end{aligned}$$

lo cual implica:

$$\Gamma^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_1 | \vec{x}_1, \vec{x}_1) = 0$$

$$\Gamma^{(2)}(\vec{x}_1, \vec{x}_1 | \vec{x}_1, \vec{x}_1) = 0$$

En conclusión, el modelo H-F correlaciona el movimiento de electrones, no obstante, posee un error intrínseco de aproximadamente uno por cien, el cual se espera sea de importancia para moléculas ligeras. Aunque no se ha establecido una expresión explícita general para la energía de correlación, una forma de encontrar esta energía es simplemente restar a la energía no relativista exacta la energía H-F. Para el Helio la energía de correlación se ha encontrado que es de 1.1 eV.

CAPITULO 4.

12) CALCULO DE LA ENERGIA DE INTERACCION MOLECULAR PARA EL SISTEMA He-He.

En el presente capítulo calcularemos la energía de interacción molecular para el sistema He-He. Recurriremos a las densidades supermoleculares (4.12) y (4.13) para evaluar sus componentes y las compararemos con resultados previamente obtenidos por otros investigadores. El nivel de aproximación de nuestros resultados será similar al de ellos con el objetivo de evaluar exclusivamente la eficiencia de las densidades supermoleculares.

Empecemos por establecer la contribución de la energía cinética a la energía de interacción total.

Los cálculos de las integrales (7.3) y (10.1) para los casos en los que ρ_{A_0} es

$$\rho_{A_0}^0 = \rho_A + \rho_B \quad (12.1)$$

o bien según (4.12)

$$\rho_{A_0}^1 = (\rho_A + \rho_B - O_{A_0} \sqrt{\rho_A \rho_B}) \cdot (1 - O_{A_0}^2/4)^{-1} \quad (12.2)$$

y $\psi_{A_0}(\vec{r}, \vec{r}')$ está dada por (4.11)

$$\psi_{A_0}(\vec{r}; \vec{r}') = \left\{ \sqrt{\rho_A(\vec{r}) \rho_A(\vec{r}')} + \sqrt{\rho_B(\vec{r}) \rho_B(\vec{r}')} + \right. \\ \left. - \frac{O_{A_0}}{2} \left(\sqrt{\rho_A(\vec{r}) \rho_B(\vec{r}')} + \sqrt{\rho_B(\vec{r}) \rho_A(\vec{r}')} \right) \right\} \cdot (1 - \frac{O_{A_0}^2}{4})^{-1}$$

se pueden llevar a cabo numéricamente (ver Apéndice A) para diferentes distancias internucleares. Estos primeros resultados se dan en la tabla 12.1[†].

† En esta tabla y las restantes los valores están expresados en unidades atómicas (1 u.a. = 27.212 eV).

TABLA 12.1

R	$(\Delta E_{kin})^a$	$(\Delta E_{kin})^b$	$(\Delta E_{kin})^c$	$(\Delta E_{kin})^d$	$(\Delta E_{kin})^e$	$(\Delta E_{kin})^f$	$(\Delta E_{kin})^g$
3.0	7.963(-2)	9.224(-2) (15.8)	7.915(-2) (-6)	8.862(-2) (11.3)	2.113(-2) (-73.5)	7.845(-2) (-1.5)	9.038(-2) (13.5)
5.0	1.408(-3)	1.451(-3) (3.0)	1.539(-3) (9.3)	1.557(-3) (10.6)	0.283(-3) (-79.9)	1.396(-3) (-8)	1.428(-3) (1.4)
5.6	3.695(-4)	3.753(-4) (1.6)	4.167(-4) (12.8)	4.120(-4) (11.5)	0.756(-4) (-79.5)	4.670(-4) (26.4)	3.899(-4) (5.5)
7.0	1.234(-5)	1.289(-5) (4.5)	1.424(-5) (15.4)	1.513(-5) (22.6)	0.337(-5) (-72.7)	1.665(-5) (34.9)	1.505(-5) (22.0)

a) Energía cinética obtenida por el método SCF (ref.11).

b) Energía obtenida por medio de la Teoría de Perturbaciones de Primer Orden (ref.11).

c) Aquí ΔE_{kin} es según (7.3) con $\rho_{A_0} = \rho_{A_0}^{SCF}$ (ref.11).

d) En este caso ΔE_{kin} se calculó en base a la ec. (7.3) con ρ_{A_0} dada según la ref.11.

e) Aquí ΔE_{kin} es según (7.3) con $\rho_{A_0} = \rho_{A_0}^0$.

f) " " " $\rho_{A_0} = \rho_{A_0}^1$.

g) Esta energía se obtuvo usando (10.1) y (4.11).

