



13
24

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

INTERACCION COULOMBIANA ENTRE
ATOMOS CON SIMETRIA NO ESFERICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A:

SERGIO FUENTES LOPEZ

MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1990



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

INDICE

INTRODUCCION	i
CAPITULO I	
EL MODELO ATOMICO DE THOMAS-FERMI Y SU USO EN EL CALCULO DE INTERACCIONES ENTRE ATOMOS	
RESUMEN	1
I.1 EL ATOMO DE THOMAS-FERMI Y PRINCIPIO DE AUTOCONSISTENCIA	2
I.2 APROXIMACIONES ANALITICAS A LA DENSIDAD DE CARGA DE THOMAS-FERMI	9
I.3 DENSIDAD DE LENZ-JENSEN	11
I.4 POTENCIAL DE INTERACCION ENTRE DOS ATOMOS DE THOMAS-FERMI	17
I.5 METODO DE HARTREE-FOCK Y ORBITALES HARTREE-FOCK-SLATER	19
I.6 MODELO DE GORDON-KIM	23
CAPITULO II	
INTERACCION ELECTROSTATICA ENTRE ATOMOS : CASO GENERAL	
RESUMEN	30
II.1 EL POTENCIAL Y LA ENERGIA DE INTERACCION ELECTROSTATICA	31
II.2 REDUCCION DE INTEGRALES DE DOS CENTROS A INTEGRALES DE UN CENTRO MEDIANTE TRANSFORMADA DE FOURIER	34
II.3 CALCULO DE LA ENERGIA DE INTERACCION	37

CAPITULO III

RESULTADOS Y COMPARACION CON OTROS CALCULOS

RESUMEN 48

III.1 APLICACION A CASOS ESPECIFICOS 49

CAPITULO IV

CONCLUSIONES Y COMENTARIOS 67

APENDICE I 71

APENDICE II 73

APENDICE III 75

APENDICE IV 78

APENDICE V 81

APENDICE VI 86

APENDICE VII 87

APENDICE VIII 90

APENDICE IX 91

APENDICE X 97

REFERENCIAS 112

INTRODUCCION

La composición microscópica de la materia ha sido objeto de estudio desde los tiempos antiguos. El átomo, concebido originalmente por Demócrito y que actualmente ha sido desligado de la idea de indivisibilidad, es básico en el estudio del estado sólido. Ciertamente, la dinámica del átomo aislado no es igual a la de aquel que forma parte de un arreglo dentro de la materia, pero como una aproximación razonable, es válido considerar la superposición de potenciales entre átomos aislados para representar al arreglo en cuestión.

Dichos potenciales interatómicos constituyen una poderosa herramienta para el estudio de temas tales como energías de formación de sólidos, propiedades mecánicas (compresibilidad) y estructurales, dinámica de difusión de impurezas en sólidos, estudio de cambios de fase y dispersión de átomos por colisiones.

Las teorías de funcionales de densidad han explotado la habilidad de expresar las propiedades físicas de un sistema en términos de su distribución de carga, aportando resultados notables en el estudio de potenciales interatómicos y fuerzas moleculares. En particular, el modelo del gas de electrones de Gordon y Kim (GK) ha probado ser útil en la descripción de la interacción entre sistemas de capa cerrada. El propósito de este trabajo es derivar una expresión general para la interacción coulombiana clásica entre distribuciones de carga atómica rígidas, con simetría arbitraria, construidas a partir de funciones de onda monoeléctricas (sin espín) de Hartree-Fock.

La tesis se ha dividido en cuatro capítulos y una sección de apéndices. En el primer capítulo se explican los conceptos fundamentales del modelo estadístico del átomo formulado por Thomas y

Por último, como la aproximación de campo autoconsistente de Hartree-Fock y los orbitales Hartree-Fock-Slater; por último, se presenta el modelo de Gordon-Kim. En el segundo capítulo se generaliza el método de Gordon-Kim para el tratamiento de la interacción coulombiana, originalmente limitado a átomos con simetría esférica, para aplicarse a casos en que existe una direccionalidad en la interacción. Con ayuda del teorema de Fourier, las integrales de dos centros que aparecen en los cálculos se reducen a integrales de un solo centro. Dicha generalización constituye la parte central del trabajo y es una contribución nueva. En el capítulo tres se presentan los resultados para casos específicos (átomos con simetría "S") que se comparan con valores correspondientes obtenidos en la literatura. Las conclusiones del presente trabajo se dan en el capítulo cuatro. Finalmente, en la sección de apéndices se encuentran algunos cálculos detallados cuyos resultados se usan en el texto principal de la tesis.

CAPITULO I. EL MODELO ATOMICO DE THOMAS-FERMI Y SU USO EN EL CALCULO DE INTERACCIONES ENTRE ATOMOS

Resumen

En este capítulo se plantearán los conceptos fundamentales que encierra el modelo estadístico del átomo, así como sus consecuencias en el estudio de potenciales interatómicos. Partiendo de la idea original de Thomas⁽¹⁾ y Fermi⁽²⁾ se obtiene una relación entre densidad electrónica y potencial electrostático. Citando la ecuación de Poisson se obtiene la energía total como una funcional de la densidad (principio de autoconsistencia). Asimismo, suponiendo el traslape rígido de densidades de carga atómica se demuestra que el potencial de interacción entre dos átomos de números atómicos Z_1 y Z_2 separados por una distancia R toma la forma:

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R} X(R)$$

donde $X(R)$ es una función de apantallamiento.

Por otra parte, empleando orbitales de Hartree-Fock-Slater para representar la densidad atómica, tal como lo sugirieron Gordon y Kim⁽³⁾, se muestra la metodología a seguir en el cálculo de interacciones mas realistas basadas aún en la funcional de densidad proveniente del modelo de Thomas-Fermi.

1.1. EL ATOMO DE THOMAS-FERMI Y PRINCIPIO DE AUTOCONSISTENCIA.

En el estudio de átomos multielectrónicos, el hamiltoniano que describe su comportamiento presenta serios problemas para ser resuelto en forma exacta. Este es^{(4)*}

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{j > i} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.1.1)$$

No es posible separar la ecuación de Schrödinger como en el caso de átomos hidrogenoides debido al término de repulsión que surge por las interacciones entre los pares de electrones.

El punto de partida para los cálculos con respecto a cualquier átomo, exceptuando a los más ligeros, es la aproximación de campo central. Dicha aproximación asume que cada electrón se mueve en un potencial $V(r)$ esféricamente simétrico, producido por el núcleo y por todos los demás electrones.

Dentro de esta aproximación, un camino alternativo consiste en la hipótesis adicional de que $V(r)$ varía muy poco en un volumen que contenga muchos electrones, de modo que estos pueden ser considerados como un gas degenerado a temperatura $T = 0$, y pueden ser tratados por medio de la estadística de Fermi-Dirac. Thomas y Fermi desarrollaron los principios necesarios para hacer uso de este método estadístico. De este modo, la teoría se considera válida para el átomo desde una distancia radial r_0 a partir de la cual no existen variaciones considerables en el potencial y la densidad de niveles electrónicos es grande. Como siguiente paso, la región ocupada por la densidad electrónica del átomo se divide en elementos de volumen unitarios extremadamente pequeños, de modo que el potencial en cada una de estas regiones sea aproximadamente constante, pero que a la vez cada una

* El símbolo \hbar se refiere a la cantidad h entre 2π .

contenga una gran cantidad de electrones. Estos se consideran interactuando entre sí lo suficiente para establecer equilibrio estadístico pero al mismo tiempo interactuando tan poco que se pueda hablar de las energías potencial y cinética de cada electrón particular. De este modo, se asocia a la energía de los electrones la función de distribución de Fermi-Dirac

$$f = \frac{1}{e^{(E-E_0)/kT} + 1} \quad (I.1.2)$$

que da la probabilidad de que un estado cuántico asociado a la energía E esté ocupado. En el cero absoluto, $T=0$, la función de distribución resulta

$$f = \begin{cases} 1 & E < E_0 \\ 0 & E > E_0 \end{cases} \quad (I.1.3)$$

De esta manera, todos los estados energéticos están ocupados hasta el nivel E_0 (nivel de Fermi), ordenándose esta ocupación de acuerdo al principio de exclusión de Pauli⁽²⁾. E_0 en este caso resulta ser la energía asociada a los electrones más energéticos.

Para calcular la distribución de estados electrónicos del sistema, se comenzará suponiendo que este está confinado a una caja cúbica, de lados L en cada una de las direcciones x, y y z (referencia 6). Se tiene entonces el caso de una caja cúbica de paredes impenetrables, en cuyo interior la función de onda ψ para un electrón cumple la ecuación de Schrödinger

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi(x, y, z) = 0, \quad (I.1.4)$$

donde

$$k^2 = 2mE/\hbar^2. \quad (I.1.5)$$

Fuera de la caja, $\psi = 0$.

Una solución válida para (I.1.4) es una onda plana de la forma

$$\psi(x,y,z) = A e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (I.1.6)$$

Las cantidades k_x, k_y y k_z deben cumplir la relación

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2 = \text{cte.} \quad (I.1.7)$$

y resultan ser las componentes del vector de propagación \vec{k} , cuya dirección es aquella en la que avanza el frente de onda.

Por otro lado, las condiciones de frontera para la caja son

$$\begin{aligned} \psi(0,y,z) &= \psi(L,y,z) \\ \psi(x,0,z) &= \psi(x,L,z) \\ \psi(x,y,0) &= \psi(x,y,L), \end{aligned} \quad (I.1.8)$$

de modo que debe ocurrir que

$$\begin{aligned} k_x &= 2\pi n_x / L & (n_x = 0, 1, 2, \dots) \\ k_y &= 2\pi n_y / L & (n_y = 0, 1, 2, \dots) \\ k_z &= 2\pi n_z / L & (n_z = 0, 1, 2, \dots). \end{aligned} \quad (I.1.9)$$

Y de acuerdo a (I.1.5) y (I.1.7) esto significa que solamente se permite un conjunto discreto de valores para la energía, dados por

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (I.1.10)$$

siendo $E_{n_x n_y n_z}$ la energía total del electrón.

Si ahora se considera el hecho de que el valor de expectación del vector momento \vec{p} está dado por

$$\langle \vec{p} \rangle = \hbar \vec{k}, \quad (I.1.11)$$

de las ecuaciones (I.1.9) se obtienen los valores permitidos para (p_x, p_y, p_z) :

$$\begin{aligned} p_x &= \hbar n_x / L \\ p_y &= \hbar n_y / L \\ p_z &= \hbar n_z / L. \end{aligned} \quad (I.1.12)$$

Ahora bien, en un espacio ortogonal de momentos, con coordenadas (p_x, p_y, p_z) , todos los valores permitidos del momento formarán una red ortogonal de puntos, cuya celda unitaria tendrá las dimensiones

$(h/L, h/L, h/L)$, correspondiendo a cambios unitarios en (n_x, n_y, n_z) para (I.1.12).

El volumen del espacio fase correspondiente a un estado cuántico individual del sistema es el volumen de la celda unitaria

$$V_p = h^3/L^3 = h^3/V \quad (I.1.13)$$

donde V es el volumen de la caja cúbica. Pero tomando en cuenta el espín $1/2$ del electrón, habrá dos estados momentales para cada punto de la red en el espacio fase (uno para cada orientación del espín del electrón). Así que (I.1.13) se reescribe como

$$V_p = \frac{1}{2}h^3V. \quad (I.1.14)$$

Se puede suponer ahora que los estados de momento y de energía se distribuyen en un continuo en el espacio fase, debido a que V_p resulta ser extremadamente pequeño cuando se compara con las dimensiones de un sistema macroscópico.

Considérese entonces una superficie en el espacio fase, cuyos puntos están a energía constante E . De (I.1.10) y (I.1.12), la superficie resulta ser una esfera de radio $p = \sqrt{2mE}$ o

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = 2mE. \quad (I.1.15)$$

Entre esta esfera y otra cuyos puntos correspondan a la energía $E+dE$, se delimita la región del espacio fase que corresponde al rango de energías desde E hasta $E+dE$. El volumen de este cascarón esférico, mostrado en la Figura (I.1), es

$$dV_p = 4\pi p^2 dp, \quad (I.1.16)$$

y dividiendo entre V_p se obtiene el número de estados cuánticos que se encuentran en dicho cascarón:

$$N(p)dp = \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp. \quad (I.1.17)$$

Entonces, el número de estados cuya magnitud de \vec{p} es menor o igual a

$$\frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{p_{\max}} p^2 dp = \frac{8\pi V p_{\max}^3}{3h^3} \quad (I.1.18)$$

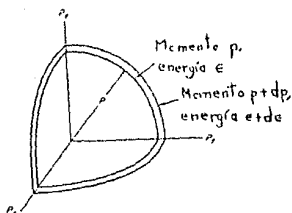


Figura I.1. D. Superficies esféricas correspondientes a las energías constantes $E+de$ que existen en el espacio de momentos de una partícula.

Si todos estos estados están ocupados, el número de electrones por unidad de volumen cuya energía cinética no excede $p_{\max}^2/2m$ es

$$p_{\max}^3/3\pi^2 h^3 \quad (I.1.19)$$

Sea ahora ϕ el potencial promedio del átomo (núcleo más electrones) en la región considerada; debido a la hipótesis de campo central, $\phi = \phi(r)$ y la energía potencial del electrón es

$$U = -e\phi(r) \quad (I.1.20)$$

Como la energía se conserva,

$$E_0 = \frac{p_{\max}^2}{2m} - e\phi(r) \quad (I.1.21)$$

y de aquí

$$p_{\max} = (2m)^{1/2} \{E_0 + e\phi(r)\}^{1/2} \quad (I.1.22)$$

siendo el máximo valor para E_0 , cero, ya que se están considerando electrones confinados. La ecuación (I.1.22) permite obtener una relación entre la densidad volumétrica de electrones, $\rho(r)$, y la energía potencial;

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} (E_0 + e\phi(r))^{3/2} \quad (\text{I.1.23})$$

Por simplicidad se considera que el cero de energía potencial es tal que

$$E_0 = -e\phi_0 \quad (\text{I.1.24})$$

donde ϕ_0 es un nivel de referencia para el potencial efectivo que siente el electrón. Entonces

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} (2me)^{3/2} (\phi(r) - \phi_0)^{3/2} \quad (\text{I.1.25})$$

Esta relación entre la densidad electrónica y el potencial electrostático promedio del átomo es válida para $\phi_0(r) \ll \phi(r)$. Pero el potencial electrostático $\phi(r)$ también está determinado por la ecuación de Poisson en términos de la densidad de carga $\rho(r)$:

$$\nabla^2 \phi = -4\pi e \rho(r) \quad (\text{I.1.26})$$

Al sustituir $\rho(r)$ dado por (I.1.25) en (I.1.26) se obtiene

$$\nabla^2 (\phi - \phi_0) = -\frac{4e}{3\pi \hbar^3} (2me)^{3/2} (\phi - \phi_0)^{3/2}. \quad (\text{I.1.27})$$

Esta es la ecuación de autoconsistencia para el potencial y densidad de carga, característica del modelo de Thomas-Fermi.

En el caso de un problema particular, la solución de la ecuación (I.1.27) debe cumplir condiciones de frontera específicas. Para un átomo neutro, las condiciones de frontera se pueden dar en la forma

$$\phi - \phi_0 = -\frac{Ze}{r} \quad \text{para } r \longrightarrow 0 \quad (\text{I.1.28})$$

$$\phi - \phi_0 \longrightarrow 0 \quad \text{para } r \longrightarrow \infty;$$

lo cual expresa que el apantallamiento se vuelve nulo cerca del núcleo y que neutraliza al átomo para distancias muy lejanas.

Ahora se hará un cambio de variable que dará una forma universal a la ecuación (I.1.27) y a las condiciones de frontera, independiente de

2. Se reemplaza $\psi(r)$ por la nueva función⁽⁷⁾

$$\psi(r) = \psi_0(r) = - \frac{Ze}{r} f(x) \quad (I.1.29)$$

donde

$$x = \frac{r}{a}$$

con a el radio de Thomas-Fermi, definido como

$$a = a_0 \left(\frac{0.917^2}{120 Z} \right)^{1/3}$$

en términos de a_0 que es el radio de Bohr;

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

Ahora bien, debido a la simetría esférica del problema, el operador laplaciano se reduce a su parte radial;

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi),$$

y en términos de la variable x se tiene que

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} = \frac{1}{a^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Sustituyendo (I.1.29) en (I.1.27) se obtiene finalmente la conocida ecuación de Thomas-Fermi

$$\sqrt{x} \frac{d^2 f}{dx^2} = f^{3/2} \quad (I.1.30)$$

Las soluciones a esta ecuación forman una familia de curvas (Figura I.2), de las cuales solamente una satisface las condiciones

$$f(x) \rightarrow 1 \quad \text{para } x \rightarrow 0$$

$$f(x) \rightarrow 0 \quad \text{para } x \rightarrow \infty,$$

(I.1.31)

que corresponden al caso del átomo neutro. El caso de iones positivos y negativos ha sido tratado en detalle por Brillouin⁽⁸⁾ con base en un análisis de la pendiente y ordenada al origen de la función de apantallamiento.

La función f es un término de apantallamiento al potencial

coulombiano atractivo producido por el núcleo ($-\frac{Ze}{r}$), debido a la presencia de los electrones. Esta función de apantallamiento no depende del número atómico del átomo en particular, lo cual es una ventaja del tratamiento de Thomas-Fermi.

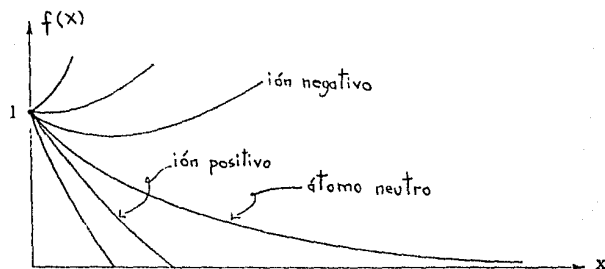


Figura 1.2. Familia de curvas soluciones de la ecuación de Thomas-Fermi.

1.2 APROXIMACIONES ANALITICAS A LA DENSIDAD DE CARGA DE THOMAS FERMI. ⁽⁹⁾

El tratamiento de Thomas y Fermi, explicado en la sección anterior, permitió expresar al potencial electrostático del átomo en términos de la función f , regida por la ecuación (I.1.21) y que satisface las condiciones (I.1.31).

Pero la ecuación de Thomas-Fermi es del tipo no lineal de segundo orden, por lo que es imposible obtener su solución analíticamente.

Con el fin de obtener una expresión analítica que satisfaga la ecuación de Thomas-Fermi dentro de una aproximación razonable, se han seguido dos caminos. El primero consiste en expresar la solución en términos de una serie de funciones simples tales como potencias o exponenciales. El segundo busca expresar la ecuación de Thomas-Fermi en una forma que se pueda resolver analíticamente de manera

aproximada.

Dentro del primer caso se encuentra la expansión en serie de Baker (1930), válida para $x \leq 0.44$ y cuya expresión es

$$f(x) = 1 + a_2 x + a_3 x^{3/2} + a_4 x^2 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^{k/2} \quad (1.2.1)$$

donde $a_2 = f'(0) = -1.588588$. Los coeficientes de la serie han sido calculados hasta el término cuadragésimo.

Otra expansión asintótica fue dada por Coulson y March (1950) para valores grandes de x , basándose en la aproximación de Sommerfeld que se explicará mas adelante. La expresión es

$$f(x) = \frac{144}{x^3} \sum_{k=0}^{\infty} c_k (Fx^\lambda)^k,$$

la cual converge para $x \geq 4.75$.

Para el átomo aislado, $F=13.270973048$ y $\lambda=-0.7720018726$. Ríjuese introdujo la variable

$$u = \beta x^\lambda / (1 + \beta F x^\lambda), \quad \beta = 0.2507623787,$$

con la que modificó la serie en la forma

$$f(x) = \frac{144}{x^3} \sum_{k=0}^{\infty} \gamma_k u^k,$$

con valores de γ_k calculados para $k=1$ hasta 30. Este cambio mejoró la convergencia enormemente, permitiendo calcular f dentro de una exactitud de 12 cifras significativas para $x \geq 1$ y de 6 cifras para $x \geq 0.6$.

Dentro de las aproximaciones analíticas en términos de exponenciales se encuentra la de Molière (1947), donde $f(x)$ está dada como

$$f(x) = 0.35e^{-0.3x} + 0.55e^{-1.2x} + 0.10e^{-6.0x}.$$

Debido a su simplicidad y precisión, la aproximación de Molière es ampliamente usada.

En el segundo caso, una de las primeras expresiones más conocida y simple para la función de apantallamiento es la propuesta por Sommerfeld (1932)

$$f(x) = \left\{ 1 + \left[\frac{x}{a} \right]^\lambda \right\}^{-c}$$

donde $a=144^{1/3}$, $\lambda=0.772$ y $c=3.886$. De modo que

$$f(x) = \left\{ 1 + \left[\frac{x}{12^{2/3}} \right]^{0.772} \right\}^{-3.886}$$

Dos expresiones más simples y aproximadas fueron dadas por Lindhard et al (1968),

$$f(x) = 1 - \frac{x}{(3+x^2)^{1/2}}$$

y

$$f(x) = 1 - \frac{1}{2x}$$

Kerner (1951) sugirió la ecuación

$$f(x) = \frac{1}{1+Bx}, \quad B=1.3501.$$

Brinkman (1954) notó que al escribir la ecuación de Thomas-Fermi como

$$f''(x) = (x f)^{1/2} \frac{f}{x},$$

el término $(x f)^{1/2}$ se puede considerar constante para $x = 0$ y para $x = \infty$, por lo que reescribió la ecuación como

$$f''(x) \approx A^2 \frac{f}{x},$$

con $A=cte$, cuya solución es

$$f(x) = C x^{1/2} K_1(2Ax^{1/2}),$$

siendo C una constante arbitraria y K_1 una función de Bessel modificada del segundo tipo.

1.3 DENSIDAD DE LENZ-JENSEN.

Otra de las aproximaciones para la función de apantallamiento de Thomas-Fermi es la propuesta por Lenz y Jensen⁽¹⁰⁾, quienes observaron

(Como se puede ver de la figura I.2) que la densidad electrónica se asemeja a la función $r^{-3/2}$ para distancias cercanas al núcleo, mientras que para distancias muy lejanas puede ser representada como $\exp(-\lambda r)$. La elección de la función en la zona intermedia se inclina por un polinomio que admita desarrollo en serie, así que eligieron una forma polinomial congruente con lo propuesto por Baker¹⁰ y propusieron la expresión

$$\rho(r) = \frac{Z}{\Lambda} r^{-3/2} e^{-\sqrt{\Lambda}r} \left(\sum_i c_i (\lambda r)^{i/2} \right)^3 \quad (I.3.1)$$

donde Λ es la constante de normalización y Z es el número de electrones. El exponente cúbico para el polinomio se introduce debido a la relación entre el momento y la densidad; $p \propto \rho^{1/3}$ (ecuación (I.1.19)). Una justificación para esta expresión se encuentra en el Apéndice 1.

Como caso particular de esta expresión está el caso en que $i=0$ y $c_0=1$,

$$\rho(r) = \frac{Z}{\Lambda} r^{-3/2} e^{-\sqrt{\Lambda}r} \quad (I.3.2)$$

que es una buena aproximación para la densidad, como se verá más adelante.

El parámetro variacional λ se obtiene minimizando la energía total, E , de los electrones en el átomo. Primero se calcula el valor esperado del operador de energía cinética¹⁰,

$$\langle T \rangle = 2 \int \psi^* \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi \, d\tau \quad (I.3.3)$$

donde ψ es la función de onda (I.1.6). Resulta entonces que

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{V} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (I.3.4)$$

$$\langle T \rangle = 2 \int \frac{-\hbar^2}{2m} \int \frac{1}{V} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \frac{-1}{V} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) d\tau$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\hbar^2}{mV} \sum (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \int d\tau \\
 &= \frac{\hbar^2}{mV} \sum (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (I.3.5)
 \end{aligned}$$

Suponiendo niveles energéticos muy próximos entre sí, se puede pasar del caso discreto al continuo, de modo que

$$\begin{aligned}
 \langle T \rangle &= \frac{\hbar^2}{mV} \frac{V}{8\pi^3} \int k^4 dv \\
 &= \frac{\hbar^2}{2\pi^2 m} \int k^4 dk.
 \end{aligned}$$

En términos del momento ($p = \hbar k$) esta ecuación se expresa como

$$\langle T \rangle = \frac{\hbar^2}{2\pi^2 m} \frac{1}{h^3} \int_0^{p_{\max}} p^4 dp.$$

Al integrar sobre todos los posibles valores del momento, hasta el máximo valor p_{\max} (momento de Fermi), se obtiene

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2\pi^2 m} \frac{p_{\max}^5}{5h^3}. \quad (I.3.6)$$

Y debido a la relación (I.1.19):

$$\langle T \rangle = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}, \quad (I.3.7)$$

que expresa la densidad de energía cinética en términos de la densidad electrónica.

En la obtención de la ecuación (I.3.7) se ha considerado un elemento de volumen en donde se satisface el requerimiento de uniformidad del potencial y estados electrónicos próximos entre sí; la energía cinética total se obtiene integrando sobre todo el volumen:

$$T = \int \langle T \rangle dv = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dv. \quad (I.3.8)$$

La energía total se escribe entonces como

$$E = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dv - e_0 \int \rho \phi_N dv - \frac{1}{2} e_0 \int \rho \phi_0 dv, \quad (I.3.9)$$

donde el primer término es la energía cinética, dada por (1.3.3), el segundo término se debe al potencial nuclear $\psi_N(r)$ dado por

$$\psi_N(r) = \frac{Ze_0}{r} \quad (1.3.10)$$

y el tercer término es la energía debida al potencial electrostático $\psi_0(r)$, que cumple con la ecuación de Poisson**

$$\nabla^2 \psi_0(r) = -4\pi e_0 \rho(r). \quad (1.3.11)$$

De este modo, la energía total E se escribe en términos de ρ , ψ_N y ψ_0 , de los cuales los dos primeros están expresados en función de r y λ . Esto mismo se puede conseguir para ψ_0 de la siguiente manera: se sustituye la aproximación (1.3.2) para ρ en la ecuación (1.3.11) y se resuelve para ψ_0 :

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi_0 &= \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_0}{dr} \right) = -4\pi e_0 \frac{Z}{\lambda} r^{-3/2} e^{-\sqrt{\lambda} r} \\ r^2 \frac{d\psi_0}{dr} &= \frac{-2e_0 \lambda^{3/2}}{4} \int \sqrt{r} e^{-\sqrt{\lambda} r} dr + C_1 \end{aligned}$$

Haciendo el cambio $r=u^2$ en la integral, se tiene:

$$r^2 \frac{d\psi_0}{dr} = \frac{-2e_0 \lambda^{3/2}}{4} 2 \int u^2 e^{-\sqrt{\lambda} u} du + C_1$$

Y después de integrar por partes esta última expresión, resulta

$$\psi_0 = Ze_0 \left(\frac{1}{r} + \frac{\sqrt{\lambda}}{\sqrt{r}} \right) e^{-\sqrt{\lambda} r} - \frac{C_1}{r} + C_2$$

Las constantes C_1 y C_2 se evalúan por medio de las condiciones de frontera

$$\psi_0 \rightarrow 0, \quad \text{cuando } r \rightarrow \infty$$

y

$$\psi_0' \rightarrow 0, \quad \text{cuando } r \rightarrow 0,$$

** La carga del electrón se denotará ahora con e_0 para no confundirla con el símbolo e para la función exponencial.

resultando

$$C_1 = Ze_0$$

y

$$C_2 = 0.$$

Así que el potencial electrostático debido a los electrones es

$$\phi_e = \frac{-Ze_0}{r} \left(1 - e^{-\sqrt{\lambda}r} - \sqrt{\lambda}r e^{-\sqrt{\lambda}r} \right). \quad (I.3.12)$$

Ahora se pueden resolver las tres integrales de (I.3.9). Se comenzará con la primera, referente al término de energía cinética, sustituyendo ρ por la expresión (I.3.2):

$$\begin{aligned} T &= \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} (4\pi) \left(\frac{Z\lambda^{3/2}}{16\pi} \right)^{5/3} \int \frac{e^{-5/3\sqrt{\lambda}r}}{\sqrt{r}} dr \\ &= \frac{3h^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} (4\pi) \left(\frac{Z\lambda^{3/2}}{16\pi} \right)^{5/3} \frac{6}{5\sqrt{\lambda}} \\ &= \frac{9}{400} \left(\frac{3\pi}{2} \right)^{2/3} Z_0 e_0^2 Z^{5/3} \lambda^2. \end{aligned}$$

En el segundo término de (I.3.9), correspondiente a la interacción núcleo-electrón, se sustituyen ρ y ϕ_N por las expresiones (I.3.2) y (I.3.10), respectivamente, para obtener

$$\begin{aligned} V_{n \rightarrow e} &= \frac{-Z^2 e_0^2 \lambda^{3/2}}{16\pi} \int \frac{r^{-3/2} e^{-\sqrt{\lambda}r}}{r} dv \\ &= \frac{-Z^2 e_0^2 \lambda^{3/2}}{4} \frac{2}{\sqrt{\lambda}} \\ &= \frac{-Z^2 e_0^2 \lambda}{2}. \end{aligned}$$

Y para el término del potencial electrostático entre los electrones, usando el resultado (I.3.12) para ϕ_e y el (I.3.2) para ρ , se tiene

$$\begin{aligned} V_{e \rightarrow e} &= \frac{-1}{2} e_0 \int \left(\frac{Z\lambda^{3/2}}{16\pi} \right) r^{-3/2} e^{-\sqrt{\lambda}r} \left[\frac{-2e_0}{r} \left(1 - e^{-\sqrt{\lambda}r} - \sqrt{\lambda}r e^{-\sqrt{\lambda}r} \right) \right] dv \\ &= \frac{Z^2 e_0^2 \lambda^{3/2}}{8} \left[\frac{2}{\sqrt{\lambda}} - \frac{1}{\sqrt{\lambda}} - \frac{1}{2\sqrt{\lambda}} \right] \\ &= \frac{Z^2 e_0^2 \lambda}{16}. \end{aligned}$$

Con esto, la energía total en función de λ se escribe como

$$E = \frac{9}{400} \left(\frac{3\pi}{2}\right)^{2/3} 2^{5/3} e_0^2 a_0 \lambda^2 - \frac{7Z^2 e_0^2 \lambda}{16} \quad (I.3.13)$$

Y minimizando esta expresión respecto de λ se obtiene

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{9}{200} \left(\frac{3\pi}{2}\right)^{2/3} 2^{5/3} e_0^2 a_0 \lambda - \frac{7}{16} Z^2 e_0^2 = 0,$$

por lo que

$$\lambda = \frac{350}{36} \left(\frac{2}{3\pi}\right)^{2/3} 2^{1/3} a_0^{-1} \quad (I.3.14)$$

$$\lambda \approx 3.459 Z^{1/3} a_0^{-1}$$

Este valor de λ da la energía total mínima⁽⁷⁾

$$\begin{aligned} E &= \frac{9}{400} \left(\frac{3\pi}{2}\right)^{2/3} 2^{5/3} e_0^2 a_0 \left(\frac{350}{36}\right)^2 \left(\frac{2}{3\pi}\right)^{4/3} 2^{2/3} a_0^{-2} - \\ &\quad - \frac{7Z^2 e_0^2}{16} \frac{350}{36} \left(\frac{2}{3\pi}\right)^{2/3} 2^{1/3} a_0^{-1} \\ &= -0.757 Z^{2/3} e_0^2 a_0^{-1}. \end{aligned} \quad (I.3.15)$$

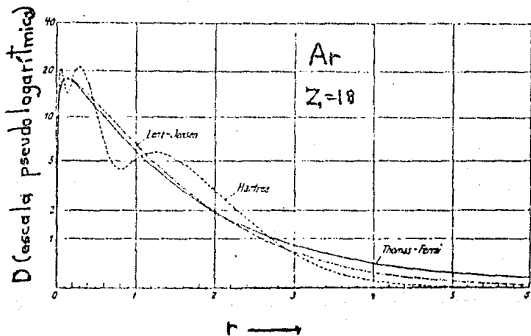


Figura (I.3). Densidades radiales electrónicas para el átomo de argón. El método de Hartree da la estructura de capas electrónica, en contraste con los otros modelos que solamente dan un comportamiento promedio. r está en unidades de a_0 y $D=4\pi r^2 \rho$ en unidades de $1/a_0$.

