

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



**ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE DIFEREN-
TES MODELOS DE INTERCAMBIO ESTA-
DISTICO**

T E S I S
Que Para Obtener el Título de:
Q U I M I C O
P r e s e n t a

MA. ELBA ORTIZ ROMERO VARGAS

México, D. F.

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS 1978

CLAS. _____

ABR. M.T. 326 319 BIS

FECHA _____

PROC. _____



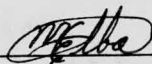
JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	ANDONI GARRITZ RUIZ
V O C A L	JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS
SECRETARIO	GISELA HERNANDEZ MILLAN
1er. SUPLENTE	CARMEN VAREA GILABERT
2do. SUPLENTE	MIGUEL COSTAS BASIN

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TRABAJO:

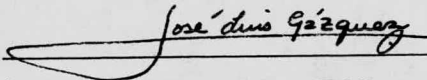
DEPARTAMENTO DE QUIMICA TEORICA
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
FACULTAD DE QUIMICA
U.N.A.M.

SUSTENTANTE:



MA. ELBA ORTIZ ROMERO VARGAS

ASESOR DEL TEMA



JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS

WE CAN CALCULATE EVERYTHING

E. CLEMENTI.

IT THUS HAS BEEN ESTABLISHED THAT THE ONLY DIFFICULTY WHICH EXISTS IN THE EVALUATION OF THE ENERGY AND WAVEFUNCTION OF ANY MOLECULE...IS THE AMOUNT OF COMPUTING NECESSARY.

S.F. BOYS.

A MIS PADRES Y HERMANOS

A TODA MI FAMILIA

A TI JUAN MANUEL

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas las personas que me han ayudado en la realización de este trabajo, a mis compañeros del Departamento de Química Teórica, a mis maestros por sus consejos a mis amigos por su amistad, a mi familia por su apoyo , a todos ustedes gracias.

En forma especial un agradecimiento a José Luis Gázquez por sus enseñanzas, por su paciencia y comprensión por sus consejos y por su amistad, gracias José Luis.

INDICE

	pág.
CAPITULO 1. INTRODUCCION	2
CAPITULO 2 FUNCIONALES DE LA DENSIDAD Y ECUACIONES DE CAMPO AUTOCONSISTENTE.	
2-1 Teorema de Hohenberg y Kohn.	
2-2 Funcionales de la densidad.	
2-3 Funcionales de la densidad de spin y campos autoconsistentes.	
CAPITULO 3. DIFERENTES MODELOS DE INTERCAMBIO	11
3-1 El método X_{α} y la determinación del parámetro α	
3-2 El agujero de Fermi	
3-3 El agujero de Fermi y las matrices de densidad.	
3-4 El método $X_{\alpha\beta}$	
3-5 Resultados y Conclusiones	
CAPITULO 4. CORRELACION	26
4-1 El agujero de Coulomb y las matrices de densidad.	
4-2 El modelo de Hedin Gunnarsson y Lundqvist.	
4-3 Resultados y conclusiones.	
CAPITULO 5. AUTOINTERCAMBIO	33
CONCLUSIONES	37
APENDICE.	
BIBLIOGRAFIA.	

PREFACIO

El intercambio estadístico es una aproximación de gran utilidad para describir la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos. El objetivo de este trabajo es el de analizar el grado de exactitud y capacidad para predecir diferentes propiedades atómicas de varios modelos propuestos en la literatura.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

La ecuación de Schrödinger

$$\hat{H} \Psi(1, 2, \dots, n) = E \Psi(1, 2, \dots, n) \quad (1-1)$$

nos da un fundamento teórico para la solución de una gran variedad de problemas en Química. Para un átomo con n electrones suponiendo núcleos puntuales de masa infinita (en Ry, sistema de unidades utilizado en todo el texto.)

$$H = - \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - 2 \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} - 2 \sum_{i>j}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1-2)$$

en donde el primer sumando representa al operador de energía cinética, el segundo sumando a la interacción núcleo-electrones y el tercer sumando a la interacción electrón-electrón. $\Psi(1, 2, \dots, n)$ es la función de onda.