Los paréntesis que se encuentran debajo de cada energía de interacción son sus respectivos errores porcentuales relativos a la energía SCF.

Pasemos ahora a considerar la contribución de la energía potencial a la energía de interacción total. Entendemos por energía potencial la suma de la energía de intercambio y la energía coulombiana.

Como ya vimos antes, existen diferentes expresiones para la energía potencial obtenidas a partir de las ec's (7.4) más (7.5) y (10.2) más (7.5) para los casos en los que ρ_{AB} es ρ_{AB}^0 y ρ_{AB}^1 , y $\gamma_{AB}(\vec{r}, \vec{r}')$ está dada por (4.11). Es decir:

$$\Delta E_p = \Delta E_{ex}^{T,F}(\rho_{AB}^0) + \Delta E_{coul}(\rho_{AB}^0) \quad (12.3)$$

$$\Delta E_p = \Delta E_{ex}^{T,F}(\rho_{AB}^1) + \Delta E_{coul}(\rho_{AB}^1) \quad (12.4)$$

$$\Delta E_p = \Delta E_{ex}^{FRACKA}(\gamma_{AB}) + \Delta E_{coul}(\rho_{AB}^1) \quad (12.5)$$

Los cálculos se han llevado a cabo numéricamente para diferentes distancias internucleares. Estos resultados se dan en la tabla 12.2⁺

+ Se recomienda ver el Apéndice B en donde se discute el cálculo de la energía coulombiana de interacción de un sistema diatómico a partir de la ec. (7.5).

TABLA 12.2

z	$(\Delta E_{\text{pot}})^a$	$(\Delta E_{\text{pot}})^b$	$(\Delta E_{\text{pot}})^c$	$(\Delta E_{\text{pot}})^d$	$(\Delta E_{\text{pot}})^e$	$(\Delta E_{\text{pot}})^f$
3.0	-6.579(-2)	-7.576(-2) (15.2)	-7.909(-2) (20.2)	-1.255(-2) (-80.9)	-7.439(-2) (13.1)	-8.292(-2) (26.0)
5.0	-1.277(-3)	-1.319(-3) (3.3)	-1.495(-3) (17.1)	-0.329(-3) (-74.2)	-1.404(-3) (9.9)	-1.450(-3) (13.5)
5.6	-3.492(-4)	-3.453(-4) (-1.1)	-4.180(-4) (19.7)	-1.142(-4) (-67.3)	-4.126(-4) (18.2)	-3.885(-4) (11.3)
7.0	-1.148(-5)	-1.190(-5) (3.7)	-1.984(-5) (72.8)	-0.926(-5) (-19.3)	-2.095(-5) (82.5)	-1.629(-5) (41.9)

- a) Energía potencial obtenida por el método SCP (ref.11).
 b) " " " " de Teoría de Perturbaciones de Primer Orden (ref.11).
 c) En este caso ΔE_{pot} se calculó en base a la ec. (12.3) con ρ_{Δ} dada según la ref.11.
 d) Aquí ΔE_{pot} es según (12.3).
 e) " " (12.4)
 f) Esta energía se obtuvo usando (12.5).

La tabla que a continuación se presenta muestra la - contribución cinética a la energía de interacción total calculada en puntos intermedios a los ya presentados en la tabla 12.1 (columnas e, f y g).