En la Figura (I.3) se muestran las densidades radiales electrónicas de Thomas-Fermi, Lenz-Jensen y mecanocuántica de Hartree para el átomo de Argón⁽¹²⁾.

I.4 POTENCIAL DE INTERACCION ENTRE DOS ATOMOS DE THOMAS-FERMI⁽¹³⁾

En esta sección se hace un tratamiento sencillo sobre el uso del modelo de THOMAS-FERMI para el cálculo de potenciales interatómicos.

Supóngase que se tienen dos átomos de THOMAS-FERMI con la densidad de carga esféricamente simétrica, cuyos centros nucleares están separados una distancia R , pequeña, tal que existe un traslape rígido de sus nubes(densidades) de carga.

Ahora bien, como ya se vió, la energía total para un átomo en el modelo de THOMAS-FERMI consiste esencialmente de tres términos:

- i) La energía cinética que poseen los electrones (gas de electrones).
- ii) La energía de atracción coulombiana entre el núcleo y los electrones que lo rodean.
- iii) La energía de repulsión coulombiana entre los electrones.

De manera análoga, el cambio en la energía electrónica para el caso de dos átomos será:

- a) La energía del sistema formado por ellos a una distancia R pequeña, entre los centros de sus núcleos.
- b) menos la suma de sus energías cuando están separados por una distancia infinita.

Es decir

$$U_{el}(R) = E_{el_{z_1 z_2}}(R) - E_{el_{z_1}}(\infty) - E_{el_{z_2}}(\infty) \quad (I.4.1)$$

Para traslape fuerte de las nubes de carga, y sabiendo que la energía electrónica en el átomo de THOMAS-FERMI está dada como:

$$E \approx -0.758 Z_1^{2/3} Z_2^{2/3} / a_0$$

entonces se tiene que

$$\begin{aligned} U_{el}(R) &\approx -0.758 \frac{e^2}{a_0} (Z_1 + Z_2)^{2/3} - [-0.758 \frac{e^2}{a_0} Z_1^{2/3} - 0.758 \frac{e^2}{a_0} Z_2^{2/3}] \\ &= -0.758 \frac{e^2}{a_0} \{ (Z_1 + Z_2)^{2/3} - Z_1^{2/3} - Z_2^{2/3} \} \end{aligned} \quad (I.4.2)$$

que es una buena aproximación.

Multiplicando y dividiendo ahora por $\frac{Z_1 Z_2}{R}$ resulta:

$$U_{el}(R) = -0.758 \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \left\{ \frac{(Z_1 + Z_2)^{2/3} - Z_1^{2/3} - Z_2^{2/3}}{Z_1 Z_2} \right\} \frac{R}{a_0} \quad (I.4.3)$$

Luego entonces, sumando ahora el cambio en energía de repulsión nuclear, la energía de interacción total será;

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R} e^2 + U_{el}(R) \quad (I.4.4)$$

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R} e^2 - 0.758 \frac{Z_1 Z_2}{R} e^2 \left\{ \frac{(Z_1 + Z_2)^{2/3} - Z_1^{2/3} - Z_2^{2/3}}{Z_1 Z_2} \right\} \frac{R}{a_0}$$

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R} e^2 \left[1 - 0.758 \left\{ \frac{(Z_1 + Z_2)^{2/3} - Z_1^{2/3} - Z_2^{2/3}}{Z_1 Z_2} \right\} \frac{R}{a_0} \right]$$

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R} e^2 X(R/a_0) \quad (I.4.5)$$

donde $X(R/a_0)$ es precisamente la función de apantallamiento de THOMAS-FERMI, como ha sido demostrado por Firsov ⁽⁹⁾.

Cabe hacer notar que la función de apantallamiento para la interacción entre átomos tiene la misma característica que la función de apantallamiento atómico de THOMAS-FERMI, excepto que ahora, el radio de apantallamiento toma la forma;

$$a = 0.885 a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2} \quad (I.4.6)$$

en lugar de $a = 0.885 a_0 Z^{-1/3}$ del caso atómico.

1.5 METODO DE HARTREE-FOCK Y ORBITALES HARTREE-FOCK-SLATER

Otro de los tratamientos para el estudio de átomos multielectrónicos, es el llamado método de Hartree o de campo autoconsistente.

En este modelo se reemplaza la interacción de muchos cuerpos entre un electrón y el resto de los electrones atómicos, por aquella que resultaría de una distribución de carga promediada espacialmente, sumada sobre esos electrones y asumida a ser simétricamente esférica⁽⁹⁾. Así que el campo central en que se mueve cada electrón puede ser calculado por medio del potencial nuclear y de las funciones de onda de todos los demás electrones, suponiendo que la densidad de carga asociada a un electrón es $-e$ multiplicado por su densidad de probabilidad de posición⁽¹⁴⁾.

Este potencial dará una contribución exclusivamente radial para la energía potencial en el hamiltoniano del sistema⁽⁴⁾⁽¹⁵⁾. Entonces resulta un problema simple resolver la ecuación de Schrödinger para el movimiento del electrón en su propio campo central y las funciones de onda resultantes se hacen consistentes con los campos a partir de los cuales se calcularon.

De este modo, se comienza por reescribir la ecuación (1.1.1) como

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^N U_i(r_i) - \sum_{i=1}^N U_i(r_i) + \sum_{(i,j) \neq (j,i)} \frac{N_i N_j e^2}{r_{ij}} \quad (1.5.1)$$

y se pide que $U_i(r_i)$ se asemeje al verdadero potencial

$$V(r_i) = \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

de la manera más aproximada posible, o sea

$$\left| \sum_{i,j} V(r_{ij}) - \sum_i U_i(r_i) \right| \longrightarrow 0. \quad (1.5.2)$$

Entonces se puede simular el comportamiento del sistema con el hamiltoniano

$$H^{(0)} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N U_i(\mathbf{r}_i) \quad (1.5.3)$$

donde

$$U_i(\mathbf{r}_i) = U(\mathbf{r}_i) - \frac{Ze^2}{r_i} \quad (1.5.4)$$

Esta expresión permite trabajar con N ecuaciones de Schrödinger monoeléctricas

$$H^{(0)} \Psi_i^{(0)} = E_i \Psi_i^{(0)} \quad ; \quad i=1, \dots, N \quad (1.5.5)$$

donde

$$H_i^{(0)} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}_i) \quad (1.5.6)$$

y

$$\begin{aligned} U_i(\mathbf{r}_i) &= \frac{1}{4\pi} \iint [\sum_{j=1}^N \Psi_j^{(0)*} V(\mathbf{r}_{ij}) \Psi_j^{(0)} dv_j] d\Omega_i \\ &= \frac{1}{4\pi} \iint [\sum_{j=1}^N e^2 \int \frac{|\Psi_j^{(0)}|^2}{r_{ij}} dv_j] d\Omega_i \end{aligned} \quad (1.5.7)$$

U_i se determina buscando autoconsistencia en las N ecuaciones de Schrödinger, como sigue. Primero se propone una función de onda igual al producto de N funciones prueba, i.e.

$$\Psi = s_1(\mathbf{r}_1, \phi_1, \phi_1) s_2(\mathbf{r}_2, \phi_2, \phi_2) \dots s_N(\mathbf{r}_N, \phi_N, \phi_N) \quad (1.5.8)$$

Las funciones de prueba s_i son a su vez el producto de una función radial normalizada y de un armónico esférico.

Entonces se inicia el proceso indicado por la ecuación (1.5.7), comenzando por ejemplo, con el electrón uno; a partir de cada función s_i se establece la densidad de probabilidad $|s_i|^2$, con la que se asigna una densidad de carga volumétrica $\rho_i = -e|s_i|^2$ al electrón i . De esta manera, el potencial que actúa sobre el electrón 1 debido a los demás electrones es

$$V_{12} + \dots + V_{1N} = \sum_{j=2}^N e^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j \quad (1.5.9)$$

siendo r_{1j} la distancia entre la carga q_j del electrón j y la carga infinitesimal $-e dv_j$ contenida en el volumen dv_j . Promediada esta

cantidad sobre los ángulos se obtiene el potencial radial promedio $U_1(r_1)$ y se escribe la siguiente ecuación de Schrödinger monoeléctronica

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_1(r_1) \right] t_1(1) = \epsilon_1 t_1(1) \quad (I.5.10)$$

de la que se obtendrá el orbital más aproximado, $t_1(1)$, para el electrón 1. Como el potencial $U_1(r_1)$ es esféricamente simétrico, $t_1(1)$ constará de un armónico esférico Y_{ll}^{ml} como parte angular, y su parte radial $R(r_1)$, estará regida por la ecuación de Schrödinger unidimensional

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (R'' + \frac{2}{r} R') + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} R + U_1(r)R = E R(r), \quad (I.5.11)$$

Como siguiente paso, se continúa con el electrón 2, considerado bajo la acción del campo nuclear y del campo de la nube electrónica de densidad

$$-e \left[|t_1(1)|^2 + |s_1(3)|^2 + |s_4(4)|^2 + \dots + |s_n(n)|^2 \right] \quad (I.5.12)$$

Siguiendo los mismos pasos se calcula una energía potencial efectiva $U_2(r_2)$ y se resuelve una ecuación de Schrödinger monoeléctronica para el electrón 2, con lo que se obtiene el orbital más aproximado $t_2(2)$. Continuando con los demás electrones, se obtiene un conjunto de n orbitales $t_i(i)$ más aproximados. Se retorna al electrón 1 para iniciar con otro conjunto de orbitales y el proceso se repite hasta que los orbitales obtenidos en una interacción no difieran significativamente de los del conjunto anterior. Con ellos se forma la función de onda de campo autoconsistente de Hartree.

Un defecto de esta función de onda consiste en que no contiene propiedades importantes del espín; propiedades que no se pueden despreciar en el caso de átomos multielectrónicos y cuya ausencia fue señalada por Fock; la función de onda debe incluir al espín explícitamente y debe ser antisimétrica al intercambio de dos

electrones. Esto se corrige usando orbitales de espín antisimétricos en el proceso del campo autoconsistente, lo cual da el nombre al modelo de Hartree-Fock.

Más adelante, Roothaan⁴¹ (1951) propuso usar un conjunto completo de funciones conocidas, llamadas funciones de base, por medio de las cuales escribir a los orbitales de Hartree-Fock como combinaciones lineales de aquellas. Los coeficientes de expansión usados en la combinación lineal se determinan con el proceso iterativo del campo autoconsistente.

Así, a cada simetría γ se asigna un conjunto de funciones χ_{γ} llamadas funciones de base de simetría γ , y todos los orbitales ϕ_{γ} pertenecientes a esa simetría se escriben como combinaciones lineales de dicho conjunto de funciones. Si se designa con el índice i al i -ésimo orbital de simetría γ y con el índice p a la p -ésima función χ_{γ} , el orbital $\phi_{i\gamma}$ se expande en términos de funciones de base de acuerdo a

$$\phi_{i\gamma} = \sum_p C_{i\gamma p} \chi_{\gamma p} \quad (1.3.13)$$

donde m es el conocido número cuántico magnético. El coeficiente de expansión $C_{i\gamma p}$ no depende de m .

El conjunto de funciones de base más usado es el de los orbitales de tipo Slater (orbitales Hartree-Fock-Slater, HFS):

$$\chi_{p\gamma m}(r, \theta, \phi) = R_{1p}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.5.14)$$

cuya forma normalizada es

$$\chi_{p\gamma m}(r, \theta, \phi) = \frac{[2l_p! p! 2a_0]^{1/2} r^{l_p-1} e^{-\zeta_{1p} r/a_0} Y_l^m(\theta, \phi)}{[(2n_{1p})!]^{1/2}} \quad (1.5.15)$$

El exponente ζ_{1p} se escoge de modo que minimice la energía por medio de un laborioso proceso de optimización⁴⁰; también se hace

notar que $n_{lp} \geq 1$. Las cantidades $\zeta_{lp, n_{lp}}$ y C_{lp} indicadas, han sido tabuladas para átomos con número atómico Z , en donde 22254, por Clementi et al.⁽¹⁰⁾ (1974).

De acuerdo a la ecuación (I.3.10) es evidente que la energía del sistema puede evaluarse en términos de la densidad electrónica. La existencia de las funciones de onda analíticas realistas HFS descritas anteriormente, ha motivado a varios autores a desarrollar modelos de interacción interatómica basados en el formalismo de Thomas-Fermi, empleando densidades obtenidas mediante funciones HFS. Uno de los modelos más exitosos es el desarrollado por Gordon y Kim, el cual se describirá a continuación.

1.6 MODELO DE GORDON-KIM⁽¹³⁾

Otro de los métodos empleados en el estudio de la interacción entre átomos multielectrónicos es el formulado por Gordon y Kim, que aprovecha parte del modelo del gas de electrones y parte de los resultados de Hartree-Fock.

El modelo de Gordon-Kim se basa en la suposición de las siguientes aproximaciones:

1.-Se considera que no hay rearreglo o distorsión de las densidades atómicas conforme los átomos se acercan. Por lo tanto, la densidad electrónica total de los dos átomos en interacción se considera como la superposición rígida de las dos densidades atómicas.

Esta suposición constituye la aproximación más baja en un tratamiento perturbativo y por tanto es válida para sistemas que no forman enlaces químicos fuertes o entre sistemas altamente polarizables, como es el caso entre átomos de capa cerrada.

2.-La densidad de energía en un punto dado se considera igual a aquella de un gas de electrones uniforme cuya densidad corresponde a

la del punto de interés, lo cual es una suposición inherente al modelo de Thomas-Fermi.

Como se indicará explícitamente más adelante, la energía de interacción total, incluyendo los términos de intercambio y correlación electrónica⁽⁷⁾⁽¹⁷⁾, puede evaluarse con precisión razonable con base en la densidad electrónica total considerada en la aproximación de traslape rígido mencionada anteriormente. Esto permite evaluar los efectos de la energía cinética electrónica, del intercambio de electrones y de la correlación electrónica por medio de la densidad electrónica. De este modo, la interacción interatómica total, que es la suma de la interacción coulombiana con las tres anteriores, se evalúa por medio de las densidades atómicas aditivas.

3.-Para la descripción de las densidades electrónicas, las funciones de onda utilizadas serán las de Hartree-Fock-Slater, cuyas predicciones de las propiedades monoeléctricas son aceptables para la mayoría de los átomos y iones, como se señaló en la sección anterior.

Con base en estas hipótesis se discutirá ahora el modelo de Gordon-Kim. Sean ρ_a y ρ_b las densidades electrónicas de los átomos A y B considerados por separado. De acuerdo a la suposición (1), la densidad total ρ cuando interactúan es

$$\rho = \rho_a + \rho_b. \quad (I.6.1)$$

Para el cálculo de la energía total del sistema diatómico se usará el esquema presentado en la Figura I.4. Sean \vec{r}_1 y \vec{r}_2 los vectores de posición de sendos electrones respecto a los átomos A y B.

Los puntos asignados con 1 y 2, se refieren a electrones de los átomos A y B respectivamente.

El término de interacción coulombiana del sistema, V_c , está dado por la energía de los dos átomos cuando están separados una distancia

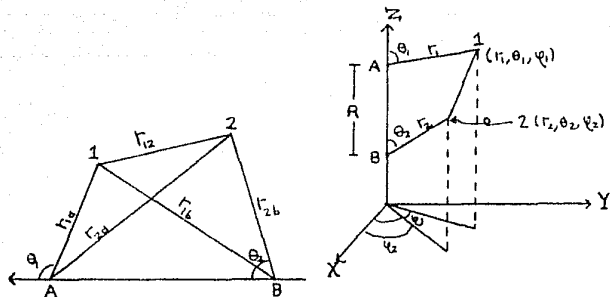


Figura (1.4). Esquema para el sistema diatómico de los átomos A y B.

R, menos la suma de sus energías cuando se encuentran infinitamente alejados. A la distancia R, la energía E_c del sistema es

$$E_c = \frac{Z_a Z_b}{R} + \frac{1}{2} \iint \frac{[\rho_a(r_1) + \rho_b(r_1)][\rho_a(r_2) + \rho_b(r_2)]}{r_{12}} dr_1 dr_2 - Z_a \int \frac{[\rho_a(r_1) + \rho_b(r_1)]}{r_{1a}} dr_1 - Z_b \int \frac{[\rho_a(r_1) + \rho_b(r_1)]}{r_{1b}} dr_1 \quad (I.6.2)$$

El primer término se refiere a la repulsión entre los núcleos, con cargas Z_a y Z_b , el segundo se refiere a la repulsión entre los electrones, y los términos tercero y cuarto son los relativos a las atracciones entre electrones y núcleos.

Las energías correspondientes a los átomos por separado son

$$E_c^{(a)} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_a(r_1)\rho_a(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 - Z_a \int \frac{\rho_a(r_1)}{r_{1a}} dr_1 \quad (I.6.3)$$

$$E_c^{(b)} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_b(r_1)\rho_b(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 - Z_b \int \frac{\rho_b(r_1)}{r_{1b}} dr_1 \quad (I.6.4)$$

Así pues, la energía coulombiana V_c es

$$V_c = E_c - E_c^{(a)} - E_c^{(b)} \quad (I.6.5)$$

$$V_c = \frac{Z_a Z_b}{K} + \iint \frac{\rho_a(r_1) \rho_b(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 - Z_b \int \frac{\rho_a(r_1)}{r_{1b}} dr_1 - Z_a \int \frac{\rho_b(r_2)}{r_{2a}} dr_2.$$

Para átomos neutros ocurre que

$$\int \rho_a(r) dr = Z_a \quad (1.6.6)$$

y

$$\int \rho_b(r) dr = Z_b. \quad (1.6.7)$$

De acuerdo a esto, se puede reescribir a V_c como

$$V_c = \iint \rho_a(r_1) \rho_b(r_2) [R^{-1} + r_{12}^{-1} - r_{1b}^{-1} - r_{2a}^{-1}] dr_1 dr_2. \quad (1.6.8)$$

Gordon y Kim resolvieron el problema bajo la suposición de que las densidades atómicas eran esféricamente simétricas y por tanto dependían solamente de las distancias escalares con respecto a sus núcleos.

Entonces, cambiando a coordenadas esféricas

$$V_c = \int \rho_a(r_1) r_1 dr_1 \int \rho_b(r_2) r_2 dr_2 \int d\phi_1 \int d\phi_2 \int \sin\theta_1 d\theta_1 \int \sin\theta_2 d\theta_2 [R^{-1} + r_{12}^{-1} - r_{1b}^{-1} - r_{2a}^{-1}] \quad (1.6.9)$$

Asimismo, consideraron los siguientes casos para el tratamiento de la integral coulombiana;

a) Pares de átomos homonucleares. En este caso ocurre que

$$\int \rho_a(r_1) \rho_b(r_2) \frac{1}{r_{1b}} dr_1 dr_2 = \int \rho_a(r_1) \rho_b(r_2) \frac{1}{r_{2a}} dr_1 dr_2 \quad (1.6.10)$$

y el término entre corchetes, de V_c , se convierte en

$$R^{-1} + r_{12}^{-1} - 2r_{1b}^{-1}.$$

Ahora, calculando el promedio angular I , definido como

$$I \equiv \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \int d\phi_1 \int d\phi_2 \int \sin\theta_1 d\theta_1 \int \sin\theta_2 d\theta_2 [R^{-1} + r_{12}^{-1} - \frac{2}{r_{1b}}] \quad (1.6.11)$$

V_c adquiere la forma:

$$V_c = \int 4\pi r_1^2 dr_1 \int 4\pi r_2^2 dr_2 \rho_1(r_1) \rho_2(r_2) I, \quad (I. 6.12)$$

A continuación se emplearán los siguientes valores promedios, cuyos cálculos se han omitido para no oscurecer el tratamiento:

$$\langle R^{-1} \rangle = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \int d\phi_1 \int d\phi_2 \int \sin\theta_1 d\theta_1 \int \sin\theta_2 d\theta_2 R^{-1} = R^{-1} \quad (I. 6.13)$$

$$\langle r_{1b}^{-1} \rangle = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \int d\phi_1 \int d\phi_2 \int \sin\theta_1 d\theta_1 \int \sin\theta_2 d\theta_2 r_{1b}^{-1} = \frac{2}{R+r_1+|R-r_1|} \quad (I. 6.14)$$

$$\langle r_{2a}^{-1} \rangle = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \int d\phi_1 \int d\phi_2 \int \sin\theta_1 d\theta_1 \int \sin\theta_2 d\theta_2 r_{2a}^{-1} = \frac{2}{R+r_2+|R-r_2|} \quad (I. 6.15)$$

$$\langle r_{12}^{-1} \rangle = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \int d\phi_1 \int d\phi_2 \int \sin\theta_1 d\theta_1 \int \sin\theta_2 d\theta_2 r_{12}^{-1} \quad (I. 6.16)$$

$$= F(R, r_1, r_2)$$

$$= 2/(R+r_1+|R-r_1|)$$

$$\text{para } r_2 < |R-r_1|$$

$$= \frac{1}{2} (1/r_1 + 1/r_2) - \frac{R}{4r_1 r_2} - \frac{(r_1-r_2)^2}{4Rr_1 r_2}$$

$$\text{para } |R-r_1| < r_2 < R+r_1$$

$$= r_2^{-1}$$

$$\text{para } r_2 > R+r_1.$$

Resulta entonces

$$I = \frac{1}{R} + F(R, r_1, r_2) - 4/(R+r_1+|R-r_1|). \quad (I. 6.17)$$

b) Pares de átomos heteronucleares. En este caso no se aplica la relación (I. 6.10), el valor para I es

$$I = R^{-1} + F(R, r_1, r_2) - \frac{2}{R+r_1+|R-r_1|} - \frac{2}{R+r_2+|R-r_2|}. \quad (I. 6.18)$$

Ahora, de acuerdo al modelo de Thomas-Fermi discutido anteriormente, aparte de la interacción coulombiana aparecen los términos de energía cinética y de intercambio, cuyas densidades respectivas E_k y E_{exch} son

$$E_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{2/3} \quad (I. 6.19)$$

y

$$E_{\text{exch}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad (I. 6.20)$$

y la contribución energética correspondiente es

$$V_{HF} = \int [\rho_a(r_a) + \rho_b(r_b)] E_k(\rho_a + \rho_b) + E_{corr}(\rho_a + \rho_b) dr - \\ - \int \rho_a(r_a) E_k(\rho_a) + E_{corr}(\rho_a) dr - \int \rho_b(r_b) E_k(\rho_b) + E_{corr}(\rho_b) dr \quad (1.6.21)$$

Gordon y Kim introducen el término adicional de la energía de correlación electrónica. Para dicho término estos autores emplean los siguientes ajustes numéricos tomados de cálculos más exactos. Para bajas densidades

$$E_{corr}^l(r_s) = -0.438 r_s^{-1} + 1.325 r_s^{-3/2} - 1.47 r_s^{-2} - 0.4 r_s^{-5/2} \quad (1.6.22)$$

donde r_s cumple con la relación

$$\rho \frac{4}{3} \pi r_s^3 = 1. \quad (1.6.23)$$

Para altas densidades electrónicas,

$$E_{corr}^h(r_s) = 0.0311 \ln r_s - 0.048 + 0.009 r_s \ln r_s - 0.01 r_s. \quad (1.6.24)$$

Y la relación de interpolación, debido a que no hay una región de traslape válida para las dos expansiones, es (figura 1.5):

$$E_{corr}^l(r_s) \approx E_{corr}^l(0.7) + \frac{E_{corr}^h(10) - E_{corr}^l(0.7)}{\ln(10) - \ln(0.7)} (\ln r_s - \ln(0.7)) \\ \approx 0.06156 - 0.01090 \ln r_s,$$

que se usa para el rango de densidad

$$0.7 < r_s < 10$$

Análogamente, este término produce la contribución

$$V_{corr} = \int [\rho_a(r_a) + \rho_b(r_b)] E_{corr}(\rho_a + \rho_b) dr - \\ - \int \rho_a(r_a) E_{corr}(\rho_a) dr - \int \rho_b(r_b) E_{corr}(\rho_b) dr \quad (1.6.26)$$

El modelo de Gordon-Kim ha sido empleado exitosamente para el cálculo de estabilidad de estructuras atómicas y cambios de fase⁴⁸⁻⁴⁹ así como en procesos en donde el potencial interatómico puede

ser sentido directamente, como dispersión de átomos por

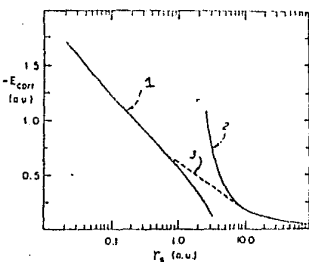


Figura (1.5). Energía de correlación del gas de electrones libres: (1) alta densidad electrónica, (2) baja densidad electrónica, (3) interpolación.

colisiones⁽²⁰⁾. En todos estos trabajos el buen acuerdo entre teoría y experimento ha sido garantía del método empleado. Sin embargo, para los casos en que existe una direccionalidad en la interacción (sin que necesariamente haya reactividad química) sería interesante desarrollar las ideas de Gordon-Kim, puesto que el trabajo desarrollado por estos autores es aplicado únicamente a átomos con simetría esférica. En el siguiente capítulo se desarrollará un método general aplicable a cualquier simetría.

CAPITULO II. INTERACCION ELECTROSTATICA ENTRE ATOMOS ; CASO GENERAL.

Resumen

En este capítulo se presenta la generalización del cálculo del término electrostático en la interacción entre átomos con simetría arbitraria. Partiendo del teorema de Fourier, se demuestra que las integrales de dos centros que normalmente aparecen en este tipo de cálculos, se reducen a integrales de un solo centro permitiendo obtener expresiones analíticas cerradas para la interacción coulombiana. Este cálculo no ha sido reportado en la literatura anteriormente y constituye la parte central del trabajo.

Para no oscurecer el planteamiento propuesto, los cálculos detallados han sido remitidos a la sección del apéndice.

11.1. EL POTENCIAL Y LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN ELECTROSTÁTICA.

La interacción electrostática entre distribuciones de carga atómica se puede estudiar por medio del teorema de Hellmann-Feynman, que permite conocer como varía la energía de un sistema con respecto a un parámetro del hamiltoniano del sistema. De acuerdo a dicho teorema las variaciones de la energía del sistema respecto al parámetro en cuestión cumplen la siguiente relación;

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau \quad (\text{II.1.1})$$

donde λ es el parámetro a variar y ψ_n y E_n son la función y el valor propios, respectivamente, del hamiltoniano \hat{H} independiente del tiempo. La demostración del teorema se encuentra en el Apéndice 2.

Este resultado expresa que la derivada se puede calcular como el valor de expectación del operador $\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}$. Así que para obtener el cambio en energía con respecto a λ , cuando $\lambda = \lambda_0$, basta con calcular el valor de expectación de $\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}$ con la función de onda simple para $\lambda = \lambda_0$.