R	$(\Delta E_{kin})^e$	$(\Delta E_{kin})^f$	$(\Delta E_{kin})^g$
2.5	6.001(-2)	0.242	0.240
3.0	2.113(-2)	7.845(-2)	9.038(-2)
3.5	7.333(-3)	3.846(-2)	3.523(-2)
3.8	3.852(-3)	1.786(-2)	1.866(-2)
4.0	2.502(-3)	1.140(-2)	1.219(-2)
4.2	1.623(-3)	8.085(-3)	8.080(-3)
4.4	1.052(-3)	6.048(-3)	5.401(-3)
4.6	6.804(-4)	3.991(-3)	3.538(-3)
4.7	5.468(-4)	3.033(-3)	2.822(-3)
4.8	4.393(-4)	2.298(-3)	2.245(-3)
5.0	2.833(-4)	1.396(-3)	1.428(-3)
5.4	1.176(-4)	6.787(-4)	6.016(-4)
5.5	9.431(-5)	5.751(-4)	4.860(-4)
5.6	7.564(-5)	4.670(-4)	3.899(-4)
5.7	6.064(-5)	3.588(-4)	3.093(-4)
6.0	3.120(-5)	1.548(-5)	1.515(-4)
6.5	1.028(-5)	5.708(-5)	4.895(-5)
7.0	3.371(-6)	1.665(-5)	1.505(-5)
8.0	3.590(-7)	1.850(-6)	1.435(-6)
10.0	3.941(-9)	1.142(-8)	9.837(-9)

La tabla que a continuación se presenta muestra la - contribución de la energía de intercambio a la energía potencial de interacción, calculada a partir de la expresión (7.4) para cuando β_{A_0} es $\beta_{A_0}^i$ y $\beta_{A_0}^o$, y a partir de la expresión (10.2) para cuando $\gamma_{A_0}(r, r')$ está dada - por (4.11).

R	$(\Delta E_{ex})(\beta_{A_0}^i)$	$(\Delta E_{ex})(\beta_{A_0}^o)$	$(\Delta E_{ex})(\gamma_{A_0})$
2.5	-5.108(-2)	-2.208(-2)	-5.807(-2)
3.0	-2.023(-2)	-9.640(-3)	-2.875(-2)
3.5	-9.699(-3)	-4.142(-3)	-1.149(-2)
3.8	-5.247(-3)	-2.480(-3)	-0.629(-2)
4.0	-3.584(-3)	-1.759(-3)	-0.428(-2)
4.2	-2.555(-3)	-1.246(-3)	-0.295(-2)
4.4	-1.853(-3)	-8.811(-4)	-0.202(-2)
4.6	-1.274(-3)	-6.226(-4)	-0.137(-2)
4.7	-1.030(-3)	-5.232(-4)	-0.112(-2)
4.8	-8.328(-4)	-4.395(-4)	-0.915(-3)
5.0	-5.566(-4)	-3.100(-4)	-0.602(-3)
5.4	-2.721(-4)	-1.539(-4)	-0.254(-3)
5.5	-2.282(-4)	-1.291(-4)	-0.205(-3)
5.6	-1.888(-4)	-1.083(-4)	-1.647(-4)
5.7	-1.537(-4)	-9.086(-5)	-1.325(-4)
6.0	-8.238(-5)	-5.357(-5)	-0.690(-4)
6.5	-3.253(-5)	-2.215(-5)	-0.233(-4)
7.0	-1.226(-5)	-9.132(-6)	-0.760(-5)
8.0	-1.875(-6)	-1.540(-6)	-0.747(-6)
10.0	-4.479(-8)	-4.272(-8)	-0.629(-8)

La tabla que a continuación se presenta muestra la contribución de la energía coulombiana a la energía potencial de interacción, calculada a partir de la expresión (7.5) para cuando ρ_{A_0} es $\rho_{A_0}^1$ y $\rho_{A_0}^0$.

R	$(\Delta E_{\text{coul}})(\rho_{A_0}^1)$	$(\Delta E_{\text{coul}})(\rho_{A_0}^0)$
2.5	-0.141	-0.013
3.0	-5.416(-2)	-2.909(-3)
3.5	-2.037(-2)	-0.809(-3)
3.8	-1.128(-2)	-6.147(-4)
4.0	-7.406(-3)	-3.470(-4)
4.2	-4.839(-3)	-1.893(-4)
4.4	-3.148(-3)	-9.819(-5)
4.6	-2.039(-3)	-5.075(-5)
4.7	-1.637(-3)	-3.691(-5)
4.8	-1.314(-3)	-2.749(-5)
5.0	-8.479(-4)	-1.864(-5)
5.4	-3.518(-4)	-1.047(-5)
5.5	-2.811(-4)	-8.177(-6)
5.6	-2.238(-4)	-5.902(-6)
5.7	-1.779(-4)	-4.152(-6)
6.0	-8.925(-5)	-1.693(-6)
6.5	-2.808(-5)	-4.605(-7)
7.0	-8.688(-6)	-1.235(-7)
8.0	-8.012(-7)	-1.063(-8)
10.0	-5.916(-9)	-4.892(-11)

La tabla que a continuación se presenta muestra la contribución de la energía potencial a la energía de interacción total calculada a partir de las expresiones (12.3), (12.4) y (12.5).

R	$(\Delta E_{\text{pot}})(\rho_{\text{Ab}}^1)$	$(\Delta E_{\text{pot}})(\rho_{\text{Ab}}^2)$	$(\Delta E_{\text{pot}})(\nu_{\text{Ab}})$
2.5	-1.410(-1)	-3.491(-2)	-1.991(-1)
3.0	-7.439(-2)	-1.255(-2)	-8.291(-2)
3.5	-3.007(-2)	-4.952(-3)	-3.186(-2)
3.8	-1.653(-2)	-3.095(-3)	-1.756(-2)
4.0	-1.099(-2)	-2.106(-3)	-1.169(-2)
4.2	-7.394(-3)	-1.435(-3)	-7.786(-3)
4.4	-5.002(-3)	-9.793(-4)	-5.171(-3)
4.6	-3.313(-3)	-6.734(-4)	-3.411(-3)
4.7	-2.667(-3)	-5.601(-4)	-2.760(-3)
4.8	-2.147(-3)	-4.670(-4)	-2.229(-3)
5.0	-1.404(-3)	-3.287(-4)	-1.450(-3)
5.4	-6.239(-4)	-1.644(-4)	-6.061(-4)
5.5	-5.093(-4)	-1.373(-4)	-4.857(-4)
5.6	-4.126(-4)	-1.142(-4)	-3.885(-4)
5.7	-3.316(-4)	-9.501(-5)	-3.104(-4)
6.0	-1.716(-4)	-5.526(-5)	-1.583(-4)
6.5	-6.061(-5)	-2.261(-5)	-5.133(-5)
7.0	-2.095(-5)	-9.256(-6)	-1.629(-5)
8.0	-2.676(-6)	-1.551(-6)	-1.548(-6)
10.0	-5.071(-8)	-4.277(-8)	-1.221(-8)

En las tablas anteriores hemos presentado los cálculos de las componentes de la energía de interacción del He_2 en base a un modelo estadístico y modelos mecánico-cuánticos. En la tabla 12.1 referente a la energía cinética de interacción, los resultados estadísticos están marcados con superíndices c, d, e y f, y los mecánico-cuánticos tienen superíndices a, b y g. Mientras que en la tabla 12.2 referente a la energía potencial de interacción, los resultados estadísticos son c, d y e, y los mecánico-cuánticos a, b y f.

Como se puede observar de la tabla 12.1, para distancias menores a la de equilibrio (5.6 ua) el modelo estadístico con densidad $\rho_{A_0}^1$ es el más conveniente a usar - debido a que tiene en promedio el menor error porcentual. El resultado mecánico-cuántico g para distancias menores a la de equilibrio es mejor que aquél calculado por medio del método perturbativo. Para distancias mayores o iguales a la de equilibrio el modelo estadístico con densidad $\rho_{A_0}^{2cf}$ es el más conveniente. Los resultados mecánico-cuánticos más aceptables son, para estas distancias, los obtenidos por el método perturbativo, pues superan a los obtenidos en g.

Pasando ahora a la tabla 12.2 se puede ver que el modelo estadístico más aceptable en todo el rango de distancias internucleares cercanas a la de equilibrio es - aquél que trabaja con la densidad $\rho_{A_0}^1$. En tanto que los mejores resultados mecánico-cuánticos son aquellos obtenidos por el método de Teoría de Perturbaciones de Primer Orden.