Ahora se considerará el caso de sistemas formados por dos o más átomos y se tomará como parámetro una coordenada cartesiana nuclear, $\lambda = x_\alpha$. La ecuación de Schrödinger para una configuración nuclear fija es

$$\hat{H} \psi_{el} = (\hat{T}_{el} + \hat{V}) \psi_{el} = E \psi_{el}, \quad (\text{II.1.2})$$

donde \hat{T}_{el} y \hat{V} son los operadores de energía cinética y energía potencial, respectivamente. A su vez, la energía potencial V se expresa como

$$\hat{V} = \hat{V}_{el} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{II.1.3})$$

donde V_{el} y V_{NN} están dados por

$$\hat{V}_{el} = -\sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{[(x_i - x_{\alpha})^2 + (y_i - y_{\alpha})^2 + (z_i - z_{\alpha})^2]^{1/2}} +$$

$$+ \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{e^2}{[(x_{\alpha} - x_{\beta})^2 + (y_{\alpha} - y_{\beta})^2 + (z_{\alpha} - z_{\beta})^2]^{1/2}} \quad (\text{II.1.4})$$

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{[(x_{\alpha} - x_{\beta})^2 + (y_{\alpha} - y_{\beta})^2 + (z_{\alpha} - z_{\beta})^2]^{1/2}}. \quad (\text{II.1.5})$$

Aplicando (II.1.1) se tiene que

$$\frac{\partial \Pi}{\partial x_{\delta}} = \int \psi_{\alpha l}^* \frac{\partial \hat{\Pi}}{\partial x_{\delta}} \psi_{\alpha l} d\tau_{\alpha l}. \quad (\text{II.1.6})$$

Ya que la energía cinética $\hat{T}_{\alpha l}$ no depende de las coordenadas cartesianas nucleares, resulta entonces

$$\frac{\partial \Pi}{\partial x_{\delta}} = \int \psi_{\alpha l}^* \frac{\partial V}{\partial x_{\delta}} \psi_{\alpha l} d\tau_{\alpha l} \quad (\text{II.1.7})$$

y

$$\frac{\partial V}{\partial x_{\delta}} = \frac{\partial V_{\alpha l}}{\partial x_{\delta}} + \frac{\partial V_{NN}}{\partial x_{\delta}}. \quad (\text{II.1.8})$$

Usando las expresiones (II.1.4) y (II.1.5) para $V_{\alpha l}$ y V_{NN} , se obtiene

$$\frac{\partial V_{\alpha l}}{\partial x_{\delta}} = - \sum_{\alpha} \frac{(x_{\alpha} - x_{\delta}) Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha \delta}^3} \quad (\text{II.1.9})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{NN}}{\partial x_{\delta}} &= \frac{\partial}{\partial x_{\delta}} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{[(x_{\alpha} - x_{\beta})^2 + (y_{\alpha} - y_{\beta})^2 + (z_{\alpha} - z_{\beta})^2]^{1/2}} \\ &= \sum_{\alpha \neq \delta} Z_{\alpha} Z_{\delta} e^2 \frac{(x_{\alpha} - x_{\delta})}{R_{\alpha \delta}^3} \end{aligned} \quad (\text{II.1.10})$$

donde $R_{\alpha \delta}$ es la distancia entre los núcleos α y δ .

Con estos resultados, la ecuación (II.1.7) se escribe como

$$\frac{\partial \Pi}{\partial x_{\delta}} = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e^2 \int |\psi_{\alpha l}|^2 \frac{(x_{\alpha} - x_{\delta})}{r_{\alpha \delta}^3} d\tau_{\alpha l} + \sum_{\alpha \neq \delta} Z_{\alpha} Z_{\delta} e^2 \frac{(x_{\alpha} - x_{\delta})}{R_{\alpha \delta}^3} \quad (\text{II.1.11})$$

El primer término de la derecha se puede reescribir⁽⁴⁾, de modo que (II.1.11) se convierte en

$$\frac{\partial U}{\partial x_{\delta}} = -Z_{\delta} e^2 \iiint \rho(x, y, z) \frac{(x-x_{\delta})}{r_{\delta}^3} dx dy dz + \sum_{\alpha \neq \delta} Z_{\alpha} Z_{\delta} e^2 \frac{(x_{\alpha} - x_{\delta})}{R_{\alpha\delta}^3} \quad (\text{II.1.12})$$

donde la variable r_{δ} es la distancia entre el núcleo δ y el punto (x, y, z) en el espacio:

$$r_{\delta} = [(x-x_{\delta})^2 + (y-y_{\delta})^2 + (z-z_{\delta})^2]^{1/2}. \quad (\text{II.1.13})$$

En la Figura (II.1) se muestra un esquema del sistema multiatómico.

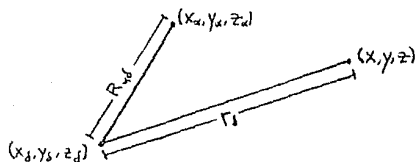


Figura (II.1)

Ya que en la aproximación de Born-Oppenheimer⁽⁴⁾ U es la función de energía potencial para el movimiento nuclear, la cantidad $\frac{\partial U}{\partial x_{\delta}}$ se puede ver como la componente x de la fuerza efectiva sobre el núcleo δ debido a otros núcleos y a los electrones. Con expresiones análogas para las componentes $\frac{\partial U}{\partial y_{\delta}}$ y $\frac{\partial U}{\partial z_{\delta}}$, la fuerza efectiva sobre el núcleo δ

es

$$\vec{F}_{\delta} = -\hat{i} \frac{\partial U}{\partial x_{\delta}} - \hat{j} \frac{\partial U}{\partial y_{\delta}} - \hat{k} \frac{\partial U}{\partial z_{\delta}} \quad (\text{II.1.14})$$

$$\vec{F}_{\delta} = -Z_{\delta} e^2 \iiint \rho(x, y, z) \frac{\vec{r}_{\delta}}{r_{\delta}^3} dx dy dz + e^2 \sum_{\alpha \neq \delta} Z_{\alpha} Z_{\delta} \frac{\vec{R}_{\alpha\delta}}{R_{\alpha\delta}^3} \quad (\text{II.1.15})$$

donde \vec{r}_{δ} es el vector que va del punto (x, y, z) al núcleo δ :

$$\vec{r}_{\delta} = \hat{i} (x_{\delta} - x) + \hat{j} (y_{\delta} - y) + \hat{k} (z_{\delta} - z) \quad (\text{II.1.16})$$

y $\vec{R}_{\alpha\delta}$ es el vector que va del núcleo α al núcleo δ :

$$\vec{R}_{\alpha\delta} = \hat{i} (x_{\alpha} - x_{\delta}) + \hat{j} (y_{\alpha} - y_{\delta}) + \hat{k} (z_{\alpha} - z_{\delta}). \quad (\text{II.1.17})$$

Observando la expresión (II.1.15) se ve que las fuerzas pueden ser consideradas clásicamente por completo. La fuerza efectiva ejercida sobre un núcleo en una molécula se puede calcular con electrostática como la suma de las fuerzas coulombianas ejercidas por los otros núcleos y por una nube de electrones hipotética cuya densidad de carga $-\rho(x,y,z)$ se encuentra resolviendo la ecuación de Schrödinger electrónica. La mecánica cuántica entra solamente entonces en la determinación de la densidad. Este resultado es el llamado teorema electrostático.

Cabe aclarar que dicha densidad $\rho(x,y,z)$ está considerada como la suma de las densidades rígidas de cada átomo de la configuración. Se está despreciando el efecto de polarización que originarían unos átomos sobre otros al deformarse las nubes electrónicas por la repulsión que se ejercen mutuamente. En este capítulo se tratará la interacción electrostática entre pares de sistemas atómicos considerando las distribuciones de carga individuales a partir de orbitales de Hartree-Fock-Slater. La equivalencia entre el tratamiento cuántico y clásico mostrada anteriormente nos permitirá utilizar la expresión integral para la interacción entre distribuciones de carga de forma similar a lo indicado por (II.1.15).

II.2 REDUCCION DE INTEGRALES DE DOS CENTROS A INTEGRALES DE UN CENTRO MEDIANTE TRANSFORMADA DE FOURIER

En esta parte se calcula la interacción electrostática entre dos átomos tomando en cuenta la dependencia angular de sus distribuciones de carga, a diferencia del tratamiento original de Gordon-Kim, quienes consideran distribuciones esféricas de carga. Este cálculo es original y constituye la parte central del trabajo.

El cálculo se realizará mediante la representación momental de la función de onda, donde aprovechando las propiedades de la función delta se reducirán las integrales de dos centros a términos que dependen de un solo centro.

Para comenzar entonces, se denotarán con \vec{r}_1 y \vec{r}_2 a los vectores de posición de sendos elementos de carga, referidos a los átomos 1 y 2 respectivamente. \vec{R} será la posición del átomo 2 con respecto al átomo 1, como se muestra en la Figura (II.2).

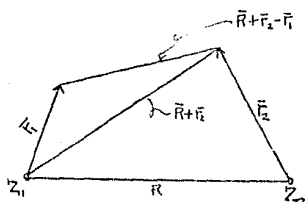


Figura (II.2)

La energía de interacción electrostática entre las distribuciones de carga 1 y 2 está dada por

$$W_0 = \int d^3r_2 \rho(\vec{r}_2) \phi(\vec{r}_2 + \vec{R}) \quad (\text{II.2.1})$$

donde $\phi(\vec{r}_2 + \vec{R})$ es el potencial que siente la distribución $\rho(\vec{r}_2)$ debido a $\rho(\vec{r}_1)$. Ahora bien, aprovechando las propiedades de la función delta, la ecuación anterior se puede reescribir como

$$W_0 = \int d^3r_2 \int d^3r_1 \rho(\vec{r}_2) \phi(\vec{r}_1) \delta(\vec{r}_2 + \vec{R} - \vec{r}_1). \quad (\text{II.2.2})$$

Y para la función delta que aparece en el segundo miembro de la igualdad se usa la siguiente representación

$$\delta(\vec{r}_2 + \vec{R} - \vec{r}_1) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} + \vec{r}_2 - \vec{r}_1)} \quad (\text{II.2.3})$$

de modo que redistribuyendo términos se obtiene:

$$W_e = \frac{1}{(2\pi)^4} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int d^3r_1 \phi(\mathbf{r}_1) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} \int d^3r_2 \rho(\mathbf{r}_2) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} \quad (\text{II.2.4})$$

Nótese que gracias al uso de la función delta, se ha podido expresar a la integral de dos centros dada por (II.2.1) en términos de integrales independientes referidas a un centro.

Para el potencial $\phi(\mathbf{r}_1)$ que aparece en (II.2.4), se aprovechará su relación con la densidad $\rho(\mathbf{r}_1)$, dada por la ecuación de Poisson, que en el espacio fase se escribe como:

$$k^2 \phi(\mathbf{k}) = 4\pi \rho(\mathbf{k}). \quad (\text{II.2.5})$$

Con las transformadas de Fourier para el potencial y la densidad:

$$\phi(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{II.2.6})$$

y

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (\text{II.2.7})$$

la ecuación (II.2.5) se transforma en

$$\int d\mathbf{r}_1 \phi(\mathbf{r}_1) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} = \frac{4\pi}{k^2} \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1}. \quad (\text{II.2.8})$$

Esta igualdad se sustituye en la ecuación (II.2.4), con lo que resulta

$$W_e = \frac{1}{2\pi^2} \int d\mathbf{k} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}}{k^2} \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2}. \quad (\text{II.2.9})$$

Esta expresión muestra nuevamente a la energía de interacción electrostática como una funcional de densidad, con la ventaja de haber quedado representada en términos de integrales de un centro a expensas de tener que calcular una tercera integral de Fourier, la referente a \mathbf{k} . A continuación se empleará dicha expresión para obtener la interacción en términos de las densidades electrónicas HFS.

II.3 CALCULO DE LA ENERGIA DE INTERACCION

Como se mencionó en la sección anterior, ahora se obtendrá la energía de interacción electrostática entre los átomos, basándose en los orbitales HFS (ecuación (I.5.15)) para derivar las densidades electrónicas.

Para comenzar, las densidades de carga total, ρ_1 y ρ_2 , se expresarán en la forma

$$\rho_1(\vec{r}_1) = Z_1 e \delta(\vec{r}_1) - \rho_{el}(\vec{r}_1) \quad (II.3.1)$$

$$\rho_2(\vec{r}_2) = Z_2 e \delta(\vec{r}_2) - \rho_{el}(\vec{r}_2) \quad (II.3.2)$$

donde el primer término de la derecha, en ambas ecuaciones, corresponde a la carga nuclear, y $\rho_{el}(\vec{r})$ es la densidad electrónica. Por el momento esta última cantidad no se escribirá explícitamente.

Reemplazando (II.3.1) y (II.3.2) en (II.2.9) se obtiene

$$\begin{aligned} W_o &= \frac{1}{2R^2} \int d\vec{k} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{k^2} \int d\vec{r}_1 [Z_1 e \delta(\vec{r}_1) - \rho_{el}(\vec{r}_1)] e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} \\ &\times \int d\vec{r}_2 [Z_2 e \delta(\vec{r}_2) - \rho_{el}(\vec{r}_2)] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2} \\ W_o &= \frac{1}{2e^2} \int d\vec{k} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{k^2} \left\{ Z_1 Z_2 e^2 \int d\vec{r}_1 \delta(\vec{r}_1) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} \int d\vec{r}_2 \delta(\vec{r}_2) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2} - \right. \\ &- Z_1 e \int \delta(\vec{r}_1) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} d\vec{r}_1 \int \rho_{el}(\vec{r}_2) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2} d\vec{r}_2 - \\ &- Z_2 e \int \rho_{el}(\vec{r}_1) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} d\vec{r}_1 \int \delta(\vec{r}_2) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2} d\vec{r}_2 + \\ &\left. + \int \rho_{el}(\vec{r}_1) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} d\vec{r}_1 \int \rho_{el}(\vec{r}_2) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2} d\vec{r}_2 \right\}. \quad (II.3.3) \end{aligned}$$

Ahora se usará el resultado

$$\int \delta(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = 1.$$

Con lo que (II.3.3) se reduce a

$$W_0 = \frac{1}{2\pi^2} \int d\vec{k} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{k^2} \left\{ Z_1 Z_2 e^2 - Z_1 e \int \rho_{ol}(\vec{r}_2) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2} d\vec{r}_2 - \right. \\ \left. - Z_2 e \int \rho_{ol}(\vec{r}_1) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} d\vec{r}_1 + \int \rho_{ol}(\vec{r}_1) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} d\vec{r}_1 \int \rho_{ol}(\vec{r}_2) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2} d\vec{r}_2 \right\}. \quad (II.3.4)$$

Nótese que el término

$$\int \rho_{ol}(\vec{r}) e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

aparece varias veces en la expresión (II.3.4). Se define entonces

$$I^{\pm} = \frac{1}{4\pi} \int \rho_{ol}(\vec{r}) e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (II.3.5)$$

y (II.3.4) toma la forma

$$W_0 = \frac{1}{2\pi^2} \int d\vec{k} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{k^2} \left\{ Z_1 Z_2 e^2 - \frac{Z_1 e}{4\pi} I^+ - \frac{Z_2 e}{4\pi} I^- + \frac{I^- I^+}{16\pi^2} \right\} \\ = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2\pi^2} \int d\vec{k} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{k^2} - \frac{Z_1 e}{2\pi^2} \int \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{k^2} \frac{I^+}{4\pi} d\vec{k} - \frac{Z_2 e}{2\pi^2} \int \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{k^2} \frac{I^-}{4\pi} d\vec{k} + \\ + \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{k^2} \frac{I^+ I^-}{16\pi^2} d\vec{k}. \quad (II.3.5)$$

Las cuatro integrales que componen ahora a la interacción electrostática corresponden, la primera a la interacción núcleo-núcleo, la segunda y tercera a la interacción electrón-núcleo y la cuarta a la interacción electrón-electrón.

Ahora se muestra más claro el procedimiento a seguir. Primero se evaluará la integral (II.3.5) cuyo resultado quedará en función de k y con esto se pasará a resolver las cuatro integrales mencionadas.

Continuando entonces, para la densidad electrónica $\rho_{ol}(\vec{r})$ se empleará la expresión

$$\rho_{ol}(\vec{r}) = \sum_{p,q} C_p C_q N_p N_q r^{2p+2q-2} e^{-2p+q} Y_p^{\mu}(\hat{r}) Y_q^{*\mu}(\hat{r}) \quad (II.3.7)$$

donde $N_p(N_q)$ es la constante de normalización de la ecuación (I.1.15). λ se refiere a la simetría de un orbital dado y $\nu pq = n_p + n_q$, $\eta pq = \xi_p + \xi_q$; las cantidades $\xi_p(\xi_q)$, $n_p(n_q)$ y $C_p(C_q)$ ya se han mencionado en el capítulo I (ecuación (I.5.15)) y están explicadas en la referencia (16). Para la onda plana se usará la expansión⁽¹⁵⁾

$$e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r})} = 4\pi \sum_{l,m} (-1)^l j_l(kr) Y_l^{*m}(\hat{k}) Y_l^m(\hat{r}) \quad (\text{II.3.8})$$

donde $j_l(x)$ es la función esférica de Bessel de orden l y Y_l^m es un armónico esférico.

Sustituyendo las expresiones (II.3.7) y (II.3.8) en (II.3.5), la integral $I^{(+,-)}$ se convierte en

$$I^{(+,-)} = \sum_{p,q} C_p C_q N_p N_q \sum_{l,m} (-1)^l Y_l^{*m}(\hat{k}) \int_0^\infty r^{l-2} e^{-\eta r} j_l(kr) r^2 dr \\ \times \int Y_\lambda^{*l}(\hat{r}) Y_\lambda^l(\hat{r}) Y_l^m(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II.3.9})$$

donde, por simplicidad, se ha empleado la siguiente definición; $\nu \equiv \nu pq$ y $\eta \equiv \eta pq$.

La integración angular que aparece en esta expresión, se reduce⁽²⁴⁾

$$\int Y_\lambda^{*l}(\hat{r}) Y_\lambda^l(\hat{r}) Y_l^m(\hat{r}) d\hat{r} = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \right]^{1/2} (1m\lambda\mu | \lambda\mu) (10\lambda 0 | \lambda 0) \quad (\text{II.3.10})$$

donde las cantidades $(1m\lambda\mu | \lambda\mu)$ son los coeficientes de Clebsch-Gordan⁽²²⁾. Por otra parte, la integral radial tiene por resultado;

$$\int_0^\infty r^{l-2} e^{-\eta r} j_l(kr) r^2 dr = l! (-1)^{l-1} (2k)^l \frac{\partial^{l-1}}{\partial \eta^{l-1}} (k^2 + \eta^2)^{-l-1}. \quad (\text{II.3.11})$$

Y la derivada que aparece en la igualdad anterior puede representarse explícitamente como⁽²³⁾

$$\frac{\partial^{\nu-1-1}}{\partial \eta^{\nu-1-1}} (k^2 + \eta^2)^{-1-1} = \frac{(-1)^{\nu-1-1} (2\eta)^{\nu-1-1}}{l! (k^2 + \eta^2)^{\nu}} \sum_{h=0}^{\lfloor \frac{\nu-1-1}{2} \rfloor} \frac{(\nu-1-1)! (l-h-1)!}{h! (-1)^h (\nu-1-2h-1)!}$$

$$\times \left[\begin{matrix} k^2 + \eta^2 \\ 4\eta^2 \end{matrix} \right]^h \quad (\text{II.3.12})$$

Los corchetes en el valor extremo de la sumatoria indican que hay que tomar la parte entera de dicho valor, es decir, el máximo entero menor o igual que $\frac{\nu-1-1}{2}$.

Sustituyendo (II.3.10), (II.3.11) y (II.3.12) en (II.3.9) resulta

$$I^{(+,-)} = \sum_{p,q} C_p C_q N_p N_q \sum_{l,m} (-1)^l Y_{l,m}^{*m}(\hat{k}) \frac{\sqrt{2l+1}}{\sqrt{4\pi}} \langle l m \lambda \mu | \lambda 0 \rangle \langle l 0 \lambda 0 | \lambda 0 \rangle \eta^{\nu-1-1}$$

$$\times 2^{\nu-1} \sum_{h=0}^{\lfloor \frac{\nu-1-1}{2} \rfloor} \frac{(\nu-1-1)! (\nu-h-1)!}{h! (\nu-1-2h-1)!} (-1)^h (2\eta)^{-2h} \frac{k^l}{(k^2 + \eta^2)^{\nu-h}} \quad (\text{II.3.13})$$

Ahora se procederá a resolver explícitamente las integrales que aparecen en la ecuación (II.3.6). La primera integral, que no contiene al término $I^{(+,-)}$, se resuelve usando la expansión de onda plana:

$$\int \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{k^2} d\vec{k} = 4\pi \sum_{l,m} Y_{l,m}^m(\hat{R}) \int_0^\infty \frac{j_l(Rk)}{k^2} k^2 dk \int Y_{l,m}^{*m}(\hat{k}) d\Omega_k$$

$$= 4\pi \sum_{l,m} Y_{l,m}^m(\hat{R}) \sqrt{4\pi} \delta_{l,0} \delta_{m,0} \int_0^\infty j_l(Rk) dk$$

$$= (4\pi)^{3/2} Y_0^0(\hat{R}) \int_0^\infty j_0(Rk) dk$$

$$= 4\pi \int_0^\infty \frac{\text{sen} Rk}{Rk} dk$$

$$= \frac{2\pi^2}{R} \quad (\text{II.3.14})$$

Este resultado lleva a la interacción puntual $\frac{2\pi^2 e^2}{R}$ para la contribución núcleo-núcleo del potencial, lo cual concuerda con la representación en deltas que se dió a las cargas nucleares.

Las integrales segunda y tercera de (II.3.6) difieren solamente en el signo de la integral I, que corresponde al cambio de signo en el término $(-1)^l$ de (II.3.13). Ya que esto no afecta la integración sobre k , se puede trabajar con una sola integral dada como

$$\int \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{k^2} I^{+,-} d\vec{k} = \sum_{p,q} C_p C_q N_p N_q \sum_{l,m} (-1)^l \frac{\sqrt{2l+1}}{\sqrt{4\pi}} (1m\lambda\mu | \lambda\mu) (10\lambda 0 | \lambda 0) \eta^{\nu-l-1} \\ \times 2^{\nu-1} \sum_{h=0}^{[\frac{\nu-l-1}{2}]} \frac{(\nu-l-1)!(\nu-h-1)!}{(\nu-l-2h-1)!h!} (-1)^h (2\eta)^{-2h} \int \frac{k^{l-2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{(k^2+\eta^2)^{\nu-h}} Y_l^{*m}(\hat{k}) d\vec{k}. \quad (\text{II.3.15})$$

Recurriendo otra vez a la expansión de onda plana, la integral que aparece en el segundo miembro de esta ecuación se convierte en

$$\int \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{(k^2+\eta^2)^{\nu-h}} k^{l-2} Y_l^{*m}(\hat{k}) d\vec{k} = 4\pi \sum_{l',m'} Y_{l'}^{*m'}(\hat{R}) \int_0^\infty \frac{k^l j_l(Rk)}{(k^2+\eta^2)^{\nu-h}} dk \\ \times \int Y_l^m(\hat{k}) Y_{l'}^m(\hat{k}) d\Omega_k \\ = 4\pi (-1)^l Y_l^{*m}(\hat{R}) \int_0^\infty \frac{k^l j_l(Rk)}{(k^2+\eta^2)^{\nu-h}} dk \\ = 4\pi (-1)^l Y_l^{*m}(\hat{R}) \frac{R^{2\nu}}{R^{l+2h+1}} \int_0^\infty \frac{k^l j_l(k)}{(k^2+c^2)^{\nu-h}} dk \quad (\text{II.3.16})$$

donde $c \equiv R\eta$. Ahora se sustituye la función esférica de Bessel $j_l(k)$, por la expansión dada en el Apéndice 4:

$$\int_0^\infty \frac{k^l j_l(k)}{(k^2+c^2)^{\nu-h}} dk = \sum_{\alpha=1}^l (-1)^\alpha a_l^\alpha \int_0^\infty \frac{k^\alpha}{(k^2+c^2)^{\nu-h}} \frac{d^\alpha}{dk^\alpha} \frac{\text{sen}k}{k} dk \quad (c \neq 0) \quad (\text{II.3.17})$$

donde los coeficientes a_l^α satisfacen las relaciones de recurrencia:

$$a_1^1 = a_2^1 = (2l-3)!!, \quad n > 1 \\ a_1^l = 1, \quad n \geq 1 \quad (\text{II.3.18})$$

$$a_{\alpha}^{\alpha} = a_{\alpha-1}^{\alpha-1} + (2\alpha-2)a_{\alpha-1}^{\alpha-1}, \quad \alpha = 3, \dots, 1-1$$

La expresión $(2n+1)!!$ se define como $(2n+1)!! = (2n+1)(2n-1)\dots 3 \times 1$. Como siguiente paso, se reemplaza la integral del segundo miembro de (II.3.17) por el resultado del Apéndice 5:

$$\int_0^{\infty} \frac{k^{\alpha}}{(k^2+c^2)^{\nu-h}} \frac{d^{\alpha}}{dk^{\alpha}} \frac{\text{senk}}{k} dk = \sum_{\beta=1}^{\alpha+1} b_{\beta}^{\alpha} \int_0^{\infty} \frac{k^{2\beta-1} \text{senk}}{(k^2+c^2)^{\nu-h+\beta-1}} dk \quad (\text{II.3.19})$$

$$= (-1)^{\alpha} \alpha! \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{k(k^2+c^2)^{\nu-h}} dk +$$

$$+ \sum_{\beta=2}^{\alpha+1} b_{\beta}^{\alpha} \int_0^{\infty} \frac{k^{2\beta-3} \text{senk}}{(k^2+c^2)^{\nu-h+\beta-1}} dk, \quad (\text{II.3.20})$$

con los coeficientes b_{β}^q dados por

$$b_1^q = (-1)^q \frac{q!}{(\alpha-q)!}$$

$$b_{\beta}^q = 2(\nu-h+\beta-2)! \frac{(-1)^{\beta-1}}{\beta!} - (\alpha+2\beta-q-1)b_{\beta}^{q-1}, \quad 2 \leq \beta \leq q \quad (\text{II.3.21})$$

$$b_{q+1}^q = 2^q \frac{(\nu-h+q-1)!}{(\nu-h-1)!}, \quad q = 1, \dots, \alpha$$

En la expresión (II.3.20) se separó la integral asociada al término $\beta = 1$, debido a que el tratamiento que se seguirá para su evaluación es diferente del de los demás términos. Ambos tipos de integrales han sido evaluados en general usando el método de residuos de variable compleja⁽²⁴⁾, como se indica en los Apéndices 6, 7 y 8.

Por el momento no se hará la evaluación explícita de estas cantidades para no oscurecer el tratamiento. En la siguiente sección se utilizarán explícitamente para casos específicos.

De acuerdo a (II.3.16), (II.3.17) y (II.3.20), la expresión (II.3.15) para la segunda y tercera integrales de la ecuación (II.3.6) pasa a ser:

$$\begin{aligned}
& \int \frac{e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{k^2} I^{+(-)} d\vec{R} = \sum_{p,q} C_p C_q N_p N_q 2^{l-1} \left\{ (00\lambda\mu | \lambda\mu)_{\eta}^{-1} R^{2l-1} (2l-1)! \right. \\
& \times \sum_{h=0}^{\left[\frac{l-1}{2}\right]} \frac{(-1)^h (-1)^h (2\eta)^{-2h}}{h! (l-2h-1)! R^{2h}} \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{k(k^2+c^2)^{l-h}} dk + \sum_{l=1} (2l-1)! (2l+1) \\
& \times (0\lambda\mu | \lambda\mu) (0\lambda 0 | \lambda 0)_{\eta}^{l-1} R^{2l-1} (2l-1)! \sum_{h=0}^{\left[\frac{l-1}{2}\right]} \frac{(-1)^h (l-h-1)! (2\eta)^{-2h}}{(l-2h-1)! h! R^{2h}} \\
& \left. \times \sum_{\alpha=1}^l \alpha! \left[\alpha! \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{k(k^2+c^2)^{l-h}} dk + (-1)^{\alpha} \sum_{\beta=2}^{\alpha+1} h_{\beta}^{\alpha} \int_0^{\infty} \frac{k^{2\beta-3} \text{senk}}{(k^2+c^2)^{l+\beta-h-1}} dk \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{II.3.22}$$

En el resultado anterior se ha hecho coincidir la dirección de \vec{R} con el eje Z, de modo que $Y_l^m(\hat{R}) = 1$. Las integrales que aparecen en esta última expresión pueden evaluarse explícitamente para casos específicos.