Resulta difícil asegurar dentro del modelo estadísti

co cual es la mejor densidad ρ_{A_0} a usar. Sin embargo, - debe quedar claro que la densidad propuesta por Gordon y Kim ($\rho_{A_0}^*$) es incorrecta. En esta secc. sólo se ha - pretendido dar una idea de la eficiencia de las diferen- tes densidades para las diferentes distancias internu- cleares. Por otro lado, el modelo aquí presentado con el nombre de APROXIMACION ESTADISTICA GENERALIZADA nos plantea un camino alternativo para calcular la energía de interacción por medio de un método mecánico-cuántico (secc.10) y no exclusivamente por medio del modelo esta- dístico. En resumen lo que podemos decir es que la Apro- ximación Estadística Generalizada brinda resultados acep- tables para distancias menores a la de equilibrio pero falla para distancias iguales o mayores a ésta.

13) CALCULO DE LAS COMPONENTES DE LA ENERGIA TOTAL DEL ATOMO DE HELIO.

Existen diversas expresiones para la energía cinética según el modelo con el que se trabaje. En la secc. 9 se dijo que E_{KIN}^W da el mejor valor para la energía cinética del átomo de Helio a diferencia de E_{KIN}^{TF} . Integrando numéricamente las expresiones (9.5) y (7.3) se establece que⁺

$$E_{KIN}^W = 2.8618 \text{ (ua)}$$

$$E_{KIN}^{TF} = 2.5606 \text{ (ua)}$$

si también tomamos en cuenta (9.6) tendremos una energía cinética de 2.879 (ua). La energía cinética exacta del Helio es (ref.20) 2.9037 (ua) y según cálculos SCP es de 2.8617 (ua). De ahí que las expresiones (9.6) y (9.5) - brinden los mejores resultados cinéticos para el Helio, tal y como se esperaba.

Para la energía de intercambio también existen diversas expresiones según el modelo con el que se trabaje. En nuestro caso, integramos numéricamente la expresión (7.4) y se obtuvo que

$$E_{eX}^{TF} = -0.8841 \text{ (ua)}$$

en forma análoga se calculó la energía coulombiana (cuya expresión es única en este caso) llegándose a que;

$$E_{coul} = -4.5860 \text{ (ua)}$$

luego, la energía potencial considerada como la suma de la energía de intercambio y coulombiana es:

$$E_{pot} = -5.4701 \text{ (ua)}$$

+ La densidad del Helio se calculó en la secc.4 y en base a ella se obtuvo la expresión (9.5), (7.3), (9.6) (7.4) y (7.5).

Los cálculos SCF dan una energía potencial de -5.7234 (ua). Considerando que el Teorema del Virial asegura que $POT/KIN = -2$ entonces deducimos que la mejor energía potencial es aquella obtenida por medio del método SCF.

La energía total experimental del Helio es de -2.905 (ua) en tanto la obtenida por el método SCF es -2.8617 (ua). Haciendo uso del modelo de Thomas-Fermi se obtiene -2.9095 (ua) el cual es un valor más próximo al real pero que se obtiene por cancelación de errores entre la energía cinética (positiva) y la energía potencial (negativa).

El hecho de que el modelo de Thomas-Fermi sea en este caso poco favorable se debe a que sólo posee dos electrones y por lo tanto la aproximación del gas de electrones resulta ser mala.

CONCLUSIONES.

Las energías de interacción calculadas se obtuvieron en base al modelo de Thomas-Fermi y al modelo mecánico-cuántico. El modelo de Thomas-Fermi se ha justificado - teóricamente (ref.23) y resulta ser una buena aproximación para establecer en forma relativamente simple la - expresión de la energía en términos de la densidad. Sin embargo, la precisión de los resultados no sólo se basa en una buena funcional sino también en una aceptable - densidad electrónica. En nuestro caso, la densidad electrónica corregida de primer orden fué suficiente para - dar cuenta de la energía de interacción del dímero He_2 . No así para la energía total, pues en este caso hubieramos tenido que analizar más profundamente las regiones cercanas a los núcleos donde la densidad varía rápidamente. Nuestra densidad es válida para regiones "ligera- mente" alejadas de los núcleos y para regiones de tras- lape de densidades menores a la separación de equilibrio de los átomos. Se desvían del valor real para distancias mayores a la de equilibrio, pero superan a los obtenidos por Gordon y Kim y en la mayoría de las ocasiones a los de Kolos y Radzio (ref.11). Al parecer la desviación an- terior se debe a que en la Aproximación Estadística la contribución de la energía de intercambio es demasiado negativa para distancias interatómicas grandes (ref.11), además de que en ningún momento se consideraron las fuer- zas de dispersión y polarización a larga distancia. Tam- bién debemos señalar que el sistema molecular He-He es - un caso poco favorable para ser tratado con la Aproxima- ción Estadística (Generalizada o no). Al igual que los - demás investigadores pensamos que si trabajamos con sis-