Para el término referente a la interacción electrón-electrón, cuya integral a resolver es

$$\int \frac{e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{k^2} I^{+} I^{-} dk \tag{II.3.23}$$

se reescribirá $I^{+(-)}$ en la forma

$$\begin{aligned}
I^{+(-)} &= \sum_{p,q} C_p C_q N_p N_q \sum_{l,m} (C_{lm}^{\pm})^l (l-1)^{l-1} (2k)^l Y_l^{3m}(\hat{k}) \frac{\sqrt{2l+1}}{\sqrt{4\pi}} (0m\lambda\mu | \lambda\mu) \\
& \times (0\lambda 0 | \lambda 0)_{\eta}^{\frac{\partial^{l-1-1}}{\partial \eta^{l-1-1}}} \frac{1}{(k^2+\eta^2)^{l+1}}.
\end{aligned} \tag{II.3.24}$$

Así, la derivada parcial se ha dejado indicada por comodidad. Debido a las propiedades de los coeficientes de Clebsch-Gordan resulta que

$$\sum_m (0m\lambda\mu | \lambda\mu) = (0\lambda\mu | \lambda\mu). \tag{II.3.25}$$

Entonces, para los cálculos siguientes el término $I^{+(-)}$ se manejará en la forma

$$I^{+(-)} = \sum_{p,q} C_p C_q N_p N_q \sum_{l,m} (C_{lm}^{\pm})^l (l-1)^{l-1} (2k)^l (2l+1) P_l^m(k) (0\lambda\mu | \lambda\mu)$$

$$\times (0|0\rangle\langle 0) \frac{\partial^{l-1-l_1}}{\partial \eta^{l-1-l_1}} \frac{1}{(k^2 + \eta^2)^{l+1}} \quad (\text{II.3.26})$$

con $P_l(\hat{k})$ un polinomio de Legendre de orden l ⁽²⁵⁾. La sumatoria sobre l , que originalmente se extiende a infinito para la onda plana, se trunca con las condiciones impuestas por los coeficientes de Clebsch-Gordan, de modo que $l \leq 2l$.

Al sustituir l^+ e l^- en (II.3.23), las integrales que surgen son de la forma

$$\int \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{k^2} k^{l+} P_l(\hat{k}) P_l(\hat{k}) \frac{\partial^{l-1-l_1}}{\partial \eta^{l-1-l_1}} \frac{1}{k^2 + \eta^2} \frac{\partial^{l-1-l_1}}{\partial \eta^{l-1-l_1}} \frac{1}{k^2 + \eta^2} d\hat{k} \quad (\text{II.3.27})$$

Usando la expansión para la onda plana en la expresión anterior, la integral angular final involucrada es

$$\int Y_l^{m_1}(\hat{k}) P_l(\hat{k}) P_l(\hat{k}) d\Omega_{\hat{k}} \quad (\text{II.3.28})$$

Y por la relación que guardan los armónicos esféricos con los polinomios de Legendre⁽²⁵⁾, (II.3.28) se puede reescribir como

$$\frac{4\pi}{\sqrt{2l+1}\sqrt{2l-1}} \int Y_l^{m_1}(\hat{k}) Y_l^0(\hat{k}) Y_l^0(\hat{k}) d\Omega_{\hat{k}} \quad (\text{II.3.29})$$

cuyo resultado es⁽²⁶⁾:

$$\frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{2l+1}} (0|0\rangle\langle l m_1)(0|0\rangle\langle l 0) \delta_{m_1,0} \quad (\text{II.3.30})$$

Se ha dejado indicada la función delta de Kronecker ya que en la expresión completa para (II.3.23) habrá términos que contengan a m_1 y sobre los cuales actuará dicha función.

De igual manera, con la sustitución de la expansión de la onda plana en (II.3.27), los integrales radiales que aparecen son del tipo

$$\int_0^\infty k^{l+} j_l(kR) \frac{\partial^{l-1-l_1}}{\partial \eta^{l-1-l_1}} \frac{1}{k^2 + \eta^2} \frac{\partial^{l-1-l_1}}{\partial \eta^{l-1-l_1}} \frac{1}{k^2 + \eta^2} d\eta \quad (\text{II.3.31})$$

Aunque es posible emplear la expresión explícita para las derivadas en

términos de sumatorias, es más conveniente llevar a cabo la integración directamente para cada caso específico.

A partir de este punto ya no se harán más desarrollos analíticos generales. Los resultados obtenidos para los cuatro términos de la interacción electrostática son las expresiones (II.3.14), (II.3.22) y (II.3.31).

Evidentemente, para el cálculo de la energía total de interacción entre sistemas atómicos con simetría arbitraria, se requiere de los términos de energía cinética, correlación e intercambio en función de la simetría. Para estos casos, con base en Gordon-Kim, la energía cinética del sistema está dada por

$$E_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int [(\rho_1 + \rho_2)^{5/3} - \rho_1^{5/3} - \rho_2^{5/3}] d\tau_{12}. \quad (\text{II.3.32})$$

Para las densidades electrónicas ρ_i se tienen las expresiones

$$\rho_i = \left[\sum_p C_p N_{p1}^{1/2} e^{-\zeta_p r} Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{r}) \right]^2 \quad (\text{II.3.33})$$

por medio de los orbitales HFS. Ya que se ha escogido $\mu=0$, resulta

$$\rho_i = \left[\sum_p C_p N_{p1}^{1/2} e^{-\zeta_p r} P_{\lambda}(\cos\theta) \right]^2. \quad (\text{II.3.34})$$

Y la energía cinética se escribe entonces como

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \\ &\times \int_{-1}^{+1} \left[\left(\left[\sum_p C_p N_{p1}^{1/2} e^{-\zeta_p r} P_{\lambda}(\cos\theta) \right]^2 + \left[\sum_p C_q N_{q2}^{1/2} e^{-\zeta_q r} P_{\lambda}(\cos\theta') \right]^2 \right)^{5/3} \right. \\ &\quad \left. - \left[\sum_p C_p N_{p1}^{1/2} e^{-\zeta_p r} P_{\lambda}(\cos\theta) \right]^{10/3} \right. \\ &\quad \left. - \left[\sum_q C_q N_{q2}^{1/2} e^{-\zeta_q r} P_{\lambda}(\cos\theta') \right]^{10/3} \right] d\tau_{12} \quad (\text{II.3.35}) \end{aligned}$$

Para evaluar la integral anterior se hará un cambio de variable: del sistema de coordenadas polares mostrado en la Figura (II.2) se pasará a coordenadas prolatas esferoidales. Una explicación detallada de estas coordenadas se encuentra en el libro de Arfken²⁵. A

continuación se escriben las relaciones entre los dos sistemas de variables: para las coordenadas radiales:

$$\frac{r_1+r_2}{R} = \xi, \quad -1 \leq \xi < \infty \quad (\text{II.3.36})$$

$$\frac{r_1-r_2}{R} = \eta, \quad -1 \leq \eta \leq 1 \quad (\text{II.3.37})$$

de donde

$$r_1 = \frac{(\xi+\eta)R}{2} \quad (\text{II.3.38})$$

$$r_2 = \frac{(\xi-\eta)R}{2} \quad (\text{II.3.39})$$

Y para las coordenadas angulares, usando la ley de los cosenos se obtiene

$$\cos \theta = \frac{r_2^2 + r_1^2 - R^2}{-2r_1 r_2} = \frac{\xi\eta - 1}{\xi + \eta} \quad (\text{II.3.40})$$

$$\cos \theta' = \frac{\xi\eta - 1}{\xi - \eta} \quad (\text{II.3.41})$$

Con estos cambios, el diferencial de volumen se convierte en

$$d\tau_{12} = \frac{\pi R^3}{4} (r^2 - \eta^2) d\xi d\eta \quad (\text{II.3.42})$$

y para los polinomios de Legendre se empleará la forma analítica⁽²²⁾

$$P_\lambda(x) = \sum_{r=0}^{[\lambda/2]} (-1)^r \frac{(2\lambda-2r)!}{r!(2^\lambda(\lambda-r)!(\lambda-2r)!)} x^{\lambda-2r} \quad (\text{II.3.43})$$

Con estas expresiones la energía cinética se escribe en función de ξ y η . Para la evaluación de la doble integral se emplearán las cuadraturas numéricas de Gauss-Legendre⁽²²⁾ y Gauss-Laguerre⁽²²⁾. La primera se usará para la integración sobre el intervalo $(-1,1)$, correspondiente a la variable η y la segunda para el intervalo $(1,\infty)$ correspondiente a ξ .

Estos mismos pasos se aplican a las expresiones para las energías de intercambio y de correlación, que en función de la densidad electrónica están dadas por las expresiones (I.6.20), (I.6.22), (I.6.24) y (I.6.25).

El tratamiento presentado hasta ahora es general, evidentemente el

precio que se debe pagar al obtener una expresión algebraica es lo engorroso de los cálculos involucrados. Sin embargo, con paciencia suficiente es posible obtener las expresiones correspondientes para cualquier caso. En el siguiente capítulo se mostrarán los resultados para casos específicos que muestran la validez del método propuesto.

CAPITULO III. RESULTADOS Y COMPARACION CON OTROS CALCULOS

Resumen

En este capítulo se presentan los resultados para el caso de interacciones entre átomos ligeros con orbitales de simetría s ($l=0$, simetría esférica), comparándolos con los correspondientes valores obtenidos en la literatura. Se muestran explícitamente los casos He-(He,Li,Be), Be-Be y Li-Li. Los resultados numéricos He-He obtenidos por este método concuerdan absolutamente con los de Gordon-Kim, corroborando lo adecuado del tratamiento.

III.1. APLICACION A CASOS ESPECIFICOS

Con el objeto de mostrar la utilidad de las expresiones obtenidas en la sección II.3, en esta sección se tratará explícitamente el caso de la interacción entre átomos con orbitales de simetría S ($\lambda=0$); en particular se hará referencia a los sistemas; He-He, Li-Li, Be-Be, He-Li y He-Be.

La tabla III.1 muestra un ejemplo de los parámetros reportados por Clementi et al.¹⁶ para un átomo en particular. Las cantidades C_p , n_p y ζ_p corresponden a los coeficientes de expansión, potencias radiales y exponentes orbitales, respectivamente.

/ NEON		1S(2)2S(2)2P(6), 1S							
Funciones s		1S		2S		Funciones p		2P	
bases	/CAR E					bases	/CAR E		
1S	9.466486	-32.77248	-1.93043	2P	1.45208	-0.85044			
1S	15.56590	0.23717	-0.23053	2P	2.38168	0.21799			
2S	1.56184	0.00058	-0.00635	2P	4.42889	0.53338			
2S	2.86423	-0.00064	0.16620	2P	9.13464	0.32933			
2S	4.82530	0.00551	0.30910			0.01872			
2S	7.79242	0.01999	-0.12871						
n_p	ζ_p	C_p		n_p	ζ_p	C_p			

Tabla III.1

De acuerdo a la expresión (II.3.22), la interacción electrón-núcleo se reduce a

$$\int \frac{e^{-\zeta_p \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}}{k^2} I^{+(-)} d\mathbf{k} = \sum_{p,q} C_p C_q N_p N_q 2^{\nu-1} R^{2\nu-1} \eta^{\nu-1} (\nu-1)!$$

$$\times \sum_{h=0}^{\lfloor \frac{\nu-1}{2} \rfloor} \frac{(\nu-h-1)! (-1)^h (2\eta)^{-2h}}{h! (\nu-2h-1)! R^{2h}} \int_0^\infty \frac{\text{sen } k}{k(k^2 + \zeta^2)^{\nu-h}} dk \quad (\text{III.1.1})$$

y ya que para los orbitales con simetría S los parámetros $N_p(N_q)$ toman el valor $N_p(N_q)=1.2$ solamente, entonces $\nu=2,3$ y 4.

Ahora bien, la integral que aparece en el miembro derecho de la ecuación anterior toma la forma (ver Apéndice B):

$$\int_0^{\infty} \frac{\operatorname{sen} k}{k(k^2+c^2)^{\nu-h}} dk = \frac{\pi}{2c^{2(\nu-h)}} \left[1 - \frac{1}{(\nu-h-1)! e^{c^2} 2^{\nu-h-1}} \sum_{j=0}^{\nu-h-1} \int_0^1 \right. \\ \left. \times \sum_{q=0}^{\nu-h-j-1} \frac{(L-h+q-1)!}{q! 2^q} \right] \quad (\text{III.1.2})$$

Para obtener explícitamente la interacción electrón-electrón indicada por la ecuación (II.3.23), se sustituirá $\lambda=1, \mu=0$ en la expresión para $I^{(+)}$ (ecuación (II.3.26), i.e.

$$I^+ = I^- = \frac{1}{4n} \sum_{p,q} C_p C_q N_p N_q (-1)^{\nu-1} P_0(\hat{k}) \frac{\partial^{\nu-1}}{\partial \eta^{\nu-1}} \frac{1}{k^2 + \eta^2} \quad (\text{III.1.3})$$

de donde la integral asociada a la interacción electrón-electrón resulta

$$\int \frac{\vec{k} \cdot \vec{R}}{k^2} I^+ I^- d\vec{k} = \frac{1}{4n} \sum_{p,q} \sum_{p',q'} C_p C_q C_{p'} C_{q'} N_p N_q N_{p'} N_{q'} (-1)^{\nu-1} \\ \times \int \frac{\operatorname{sen} Rk}{k k'} \frac{\partial^{\nu-1}}{\partial \eta^{\nu-1}} \frac{1}{k^2 + \eta^2} \frac{\partial^{\nu'-1}}{\partial \eta'^{\nu'-1}} \frac{1}{k'^2 + \eta'^2} dR. \quad (\text{III.1.4})$$

Los índices ν y ν' tomarán los valores 2,3 y 4 como ya se mencionó, de modo que las derivadas parciales que aparecerán en la integral de la expresión anterior son:

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \frac{1}{k^2 + \eta^2} = \frac{-2\eta}{(k^2 + \eta^2)^2}, \\ \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \frac{1}{k^2 + \eta^2} = \frac{8\eta^2}{(k^2 + \eta^2)^3} - \frac{2}{(k^2 + \eta^2)^2}, \\ \frac{\partial^3}{\partial \eta^3} \frac{1}{k^2 + \eta^2} = \frac{-48\eta^3}{(k^2 + \eta^2)^4} + \frac{24\eta}{(k^2 + \eta^2)^3}.$$

Combinando estas tres derivadas, se obtienen los siguientes casos para la integral que aparece en el miembro derecho de la ecuación (III.1.4).

$$\nu = \nu' = 2$$

$$I_{2,2} = 4R^2 \eta^2 \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{ok(k^2+c^2)^2(k^2+c'^2)^2} dk$$

$\nu = 2, \nu' = 3$ (en el caso $\nu = 3, \nu' = 2$, se intercambian ν con η' y c con c')

$$I_{2,3} = -16\eta\eta'^2 R^2 \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{ok(k^2+c^2)^2(k^2+c'^2)^3} dk + 4\eta R^2 \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{ok(k^2+c^2)^2(k^2+c'^2)^2} dk$$

$\nu = 2, \nu' = 4$ (en el caso $\nu = 4, \nu' = 2$, idem)

$$I_{2,4} = 96\eta\eta'^3 R^4 \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{ok(k^2+c^2)^2(k^2+c'^2)^4} dk - 48\eta\eta' R^2 \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{ok(k^2+c^2)^2(k^2+c'^2)^3} dk$$

$\nu = \nu' = 3$

$$I_{3,3} = 64\eta^2 \eta'^2 R^{11} \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{ok(k^2+c^2)^3(k^2+c'^2)^3} dk -$$

$$- 16\eta'^2 R^2 \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{ok(k^2+c'^2)^3(k^2+c^2)^2} dk - 16\eta^2 R^2 \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{ok(k^2+c^2)^2(k^2+c'^2)^3} dk +$$

$$+ 4R^2 \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{ok(k^2+c^2)^2(k^2+c'^2)^2} dk$$

$\nu = 3, \nu' = 4$ (en el caso $\nu = 4, \nu' = 3$, idem)

$$I_{3,4} = -384\eta^2 \eta'^3 R^{13} \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{ok(k^2+c^2)^3(k^2+c'^2)^4} dk +$$

$$+ 192\eta^2 \eta' R^{11} \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{ok(k^2+c^2)^3(k^2+c'^2)^3} dk + 96\eta'^3 R^{11} \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{ok(k^2+c^2)^2(k^2+c'^2)^4} dk -$$

$$- 48\eta' R^2 \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{ok(k^2+c^2)^2(k^2+c'^2)^3} dk$$

$\nu = \nu' = 4$

$$I_{4,4} = 2304\eta^4 \eta'^4 R^{14} \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{ok(k^2+c^2)^4(k^2+c'^2)^4} dk -$$

$$- 1152\eta^3 \eta' R^{13} \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{ok(k^2+c^2)^4(k^2+c'^2)^3} dk -$$

$$- 1152\eta\eta' R^{13} \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{\text{ok}(k^2+c^2)^3(k^2+c'^2)^4} dk + 576\eta\eta' R^{14} \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{\text{ok}(k^2+c'^2)^3(k^2+c^2)^4} dk$$

Las integrales a evaluar explícitamente son:

$$\int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{\text{ok}(k^2+c^2)^2(k^2+c'^2)^2} dk, \quad \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{\text{ok}(k^2+c^2)^2(k^2+c'^2)^3} dk, \quad \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{\text{ok}(k^2+c^2)^2(k^2+c'^2)^4} dk$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{\text{ok}(k^2+c'^2)^3(k^2+c^2)^3} dk, \quad \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{\text{ok}(k^2+c'^2)^3(k^2+c^2)^4} dk, \quad \int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{\text{ok}(k^2+c'^2)^4(k^2+c^2)^4} dk$$

donde $a \equiv c$ v $b \equiv c'$.

Para el caso $a = b$, o sea $\eta = \eta'$, se tienen integrales del tipo

$$\int_0^{\infty} \frac{\text{senk}}{k(k^2+a^2)^n} dk = \frac{\pi}{2a^{2n}} \left[1 - \frac{1}{(n-1)!e^{-3}2^{n-1}} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{a^j}{j!} \sum_{g=0}^{n-1-j} \frac{(n+g-1)!}{g!2^g} \right]$$

cuya demostración está dada en el Apéndice 8.

En el caso $a \neq b$, las expresiones para las integrales resultan demasiado extensas, por lo que se han remitido al Apéndice 9.

Desde luego, dada la estructura complicada de las expresiones obtenidas, para evaluar explícitamente las interacciones entre los sistemas antes indicados se elaboró un algoritmo de cómputo (ver Apéndice 10) que incorpora los términos de interacción coulombiana, de intercambio, de correlación y de energía cinética, descritos en los capítulos anteriores. Como se indicó en el Capítulo II, para los términos de energía cinética, de intercambio y de correlación se emplearon cuadraturas numéricas de Gauss-Legendre y Gauss-Laguerre. La interacción coulombiana se calculó introduciendo las expresiones explícitas obtenidas en este trabajo.

Las Tablas III.2-III.6 muestran los valores para las energías de interacción para las parejas He-He, Li-Li, Be-Be, He-Li y He-Be, respectivamente. En cada una de estas tabulaciones se presenta

explícitamente la contribución de cada término a la energía total. Para el caso He-He, Gordo y Kim reportan las energías de interacción dadas por la Tabla III.7, las cuales concuerdan con las obtenidas en este trabajo. Esta correspondencia indica lo adecuado del método empleado para su aplicación a casos más generales²⁶.

Las Figuras III.1-III.5 muestran las curvas de interacción calculadas en este trabajo, en comparación con las predicciones de otros autores. Para la interacción He-He (Figura III.1) la región repulsiva del potencial presenta en general un acuerdo razonable con cálculos al inicio de Phillipson²⁷ y el modelo de capas interpenetrantes de Günther²⁸. También se observa buena correspondencia con las mediciones experimentales de Amdur²⁹ y Buckingham³⁰. En la región de distancias interatómicas $R \geq 4a_0$, tanto la posición como profundidad del pozo de potencial presentan discrepancias importantes con respecto a cálculos moleculares al inicio de Bertoneum et al³¹ e Ichihara et al³². Esto ha sido observado también por Gordon y Kim³, quienes señalan que la posible causa de la diferencia es el tratamiento estadístico hecho exclusivamente a través de las densidades de carga, incluyendo la aproximación del traslape rígido de nubes de carga.

Aún cuando en este caso aparecen diferencias cuantitativas en el valor de la energía de amarre, es interesante observar que el orden de magnitud estimado para la profundidad del pozo ($D \approx 4 \times 10^{-3}$ eV) y posición de equilibrio ($R \approx 4.8a_0$) es consistente con el obtenido por cálculos más exactos³² ($D \approx 0.85 \times 10^{-3}$ eV, $R \approx 5.5a_0$).

La Figura III.2 muestra los resultados obtenidos en el caso de la interacción Li-Li. La curva discontinua corresponde al potencial tipo Thomas-Fermi (TF) en la representación de Moliery³³, el cual es

válido para separaciones internucleares pequeñas. Los círculos abiertos corresponden a cálculos de Varshni⁽³²⁾ empleando un modelo paramétrico basado en el método RKR (Rydberg-Klein-Rosen). En general, los valores obtenidos con los cálculos de este trabajo muestran un buen acuerdo cualitativo con los de Varshni, aunque cuantitativamente las curvas de potencial están sistemáticamente por debajo de las de este autor. La posición del mínimo ($R \approx 5.2a_0$), sin embargo, coincide con la reportada por Levine⁽⁴⁾ ($R \approx 5.1a_0$), con una profundidad de pozo de $\approx 3\text{eV}$ en contraste con la de 1.1eV obtenida experimentalmente por dicho autor⁽⁴⁾.

El caso de la interacción Be-Be se muestra en la figura III.3. Este caso resulta particularmente interesante, ya que por mucho tiempo se pensó que el sistema Be_2 no presentaba una energía de enlace. Recientemente, mediante cálculos moleculares sofisticados se ha demostrado la existencia de un dímero estable de este tipo⁽³⁴⁾, y confirmado experimentalmente⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾. Los cálculos más recientes de Gasovi et al⁽³⁴⁾ muestran un mínimo en $R=4.74a_0$ con una profundidad de $0.67 \times 10^{-7}\text{eV}$. De acuerdo a los cálculos de este trabajo, la posición del mínimo está en $R=4.4a_0$ con una profundidad de $\approx 2.9 \times 10^{-7}\text{eV}$. La Figura muestra los resultados de cálculos ab initio de Harrison et al⁽³⁸⁾ y Lengsfeld III et al⁽³⁹⁾ para distancias internucleares $R > 6$ a $4a_0$. Aunque hay discrepancias entre la curva y los valores de estos autores, es de notarse que las diferencias no exceden más de dos unidades, lo cual es bastante aceptable tomando en cuenta el modelo tan sencillo que se está usando en los cálculos de este trabajo. Para la región repulsiva no se tiene información disponible. Sin embargo, la curva TF calculada mediante el potencial de Thomas-Fermi en la representación de Molière, muestra buen acuerdo para distancias

internucleares pequeñas.

La Figura III.4 corresponde a la interacción He-Be. La curva continua indica los resultados aquí obtenidos. Los círculos abiertos están asociados a cálculos de pseudopotenciales de Cruz et al⁽⁴⁰⁾. Como se puede apreciar, la interacción es fuertemente repulsiva de acuerdo a los cálculos más exactos. Desafortunadamente no se encontró información en la literatura sobre la interacción a mayores separaciones; sin embargo este caso puede ser similar al de Li-He (Figura III.3), el cual es también altamente repulsivo y de acuerdo a la literatura presenta un pozo atractivo (no mostrado en la Figura) muy poco profundo ($D \approx 8 \times 10^{-3}$ eV) a distancias internucleares grandes ($R \approx 12.7 a_0$)⁽⁴⁰⁾.

En general, las curvas de interacción obtenidas por el método de Gordon-Kim para sistemas de bajo número de electrones muestran un buen acuerdo cualitativo con los resultados obtenidos por métodos más exactos. Cuantitativamente, sin embargo, las diferencias (que no son tan grandes, al menos en la región repulsiva) pueden ser debidas a lo inadecuado del tratamiento para parejas de átomos con pocos electrones. De acuerdo a Gordon y Kim, las predicciones mejoran sustancialmente al aumentar el número de electrones, lo cual es de esperarse ya que se basa en un modelo estadístico.

R(a.u)	ECOL(EV)	ECINET(EV)	EEXCH(EV)	ECORR(EV)	ETOTAL(EV)
0.5000	.3772940D+02	.5852187D+02	-.9545139D+01	-.4487520D+00	.8605737D+02
1.0000	-.2309068D+01	.2750185D+02	-.5711663D+01	-.2915746D+00	.2018954D+02
1.5000	-.2192917D+01	.1176957D+02	-.2871335D+01	-.1735967D+00	.6531719D+01
2.0000	-.8651220D+00	.4482771D+01	-.1341144D+01	-.9947521D-01	.2177029D+01
2.5000	-.2875908D+00	.1631043D+01	-.6008579D+00	-.5543904D-01	.6871553D+00
3.0000	-.8900798D-01	.5766124D+00	-.2624298D+00	-.2989397D-01	.1952807D+00
3.5000	-.2648745D-01	.1997605D+00	-.1127391D+00	-.1602974D-01	.4450420D-01
4.0000	-.7685749D-02	.6810376D-01	-.4787950D-01	-.8371773D-02	.4167740D-02
4.5000	-.2190279D-02	.2289705D-01	-.2015561D-01	-.4176518D-02	-.3625354D-02
5.0000	-.6156071D-03	.7500810D-02	-.8422238D-02	-.2102916D-02	-.3539952D-02
5.5000	-.1711047D-03	.2493491D-02	-.3495345D-02	-.1018730D-02	-.2191689D-02
6.0000	-.4711574D-04	.8090777D-03	-.1441049D-02	-.4325829D-03	-.1111670D-02
6.5000	-.1286941D-04	.2598782D-03	-.5902429D-03	-.1826850D-03	-.5259192D-03
7.0000	-.3489237D-05	.8269923D-04	-.2402024D-03	-.7881231D-04	-.2398048D-03
7.5000	-.9385970D-06	.2609299D-04	-.9713265D-04	-.3445401D-04	-.1064323D-03
8.0000	-.2495178D-06	.8163677D-05	-.3903568D-04	-.1514515D-04	-.4526168D-04
8.5000	-.6449131D-07	.2539057D-05	-.1559384D-04	-.6647775D-05	-.1976705D-04
9.0000	-.1513953D-07	.7840531D-06	-.6193538D-05	-.2896543D-05	-.8315268D-05
9.5000	-.2108256D-08	.2406595D-06	-.2446396D-05	-.1243902D-05	-.3451747D-05
10.0000	.1252530D-08	.7346023D-07	-.9612331D-06	-.5287480D-06	-.1415268D-05

TABLA III.2. Interacción He-He calculada en este trabajo.

R (a.u.)	ECOUL(EV)	ECINET(EV)	EEXCH(EV)	ECORR(EV)	ETOTAL(EV)
0.5000	.8215226D+02	.1044829D+03	-.1309128D+02	-.6374217D+00	.1729064D+03
1.0000	.1571772D+02	.2732966D+02	-.5311853D+01	-.4023157D+00	.3733321D+02
1.5000	.7088742D+01	.7690329D+01	-.2553913D+01	-.2945737D+00	.1193058D+02
2.0000	.3144292D+01	.3886970D+01	-.1764111D+01	-.2511752D+00	.5015975D+01
2.5000	.1084105D+01	.2956663D+01	-.1471550D+01	-.2267183D+00	.2342500D+01
3.0000	.8123689D-01	.2385812D+01	-.1262457D+01	-.2025249D+00	.1002067D+01
3.5000	-.3462827D+00	.1871739D+01	-.1063254D+01	-.1806986D+00	.2816350D+00
4.0000	-.4768588D+00	.1429729D+01	-.8798198D+00	-.1559682D+00	-.8291817D-01
4.5000	-.4661717D+00	.1973730D+01	-.7201191D+00	-.1354513D+00	-.2480118D+00
5.0000	-.3981544D+00	.7975214D+00	-.5847777D+00	-.1166268D+00	-.3020375D+00
5.5000	-.3155895D+00	.5975290D+00	-.4713593D+00	-.9844528D-01	-.2978652D+00
6.0000	-.2382882D+00	.4298843D+00	-.3769713D+00	-.8176703D-01	-.2671422D+00
6.5000	-.1737694D+00	.3126467D+00	-.2990240D+00	-.6841846D-01	-.2285652D+00
7.0000	-.1233966D+00	.2251339D+00	-.2352499D+00	-.5692690D-01	-.1894394D+00
7.5000	-.8578467D-01	.1627111D+00	-.1835907D+00	-.4675181D-01	-.1534161D+00
8.0000	-.5860005D-01	.1164795D+00	-.1421642D+00	-.3770080D-01	-.1219856D+00
8.5000	-.3943979D-01	.8295465D-01	-.1092710D+00	-.2968707D-01	-.9544319D-01
9.0000	-.2620605D-01	.5876608D-01	-.8340115D-01	-.2324396D-01	-.7408508D-01
9.5000	-.1721817D-01	.4140159D-01	-.6323679D-01	-.1828791D-01	-.5734127D-01
10.0000	-.1120063D-01	.2900093D-01	-.4764999D-01	-.1433609D-01	-.4418579D-01

TABLA III.3. Interacción Li-Li calculada en este trabajo.

R(a.u.)	ECOUL(EV)	ECINET(EV)	EXCH(EV)	ECORR(EV)	ETOTAL(EV)
0.5000	.1782113D+03	.13300021D+03	-.1588555D+02	-.8042929D+00	.2945216D+03
1.0000	.4567945D+02	.2865853D+02	-.7040665D+01	-.5629718D+00	.6673474D+02
1.5000	.1319745D+02	.1658855D+02	-.5198161D+01	-.4783118D+00	.2410952D+02
2.0000	.1647986D+01	.1251154D+02	-.4256435D+01	-.4152402D+00	.9487853D+01
2.5000	-.1870990D+01	.8918014D+01	-.3347416D+01	-.3494128D+00	.3350195D+01
3.0000	-.2393714D+01	.6130993D+01	-.2560047D+01	-.2892314D+00	.8880004D+00
3.5000	-.1974087D+01	.4136175D+01	-.1922973D+01	-.2329335D+00	.6181306D-02
4.0000	-.1394564D+01	.2745698D+01	-.1418802D+01	-.1861602D+00	-.2538284D+00
4.5000	-.9076186D+00	.1793687D+01	-.1027742D+01	-.1461552D+00	-.2878289D+00
5.0000	-.5607982D+00	.1153987D+01	-.7315877D+00	-.1120060D+00	-.2504052D+00
5.5000	-.3340893D+99	.7320370D+00	-.5126129D+00	-.8494252D-01	-.1996077D+00
6.0000	-.1936507D+99	.4584413D+00	-.3542192D+00	-.6419570D-01	-.1536243D+00
6.5000	-.1098542D+00	.2837216D+00	-.2418120D+00	-.4784226D-01	-.1157869D+00
7.0000	-.6123520D-01	.1736499D+00	-.1633248D+00	-.3496224D-01	-.8587235D-01
7.5000	-.3363831D-01	.1051636D+00	-.1092775D+00	-.2488931D-01	-.6264142D-01
8.0000	-.1825008D-01	.6304709D-01	-.7250327D-01	-.1759216D-01	-.4529842D-01
8.5000	-.9795589D-02	.3743332D-01	-.4774165D-01	-.1250867D-01	-.3261259D-01
9.0000	-.5208589D-02	.2202059D-01	-.3122087D-01	-.8824999D-02	-.2323387D-01
9.5000	-.2746715D-02	.1283994D-01	-.2028799D-01	-.6107589D-02	-.1630236D-01
10.0000	-.1437841D-02	.7424249D-02	-.1310618D-01	-.4079094D-02	-.1119886D-01

TABLA III.4. Interacción Be-Be calculada en este trabajo.

R (a.u.)	ECOUL(EV)	ECINET (EV)	EEXCH(EV)	ECORR(EV)	ETOTAL (EV)
0.5000	.5342770D+02	.7470523D+02	-.1055026D+02	-.4523747D+00	.1171303D+03
1.0000	.2107457D+01	.2635410D+02	-.5198251D+01	-.2752088D+00	.2498810D+02
1.5000	-.4664881D+00	.9840821D+01	-.2435987D+01	-.1706242D+00	.6767721D+01
2.0000	-.4926345D+00	.3923084D+01	-.1290640D+01	-.1180254D+00	.2021784D+01
2.5000	-.4039634D+00	.2053352D+01	-.8189699D+00	-.8941931D-01	.7409991D+00
3.0000	-.3119526D+00	.1339292D+01	-.5888199D+00	-.6430915D-01	.2684913D+00
3.5000	-.2271884D+00	.9351125D+00	-.4418782D+00	-.5803297D-01	.2060129D+00
4.0000	-.1573967D+00	.6571325D+00	-.3304761D+00	-.4645684D-01	.1228028D+00
4.5000	-.1048561D+00	.4534022D+00	-.2422780D+00	-.3616853D-01	.7009950D-01
5.0000	-.6777383D-01	.3052770D+00	-.1736150D+00	-.2810406D-01	.3578410D-01
5.5000	-.4278673D-01	.2009635D+00	-.1218469D+00	-.2141998D-01	.1490992D-01
6.0000	-.2651318D-01	.1297186D+00	-.8399955D-01	-.1583056D-01	.3375445D-02
6.5000	-.1618373D-01	.8230897D-01	-.5703426D-01	-.1130400D-01	-.2213020D-02
7.0000	-.9756995D-02	.5144109D-01	-.3822161D-01	-.8076025D-02	-.4613538D-02
7.5000	-.5821664D-02	.3171461D-01	-.2532191D-01	-.5727926D-02	-.5156685D-02
8.0000	-.3443061D-02	.1931256D-01	-.1660453D-01	-.3983887D-02	-.4718916D-02
8.5000	-.2020874D-02	.1162765D-01	-.1078710D-01	-.2675585D-02	-.3855910D-02
9.0000	-.1178300D-02	.6928018D-02	-.6947862D-02	-.1742066D-02	-.2940216D-02
9.5000	-.6830538D-03	.4038292D-02	-.4439443D-02	-.1140269D-02	-.2174474D-02

TABLA III.5. Interacción He-Li calculada en este trabajo.

R(a.u.)	ECOUL(EV)	ECINET(EV)	EEXCH(EV)	ECORR(EV)	ETOTAL(EV)
0.5000	.7814209D+02	.8192647D+02	-.1112004D+02	-.4939833D+00	.1484545D+03
1.0000	.6694413D+01	.3000951D+02	-.5776659D+01	-.3282852D+00	.3059898D+02
1.5000	.8179873D+00	.1399549D+02	-.3390483D+01	-.2369716D+00	.8650048D+01
2.0000	-.1529657D+01	.7278325D+01	-.2257047D+01	-.1813729D+00	.3310249D+01
2.5000	-.1129954D+01	.4431190D+01	-.1549664D+01	-.1390043D+00	.1712567D+01
3.0000	-.6861581D+00	.2682345D+01	-.1041119D+01	-.1037281D+00	.8513400D+00
3.5000	-.3819636D+00	.1573417D+01	-.6762661D+00	-.7550704D-01	.4396799D+00
4.0000	-.2025737D+00	.8942425D+00	-.4259652D+00	-.5288983D-01	.2128138D+00
4.5000	-.1042272D+00	.4949877D+00	-.2617054D+00	-.3665047D-01	.9240463D-01
5.0000	-.5253823D-01	.2681448D+00	-.1576437D+00	-.2500844D-01	.3295436D-01
5.5000	-.2609560D-01	.1426690D+00	-.9346450D-01	-.1660534D-01	.6503524D-02
6.0000	-.1281786D-01	.7473889D-01	-.5469084D-01	-.1062677D-01	-.3396585D-02
6.5000	-.6240905D-02	.3881634D-01	-.3164525D-01	-.6817072D-02	-.6086889D-02
7.0000	-.3017023D-02	.1970426D-01	-.1813026D-01	-.4347506D-02	-.5790527D-02
7.5000	-.1449896D-02	.9939480D-02	-.1029464D-01	-.2696335D-02	-.4501387D-02
8.0000	-.6933202D-03	.4961050D-02	-.5797432D-02	-.1574262D-02	-.3103964D-02
8.5000	-.3301463D-03	.2452165D-02	-.3239837D-02	-.8890469D-03	-.2006862D-02
9.0000	-.1566535D-03	.1201251D-02	-.1797560D-02	-.5092084D-03	-.1262171D-02
9.5000	-.7411117D-04	.5836450D-03	-.9906208D-03	-.2919425D-03	-.7730295D-03

TABLA III.6. Interacción He-Be calculada en este trabajo.

R(a.u.)	E _{Total} (eV)
0.5000	.8606030+02
1.0000	.2019060+02
1.5000	.6530720+01
2.0000	.2176270+01
2.5000	.6862560+00
3.0000	.1944260+00
3.5000	.4428160-01
4.0000	.4254080-02
5.0000	-.3448960-02
6.0000	-.1092620-02
6.5000	-.5238720-03
7.0000	-.2426510-03
8.0000	-.48960-04
10.0000	-.1758480-05

TABLA III .7. Interacción He-He calculada por Gordon y Kim.

Figura III.1

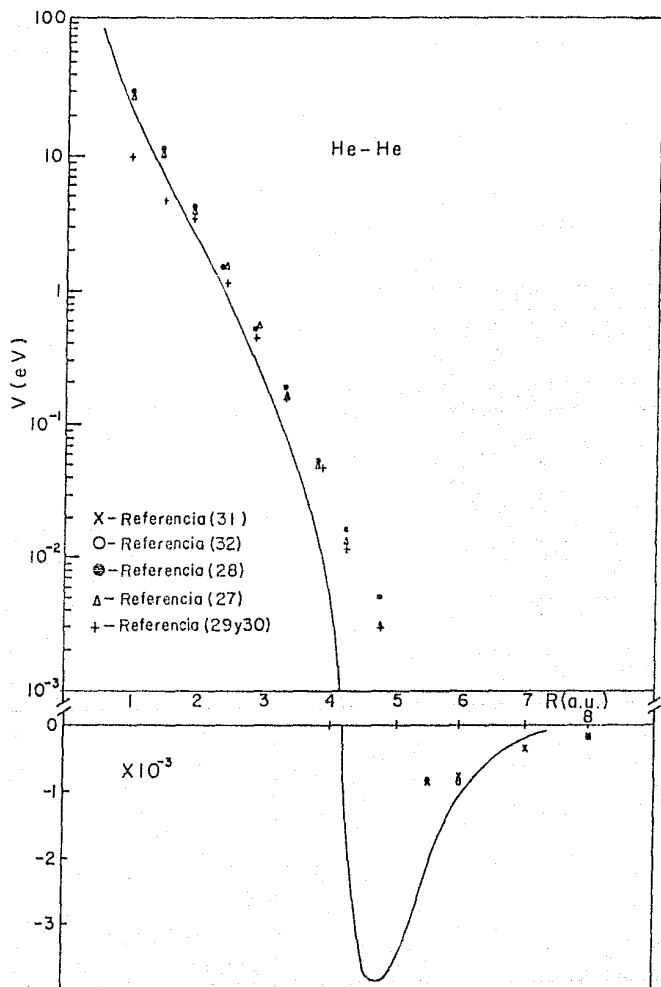


Figura III.2

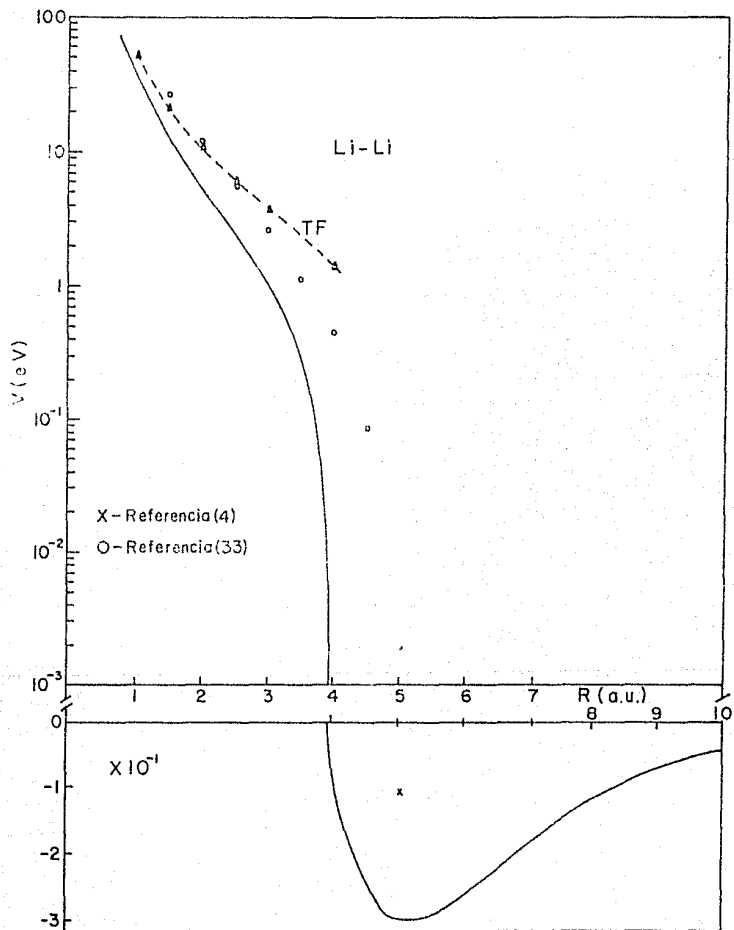


Figura III.3

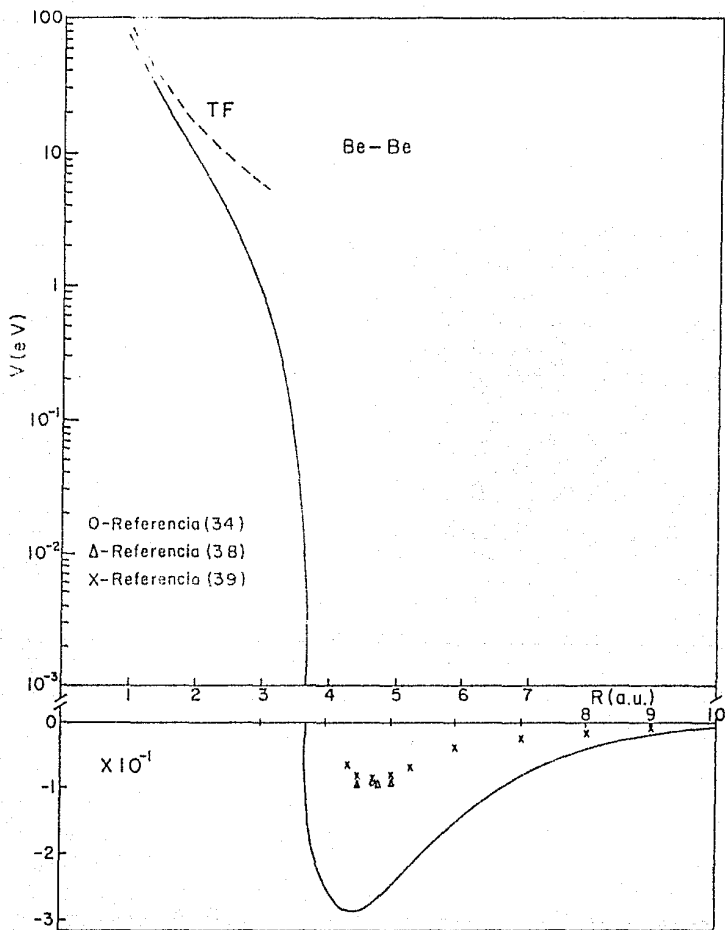


Figura III.4

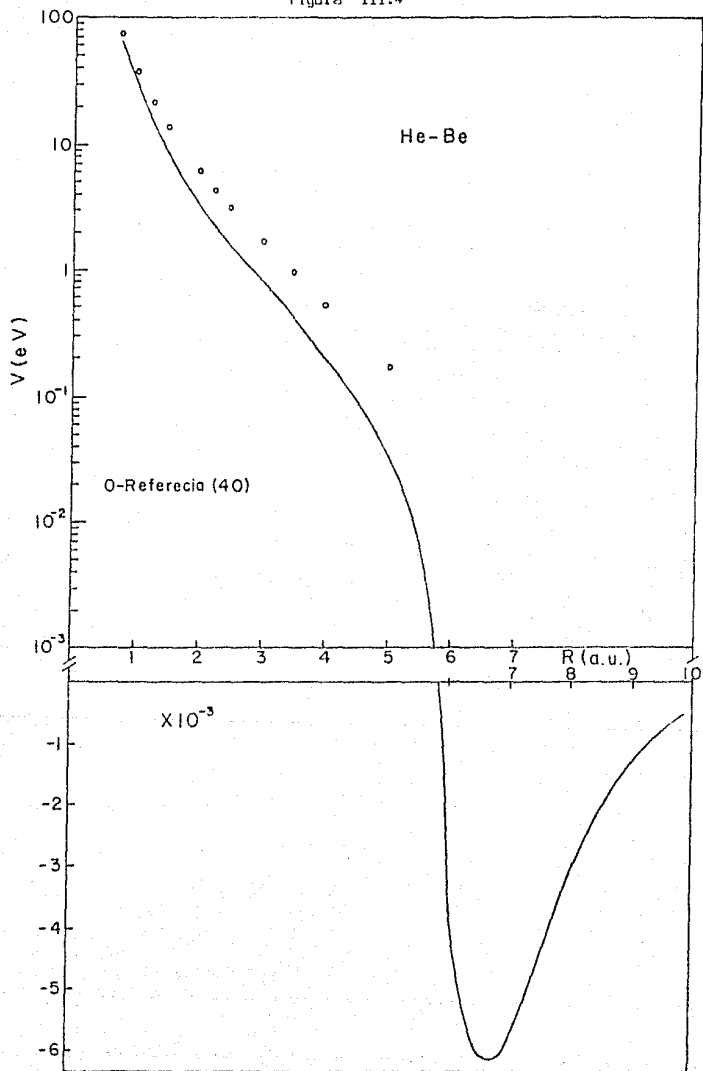
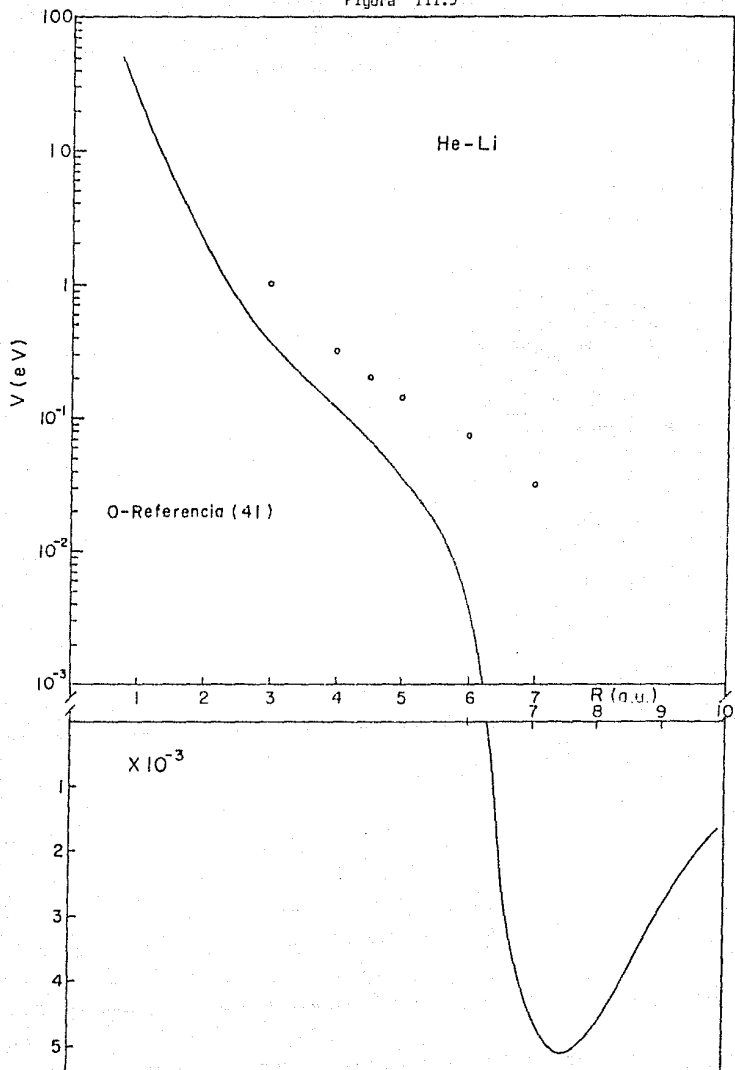


Figura III.5



CAPITULO IV. CONCLUSIONES Y COMENTARIOS

En este trabajo se ha desarrollado un método alternativo al propuesto por Gordon y Kim (GK) para el cálculo de la interacción electrostática entre átomos. Mediante el formalismo presentado se han obtenido expresiones más generales que las de GK, ya que involucran la interacción entre sistemas atómicos con simetría arbitraria. La validez del método ha sido confirmada al realizar cálculos explícitos para el caso de sistemas pequeños de simetría "S". Desde luego, la aplicación a sistemas más complejos puede llevarse a cabo directamente, una vez que se obtengan las expresiones explícitas correspondientes a partir de las ecuaciones generales dadas en el Capítulo II. Actualmente se trabaja en un algoritmo de cómputo que permita evaluar estos casos.

En general los resultados obtenidos para los sistemas atómicos de bajo número electrónico son cualitativa y cuantitativamente buenos, tomando en cuenta las aproximaciones involucradas en el tratamiento de estos casos a través del modelo del gas de electrones. Un aspecto interesante es la predicción para la existencia de un mínimo estable para la interacción Be-Be, la cual sistemáticamente había sido considerada repulsiva para cualquier separación internuclear. Desde luego, la profundidad del pozo de potencial calculada (en este y todos los casos) generalmente difiere (aunque se mantiene en el mismo orden de magnitud) de los valores obtenidos con métodos ab initio y resultados experimentales.

La posición del mínimo de las curvas de potencial en general corresponde bastante bien con las predicciones de otros autores. En los casos He-Li y He-Be el carácter más repulsivo del potencial se refleja con una posición más lejana para el mínimo. Sin embargo,

cálculos más exactos (ab initio) muestran una posición más lejana y profundidades mucho menores que las previstas por este trabajo. Nótese que conforme el número de electrones aumenta, la correspondencia con otros trabajos mejora. De hecho, el modelo ha sido empleado exitosamente por otros autores como se comenta más adelante.

Finalmente, se concluye que un aspecto interesante que se puede explorar con este método es la interacción entre sistemas que presentan direccionalidad en la formación de enlaces, para separaciones relativamente grandes tales que la deformación de las nubes electrónicas no sea demasiado fuerte, o bien en el tratamiento de interacción átomo-superficie, en donde la dependencia angular de la distribución de carga para cada átomo en la superficie puede jugar un papel importante.

COMENTARIOS

La representación de los amarres en sólidos por medio de potenciales interatómicos basados en el modelo de Gordon y Kim, ha sido una de las representaciones más exitosas debido a su gran aplicabilidad a sistemas complejos.

A diferencia de las teorías semiempíricas (como las de tipo Born-Hayer), el modelo de GK no contiene parámetros variables en los potenciales de interacción, que tengan que ajustarse empíricamente a datos experimentales. Dicha dependencia paramétrica restringe severamente el rango de aplicabilidad del modelo, pues este generalmente se limita a interpretar los resultados experimentales existentes y puede dar resultados deficientes cuando se usa para calcular las propiedades de otros sistemas. Por otro lado, los modelos puramente teóricos, mecánicocuánticos, aunque no presentan dicho defecto, resultan ser muy complicados para aplicarse a algo más que

los sistemas más simples del estado sólido⁽⁴⁰⁾.

En el tratamiento de cristales iónicos, Kim y Gordon expresaron la energía de amarre del cristal como la suma de un término de energía de Madelung y una contribución de corto alcance que se escribió como la suma de interacciones por pares. Estas interacciones de corto alcance se determinaron con la teoría del gas de electrones⁽⁴¹⁾.

Con este tratamiento se pueden estudiar propiedades de los cristales, tales como las distancias de equilibrio de amarre, las energías de malla, las transiciones de fase inducidas por presión y las constantes elásticas. Se han hecho estudios de cristales halogenuros alcalinos⁽⁴²⁾ y fluoruros y óxidos de los metales alcalinos y alcalinoterreos.

Incluso para cristales moleculares se han desarrollado modelos basados en el gas de electrones de Gordon-Kim. La densidad total del cristal se escribe como una superposición de densidades debida a las moléculas individuales, y las densidades electrónicas moleculares se representan como una suma de funciones esféricamente simétricas centradas en varios puntos a lo largo de la ligadura. Este modelo se ha aplicado al estudio de hidróxidos alcalinos y alcalinoterreos⁽⁴³⁾.

Por otro lado, la superposición de potenciales binarios como una aproximación para el potencial de interacción total entre estructuras de arreglos atómicos, tiene su aplicación también en la Física de Superficies. La dinámica de los depósitos de películas de plasmas en sustratos puede estudiarse por medio de la barrera de potencial que presenta la superficie del material depositado en el sustrato, a las diferentes especies activas que surgen del plasma⁽⁴³⁾. El conocimiento de dicha cantidad permite evaluar la probabilidad de atrape como una función de las condiciones del plasma, proporcionando así una

estimación cuantitativa de la tasa de incorporación de ciertas especies dentro de la película. Para la construcción del potencial superficial se emplea la superposición de potenciales binarios entre cada átomo de la superficie (y capas subsuperficiales) y cada átomo del complejo molecular incidente.

APENDICE 1. APROXIMACION DE LENZ-JENSEN

La aproximación de Lenz-Jensen está dada por

$$f(r) = \frac{2}{A} r^{-3} e^{-\sqrt{A} r} \quad (A1.1)$$

Una justificación cualitativa para esta aproximación consiste en los siguientes argumentos para obtenerla. Ya que la densidad electrónica y el potencial electrostático se relacionan como (ecuación (I.1.25)):

$$\phi \propto \rho^{2/3}$$

y a su vez, la función de apantallamiento se escribe como

$$f(x) = \frac{r}{2a} \rho(r) \quad ,$$

o bien,

$$f(x) = \frac{a}{2e} x \rho(x) \quad ,$$

se puede obtener la relación

$$f(x) \propto x \rho^{3/2} \quad ,$$

O igualmente

$$\rho^{2/3} \propto \frac{1}{x} f(x) \quad .$$

Por otro lado, la expansión de Baker para f es (ecuación (I.2.1)),

$$f(x) = 1 + ax + bx^2 + cx^3 + \dots \quad ,$$

Y substituyéndola en la expresión anterior, resulta que ρ se relaciona a x como:

$$\rho \propto x^{-3/2} (1 + ax + bx^2 + cx^3 + \dots)^{3/2} \quad ,$$

Es decir,

$$\rho \propto x^{-3/2} \left(\sum_{k=0}^{\infty} a_k x^{k/2} \right)^{3/2} \quad (A1.2)$$

La sumatoria que está entre llaves se aproxima de la siguiente manera

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k (x^{1/2})^k \longrightarrow \exp(-\sqrt{A} r) \quad ,$$

recordando que

$$\exp(\mathcal{E}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} x^n .$$

Y entonces ρ se escribe como

$$\rho \propto x^{-3/2} (\exp-\sqrt{\lambda}x)^{3/2} ,$$

o bien, sin pérdida de generalidad,

$$\rho = N r^{-3/2} (\exp-\sqrt{\lambda}r) , \quad N = \frac{Z}{\lambda} \quad (\text{A1.3})$$

donde x se escribió en términos de r y el factor $\frac{3}{2}\sqrt{\lambda}$ se renombró simplemente como $\sqrt{\lambda}$.

La expresión anterior corresponde a la aproximación de Lenz-Jensen dada por la ecuación (J.3.2).

N es la constante de normalización, que para el átomo neutro resulta ser:

$$N = \frac{2 \lambda^{3/2}}{16\pi} .$$

APENDICE 2. DEMOSTRACION DEL TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN

El teorema de Hellmann-Feynman es

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau. \quad (\text{A2.1})$$

Para la demostración del teorema se parte de la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n. \quad (\text{A2.2})$$

Las eigenfunciones estacionarias ψ_n se consideran normalizadas, de modo que

$$E_n = \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau \quad (\text{A2.3})$$

y

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau. \quad (\text{A2.4})$$

Bajo la suposición de que el integrando es bien comportado se evalúa la ecuación (A2.4) como

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial}{\partial \lambda} (\psi_n^* \hat{H} \psi_n) d\tau \quad (\text{A2.5})$$

$$= \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{H} \psi_n) d\tau. \quad (\text{A2.6})$$

Ahora bien, se puede demostrar que⁽⁴⁾

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{H} \psi_n) = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right) \psi_n + \hat{H} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda}, \quad (\text{A2.7})$$

por lo tanto, (A2.4) se convierte en

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \hat{H} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau \quad (\text{A2.8})$$

Pero

$$\int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau = E_n \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \psi_n d\tau \quad (\text{A2.9})$$

y por la hermiticidad de \hat{H}

$$\int \psi_n^* \hat{H} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = \int \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} (\hat{H} \psi_n)^* d\tau = E_n \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau.$$

Resulta entonces

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n \, d\tau + E_n \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \psi_n \, d\tau + E_n \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \, d\tau. \quad (\text{A2.10})$$

Por otro lado, como la función de onda está normalizada, se cumple que

$$\begin{aligned} \int \psi_n^* \psi_n \, d\tau &= 1 \\ \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi_n^* \psi_n \, d\tau &= 0 \\ \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \psi_n \, d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \, d\tau &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A2.11})$$

Sustituyendo los valores dados por la ecuación (A2.11) en (A2.10) se obtiene finalmente la relación buscada;

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n \, d\tau.$$

APENDICE 3. EVALUACION DE LA INTEGRAL $\int_0^{\infty} e^{-ar} r^{n+1} j_l(kr) dr$

$$\int_0^{\infty} e^{-ar} r^{n+1} j_l(kr) dr = l! (-1)^{l-1} (2k)^l \frac{\partial^{n-l}}{\partial a^{n-l}} (k^2 + a^2)^{-l-1} \quad (A3.1)$$

$j_l(kr)$ — función esférica de Bessel.

Se demostrará la igualdad (A3.1) por inducción.

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

$$l = 0, 1, \dots, n$$

Primer caso: $n = 0$. Se tiene que

$$\int_0^{\infty} e^{-ar} r^{n+1} j_0(kr) dr = \frac{1}{k} \int_0^{\infty} e^{-ar} r^n \operatorname{sen} kr \, dr, \quad (A3.2)$$

sustituyendo la función de Bessel, $j_0(kr)$.