temas más grandes y con la correspondiente densidad supermolecular los resultados serían aún mejores, basados por supuesto en el carácter estadístico del modelo aquí presentado. Por otro lado, se dedujo la expresión de orden cero de la densidad supermolecular para sistemas diatómicos. Aquí vimos que nuestra expresión difiere notablemente de la de Gordon y Kim para el caso de sistemas heteronucleares, siendo la de Gordon y Kim errónea (y por consiguiente la deducción de su energía de interacción para tales sistemas).

En conclusión podemos decir que el método presentado aquí con el nombre de APROXIMACION ESTADISTICA GENERALIZADA es un método simple de calcular la matriz de densidad de primer orden además de la energía de interacción de sistemas diatómicos formados por átomos de capa cerrada en su estado base. Su ventaja sobre métodos tales como SCF y CI se observa aún mejor para sistemas de muchos electrones. Sin embargo, debemos recordar que el cálculo de la densidad electrónica resulta ser muy tedioso para sistemas de muchos electrones como por ejemplo, Ne_2 , Ar_2 , Kr_2 y las combinaciones posibles Ne-Ar, He-Ne, etc. El siguiente paso a ejecutar sería trabajar con sistemas mayores que el He_2 y en forma análoga a la presentada - calcular la matriz de densidad de primer orden del sistema y la correspondiente energía de interacción. Si se desean mejorar los resultados en base a nuestro modelo una forma posible sería trabajar con funciones de onda más exactas, por ejemplo que tomaran en cuenta los efectos de polarización de las densidades electrónicas, etc. Si no se desea trabajar dentro de nuestro modelo, existen formas alternativas de calcular densidades atómicas

sin tener que recurrir a funciones de onda, para ello se recomienda ver los trabajos de P.Hohenberg y W.Kohn (ref. 28). Para finalizar diremos que la Aproximación Estadística, sin lugar a dudas, ha vuelto a cobrar importancia pero aún falta bastante por hacer en lo que se refiere a cálculos de energías de interacción para sistemas grandes y para las diversas distancias internucleares, inclusive para sistemas diatómicos sencillos de capa abierta.

APENDICE A.

En este apéndice se muestra el método de Gauss-Laguerre para calcular integrales numéricamente.

Los cálculos numéricos de integrales de una variable son por lo regular bien conocidos. Por ejemplo, si deseamos calcular la integral de $f(x)$

$$\int_a^b f(x) dx$$

entonces es posible expresar tal integral como

$$\int_a^b f(x) dx \approx \sum_{i=1}^n f(x_i) \omega_i$$

donde los ω_i representan los factores de peso y los x_i los ceros de funciones base escogidas según los límites de integración.

Para el caso de integrales dobles es inmediato de la ec. anterior que

$$\iint_{\Omega} f(x, y) dx dy \approx \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \omega_i \omega_j f(x_i, y_j)$$

esta aproximación no siempre resulta ser la más económica pero sí una de las más sencillas. El grado de aproximación al valor real de la o las integrales depende del número de ceros utilizados. Entre más ceros x_i se usen más exacta será la aproximación. Así por ejemplo para calcular la energía cinética T-F bastó usar 15×20 ceros para obtener el mismo grado de aproximación con el que otros autores trabajaron (ref.11), además de la función orbital (ec. 5.2) que se escoge para realizar los cálculos de la energía de interacción.

APENDICE B.