Y con la expresión dada por las tablas de Gradshteyn⁽²³⁾ para la integral de la derecha, se obtiene

$$\int_0^{\infty} e^{-ar} r^{n+1} j_0(kr) dr = \frac{1}{k} (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial a^n} \left[\frac{k}{k^2 + a^2} \right]. \quad (A3.3)$$

Así se cumple que

$$\int_0^{\infty} e^{-ar} r^{n+1} j_0(kr) dr = 0! (-1)^{n-0} (2k)^0 \frac{\partial^{n-0}}{\partial a^{n-0}} (k^2 + a^2)^{-0-1}$$

Segundo caso: $n = 1$. Análogamente, se sustituye la expresión para $j_1(kr)$:

$$\int_0^{\infty} e^{-ar} r^{n+1} j_1(kr) dr = \frac{1}{k^2} \int_0^{\infty} e^{-ar} r^{n+1} \operatorname{sen} kr \, dr - \frac{1}{k} \int_0^{\infty} e^{-ar} r^n \operatorname{cos} kr \, dr \quad (A3.4)$$

Y con las expresiones de las tablas de Gradshteyn⁽²³⁾ para las integrales de la derecha, resulta

$$\int_0^{\infty} e^{-ar} r^{n+1} j_1(kr) dr = \frac{1}{k^2} (-1)^{n-1} \frac{\partial^{n-1}}{\partial a^{n-1}} \left[\frac{k}{k^2 + a^2} \right] - \frac{1}{k} (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial a^n} \frac{a}{k^2 + a^2} \quad (A3.5)$$

Pero

$$\begin{aligned} \frac{\partial^n}{\partial a^n} \frac{a}{k^2+a^2} &= \frac{\partial^{n-1}}{\partial a^{n-1}} \frac{\partial}{\partial a} \frac{a}{k^2+a^2} \\ &= \frac{\partial^{n-1}}{\partial a^{n-1}} \left(\frac{1}{k^2+a^2} - \frac{2a^2}{(k^2+a^2)^2} \right) \\ &= \frac{\partial^{n-1}}{\partial a^{n-1}} \frac{k^2-a^2}{(k^2+a^2)^2} \end{aligned}$$

Entonces

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-ar} r^{n+1} j_l(kr) dr &= \frac{(-1)^{n-1}}{k} \frac{\partial^{n-1}}{\partial a^{n-1}} \left\{ \frac{1}{a^2+k^2} + \frac{k^2-a^2}{(k^2+a^2)^2} \right\} \\ &= (-1)^{n-1} (2k) \frac{\partial^{n-1}}{\partial a^{n-1}} \frac{1}{(k^2+a^2)^2} \\ &= 1! (-1)^{n-1} (2k) \frac{\partial^{n-1}}{\partial a^{n-1}} (k^2+a^2)^{-2} \quad (A3.6) \end{aligned}$$

como se quería mostrar.

Tercer caso: 2. Se asumirá como hipótesis que (A3.1) se cumple para l y para $l-1$:

$$\int_0^{\infty} e^{-ar} r^{n+1} j_{l-1}(kr) dr = (-1)! (-1)^{n-1-1} (2k)^{l-1} \frac{\partial^{n-1+1}}{\partial a^{n-1+1}} (k^2+a^2)^{-1} \quad (A3.7)$$

Y se probará que se cumple para $l+1$:

$$\int_0^{\infty} e^{-ar} r^{n+1} j_{l+1}(kr) dr = (-1)! (-1)^{n-1-1} \frac{\partial^{n-1-1}}{\partial a^{n-1-1}} (k^2+a^2)^{-1-2} \quad (A3.8)$$

Sustituyendo la igualdad para $j_{l+1}(kr)$, dada en las tablas de Abramowitz⁽²²⁾, resulta:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-ar} r^{n+1} j_{l+1}(kr) dr &= \int_0^{\infty} e^{-ar} r^{n+1} [(2l+1)(kr)^{-1} j_l(kr) - j_{l-1}(kr)] dr \\ &= \frac{2l+1}{k} \int_0^{\infty} e^{-ar} r^n j_l(kr) dr - \int_0^{\infty} e^{-ar} r^{n+1} j_{l-1}(kr) dr \quad (A3.9) \end{aligned}$$

y usando (A3.1) y (A3.7) se obtiene

$$\int_0^{\infty} e^{-a^2 r} r^{n-1} j_{l+1}(kr) dr = \frac{2^{l+1}}{k} l! (-1)^{n-l} (2k)^l \frac{\partial^{n-l-1}}{\partial a^{n-l-1}} (k^2+a^2)^{-l-1} -$$

$$- (-1)^l (-1)^{n-l+1} (2k)^{l-1} \frac{\partial^{n-l+1}}{\partial a^{n-l+1}} (k^2+a^2)^{-l} \quad (A3.10)$$

Ahora bien,

$$\frac{\partial^{n-l+1}}{\partial a^{n-l+1}} \frac{1}{(k^2+a^2)^l} = \frac{\partial^{n-l-1}}{\partial a^{n-l-1}} \frac{\partial^2}{\partial a^2} \frac{1}{(k^2+a^2)^l}$$

$$= \frac{\partial^{n-l-1}}{\partial a^{n-l-1}} \left[\frac{4a^2 l(l+1)}{(k^2+a^2)^{l+2}} - \frac{2l}{(k^2+a^2)^{l+1}} \right]$$

$$= \frac{\partial^{n-l-1}}{\partial a^{n-l-1}} \frac{4a^2 l^2 + 2a^2 l - 2lk^2}{(k^2+a^2)^{l+2}}$$

Así que

$$\int_0^{\infty} e^{-a^2 r} r^{n-1} j_{l+1}(kr) dr = \frac{\partial^{n-l-1}}{\partial a^{n-l-1}} \left\{ l! (2l+1) (-1)^{n-l+1} 2^l k^{l-1} \frac{1}{(k^2+a^2)^{l+1}} - \right.$$

$$\left. - (-1)^l (-1)^{n-l+1} (2k)^{l-1} \frac{4a^2 l^2 + 2a^2 l - 2lk^2}{(k^2+a^2)^{l+2}} \right\} \quad (A3.11)$$

$$= l! (-1)^{n-l+1} 2^l k^{l-1} \frac{\partial^{n-l-1}}{\partial a^{n-l-1}} \left\{ \frac{2l+1}{(k^2+a^2)^{l+1}} - (-1)^2 \frac{2a^2 l + a^2 - k^2}{(k^2+a^2)^{l+2}} \right\}$$

$$= (l+1)! (-1)^{n-l+1} (2k)^{l+1} \frac{\partial^{n-l-1}}{\partial a^{n-l-1}} (k^2+a^2)^{-l-2}$$

Con esto se demuestra la igualdad (A3.1)

APENDICE 4. REPRESENTACION DE FUNCIONES ESFERICAS DE BESSEL EN

TERMINOS DE $\frac{d^n}{dx^n} \frac{\text{sen}x}{x}$

$$j_p^n(x) = \sum_{p=1}^n (-1)^p a_p^n \frac{1}{x^{n-p}} \frac{d^p}{dx^p} \frac{\text{sen}x}{x} \quad (\text{A4.1})$$

$$a_1^n = a_2^n = (2n-3)!!, \quad n > 1$$

$$a_n^n = 1, \quad n \geq 1 \quad (\text{A4.2})$$

$$a_p^n = a_{p-1}^{n-1} + (2n-p-2)a_p^{n-1}, \quad p = 3, \dots, n-1$$

La demostración se hará por inducción. Se usará la expresión operacional para la función esférica de Bessel⁽²²⁾, $j_n(x)$:

$$j_n(x) = x^n \left[-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right]^n \frac{\text{sen}x}{x} \quad (\text{A4.3})$$

Primero se comprobarán los casos para $n=1$ y $n=2$.

Para $n=1$:

$$\left[-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right]^1 = -\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \quad \therefore j_1(x) = -\frac{d}{dx} \frac{\text{sen}x}{x}$$

Para $n=2$:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right]^2 &= -\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left[-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right]^1 = -\frac{1}{x} \left[\frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} - \frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2} \right] \\ &= -\frac{1}{x^2} \left[\frac{1}{x} \frac{d}{dx} - \frac{d^2}{dx^2} \right] \end{aligned}$$

$$\therefore j_2(x) = x^2 \left[-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right]^2 \frac{\text{sen}x}{x} = -\frac{x^2}{x^2} \left[\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \frac{\text{sen}x}{x} - \frac{d^2}{dx^2} \frac{\text{sen}x}{x} \right] \quad (\text{A4.4})$$

que se puede escribir como

$$j_2(x) = (-1)^1 (2(2)-3)!! \frac{1}{x^{2-1}} \frac{d}{dx} \frac{\text{sen}x}{x} + (-1)^2 (1) \frac{1}{x^{2-2}} \frac{d^2}{dx^2} \frac{\text{sen}x}{x} \quad (\text{A4.5})$$

Ahora se hará la demostración para $n \geq 3$.

Se asumirá como hipótesis que la expresión vale para n y se probará que para $n+1$ se cumple que

$$j_{n-1}^{(n)}(x) = \sum_{p=1}^{n-1} (-1)^p a_p^{n+1} \frac{1}{x^{n+1-p}} \frac{d^p}{dx^p} \frac{\text{sen}x}{x} \quad (\text{A4.6})$$

$$a_1^{n+1} = a_2^{n+1} = (2n-1)!!$$

$$a_{n-1}^{n+1} = 1 \quad (\text{A4.7})$$

$$a_p^{n+1} = a_{p-1}^n + (2n-p)a_p^n \quad ; \quad p = 3, \dots, n.$$

demostración.

$$j_{n-1}^{(n)}(x) = x^{n-1} \left[-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right]^{n-1} \frac{\text{sen}x}{x} \quad (\text{A4.8})$$

que equivale a

$$\begin{aligned} j_{n-1}^{(n)}(x) &= x^{n-1} \left[-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right] \left[-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right]^{n-2} \frac{\text{sen}x}{x} \\ &= -x^n \frac{d}{dx} \left[-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right]^{n-2} \frac{\text{sen}x}{x}. \end{aligned} \quad (\text{A4.9})$$

Se multiplica el operador por x^n/x^n , y así

$$\begin{aligned} j_{n-1}^{(n)}(x) &= -x^n \frac{d}{dx} \left[\frac{x^n}{x^n} \right] \left[-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right]^{n-2} \frac{\text{sen}x}{x} \\ &= -x^n \frac{d}{dx} \frac{1}{x^n} j_n^{(n)}(x). \end{aligned} \quad (\text{A4.10})$$

Ahora se sustituye (A4.10):

$$\begin{aligned} j_{n-1}^{(n)}(x) &= -x^n \frac{d}{dx} \frac{1}{x^n} \sum_{p=1}^n (-1)^p a_p^n \frac{1}{x^{n-p}} \frac{d^p}{dx^p} \frac{\text{sen}x}{x} \\ &= -x^n \sum_{p=1}^n (-1)^p a_p^n \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{x^{2n-p}} \frac{d^p}{dx^p} \frac{\text{sen}x}{x} \right] \end{aligned} \quad (\text{A4.11})$$

Se deriva

$$j_{n-1}^{(n)}(x) = -x^n \sum_{p=1}^n (-1)^p a_p^n \left[\frac{(p-2n)}{x^{2n-p+1}} \frac{d^p}{dx^p} \frac{\text{sen}x}{x} + \frac{1}{x^{2n-p}} \frac{d^{p+1}}{dx^{p+1}} \frac{\text{sen}x}{x} \right] \quad (\text{A4.12})$$

Separando las sumas

$$j_{n-1}^{(n)}(x) = \sum_{p=1}^n (-1)^p a_p^n \frac{2n-p}{x^{n+1-p}} \frac{d^p}{dx^p} \frac{\text{sen}x}{x} + \sum_{p=1}^n (-1)^{p+1} a_p^n \frac{1}{x^{n-p}} \frac{d^{p+1}}{dx^{p+1}} \frac{\text{sen}x}{x}$$

Se cambia $p \rightarrow p+1$ en la segunda suma:

$$j_{n-1}^{(n)}(x) = \sum_{p=1}^n (-1)^p a_p^n \frac{2n-p}{x^{n+1-p}} \frac{d^p}{dx^p} \frac{\text{sen}x}{x} +$$

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

$$+ \sum_{p=2}^{n+1} (-1)^p a_p^n \frac{1}{x^{n+1+p}} \frac{d^p}{dx^p} \frac{\operatorname{sen} x}{x} \quad (\text{A4.13})$$

Ahora se separan los términos para $p=1, 2$ y $n+1$, y los demás se agrupan en una sola sumatoria:

$$\begin{aligned} j_{n+1}(x) &= (-1)^1 a_1^n (2n-1) \frac{1}{x^n} \frac{d^1}{dx^1} \frac{\operatorname{sen} x}{x} + \\ &+ (-1)^2 a_2^n (2n-2) + a_1^n \frac{1}{x^{n+1}} \frac{d^2}{dx^2} \frac{\operatorname{sen} x}{x} + (-1)^{n+1} a_n^n \frac{1}{x^n} \frac{d^{n+1}}{dx^{n+1}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} \\ &+ \sum_{p=3}^n (-1)^p [a_p^n (2n-p) + a_{p-1}^n] \frac{1}{x^{n+1+p}} \frac{d^p}{dx^p} \frac{\operatorname{sen} x}{x} \end{aligned} \quad (\text{A4.14})$$

De este modo, se identifican los coeficientes a_p^{n+1} en la expresión anterior y resulta

$$(2n-1)a_1^n = a_1^{n+1}$$

$$a_2^n (2n-2) + a_1^n = a_1^n (2n-2+1) = (2n-1)a_1^n = a_2^{n+1} = a_1^{n+1}$$

$$a_p^{n+1} = a_{p-1}^n + (2n-1)a_p^n \quad p = 3, \dots, n.$$

$$a_{n+1}^{n+1} = a_n^n = 1.$$

que concuerda con (A4.7).

APENDICE 5. EVALUACION DE LA INTEGRAL $\int_0^{\infty} \frac{x^n}{(x^2+c^2)^m} \frac{d^p}{dx^p} \frac{\text{sen}x}{x} dx$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^n}{(x^2+c^2)^m} \frac{d^p}{dx^p} \frac{\text{sen}x}{x} dx = \sum_{j=1}^{q+1} b_j^q \int_0^{\infty} \frac{x^{n-j+2(j-1)}}{(x^2+c^2)^{m+j-1}} \frac{d^{p-q}}{dx^{p-q}} \frac{\text{sen}x}{x} dx \quad (A5.1)$$

$$b_1^q = (-1)^j \frac{n!}{(n-q)!};$$

$$b_{q+1}^q = 2^q \frac{(m+q-1)!}{(m-1)!}; \quad p \leq n \leq 2m+p; n, m > 0 \quad (A5.2)$$

$$b_j^q = 2(m+j-2)b_{j-1}^{q-1} - (n+2j-q-1)b_j^{q-1}; \quad 2 \leq j \leq q$$

$q \leq p$ (q indica número de integraciones por partes)

La demostración se hará por inducción.

Demostración.

Primera integración por partes. $q=1$.

$$\int_0^{\infty} \frac{x^n}{(x^2+c^2)^m} \frac{d^p}{dx^p} \frac{\text{sen}x}{x} dx = (*)$$

Se escoge

$$u = \frac{x^n}{(x^2+c^2)^m},$$

$$dv = \frac{d^p}{dx^p} \frac{\text{sen}x}{x} dx.$$

De modo que

$$du = \left[\frac{nx^{n-1}}{(x^2+c^2)^m} - 2m \frac{x^{n+1}}{(x^2+c^2)^{m+1}} \right] dx$$

$$v = \frac{d^{p-1}}{dx^{p-1}} \frac{\text{sen}x}{x} dx$$

Entonces

$$\begin{aligned} (*) &= \frac{x^n}{(x^2+c^2)^m} \frac{d^{p-1}}{dx^{p-1}} \frac{\text{sen}x}{x} dx \Big|_0^{\infty} - n \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1}}{(x^2+c^2)^m} \frac{d^{p-1}}{dx^{p-1}} \frac{\text{sen}x}{x} dx + \\ &+ 2m \int_0^{\infty} \frac{x^{n+1}}{(x^2+c^2)^{m+1}} \frac{d^{p-1}}{dx^{p-1}} \frac{\text{sen}x}{x} dx \end{aligned} \quad (A5.3)$$

Y los coeficientes resultan ser

$$b_1^1 = -n = (-1)^1 \frac{n!}{(n-1)!} ; \quad b_2^1 = 2m \cdot 2^1 \frac{(m+1-1)!}{(m-1)!}$$

Segunda integración por partes. $q=2$.

$$\textcircled{1} = \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1}}{(x^2+c^2)^m} \frac{d^{p-1}}{dx^{p-1}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx$$

Se escoge

$$u = \frac{x^{n-1}}{(x^2+c^2)^m}$$

$$dv = \frac{d^{p-1}}{dx^{p-1}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx$$

De modo que

$$du = \left[(n-1) \frac{x^{n-2}}{(x^2+c^2)^m} - 2m \frac{x^n}{(x^2+c^2)^{m+1}} \right] dx$$

$$v = \frac{d^{p-2}}{dx^{p-2}} \frac{\operatorname{sen} x}{x}$$

Así

$$\textcircled{1} = \cancel{ny} \int_0^{\infty} (n-1) \frac{x^{n-2}}{(x^2+c^2)^m} \frac{d^{p-2}}{dx^{p-2}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx + \\ + 2m \int_0^{\infty} \frac{x^n}{(x^2+c^2)^{m+1}} \frac{d^{p-2}}{dx^{p-2}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx$$

Por otro lado,

$$\textcircled{2} = \int_0^{\infty} \frac{x^{n+1}}{(x^2+c^2)^{m+1}} \frac{d^{p-1}}{dx^{p-1}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx$$

Se escoge

$$u = \frac{x^{n+1}}{(x^2+c^2)^{m+1}}$$

$$dv = \frac{d^{p-1}}{dx^{p-1}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx$$

y resulta

$$du = \left[(n+1) \frac{x^n}{(x^2+c^2)^{m+1}} - 2(m+1) \frac{x^{n+2}}{(x^2+c^2)^{m+2}} \right] dx,$$

$$v = \frac{d^{p-2}}{dx^{p-2}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx.$$

Entonces

$$\begin{aligned} \textcircled{2} &= uv \Big|_0^\infty - (n+1) \int_0^\infty \frac{x^n}{(x^2+c^2)^{m+1}} \frac{d^{p-1}}{dx^{p-1}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx + \\ &+ 2(m+1) \int_0^\infty \frac{x^{n+2}}{(x^2+c^2)^{m+2}} \frac{d^{p-2}}{dx^{p-2}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx \end{aligned}$$

Ahora se sustituyen $\textcircled{1}$ y $\textcircled{2}$ en (A5.3) para obtener:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{x^n}{(x^2+c^2)^m} \frac{d^p}{dx^p} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx &= n(n+1) \int_0^\infty \frac{x^{n-2}}{(x^2+c^2)^m} \frac{d^{p-2}}{dx^{p-2}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx - \\ &- [2mn+2m(n+1)] \int_0^\infty \frac{x^n}{(x^2+c^2)^{m+1}} \frac{d^{p-2}}{dx^{p-2}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx + \\ &+ 4m(m+1) \int_0^\infty \frac{x^{n+2}}{(x^2+c^2)^{m+2}} \frac{d^{p-2}}{dx^{p-2}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx \quad (\text{A5.4}) \end{aligned}$$

Se identifican los coeficientes de las integrales:

$$b_1^2 = n(n-1) = (-1)^2 \frac{n!}{(n-2)!}$$

$$b_2^2 = -[2mn + 2m(n+1)] = 2(m+2-2)b_1^1 - (n+2(2)-2-1)b_2^1$$

$$b_3^2 = 4m(m+1) = 2^2 \frac{(m+2-1)}{(m-1)!}$$

A continuación, se asume la expresión (A5.1) para q , donde $3 \leq q \leq p$.

Se demostrará que para la $q+1$ -ésima integración por partes, se obtiene

$$\int_0^\infty \frac{x^n}{(x^2+c^2)^m} \frac{d^p}{dx^p} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx = \sum_{j=1}^{q+2} b_j^{q+1} \int_0^\infty \frac{x^{n-q+2j-3}}{(x^2+c^2)^{m+j-1}} \frac{d^{p-q-1}}{dx^{p-q-1}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx \quad (\text{A5.5})$$

$$b_1^{q+1} = (-1)^{q+1} \frac{n!}{(n-q-1)!}$$

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

$$b_j^{q+1} = 2(m+j-2)b_{j-1}^q (n+2j-q-2)b_j^q; \quad 2 \leq j \leq q+1$$

Demostración.

Sean

$$u = \frac{x^{n-q+2j-1}}{(x^2+c^2)^{m+j-1}}$$

$$dv = \frac{d^{p-q}}{dx^{p-q}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx.$$

Entonces

$$du = \left\{ [n-q+2(j-1)] \frac{x^{n-q+2j-3}}{(x^2+c^2)^{m+j-1}} - 2(m+j-1) \frac{x^{n-q+2j-1}}{(x^2+c^2)^{m+j}} \right\} dx,$$

$$v = \frac{d^{p-q-1}}{dx^{p-q-1}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx.$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^n}{(x^2+c^2)^m} \frac{d^p}{dx^p} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx =$$

$$- \sum_{j=1}^{q+1} b_j^q [n-q+2(j-1)] \int_0^{\infty} \frac{x^{n-q+2j-3}}{(x^2+c^2)^{m+j-1}} \frac{d^{p-q-1}}{dx^{p-q-1}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx +$$

$$+ \sum_{j=1}^{q+1} 2(m+j-1) b_j^q \int_0^{\infty} \frac{x^{n-q+2j-1}}{(x^2+c^2)^{m+j}} \frac{d^{p-q-1}}{dx^{p-q-1}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx \quad (\text{A5.7})$$

En la segunda sumatoria se cambia j por $j'=j+1$ y luego se renombra a j' como j :

$$\sum_{j=1}^{q+1} = \sum_{j'=2}^{q+2} 2(m+j'-2) b_{j'}^q \int_0^{\infty} \frac{x^{n-q+2j'-3}}{(x^2+c^2)^{m+j'-1}} \frac{d^{p-q-1}}{dx^{p-q-1}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx.$$

De este modo:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^n}{(x^2+c^2)^m} \frac{d^p}{dx^p} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx = -b_1^q (n-q) \int_0^{\infty} \frac{x^{n-q-1}}{(x^2+c^2)^m} \frac{d^{p-q-1}}{dx^{p-q-1}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx +$$

$$+ \sum_{j=2}^{q+1} [2(m+j-2) b_{j+1}^q - (n-q+2j-2) b_j^q] \times \int_0^{\infty} \frac{x^{n-q+2j-3}}{(x^2+c^2)^{m+j-1}} \frac{d^{p-q-1}}{dx^{p-q-1}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx +$$

$$+ 2(m+q) b_{q+1}^q \int_0^{\infty} \frac{x^{n-q+1}}{(x^2+c^2)^{m+q+1}} \frac{d^{p-q-1}}{dx^{p-q-1}} \frac{\operatorname{sen} x}{x} dx. \quad (\text{A5.8})$$

Los coeficientes resultan ser

$$b_1^{q+1} = -b_1^q (n-q) = -(-1)^1 n! \frac{(n-q)}{(n-q)!} = (-1)^{q+1} \frac{n!}{(n-q-1)!}$$

$$b_j^{q+1} = 2(m+j-2)b_{j-1}^q - (n-q+2j-2)b_j^q, \quad 2 \leq j \leq q+1$$

$$b_{q+2}^{q+1} = 2(m+q)b_{q+1}^q = 2 \cdot 2^q \frac{(m+q-1)!}{(m-1)!} (m+q) = 2^{q+1} \frac{(m+q)!}{(m-1)!}$$

en concordancia con (A5.6).

APENDICE 6. EVALUACION DE LA INTEGRAL $\int_0^{\infty} \frac{x^m \operatorname{sen} x}{(x^2+c^2)^n} dx$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^m \operatorname{sen} x}{(x^2+c^2)^n} dx = \frac{m!(c^2)^{m+1} \pi}{(n-1)! e^c} \left(\frac{1}{4c^2}\right)^n \sum_{j=0}^{n-1} \frac{(2c)^j}{j!} \sum_{g=0}^{n-1-j} \frac{(2n-j-g-2)!}{(n-j-g-1)!} \frac{(-2c)^{g+1}}{g!} \times$$

$$\times \begin{cases} \frac{c^{m-g}}{(m-g)!}, & g \leq m \\ 0, & g > m \end{cases} \quad (\text{A6.1})$$

m impar, $m < 2n$, $c > 0$.

Demostración.

Se usará el método de los residuos, de variable compleja⁽²⁴⁾. Como el integrando es par, resulta que

$$\int_0^{\infty} \frac{x^m \operatorname{sen} x}{(x^2+c^2)^n} dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^m \operatorname{sen} x}{(x^2+c^2)^n} dx \quad (\text{A6.2})$$

Ahora se trabajará con la siguiente integral compleja:

$$\int_{\Gamma} \frac{e^{iz} z^m}{(z^2+c^2)^n} dz \quad (\text{A6.3})$$

cuyo contorno de integración Γ se muestra en la Figura 1.

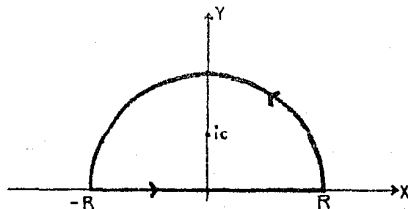


Figura 1

Con base en la teoría de los residuos de variable compleja se puede mostrar que el valor de esta integral es

$$\int_{\Gamma} \frac{e^{iz} z^m}{(z^2+c^2)^n} dz = 2\pi i \operatorname{Res}_{z=ic} f(z); \quad R > c \quad (\text{A6.4})$$

donde $\text{Res } f(z)$ es el residuo de la función $f(z) = \frac{e^{iz} z^m}{(z^2+c^2)^n}$, evaluado en $z=c$.

En $z=ic$.

Por otro lado, la integral (A6.3) se puede descomponer en la forma

$$\int_{\Gamma} \frac{e^{iz} z^m}{(z^2+c^2)^n} dz = \int_{-R}^R \frac{e^{iX} X^m}{(X^2+c^2)^n} dX + \int_0^{\pi} \frac{e^{iR e^{i\theta}} (R e^{i\theta})^m i R e^{i\theta}}{(R e^{i\theta})^2+c^2)^n} d\theta \quad (\text{A6.5})$$

donde la primera integral de la derecha se evalúa en el eje real X y la segunda se evalúa en el contorno semiesférico de Γ , usando $z=R e^{i\theta}$.

Para la integral en x resulta que

$$\int_{-R}^R \frac{e^{iX} X^m}{(X^2+c^2)^n} dX = \int_{-R}^R \frac{X^m \cos X}{(X^2+c^2)^n} dX + i \int_{-R}^R \frac{X^m \sin X}{(X^2+c^2)^n} dX = \int_{-R}^R \frac{X^m \sin X}{(X^2+c^2)^n} dX \quad (\text{A6.6})$$

ya que el integrando de la primera integral de la derecha es impar.

Para la integral de la semicircunferencia ocurre que⁽²⁴⁾

$$\left| \int_0^{\pi} \frac{e^{iR e^{i\theta}} (R e^{i\theta})^m i R e^{i\theta}}{(R e^{i\theta})^2+c^2)^n} d\theta \right| \leq \frac{\pi R^m}{(R^2-c^2)^n} (1-e^{-R}) \quad (\text{A6.7})$$

Así que al hacer crecer el radio $R \rightarrow$ infinito se obtiene

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \frac{\pi R^m}{(R^2-c^2)^n} (1-e^{-R}) = 0 \quad (\text{A6.8})$$

y

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \int_{\Gamma} \frac{e^{iz} z^m}{(z^2+c^2)^n} dz = \int_{-a}^a \frac{X^m \sin X}{(X^2+c^2)^n} dX = 2\pi \text{Res } f(z)_{z=ic} \quad (\text{A6.9})$$

Sustituyendo (A6.2) en (A6.9) resulta

$$\int_0^{\infty} \frac{X^m \sin X}{(X^2+c^2)^n} dX = \pi \text{Res } f(z)_{z=ic} \quad (\text{A6.10})$$

Ahora se calculará el residuo de $f(z)$ en el polo $z=ic$. El residuo está dado por

$$\text{Res } f(z)_{z=ic} = \lim_{z \rightarrow ic} \frac{1}{(n-1)!} \frac{d^{n-1}}{dz^{n-1}} \left\{ (z-ic) f(z) \right\} \quad (\text{A6.11})$$

$$= \lim_{z \rightarrow -c} \frac{1}{(n-1)!} \frac{d^{n-1}}{dz^{n-1}} \left\{ \frac{e^{cz} z^m}{(z+c)^n} \right\} \quad (\text{A6.12})$$

Sean

$$f(z) = \frac{e^{cz} z^m}{(z+c)^n} \quad (\text{A6.13})$$

y

$$\psi(z) = \frac{z^m}{(z+c)^n} \quad (\text{A6.14})$$

entonces

$$f(z) = e^{cz} \psi(z)$$

y resulta que

$$\frac{d^n}{dz^n} f(z) = f^{(n)}(z) = \sum_{j=0}^n \binom{n}{j} e^{cz} \psi^{(n-j)}(z) \quad (\text{A6.15})$$

$$\frac{d^p}{dz^p} \psi(z) = \psi^{(p)}(z) = \sum_{q=0}^p \binom{p}{q} \frac{d^{p-q}}{dz^{p-q}} \frac{1}{(z+c)^n} \frac{d^q}{dz^q} z^m \quad (\text{A6.16})$$

$$= \sum_{q=0}^p \binom{p}{q} \frac{(n+p-q-1)!}{(n-1)!} \frac{(-1)^{p-q}}{(z+c)^{n+p-q}} \frac{d^q}{dz^q} z^m \quad (\text{A6.17})$$

$$= \sum_{q=0}^p \binom{p}{q} \frac{(n+p-q-1)!}{(n-1)!} \frac{(-1)^{p-q}}{(z+c)^{n+p-q}} \times \begin{cases} \frac{m!}{(m-q)!} z^{m-q} e^{cz} & q \leq m \\ 0 & q > m \end{cases} \quad (\text{A6.18})$$

Finalmente, se sustituye (A6.18) en (A6.15), se evalúa en $z=-c$ y se obtiene el residuo

$$\begin{aligned} \text{Res}_{z=-c} f(z) &= \frac{m! (-c)^{m+1}}{(n-1)! e^c} \left(\frac{1}{-c^2} \right)^n \sum_{j=0}^{n-1} \frac{(2c)^j}{j!} \sum_{q=0}^{n-j-1} \frac{(2n-j-q-2)!}{(n-j-q-1)!} \frac{(-2c)^{q+1}}{q!} \times \\ &\times \begin{cases} \frac{c^{m-q}}{(m-q)!} & q \leq m \\ 0 & q > m \end{cases} \quad (\text{A6.19}) \end{aligned}$$

Al sustituir (A6.19) en (A6.10) se obtiene (A6.1) como se deseaba.