En este apéndice se muestra brevemente el cálculo llevado a cabo por Gordon y Kim para establecer en forma simple la energía coulombiana de interacción de un sistema diatómico.

Como se dijo con anterioridad, su densidad para un sistema AB es la suma de densidades ρ_A y ρ_B de los átomos A y B.

$$\rho_{AB}(\vec{r}) = \rho_A(\vec{r}) + \rho_B(\vec{r}) \quad (\text{B.1})$$

La energía coulombiana total para el sistema AB es

$$E_c^{AB} = Z_A Z_B / R + \frac{1}{2} \int \rho_{AB}(\vec{r}_1) \rho_{AB}(\vec{r}_2) / r_{12} d\vec{r}_1^3 d\vec{r}_2^3 + \\ - Z_A \int \rho_{AB}(\vec{r}_1) / r_{1A} d\vec{r}_1^3 - Z_B \int \rho_{AB}(\vec{r}_1) / r_{1B} d\vec{r}_1^3$$

y para el sistema A y B por separado es

$$E_c^d = \frac{1}{2} \int \rho_d(\vec{r}_1) \rho_d(\vec{r}_2) / r_{12} d\vec{r}_1^3 d\vec{r}_2^3 - Z_d \int \rho_d(\vec{r}_1) / r_{1d} d\vec{r}_1^3$$

con $d = A, B$. La energía de interacción coulombiana $\Delta E_c = E_c^{AB} - (E_c^A + E_c^B)$ a partir de las expresiones anteriores es entonces

$$\Delta E_c = Z_A Z_B / R + \int \rho_A(\vec{r}_1) \rho_B(\vec{r}_2) / r_{12} d\vec{r}_1^3 d\vec{r}_2^3 + \\ - Z_A \int \frac{\rho_B(\vec{r}_2) d\vec{r}_2^3}{r_{1A}} - Z_B \int \frac{\rho_A(\vec{r}_1) d\vec{r}_1^3}{r_{1B}}$$

haciendo uso del hecho de que:

$$\int \rho_A(\vec{r}) d\vec{r}^3 = Z_A \quad \int \rho_B(\vec{r}) d\vec{r}^3 = Z_B \quad (\text{B.2})$$

luego, suponiendo que las densidades ρ_A y ρ_B son esféricamente simétricas y trabajando en coordenadas esféricas tenemos:

$$\Delta E_c = \int_0^{\infty} \rho_A(r_1) r_1^2 dr_1 \int_0^{\infty} \rho_B(r_2) r_2^2 dr_2 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^{2\pi} d\phi_2 \int_0^{\pi} \sin\theta_1 d\theta_1 \int_0^{\pi} \sin\theta_2 d\theta_2 (R^{-1} + r_{12}^{-1} - r_{1B}^{-1} - r_{2A}^{-1})$$

Si el promedio angular se calcula analíticamente (ref. 25) entonces se llega a:

$$\langle r_{1B}^{-1} \rangle / (4\pi)^2 = 2 / (R + r_1 + |R - r_1|)$$

$$\langle r_{2A}^{-1} \rangle / (4\pi)^2 = 2 / (R + r_2 + |R - r_2|)$$

$$\langle R^{-1} \rangle = (4\pi)^2 / R$$

$$\langle \frac{r_{12}^{-1}}{(4\pi)^2} \rangle = \begin{cases} 2 / (R + r_1 + |R - r_1|) & ; r_2 < |R - r_1| \\ (r_1^{-1} + r_2^{-1}) / 2 - R / 4r_1r_2 - (r_1 - r_2)^2 / 4Rr_1r_2 & ; |R - r_1| < r_2 < |R + r_1| \\ 1 / r_2 & ; |R + r_1| < r_2 \end{cases}$$

Con esto tenemos finalmente:

$$\Delta E_c = \iint_0^{\infty} (r_1 r_2)^2 \rho_A(r_1) \rho_B(r_2) \cdot (\langle R^{-1} \rangle + \langle r_{12}^{-1} \rangle - \langle r_{1B}^{-1} \rangle - \langle r_{2A}^{-1} \rangle) dr_1 dr_2 \quad (B.3)$$