APENDICE 7. EVALUACION DE LA INTEGRAL $\int_0^{\infty} \frac{x^m \cos x}{(x^2+c^2)^n} dx$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^m \cos x}{(x^2+c^2)^n} dx = \frac{m! c^{m+2}}{(n-1)! c^{2n}} \left(\frac{1}{4c^2}\right)^n \sum_{j=0}^{n-1} \frac{(2c)^j}{j!} \sum_{q=0}^{n-1-j} \frac{(2n-j-q-2)!}{(n-j-q-1)!} \frac{(-2c)^{j+1}}{g!} \times$$

$$\times \begin{cases} \frac{c^{m-g}}{(m-g)!} & g \leq m \\ 0 & g > m \end{cases} \quad (A7.1)$$

m par, m < 2n, c > 0.

Demostración.

La demostración es análoga a la del Apéndice 6, tomando en cuenta las siguientes modificaciones:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^m \cos x}{(x^2+c^2)^n} dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^m \cos x}{(x^2+c^2)^n} dx \quad (A7.2)$$

$$\int_{-R}^R \frac{e^{ix} x^m}{(x^2+c^2)^n} dx = \int_{-R}^R \frac{x^m \cos x}{(x^2+c^2)^n} dx + i \int_{-R}^R \frac{x^m \sin x}{(x^2+c^2)^n} dx = \int_{-R}^R \frac{x^m \cos x}{(x^2+c^2)^n} dx \quad (A7.3)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^m \cos x}{(x^2+c^2)^n} dx = m \operatorname{Res}_{z=ic} f(z) \quad (A7.4)$$

APENDICE B. EVALUACION DE LA INTEGRAL $\int_0^{\infty} \frac{\operatorname{sen} x}{x(x^2+c^2)^n} dx$

$$\int_0^{\infty} \frac{\operatorname{sen} x}{x(x^2+c^2)^n} dx = \frac{\pi}{2c^{2n}} \left[1 - \frac{1}{(n-1)! c^{2n-1}} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{c^j}{j!} \sum_{q=0}^{n-1-j} \frac{(n+q-1)!}{q! 2^q} \right] \quad (\text{A8.1})$$

Demostración.

Se usará el método de los residuos de variable compleja⁽²⁴⁾. Como el integrando es par, resulta que

$$\int_0^{\infty} \frac{\operatorname{sen} x}{x(x^2+c^2)^n} dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{sen} x}{x(x^2+c^2)^n} dx \quad (\text{A8.2})$$

Ahora se trabajará con la siguiente integral compleja:

$$\int_{\Gamma} \frac{e^{iz}}{z(z^2+c^2)^n} dz \quad (\text{A8.3})$$

cuyo contorno de integración Γ se muestra en la Figura 1.

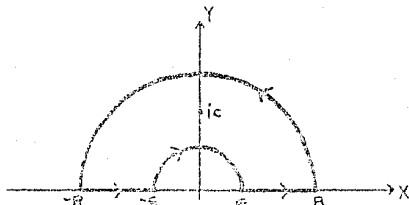


Figura 1

Con base en la teoría de los residuos de variable compleja se puede mostrar que el valor de esta integral es

$$\int_{\Gamma} \frac{e^{iz}}{z(z^2+c^2)^n} dz = 2\pi i \operatorname{Res}_{z=ic} f(z) ; R > c, \varepsilon < c \quad (\text{A8.4})$$

dónde $\operatorname{Res}_{z=ic} f(z)$ es el residuo de la función $f(z) = \frac{e^{iz}}{z(z^2+c^2)^n}$, evaluado en $z=ic$.

Por otro lado,

la integral (A8.3) se puede descomponer en la forma

$$\int_{\Gamma} \frac{e^{iz}}{z(z^2+c^2)^n} dz = \int_0^{\pi} \frac{e^{iR e^{i\theta}} i R e^{i\theta}}{R e^{i\theta} ((R e^{i\theta})^2+c^2)^n} d\theta + \int_{-R}^R \frac{e^{ix}}{x(x^2+c^2)^n} dx + \\ + \int_{\pi}^0 \frac{e^{i\epsilon e^{i\theta}} i \epsilon e^{i\theta}}{\epsilon e^{i\theta} ((\epsilon e^{i\theta})^2+c^2)^n} d\theta + \int_{\epsilon}^R \frac{e^{ix}}{x(x^2+c^2)^n} dx \quad (A8.5)$$

donde se ha usado $z=R e^{i\theta}$ para la semicircunferencia de radio R y $z=\epsilon e^{i\theta}$ para la semicircunferencia de radio ϵ .

Para la segunda y cuarta integrales del lado derecho ocurre que

$$\int_{-R}^R \frac{e^{ix}}{x(x^2+c^2)^n} dx = \int_{-R}^R \frac{\cos x}{x(x^2+c^2)^n} dx + i \int_{-R}^R \frac{\operatorname{sen} x}{x(x^2+c^2)^n} dx \\ = \int_{-R}^R \frac{\cos x}{x(x^2+c^2)^n} dx + i \int_{-R}^R \frac{\operatorname{sen} x}{x(x^2+c^2)^n} dx \quad (A8.6)$$

$$\int_{\epsilon}^R \frac{e^{ix}}{x(x^2+c^2)^n} dx = \int_{\epsilon}^R \frac{\cos x}{x(x^2+c^2)^n} dx + i \int_{\epsilon}^R \frac{\operatorname{sen} x}{x(x^2+c^2)^n} dx \quad (A8.7)$$

Se sustituyen (A8.6) y (A8.7) en (A8.5) y se obtiene

$$\int_{\Gamma} \frac{e^{iz}}{z(z^2+c^2)^n} dz = \int_0^{\pi} \frac{e^{iR e^{i\theta}} i R e^{i\theta}}{(R^2 e^{2i\theta}+c^2)^n} d\theta + \int_{\pi}^0 \frac{e^{i\epsilon e^{i\theta}} i \epsilon e^{i\theta}}{(\epsilon^2 e^{2i\theta}+c^2)^n} d\theta + \\ + 2i \int_{\epsilon}^R \frac{\operatorname{sen} x}{x(x^2+c^2)^n} dx \quad (A8.8)$$

Se llamarán I, II y III a la primera, segunda y tercera integrales del lado derecho de (A8.8), respectivamente. Tomando los límites cuando $\epsilon \rightarrow 0$ y $R \rightarrow \infty$, resulta

$$\lim_{R \rightarrow \infty} I = 0; \quad \lim_{\epsilon \rightarrow 0} II = - \int_0^{\pi} \frac{d\theta}{c^{2n}} = \frac{-\pi}{c^{2n}}; \quad \lim_{\substack{R \rightarrow \infty \\ \epsilon \rightarrow 0}} III = \int_0^{\infty} \frac{\operatorname{sen} x}{x(x^2+c^2)^n} dx.$$

Así que en los límites $R \rightarrow \infty$ y $\epsilon \rightarrow 0$, la integral (A8.3) se convierte en

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iz}}{z(z^2+c^2)^n} dz = \frac{-in}{c^{2n}} + 2c \int_0^{\infty} \frac{\sin x}{x(x^2+c^2)^n} dx \quad (\text{A8.9})$$

Iguando (A8.9) con (A8.4) se obtiene

$$\int_0^{\infty} \frac{\sin x}{x(x^2+c^2)^n} dx = n \left[\frac{1}{2c^{2n}} + \text{Res}_{z=c} f(z) \right] \quad (\text{A8.10})$$

Ahora se calculará el residuo de $f(z)$ en el polo $z=c$. El residuo está dado por

$$\text{Res}_{z=c} f(z) = \frac{1}{(n-1)!} \frac{d^{n-1}}{dz^{n-1}} [(z-c)f(z)] \Big|_{z=c} \quad (\text{A8.11})$$

$$= \frac{1}{(n-1)!} \frac{d^{n-1}}{dz^{n-1}} \frac{e^{iz}}{z(z+c)^n} \Big|_{z=c} \quad (\text{A8.12})$$

Sean

$$\phi(z) = \frac{e^{iz}}{z(z+c)^n} \quad (\text{A8.13})$$

y

$$\psi(z) = \frac{1}{z(z+c)^n} \quad (\text{A8.14})$$

entonces

$$\phi(z) = e^{iz} \psi(z)$$

y resulta que

$$\frac{d^h}{dz^h} \phi(z) = \phi^{(h)}(z) = \sum_{j=0}^h \binom{h}{j} j e^{iz} \psi^{(h-j)}(z) \quad (\text{A8.15})$$

$$\frac{d^p}{dz^p} \psi(z) = \psi^{(p)}(z) = \sum_{q=0}^p \frac{p!}{q!} \frac{(n+q-1)!}{(n-1)!} \frac{(-1)^p}{z^{p-q+1}(z+c)^{n+q}} \quad (\text{A8.16})$$

Después de sustituir (A8.16) en (A8.15) y evaluar en $z=c$, el residuo de $f(z)$ resulta ser

$$\text{Res}_{z=c} f(z) = \frac{-1}{(n-1)! e^{-2nc^{2n}}} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{(-1)^j}{j!} \sum_{q=0}^{n-j-1} \frac{(n+q-1)!}{q! 2^q} \quad (\text{A8.17})$$

APENDICE 9. INTEGRALES DE LA FORMA $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{sen} x}{\alpha x(x^2+a^2)^n(x^2+b^2)^m} dx$ (A9.1)

El procedimiento que se usó para resolver este tipo de integrales se ejemplificará con la integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{sen} x}{\alpha x(x^2+a^2)^2(x^2+b^2)^2} dx \quad (\text{A9.1})$$

Sea $A=a^2$ y $B=b^2$. Entonces la integral (A9.1) se reescribe como

$$-\frac{1}{12} \frac{\partial^2}{\partial A^2} \frac{\partial^2}{\partial B^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{sen} x}{\alpha x(x^2+A)(x^2+B)} dx \quad (\text{A9.2})$$

Usando el método de las fracciones parciales la integral anterior puede reescribirse como

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{sen} x}{\alpha x(x^2+A)(x^2+B)} dx = \frac{1}{B-A} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{sen} x}{\alpha x(x^2+A)} dx - \frac{1}{B-A} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{sen} x}{\alpha x(x^2+B)} dx \quad (\text{A9.3})$$

Las integrales del lado derecho de la igualdad se resuelven con la expresión del apéndice 9:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{sen} x}{\alpha x(x^2+a^2)^n} dx = \frac{\pi}{2\alpha^{2n}} \left[1 - \frac{1}{(n-1)! 2^{n-1}} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{a^{2j}}{j!} \sum_{s=0}^{n-1-j} \frac{(-1)^s (j!)^2}{s! 2^s} \right] \quad (\text{A9.4})$$

De modo que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{sen} x}{\alpha x(x^2+a^2)^2(x^2+b^2)^2} dx = -\frac{1}{12} \frac{\partial^2}{\partial A^2} \frac{\partial^2}{\partial B^2} \left[\frac{1}{B-A} \left[2 \frac{\pi}{2A} (1-e^{-\sqrt{A}}) - \frac{\pi}{2B} (1-e^{-\sqrt{B}}) \right] \right] \quad (\text{A9.5})$$

Y lo que resta es efectuar las derivadas parciales con respecto a A y a B y después sustituir A por a^2 y B por b^2 .

Con este procedimiento se resolvieron las siguientes integrales:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{sen} x}{\alpha x(x^2+a^2)^2(x^2+b^2)^2} dx = \frac{\pi}{2} \left[\frac{-2}{(b^2-a^2)^3} \left[\frac{1-e^{-a}}{a^2} - \frac{1-e^{-b}}{b^2} \right] + \frac{1}{(b^2-a^2)^2} \left[\frac{1-e^{-b}}{b^4} - \frac{-e^{-b}}{2b^3} - \frac{e^{-a}-1}{a^4} - \frac{-e^{-a}}{2a^3} \right] \right] \quad (\text{A9.6})$$

$$\int_0^a \frac{\operatorname{sen} x}{\cos(x^2+a^2)^2(x^2+b^2)^2} dx = \frac{\pi}{2} \left[\frac{3}{(b^2-a^2)^4} \left(\frac{1-e^{-a}}{a^2} - \frac{1-e^{-b}}{b^4} \right) - \frac{2}{(b^2-a^2)^4} \left(\frac{1-e^{-b}}{b^4} - \frac{e^{-b}}{2b^3} \right) + \frac{1}{(b^2-a^2)^3} \left(\frac{e^{-a}-1}{a^4} + \frac{e^{-a}}{2a^3} \right) + \frac{1}{(b^2-a^2)^2} \left(\frac{e^{-b}-1}{b^6} + \frac{5e^{-b}}{8b^5} + \frac{e^{-b}}{8b^4} \right) \right] \quad (\text{A9.7})$$

$$\int_0^a \frac{\operatorname{sen} x}{\cos(x^2+a^2)^2(x^2+b^2)^4} dx = \frac{\pi}{12} \left[\frac{-24}{(b^2-a^2)^5} \left(\frac{1-e^{-a}}{a^2} - \frac{1-e^{-b}}{b^2} \right) + \frac{18}{(b^2-a^2)^4} \left(\frac{1-e^{-b}}{b^4} - \frac{e^{-b}}{2b^3} \right) + \frac{6}{(b^2-a^2)^4} \left(\frac{1-e^{-a}}{a^4} - \frac{e^{-a}}{2a^3} \right) - \frac{6}{(b^2-a^2)^3} \left(\frac{2(e^{-b}-1)}{b^6} + \frac{5e^{-b}}{4b^5} + \frac{e^{-b}}{4b^4} \right) + \frac{1}{(b^2-a^2)^2} \left(\frac{6(1-e^{-b})}{b^9} - \frac{39e^{-b}}{8b^7} - \frac{9e^{-b}}{8b^6} - \frac{e^{-b}}{8b^5} \right) \right] \quad (\text{A9.8})$$

$$\int_0^a \frac{\operatorname{sen} x}{\cos(x^2+a^2)^3(x^2+b^2)^3} dx = \frac{\pi}{4} \left[\frac{12}{(b^2-a^2)^6} \left(\frac{1-e^{-a}}{a^2} - \frac{1-e^{-b}}{b^2} \right) + \frac{6}{(b^2-a^2)^4} \left(\frac{e^{-a}-1}{a^4} + \frac{e^{-a}}{2a^3} - \frac{1-e^{-b}}{b^4} + \frac{e^{-b}}{2b^3} \right) + \frac{1}{(b^2-a^2)^3} \left(\frac{2(1-e^{-a})}{a^6} - \frac{2(1-e^{-b})}{b^6} - \frac{5e^{-a}}{4a^5} - \frac{e^{-a}}{4a^4} + \frac{5e^{-b}}{4b^5} + \frac{e^{-b}}{4b^4} \right) \right] \quad (\text{A9.9})$$

$$\int_0^a \frac{\operatorname{sen} x}{\cos(x^2+a^2)^3(x^2+b^2)^4} dx = \frac{\pi}{12} \left[\frac{60}{(b^2-a^2)^6} \left(\frac{1-e^{-a}}{a^2} - \frac{1-e^{-b}}{b^2} \right) - \frac{36}{(b^2-a^2)^5} \left(\frac{1-e^{-b}}{b^4} - \frac{e^{-b}}{2b^3} \right) + \frac{9}{(b^2-a^2)^4} \left(\frac{-2(1-e^{-b})}{b^6} + \frac{5e^{-b}}{4b^5} + \frac{e^{-b}}{4b^4} \right) + \frac{24}{(b^2-a^2)^5} \left(\frac{e^{-a}-1}{a^4} + \frac{e^{-a}}{2a^3} \right) - \right]$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{(b^2 - a^2)^3} \left[\frac{6(1 - e^{-b})}{b^3} - \frac{33e^{-b}}{8b^2} - \frac{9e^{-b}}{8b^5} - \frac{e^{-b}}{8b^5} \right] + \\
& + \frac{3}{(b^2 - a^2)^4} \left[\frac{2(1 - e^{-a})}{a^5} - \frac{5e^{-a}}{4a^5} - \frac{e^{-a}}{4a^4} \right] \quad (A9.10)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\int_0^{\infty} \frac{\sin x}{ax(x^2 + a^2)^4(x^2 + b^2)^4} dx &= \frac{\pi}{12} \left[\frac{-120}{(b^2 - a^2)^2} \left(\frac{1 - e^{-a}}{a^2} - \frac{1 - e^{-b}}{b^2} \right) + \right. \\
& + \frac{60}{(b^2 - a^2)^3} \left(\frac{1 - e^{-b}}{b^4} + \frac{1 - e^{-a}}{a^4} - \frac{a^{-b}}{2b^3} - \frac{e^{-a}}{2a^3} \right) \\
& - \frac{12}{(b^2 - a^2)^5} \left(\frac{2(1 - e^{-a})}{a^5} - \frac{2(1 - e^{-b})}{b^5} + \frac{5e^{-b}}{4b^5} - \frac{5e^{-a}}{4a^5} + \frac{e^{-b}}{4b^4} - \frac{e^{-a}}{4a^4} \right) + \\
& + \frac{1}{(b^2 - a^2)^4} \left(\frac{6(1 - e^{-b})}{b^8} + \frac{6(1 - e^{-a})}{a^8} - \frac{33e^{-b}}{8b^7} - \frac{33e^{-a}}{8a^7} - \frac{9e^{-b}}{8b^5} - \frac{9e^{-a}}{8a^5} - \right. \\
& \left. - \frac{e^{-b}}{8b^5} - \frac{e^{-a}}{8a^5} \right) \quad (A9.11)
\end{aligned}$$

APENDICE 10. ALGORITMO DE COMPUTO EMPLEADO

```

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON/ORBS/IL(10),XIP(10,15),NLP(10,15),ALP(10,15),
*XIB(10,15),ALB(10,15),NLB(10,15),IBAS(2,10),IPOP(2,10),
*NORB(2,10),KP(2),NZ(2)
DIMENSION PX(15),WPX(15),O(48),Q(48),BX(48),WBX(48)
INTEGER NAME(16)
WRITE(*,8)
8 FORMAT(1X,'DAME R0,RMX,DELTA')
READ(*,*) R0,RMX,DELTA
OPEN(2,FILE='DATSS',STATUS='OLD')
PI=3.1415925DO
DO 999 IA=1,2
READ(2,2) (NAME(I),I=1,16)
2 FORMAT(16A1)
READ(2,3) KP(IA),NZ(IA)
3 FORMAT(2I5)
KMX=KP(IA)
READ(2,4) (IBAS(IA,K),K=1,KMX)
READ(2,4) (IPOP(IA,K),K=1,KMX)
READ(2,4) (NORB(IA,K),K=1,KMX)
4 FORMAT(10I5)
DO 10 K=1,KMX
IL(K)=NORB(IA,K)+1
JL=IL(K)
IF(IP EQ 1) GO TO 15
IF(IL(K).EQ.IL(K-1)) GO TO 10
15 IB=IBAS(IA,K)
IF(IA.EQ.2) GO TO 151
READ(2,6) (XIP(JL,IP),IP=1,IB)
READ(2,7) (NLP(JL,IP),IP=1,IB)
GO TO 10
151 READ(2,6) (XIB(JL,IP),IP=1,IB)
READ(2,7) (NLB(JL,IP),IP=1,IB)
10 CONTINUE
DO 20 K=1,KMX
IB=IBAS(IA,K)
IF(IA.EQ.2) GO TO 201
READ(2,6) (ALP(K,IP),IP=1,IB)
GO TO 20
201 READ(2,6) (ALB(K,IP),IP=1,IB)
20 CONTINUE
6 FORMAT(8F10,6)
7 FORMAT(8I10)
WRITE(*,11) (NAME(I),I=1,16)
11 FORMAT(4X,'***',1X,16A1,1X,'***',//)
WRITE(*,111) NZ(IA)
111 FORMAT(5X,'Z=',I5,/)
WRITE(*,12)
12 FORMAT(2X,'ORBITAL',10X,'POBLACION',4X,'DIM BASE',10X,'L',//)
DO 25 K=1,KMX
25 WRITE(*,13) K,IPOP(IA,K),IBAS(IA,K),NORB(IA,K)
13 FORMAT(6X,I2,14X,I2,12X,I2,13X,I2,/)
DO 30 K=1,KMX
JL=NORB(IA,K)+1
JB=IBAS(IA,K)

```

```

IF(IA.EQ.2) GO TO 141
WRITE(*,14) (XIP(JL,JP),JP=1,JB)
GO TO 30
141 WRITE(*,14) (XIB(JL,JP),JP=1,JB)
30 CONTINUE
DO 40 K=1,KMX
JL=NORB(IA,K)+1
JB=IBAS(IA,K)
IF(IA.EQ.2) GO TO 142
WRITE(*,17) (NLP(JL,JP),JP=1,JB)
GO TO 40
142 WRITE(*,17) (NLE(JL,JP),JP=1,JB)
40 CONTINUE
DO 50 K=1,KMX
JB=IBAS(IA,K)
IF(IA.EQ.2) GO TO 143
WRITE(*,14) (ALP(K,JP),JP=1,JB)
GO TO 50
143 WRITE(*,14) (ALB(K,JP),JP=1,JB)
50 CONTINUE
14 FORMAT(10F10.6)
17 FORMAT(11I10)
999 CONTINUE
BX(1)=0.016276744849602969579D0
BX(2)=0.048812985136049731112D0
BX(3)=0.081297495464425558994D0
BX(4)=0.113695850110665923911D0
BX(5)=0.145973714654896941989D0
BX(6)=0.178096882367618602759D0
BX(7)=0.210031310460567203603D0
BX(8)=0.241743156163840012328D0
BX(9)=0.273196812591049141487D0
BX(10)=0.304764944354496253024D0
BX(11)=0.335208522892625422616D0
BX(12)=0.365696861472313635031D0
BX(13)=0.395797649828908603285D0
BX(14)=0.425478988407300545365D0
BX(15)=0.454709422167743008636D0
BX(16)=0.483457973920596359768D0
BX(17)=0.511694177154667673586D0
BX(18)=0.539388108324357436227D0
BX(19)=0.566510418561397168404D0
BX(20)=0.593032364777572080684D0
BX(21)=0.618925840125468570386D0
BX(22)=0.644163403784967106798D0
BX(23)=0.668718310043916153953D0
BX(24)=0.692564536642171561344D0
BX(25)=0.715676812348967626225D0
BX(26)=0.738030643744400132851D0
BX(27)=0.759602341176647498703D0
BX(28)=0.780369043867433217604D0
BX(29)=0.800308744139140817229D0
BX(30)=0.819400310737931675539D0
BX(31)=0.837623511228187121494D0
BX(32)=0.854959033434601455463D0

```

BX(33)=0.871388505909296502874D0
BX(34)=0.886894517402420416057D0
BX(35)=0.901460635315852341319D0
BX(36)=0.915071423120898074206D0
BX(37)=0.927712456722308690965D0
BX(38)=0.939370339752755216932D0
BX(39)=0.950032717784437635756D0
BX(40)=0.959688291448742539300D0
BX(41)=0.968326828463264212174D0
BX(42)=0.975939174585136466453D0
BX(43)=0.982517263563014677447D0
BX(44)=0.988054126329623799481D0
BX(45)=0.992543900323762624572D0
BX(46)=0.995981842987209290650D0
BX(47)=0.9983643758653181677724D0
BX(48)=0.999689503883230766828D0
WBX(1)=0.032550614492363166242D0
WBX(2)=0.0325161187138668835987D0
WBX(3)=0.032447163714064269364D0
WBX(4)=0.032343822568575928429D0
WBX(5)=0.032206204794030250669D0
WBX(6)=0.032034456231992663218D0
WBX(7)=0.031828758894411006535D0
WBX(8)=0.031599330770727168858D0
WBX(9)=0.031316425596861355813D0
WBX(10)=0.031010332586313837423D0
WBX(11)=0.030671376123669149014D0
WBX(12)=0.0302999154208275937945D0
WBX(13)=0.029896344136328385984D0
WBX(14)=0.029461089958167905970D0
WBX(15)=0.028994614158855236543D0
WBX(16)=0.028497411065085385646D0
WBX(17)=0.027970007616846334440D0
WBX(18)=0.027412962725029242923D0
WBX(19)=0.026826866725591762198D0
WBX(20)=0.026212340735672413913D0
WBX(21)=0.025570036005349361499D0
WBX(22)=0.024900633222483610288D0
WBX(23)=0.024204841792364691282D0
WBX(24)=0.023483399085926219842D0
WBX(25)=0.022737069658329374001D0
WBX(26)=0.021966644438744349195D0
WBX(27)=0.021172939892191298988D0
WBX(28)=0.020356797154333324595D0
WBX(29)=0.019519081140145022410D0
WBX(30)=0.018660679627411467385D0
WBX(31)=0.017782502316045260838D0
WBX(32)=0.016885479864245172450D0
WBX(33)=0.015970562902562291381D0
WBX(34)=0.015038721026994938006D0
WBX(35)=0.014090941772314860916D0
WBX(36)=0.013128229566961572637D0
WBX(37)=0.012151604671088312635D0
WBX(38)=0.011162102099838498591D0
WBX(39)=0.010160770535008415758D0

WBX(40)=0.009148671230783386633D0
WBX(41)=0.008126876925698759217D0
WBX(42)=0.007096470791153865269D0
WBX(43)=0.006058545504235961683D0
WBX(44)=0.005014202742927517693D0
WBX(45)=0.003964554338444686674D0
WBX(46)=0.002910731817934946408D0
WBX(47)=0.001853960788946921732D0
WBX(48)=0.000796792065552012429D0
DATA O(1),O(1)/0.095012509837637440185,0.189450610455068496285/
DATA O(2),O(2)/0.281603550779258913230,0.182603415044923588867/
DATA O(3),O(3)/0.458016777657227386342,0.169156519395002538189/
DATA O(4),O(4)/0.617876244402643748447,0.149595988816576732081/
DATA O(5),O(5)/0.755404408355003033895,0.124628971255533872052/
DATA O(6),O(6)/0.865631202387831743880,0.095158511682492784810/
DATA O(7),O(7)/0.944575023073232576078,0.062253523938647892863/
DATA O(8),O(8)/0.989400934991649932596,0.027152459411754094852/
DATA T(1),S(1)/0.038772417506050821933,0.077505947978424811264/
DATA T(2),S(2)/0.116084070675255208483,0.077039818164247965588/
DATA T(3),S(3)/0.192697580701371099716,0.076110361900626242372/
DATA T(4),S(4)/0.268152185007253681141,0.074722169057968264200/
DATA T(5),S(5)/0.341994090825758473007,0.072886582395804059061/
DATA T(6),S(6)/0.413779204371605001525,0.070611647391286779695/
DATA T(7),S(7)/0.483075801686178712909,0.067912045815233903826/
DATA T(8),S(8)/0.549467125095128202076,0.064804013456601038075/
DATA T(9),S(9)/0.612553889667980237953,0.061306242492928939167/
DATA T(10),S(10)/0.671956684614179548379,0.057439769099391551367/
DATA T(11),S(11)/0.727318255189927103281,0.0532278469983936824355/
DATA T(12),S(12)/0.778305651426519387695,0.048695807635072232061/
DATA T(13),S(13)/0.824612230833211663196,0.043870908185673271992/
DATA T(14),S(14)/0.865959503212259503821,0.038782167974472017640/
DATA T(15),S(15)/0.902098806968874296728,0.033460195282547847393/
DATA T(16),S(16)/0.932812808278676533361,0.027937006980023401098/
DATA T(17),S(17)/0.957916819213791655805,0.022245849194166957262/
DATA T(18),S(18)/0.977259949983774262663,0.016421058381907888713/
DATA T(19),S(19)/0.990726238699457006453,0.010498284531152813615/
DATA T(20),S(20)/0.998237709710559200350,0.004521277098533191258/
PX(1)=0.0923307812017D0
PX(2)=0.492691740302D0
PX(3)=1.215595412071D0
PX(4)=2.269949526204D0
PX(5)=3.667622721751D0
PX(6)=5.425336627414D0
PX(7)=7.565916226613D0
PX(8)=10.120228568019D0
PX(9)=13.130282482176D0
PX(10)=16.654407708330D0
PX(11)=20.776478899449D0
PX(12)=25.623894226729D0
PX(13)=31.407519169754D0
PX(14)=38.530683306486D0
PX(15)=48.026085572686D0
WPX(1)=2.18234885940D-01
WPX(2)=3.42210177923D-01
WPX(3)=2.63027577942D-01

```

WPX(4)=1.26425818106D-01
WPX(5)=4.02068649210D-02
WPX(6)=8.56387780361D-03
WPX(7)=1.21243614721D-03
WPX(8)=1.11674392344D-04
WPX(9)=6.45992676202D-06
WPX(10)=2.22631690710D-07
WPX(11)=4.22743038498D-09
WPX(12)=3.92189726704D-11
WPX(13)=1.45651526407D-13
WPX(14)=1.48302705111D-16
WPX(15)=1.60059490621D-20
WRITE(*,599)
599 FORMAT(6X,'R',13X,'ECOUL(EV)',5X,'ECINET(EV)',5X,'EEXCH(EV)',5X,
*'ECORR(EV)',5X,'ETOTAL(EV)',//)
R=R0
99 IF(R.GT.RMX) GO TO 1000
IA=1
CALL ELENUC(IA,R,W)
TELN1=W
C WRITE(*,77) TELN1,R,IA
C 77 FORMAT(1X,'TELN1=',D14.7,2X,'R=',F8.4,2X,'IA=',I2,/)
IA=2
CALL ELENUC(IA,R,W)
TELN2=W
C WRITE(*,78) TELN2,R,IA
C 78 FORMAT(1X,'TELN2=',D14.7,2X,'R=',F8.4,2X,'IA=',I2,/)
SUM=0.0D0
KMX1=KP(1)
KMX2=KP(2)
DO 19 K1=1,KMX1
IPMX1=IBAS(1,K1)
JK1=NORB(1,K1)+1
SUPQ=0.0D0
DO 22 IP=1,IPMX1
CP=ALP(K1,IP)
XP=XIP(JK1,IP)
NP=NLP(JK1,IP)
CNP=(2.0D0*XP)**(2*NP+1)/FAC(2*NP)
CNP=DSQRT(CNP)*CP
DO 33 IQ=1,IPMX1
CQ=ALP(K1,IQ)
XQ=XIP(JK1,IQ)
NQ=NLP(JK1,IQ)
CNQ=(2.0D0*XQ)**(2*NQ+1)/FAC(2*NQ)
CNQ=DSQRT(CNQ)*CQ
ETAPO=XP+XQ
NUPQ=NP+NQ
SUMJ=0.0D0
DO 199 K2=1,KMX2
IPMX2=IBAS(2,K2)
JK2=NORB(2,K2)+1
SUMST=0.0D0
DO 222 IS=1,IPMX2
CS=ALB(K2,IS)