Si sucede que en vez de átomos neutros tenemos iones las expresiones (B.2) y (B.3) se modifican fácilmente - (ref.6). Lo mismo no sucede si trabajamos con una densidad diferente a (B.1). Por ejemplo, si ρ_{AB} esta dada en la forma (4.12) ($AB = He_2$)

$$\rho_{AB} = (\rho_A + \rho_B - O_{AB} \sqrt{\rho_A \rho_B}) \cdot (1 - O_{AB}^2 / 4)^{-1}$$

o bien, si ρ_{AB} es según (5.1)

$$\rho_{AB} = (\rho_A/N_A + \rho_B/N_B) \cdot N/2$$

con $A+B$. En caso de hacer uso de cualquiera de las densidades anteriores se pierde la simplicidad del cálculo de la energía de interacción coulombiana de Gordon y Kim debido al surgimiento de factores cruzados. Por ello conviene usar coordenadas esferoidales así como el desarrollo de r_{12}^{-1} en términos de éstas. Lo anterior se puede ver en el apéndice 6 de la ref.26. Las integrales que ahí aparecen se pueden resolver numéricamente (algunas analíticamente). Otro método puede ser haciendo uso de programas de computación, por ejemplo el de A.D. Mc Lean y M. Yoshimine (ref.27).

REFERENCIAS.

- 1) Claude Cohen, et.al, Quantum Mechanics (Wiley-Interscience, 1977) Vol. 1.
- 2) Frank L. Pilar, Elementary Quantum Chemistry (Mc Graw-Hill, 1968).
- 3) M. M. Morrell, R. G. Parr, and M. Levy, J.Chem.Phys. 62, 549 (1975).
- 4) R. G. Gordon and Y. S. Kim, J.Chem.Phys. 56,3122 (1972).
- 5) Y. S. Kim and R. G. Gordon, " 60,1842 (1974).
- 6) " " 60,4323 (1974).
- 7) " " 60,4332 (1974).
- 8) A. I. M. Rae, Chem.Phys.Lett. 18,574 (1973).
- 9) A. I. M. Rae, Mol.Phys. 29,467 (1975).
- 10) J. S. Cohen and R. T. Pack, J.Chem.Phys. 61,2372 (1974).
- 11) W. Kołos and E. Radzio, Int.J.Quant.Chem. 13,627 (1978).
- 12) P. O. Löwdin, Phys.Rev. 97,1474 (1955).
- 13) E. Kryachko, R. Santamaría and O. Novaro, por publicarse.
- 14) N. H. March, Self-Consistent Fields in Atoms (Pergamon International Library, 1975).
- 15) E. P. Wigner and F. Seitz, Phys.Rev. 46,509 (1934).
- 16) J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure (Mc Graw-Hill, 1960).
- 17) W. J. Carr, R. A. Coldwell-Horsfall, and A. E. Fein, Phys.Rev. 124,747 (1961).
- 18) W. J. Carr and A. A. Maradudin, Phys.Rev. 133,A,371 (1964).
- 19) N. H. March and R. Pucci, J.Chem.Phys. 75,496 (1981).
- 20) W. P. Wang, R. G. Parr, D. R. Murphy and G. A. Henderson, Chem.Phys.Lett. 43,409 (1967).

- 21) E. Clementi, J.Chem.Phys. 38,996,1001 (1962).
" " 41,295,303 (1964).
- 22) P. O. Löwdin, Advances in Quantum Chemistry (Academic Press, 1978) Vol. 11.
- 23) P. A. M. Dirac, Proc.Camb.Phil.Soc. 26,376 (1930).
- 24) Mitchel Weissbluth, Atoms and Molecules (Academic-Press 1978).
- 25) Kenichi Fukui and Tokio Yamabe, Int.J.Quant.Chem. 2, 359 (1968).
- 26) J. C. Slater, Quantum Theory of Solids and Molecules (Mc Graw-Hill, 1960) Vol. 1.
- 27) A. D. Mc Lean and M. Yoshimine, IBM Journal. May 1968.
- 28) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev. b 136 (1964) 864;
W. Kohn, in: Many-Body Theory, Part 1, 1965 Tokyo -
Summer Lectures in Theoretical Physics, ed. R. Kubo
(Benjamin, New York, 1966) p. 73.