```

```

XS=XIB(JK2,IS)
NS=NLB(JK2,IS)
CNS=(2.0D0*XS)**(2*NS+1)/FAC(2*NS)
CNS=DSORT(CNS)*CS
DO 333 IT=1,IPMX2
CT=ALB(K2,IT)
XT=XIB(JK2,IT)
NT=NLB(JK2,IT)
CNT=(2.0D0*XT)**(2*NT+1)/FAC(2*NT)
CNT=DSORT(CNT)*CT
ETAST=XS*XT
NUST=NS+NT
FASE=DCOS((NUST+NUPO)*PI)
SUMST=SUMST+CNS*CNT*FASE*ZINT(NUPO,NUST,ETAPO,ETAST,R)
C WRITE(*,79) NUPO,NUST,ETAPO,ETAST,FASE
C 79 FORMAT(1X,'NPO-NST-EPO-EST-FAS=',2I3,2X,3F10.6,/)
C WRITE(*,81) ZINT(NUPO,NUST,ETAPO,ETAST,R)
C 81 FORMAT(1X,'ZINT=',D14.7,/)
333 CONTINUE
222 CONTINUE
SUMJ=SUMJ+IPOP(2,K2)*SUMST
C WRITE(*,82) K2,SUMJ,SUMST
C 82 FORMAT(1X,'K2-SUMJ-SUMST=',I2,1X,2D14.7,/)
199 CONTINUE
SUPQ=SUPQ+CNP*CNG*SUMJ
33 CONTINUE
22 CONTINUE
SUM=SUM+IPOP(1,K1)*SUPQ
C WRITE(*,83) K1,SUM,SUPQ
C 83 FORMAT(1X,'K1-SUM-SUPQ=',I2,1X,2D14.7,/)
19 CONTINUE
Z1=DELE(FLOAT(NZ(1)))
Z2=DELE(FLOAT(NZ(2)))
WINT=Z1*Z2/R-Z1*TELN2-Z2*TELN1*SUM
C
C EL TERMINO "SUM" CONTIENE EL FACTOR 1/R IMPLICITO SEGUN
C LAS INTEGRALES CALCULADAS.VER CALCS. DE SERGIO.
C
WINTEV=WINT*27.2D0
C
C WINT-> UNIDADES ATOMICAS;WINTEV-> E.V.
C
NMXP=15
NMXC=48
NMXB=8
SXI=0.0D0
SX43=0.0D0
SXCOR=0.0D0
VEXP=5.0D0/3.0D0
V43=4.0D0/3.0D0
DO 91 IN=1,NMXP
ZX=PX(IN)
SET=0.0D0
SE43=0.0D0
SECO=0.0D0

```

```

DO 92 IM=1,NMxB
ZE=O(IM)
ZEN=-ZE
VXE1=(ZX+ZE+1.0D0)*R*O.5D0
VXE11=(ZX+ZEN+1.0D0)*R*O.5D0
VXE2=(ZX-ZE+1.0D0)*R*O.5D0
VXE22=(ZX-ZEN+1.0D0)*R*O.5D0
TEP1=((ZX+1.0D0)*ZE-1.0D0)/(ZX-ZE+1.0D0)
TEN1=((ZX+1.0D0)*ZEN-1.0D0)/(ZX-ZEN+1.0D0)
TEP2=((ZX-1.0D0)*ZE-1.0D0)/(ZX+ZE+1.0D0)
TEN2=((ZX-1.0D0)*ZEN-1.0D0)/(ZX+ZEN+1.0D0)
F1=FISO(1,VXE1,TEP1)
F2=FISO(2,VXE2,TEP2)
F11=FISO(1,VXE11,TEN1)
F22=FISO(2,VXE22,TEN2)
REX=(F1+F2)**V43-F1**V43-F2**V43
REX=REX*(ZX*ZX+2.0D0*ZX-ZE*ZE+1.0D0)
REX1=(F11-F22)**V43-F11**V43-F22**V43
REX1=REX1*(ZX*ZX+2.0D0*ZX-ZEN*ZEN+1.0D0)
SE43=SE43+O(IM)*(REX+REX1)
RK1=(F1+F2)**VEXP-F1**VEXP-F2**VEXP
RK1=RK1*(ZX*ZX+2.0D0*ZX-ZE*ZE+1.0D0)
RK11=(F11-F22)**VEXP-F11**VEXP-F22**VEXP
RK11=RK11*(ZX*ZX+2.0D0*ZX-ZEN*ZEN+1.0D0)
SET=SET+O(IM)*(RK1+RK11)
92 CONTINUE
GXI=SET
HXI=WPX(IN)*DEXP(ZX)*GXI
SXJ=SXI*HXI
H43=WPX(IN)*DEXP(ZX)*SE43
SX43=SX43+H43
DO 922 IO=1,NMXC
ZE=EN(IO)
ZEN=-ZE
VXE1=(ZX+ZE+1.0D0)*R*O.5D0
VXE11=(ZX+ZEN+1.0D0)*R*O.5D0
VXE2=(ZX-ZE+1.0D0)*R*O.5D0
VXE22=(ZX-ZEN+1.0D0)*R*O.5D0
TEP1=((ZX+1.0D0)*ZE-1.0D0)/(ZX-ZE+1.0D0)
TEN1=((ZX+1.0D0)*ZEN-1.0D0)/(ZX-ZEN+1.0D0)
TEP2=((ZX-1.0D0)*ZE-1.0D0)/(ZX+ZE+1.0D0)
TEN2=((ZX-1.0D0)*ZEN-1.0D0)/(ZX+ZEN+1.0D0)
F1=FISO(1,VXE1,TEP1)
F2=FISO(2,VXE2,TEP2)
F11=FISO(1,VXE11,TEN1)
F22=FISO(2,VXE22,TEN2)
ROP12=F1+F2
CEDP=ROP12*ECOR(ROP12)
CEP1=F1*ECOR(F1)
CEP2=F2*ECOR(F2)
CORREP=(CEDP-CEP1-CEP2)*(ZX*ZX+2.0D0*ZX-ZE*ZE+1.0D0)
RON12=F11+F22
CEDN=RON12*ECOR(RON12)
CEN1=F11*ECOR(F11)
CEN2=F22*ECOR(F22)

```

```

CORREN=(CEDN-CEN1-CEN2)*(ZX*ZX+2.0D0*ZX-ZEN*ZEN+1.0D0)
SECO=SECO+WBX(10)*(CORREP+CORREN)
922 CONTINUE
SXCOR=SXCOR+WPX(IN)*DEXP(ZX)*SECO
91 CONTINUE
ZKINT=SXI*R**3*0.0332003D0
ZCORI=SXCOR*PI*R**3/4.0D0

C
C EL COEFICIENTE PROVIENE DE  $(1/4*PI)^{(5/3)*PI/4*3/10*(3*PI^2)^{2/3}$ 
C
ZEXCH=-SX43*R**3*0.0198546295D0

C
C EL COEFICIENTE ES POR:  $(1/4*PI)^{(4/3)*PI/4*3/4*(3/PI)^{1/3}$ 
C
C ZCORI ES LA ENERGIA DE CORRELACION, SEGUN GORDON-KIM..
C EN UNIDADES ATOMICAS; POR LO QUE ZCOEV ESTA EN E.V.
C
ZCOEV=ZCORI*27.2D0/(4.0D0*PI)
EKINEV=ZKINT*27.2D0
EEXEV=ZEXCH*27.2D0

C
C EKINEV Y EEXEV SON LOS VALORES DE LA ENERGIA CINETICA Y DE
C INTERCAMBIO EN E.V.
C
ETOTAL=WINTEV+EKINEV+EEXEV+ZCOEV
WRITE(*,59) R,WINTEV,EKINEV,EEXEV,ZCOEV,ETOTAL
59 FORMAT(2X,F8.4,2X,D14.7,2X,D14.7,2X,D14.7,2X,D14.7,2X,D14.7)
R=R+DELTA
GO TO 99

1000 STOP
END
SUBROUTINE ELENUC(IA,R,W)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON/CORR/IL(10),XIP(10,15),NLP(10,15),ALP(10,15),
*XIB(10,15),ALB(10,15),NLB(10,15),IBAS(2,10),IPOP(2,10),
*NORB(2,10),KP(2),NZ(2)
PI=3.1415925D0
KMX=KP(IA)
WRITE(*,84) IA,KMX,R,W
C 84 FORMAT(1X,'****SUB ELENUC:IA-KMX-R-W=',2I2,1X,2D14.7,/)
SUMA=0.0D0
DO 10 K=1,KMX
IPMX=IBAS(IA,K)
JK=NORB(IA,K)+1
SUPO=0.0D0
DO 15 IP=1,IPMX
IF(IA.EQ.2) GO TO 50
CP=ALP(K,IP)
XP=XIP(JK,IP)
NP=NLP(JK,IP)
GO TO 51
50 CP=ALB(K,IP)
XP=XIB(JK,IP)
NP=NLB(JK,IP)
51 CNP=(2.0D0*XP)**(2*NP+1)/FAC(2*NP)

```

```

CNP=DSORT(CNP)*CP
DO 20 IQ=1,IPMX
IF(IA.EC.2) GO TO 52
CO=ALP(K,IQ)
XO=XIP(JK,IQ)
NO=NLP(JK,IQ)
GO TO 53
52 CO=ALB(K,IQ)
XO=XIB(JK,IQ)
NO=NLB(JK,IQ)
53 CNO=(2.0D0*XO)**(2*NO+1)/FAC(2*NO)
CNO=DSORT(CNO)*CO
ETA=XP*XQ
NU=NP+NO
SUH=0.0D0
ZIND=DBLE(FLOAT(NU-1))
IHMZ=ZIND/2.0D0
C WRITE(*,85) ZIND,NU-1,IHMZ
C 85 FORMAT(1X,'**** SUB ELENUC:ZIND,NU-1,IHMZ=',F8.4,1X,2I3,/)
C
C IHMZ DEBE SER PARTE ENTERA DE (NU-1)/2
C
DO 25 IH=0,IHMZ
TI=FAC(NU-IH-1)*DCOS(IH*PI)/2.0D0**(2*IH)
C
C EN LAS INTEGRALES "VSENO" SE HA FACTORIZADO EL TERMINO
C C**(-2*NU-2*IH),POR ELLO SOLAMENTE QUEDA 2.0**(-2*IH)
C
TI=TI/(FAC(IH)*FAC(NU-2*IH-1))
SUH=SUH+TI*VSENO(NU,IH,ETA,R)
C WRITE(*,87) VSENO(NU,IH,ETA,R),NU,IH,ETA,R
C 87 FORMAT(1X,'VSENO=',D14.7,2X,'NU-IH-ETA-R=',2I2,1X,2F10.6,/)
25 CONTINUE
SUPO=SUPO+CNP*CNO*(2.0D0)**(NU-1)/ETA**(NU+1)*FAC(NU-1)*SUH/R
C WRITE(*,86) NU,NP,NG,ETA,XP,XQ,SUH,R
C 86 FORMAT(1X,'****NU-NP-NG-ETA-XP-XQ-SUH-R',3I2,1X,5F10.6,/)
20 CONTINUE
15 CONTINUE
SUMA=SUMA+IPOP(IA,K)*SUPO
10 CONTINUE
W=SUMA
RETURN
END
DOUBLE PRECISION FUNCTION VSENO(N,I,E,X)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
M=N-I
C=E*X
SUI=0.0D0
JMX=M-1
DO 10 J=0,JMX
T1=C**J/FAC(J)
SUG=0.0D0
IGMX=M-J-1
DO 20 IG=0,IGMX
SUG=SUG+FAC(M+IG-1)/(FAC(IG)*2.0D0**IG)

```

```

20 CONTINUE
   SUI=SUI+T1*SUG
10 CONTINUE
   R1=1.0D0-SUI/(FAC(M-1)*DEXP(C)*2.0D0**(M-1))
   VSENO=R1
   RETURN
   END
   DOUBLE PRECISION FUNCTION ZINT(N1,N2,E1,E2,XX)
   IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
   IF(DABS(E1-E2).LT.1.0D-03) GO TO 90
   IF(N1.EQ.N2) GO TO 10
   IF((N1+N2).EQ.5) GO TO 20
   IF((N1+N2).EQ.6) GO TO 25
   IF(N1.EQ.4) GO TO 30
   A=E1
   B=E2
300 V1=-384.0D0*A*A*B**3*VI34(A,B,XX)
   V1=V1+192.0D0*A*A*B*VI33(A,B,XX)+96.0D0*B**3*VI24(A,B,XX)
   R=V1-48.0D0*B*VI23(A,B,XX)
   GO TO 1000
30 A=E2
   B=E1
   GO TO 300
25 IF(N1.EQ.4) GO TO 251
   A=E1
   B=E2
255 R=96.0D0*A*B**3*VI24(A,B,XX)-48.0D0*A*B*VI23(A,B,XX)
   GO TO 1000
251 A=E2
   B=E1
   GO TO 255
20 IF(N1.EQ.3) GO TO 201
   A=E1
   B=E2
205 R=-16.0D0*A*B*B*VI23(A,B,XX)+4.0D0*A*VI22(A,B,XX)
   GO TO 1000
201 A=E2
   B=E1
   GO TO 205
10 A=E1
   B=E2
   IF(N1.EQ.4) GO TO 40
   IF(N1.EQ.3) GO TO 60
   R=4.0D0*A*B*VI22(A,B,XX)
   GO TO 1000
60 R=64.0D0*A*A*B*B*VI33(A,B,XX)-16.0D0*A*A*VI23(B,A,XX)
   R=R-16.0D0*B*B*VI23(A,B,XX)+4.0D0*VI22(A,B,XX)
C
C   NOTESE EL INTERCAMBIO A->B EN VI23,20. SUMANDO ARRIBA
C
   GO TO 1000
40 R=2304.0D0*A**3*B**3*VI44(A,B,XX)-1152.0D0*A**3*B*VI34(B,A,XX)
   R=R-1152.0D0*A*B**3*VI34(A,B,XX)+576.0D0*A*B*VI33(A,B,XX)
   GO TO 1000
90 IF(N1.EQ.N2) GO TO 100

```



```

DOUBLE PRECISION FUNCTION VI23(AA, BB, WW)
IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
W=WW
A=AA*W
B=BB*W
D=BB*BB-AA*AA
E1=DEXP(-A)
E2=DEXP(-B)
F1=1.0D0-E1
F2=1.0D0-E2
T1=3.0D0/(D**4*W)*(F1/AA**2-F2/BB**2)
T2=2.0D0/(D**3*W)*(F2/BB**4-E2*W/(2.0D0*BB**3))
T3=1.0D0/(D**3*W)*(E1*W/(2.0D0*AA**3)-F1/AA**4)
T4=E2*W**2/(8.0D0*BB**4)+5.0D0*E2*W/(8.0D0*BB**5)-F2/BB**6
T4=T4/(D*D*W)
VI23=-T1+T2-T3-T4
RETURN
END
DOUBLE PRECISION FUNCTION VI33(AA, BB, WW)
IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
W=WW
A=AA*W
B=BB*W
D=BB*BB-AA*AA
E1=DEXP(-A)
E2=DEXP(-B)
F1=1.0D0-E1
F2=1.0D0-E2
T1=12.0D0/(D**5*W)*(F1/AA**2-F2/BB**2)
T2=E2*W/(2.0D0*BB**3)+E1*W/(2.0D0*AA**3)-F1/AA**4-F2/BB**4
T2=T2*6.0D0/(D**4*W)
T13=E2*W**2/(4.0D0*BB**4)-E1*W**2/(4.0D0*AA**4)
T13=T13+5.0D0*E2*W/(4.0D0*BB**5)-5.0D0*E1*W/(4.0D0*AA**5)
T3=1.0D0/(D**3*W)*(2.0D0*F1/AA**6-2.0D0*F2/BB**6+T13)
VI33=(T1+T2+T3)/2.0D0
RETURN
END
DOUBLE PRECISION FUNCTION VI24(AA, BB, WW)
IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
W=WW
A=AA*W
B=BB*W
D=BB*BB-AA*AA
E1=DEXP(-A)
E2=DEXP(-B)
F1=1.0D0-E1
F2=1.0D0-E2
W=WW
A=AA*W
B=BB*W
D=BB*BB-AA*AA
E1=DEXP(-A)
E2=DEXP(-B)
F1=1.0D0-E1
F2=1.0D0-E2

```

```

T1=-24.0D0/(D**5*W)*(F1/AA**2-F2/BB**2)
T2=18.0D0/(D**4*W)*(F2/BB**4-E2*W/(2.0D0*BB**3))
T3=E2*W*W/(4.0D0*BB**4)+5.0D0*E2*W/(4.0D0*BB**5)-2.0D0*F2/BB**6
T3=T3*6.0D0/(D**3*W)
T4=6.0D0*F2/BB**8-33.0D0*E2*W/(8.0D0*BB**7)
T4=T4-9.0D0*W*W*E2/(8.0D0*BB**6)-E2*W**3/(8.0D0*BB**5)
T4=T4/(D*D*W)
T5=6.0D0*F1/AA**4-3.0D0*E1*W/AA**3
T5=T5/(D**4*W)
VI24=(T1+T2-T3+T4+T5)/6.0D0

```

RETURN

END

DOUBLE PRECISION FUNCTION VI34(AA,BB,WW)

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

W=WW

A=AA*W

B=BB*W

D=BB*BB-AA*AA

E1=DEXP(-A)

E2=DEXP(-B)

F1=1.0D0-E1

F2=1.0D0-E2

T1=60.0D0/(D**6*W)*(F1/AA**2-F2/BB**2)

T2=36.0D0/(D**5*W)*(F2/BB**4-E2*W/(2.0D0*BB**3))

T3=E2*W*W/(4.0D0*BB**4)+5.0D0*E2*W/(4.0D0*BB**5)-2.0D0*F2/BB**6

T3=T3*9.0D0/(D**4*W)

T4=24.0D0/(D**5*W)*(E1*W/(2.0D0*AA**3)-F1/AA**4)

T15=6.0D0*F2/BB**8-9.0D0*E2*W*W/(8.0D0*BB**6)

T15=T15-33.0D0*E2*W/(8.0D0*BB**7)

T5=1.0D0/(D**3*W)*(T15-E2*W**3/(8.0D0*BB**5))

T6=2.0D0*F1/AA**6-5.0D0*E1*W/(4.0D0*AA**5)-E1*W*W/(4.0D0*AA**4)

T6=T6*3.0D0/(D**4*W)

VI34=(T1-T2+T3+T4-T5+T6)/6.0D0

RETURN

END

DOUBLE PRECISION FUNCTION VI44(AA,BB,WW)

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

W=WW

A=AA*W

B=BB*W

D=BB*BB-AA*AA

E1=DEXP(-A)

E2=DEXP(-B)

F1=1.0D0-E1

F2=1.0D0-E2

T1=-120.0D0/(D**7*W)*(F1/AA**2-F2/BB**2)

T2=F2/BB**4-F1/AA**4-E2*W/(2.0D0*BB**3)+E1*W/(2.0D0*AA**3)

T2=60.0D0*T2/(D**6*W)

T13=2.0D0*F1/AA**6-2.0D0*F2/BB**6+5.0D0*E2*W/(4.0D0*BB**5)

T13=T13-5.0D0*E1*W/(4.0D0*AA**5)+E2*W*W/(4.0D0*BB**4)

T13=T13-E1*W*W/(4.0D0*AA**4)

T3=12.0D0*T13/(D**5*W)

T14=6.0D0*(F2/BB**8+F1/AA**8)-4.125D0*(E2/BB**7+E1/AA**7)*W

T14=T14-1.125D0*(E2/BB**6+E1/AA**6)*W*W

T14=T14-0.125D0*(E2/BB**5+E1/AA**5)*W**3

```

T4=T14/(D**4*W)
VI44=(T1+T2-T3+T4)/G.0D0
RETURN
END
DOUBLE PRECISION FUNCTION FAC(M)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
FACTO=1.0D0
IF(M.EQ.0) GO TO 900
DO 100 I=1,M
100 FACTO=FACTO*DBLE(FLOAT(I))
900 FAC=FACTO
RETURN
END
DOUBLE PRECISION FUNCTION FISQ(IA,X,TX)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON/ORBS/IL(10),XIP(10,15),NLP(10,15),ALP(10,15),
* XIB(10,15),ALB(10,15),NLB(10,15),IBAS(2,10),IPOP(2,10),
* NORB(2,10),KP(2),NZ(2)
PI=3.1415925D0
SUM=0.0D0
KMX=KP(IA)
DO 10 K=1,KMX
IPMX=IBAS(IA,K)
JK=NORB(IA,K)+1
SUPG=0.0D0
DO 20 IP=1,IPMX
IF(IA.EQ.2) GO TO 201
CP=ALP(K,IP)
NP=XIP(JK,IP)
NPN=NLP(JK,IP)
GO TO 202
201 CP=ALB(K,IP)
XP=XIB(JK,IP)
NP=NLB(JK,IP)
202 CNP=(2.0D0*XP)**(2*NP+1)/FAC(2*NP)
CNP=DSQRT(CNP)*CP
SUPG=SUPG+CNP*X**(NP-1)*DEXP(-XP*X)
20 CONTINUE
IG=JK-1
ZL=DBLE(FLOAT(IG))
C
C T1 ABAJO ES PSI EN COORDS PROLATAS:
C (2*L+1)**1/2*PI*(XI,ETA)**sigma Cp R^(Np-1)*EXP(-XI*R)
C R1=(XI+ETA)*R/2;R2=(XI-ETA)*R/2
C EL CUADRADO (T1^2) ES LA DENSIDAD
C
T1=DSQRT(2.0D0*ZL+1.0D0)*PLEG(IG,TX)*SUPO
SUM=SUM+IPOP(IA,K)*T1*T1
10 CONTINUE
FISQ=SUM
RETURN
END
DOUBLE PRECISION FUNCTION PLEG(IJ,TET)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

```

C
C

ESTA FUNCION GENERA LOS POLINOMIOS DE LEGENDRE DE ORDEN IJ

```
PI=3.1415925D0
U=TET
SUMA=0.0D0
RMX=DBLE(FLOAT(IJ))
IMX=RMX/2.0D0
DO 10 I=0,IMX
FASE=DCOS(PI*I)
C=FAC(2*IJ-2*I)/(FAC(I)*FAC(IJ-I)*FAC(IJ-2*I))
C=C/(2.0D0**IJ)
SUMA=SUMA+FASE*C*U**(IJ-2*I)
10 CONTINUE
PLEG=SUMA
RETURN
END
DOUBLE PRECISION FUNCTION ECOR(ZZ)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
RS=3.0D0/ZZ
RS=RS**(1.0D0/3.0D0)
```

C
C
C
C
C

LA DENSIDAD DEBE MULTIPLICARSE POR 4*PI YA QUE EN "FISO"
NO SE INCLUYE ESTE FACTOR. POR ESTO, YA QUE $RS=(3/4*PI*RO)^{1/3}$
SOLO QUEDA $RS=(3/RO)^{1/3}$

```
IF(RS.LT.0.7D0) GO TO 10
IF(RS.LT.10.0D0) GO TO 20
GO TO 50
10 E=0.0311D0*DLOG(RS)-0.009D0*RS*DLOG(RS)-0.01D0*RS-0.042D0
GO TO 30
50 E=-0.432D0/RS+1.325D0/RS**(3.0D0/2.0D0)-1.47D0/RS**2
E=E-0.4D0/RS**(5.0D0/2.0D0)
GO TO 30
20 E=-0.06156D0+0.01828D0*DLOG(RS)
30 ECOR=E
RETURN
END
```

REFERENCIAS

- (1) L.H.Thomas, Proc.Camb.Philos.Soc, 23,512 (1927)
- (2) E.Fermi, Z.Phys, 48,73 (1928).
- (3) R.G.Gordon and Y.S.Kim, J.Chem.Phys, 56,3122 (1972).
- (4) Levine, Ira N. Quantum Chemistry. Allyn and Bacon,Inc,Second Edition.
- (5) Hans, A. Bethe, R.W.Jackiw, Intermediate Quantum Mechanics, W.A.Benjamin,Inc,Second Edition.
- (6) Mc. Kelvev John P. Solid State and Semiconductor Physics.
- (7) Sokolov, A.A.Quantum Mechanics. Holt,Rinehart and Winston,Inc.
- (8) Brillouin,L. Actualités Scientifiques et Industrielles, Herman et Cie,Editeurs(1934)
- (9) Torrens, Ian M. Interatomic Potentials. Academic Press,N.Y,1972.
- (10) (a) A.W.Lenz, Zeitschrift für Physik, 77,513 (1932). (b) H.Jensen, Zeitschrift für Physik, 77,722 (1932).
- (11) Goodisman, Jerry. Diatomic Interaction Potential Theory. Volume 1. Academic Press. New York and London. (1973).
- (12) Gombás, P. Die Statistische Theorie Des Atoms und Ihre Anwendungen. Springer-Verlag (1949).
- (13) Méndez Rosales Victor Manuel. Tesis de licenciatura. (1987).
- (14) Schiff, Leonard I. Quantum Mechanics,3 edición. International Student Edition.
- (15) Cruz Jimenez, Salvador A. Tesis de licenciatura,UNAM, 1972.
- (16) Clementi,Enrico and C.Roetti, Atomic Data,Nuclear Data Tables, 14 177 (1974).
- (17) Löwdin, Per-Olov. Quantum Theory of Atoms, molecules, and the Solid State. Academic Press.
- (18) C.Mühlhausen ad R.G.Gordon, Phys.Rev.B, 23,2 (1981).
- (19) R.Le Sar and R.G.Gordon,Phys.Rev.B, 25,12 (1982).
- (20) Lenox Campos, Oscar. Tesis de licenciatura,UNAM,1983.
- (21) Herzbacher,Eugene. Quantum Mechanics. Wiley International.
- (22) M.Abramowitz,I.Stegun, Handbook of Mathematical Functions,Dover Publishing Co,N.Y. (1968).
- (23) Gradshteyn,I.S. Tables of Integrals, Series and Products. Academic Press.
- (24) Ahlfors,Lars V. Complex Analysis. International Student Edition.

Third Edition.

- (25) Arfken George. Mathematical Methods for Physicists. Academic Press. Second Edition.
- (26) M. A. Spackman and E. N. Maslen, J. Phys. 27 1319 (1974).
- (27) P. E. Phillipson, Phys. Rev. 125, 1981 (1962).
- (28) K. Günther, "Kernenergie", 6/7, 443, (1964).
- (29) I. Amdur, J. E. Jordan, S. O. Colgate, J. Chem. Phys. 34, 1525 (1961).
- (30) R. A. Buckingham, Trans. Faraday Soc. 54, 453 (1958).
- (31) P. Bertonecini and A. G. Ahl, Phys. Rev. Lett. 25, 991 (1970)
- (32) A. Ichihara, K. Sasagne, T. Izaki and T. Miyasaki, Bull. Chem. Soc. Japan. 61, 1014 (1988).
- (33) Y. P. Varshni, Can. J. Chem. 66, 763 (1988).
- (34) R. K. Gosavi and O. P. Strausz. Can. J. Chem. 66, 2034 (1988).
- (35) V. E. Bondybey and J. H. English. J. Chem. Phys. 80 (1980).
- (36) V. E. Bondybey. Chem. Phys. Lett. 109, 436 (1984).
- (37) V. E. Bondybey. Science. 227, 125 (1985).
- (38) R. J. Harrison and N. C. Handy. Chem. Phys. Lett. 98, 97 (1983).
- (39) B. H. Lengsfeld III, A. D. McLean, M. Yoshimine and B. Lin. Jour. Chem. Phys. 79, 1991 (1983).
- (40) S. A. Cruz, L. T. Chadderton and J. C. Barthelat. Nucl. Instrum. and Methods. 191, 179 (1981).
- (41) M. Krauss, P. Maldonado and A. C. Wahl. J. Chem. Phys. 54, 1944 (1971).
- (42) A. J. Cohen and R. S. Gordon. Phys. Rev. B. 12, 3 (1975).
- (43) S. A. Cruz and V. H. Méndez Rosales. Thin Solid Films. 151, 263 (1987).