La Ec. (1-1) se puede resolver analíticamente para el átomo de H. Para los átomos de He y Li existen funciones de onda muy exactas, determinadas variacionalmente. Estas incluyen explícitamente las distancias interelectrónicas. Sin embargo este procedimiento es demasiado complicado para átomos con más electrones - siendo necesario desarrollar métodos más simples como el de Hartree Fock (HF) que al ser una primera aproximación sirve a su vez como base para métodos casi exactos como el de interacción de configuraciones y el de teoría de perturbaciones de muchos cuerpos.

En el método HF, la función de onda $\Psi(1, 2, \dots, n)$ se aproxima por el producto antisimetrizado de n spin-orbitales $\phi_i(i)$

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det |\phi_1(i), \dots, \phi_i(i), \dots, \phi_n(n)| \quad (1-3)$$

La energía asociada con esta función de onda está dada por

$$E = \sum_{i=1}^n \int \phi_i^*(\vec{r}) [-\nabla_i^2 - 2Z/r] \phi_i(\vec{r}) d\tau ds$$

$$+ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}') g_{rr'} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') d\tau d\tau' ds ds' \right.$$

$$\left. - \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}') g_{rr'} \phi_i(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}) d\tau d\tau' ds ds' \right], \quad (1-4)$$

donde $d\tau$ es el elemento de volúmen, ds la coordenada de spin y

$$g_{rr'} = \frac{2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}.$$

aprovechando el teorema variacional se lleva a cabo una variación de la energía con respecto al conjunto $\{\phi_i\}$ sujeta a las restricciones

$$\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d\tau = \delta_{ij} \quad (1-5)$$

para determinar los spin-orbitales óptimos, es decir aquellos que producen una energía mínima, así se llega a la ecuaciones de HF

$$\hat{F} \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (1-6)$$

en donde

$$\hat{F} = -\nabla^2 - 2Z/r + V_c(\vec{r}) + V_{XHF_i}(\vec{r}), \quad (1-7)$$

siendo $V_c(\vec{r})$ el potencial coulombico.

$$V_c(\vec{r}) = \sum_j \int \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}') g_{rr'} d\tau' \quad (1-8)$$

y $V_{XHF_i}(r)$ el potencial de intercambio

$$V_{XHF_i}(\vec{r}) = - \frac{\sum_j' \left[\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}') g_{rr'} d\tau' \right]}{\phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r})}, \quad (1-9)$$

Σ' significa que la suma se efectúa solamente sobre spin-orbitales del mismo spin que ϕ_i .

Aunque este método se ha aplicado a una gran variedad de átomos y moléculas, existen ciertas dificultades de cómputo (especialmente cuando se aplica a sistemas con muchos electrones) ya que el potencial de intercambio es diferente para cada spin orbital y tiene un carácter no "local". Las Ecs. (1-6) y (1-9)

indican que para conocer V_{XHF_i} en el punto \vec{r} y así poder calcular ϕ_i en ese mismo punto, es necesario conocer la función ϕ_i en todo el espacio. Por lo tanto se desearía aproximar el potencial de intercambio de H.F. por algún potencial que sea igual para todos los spin orbitales y que tenga carácter local para simplificar los cálculos de estructura electrónica en sistemas grandes. Sin embargo este procedimiento debe tener capacidad predictiva y por lo tanto debe ser, al menos, tan exacto como el modelo de H.F.

En 1951, Slater sugirió reemplazar V_{XHF_i} por el promedio

$$\langle V_{XHF_i} \rangle = - \frac{\sum_{j,i} \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) g_{rr'} d\tau'}{\sum_k \phi_k^*(\vec{r}) \phi_k(\vec{r})} \quad (1-10)$$

y aproximar este potencial por el de un gas de electrones libres

$$\langle V_{XHF_i} \rangle \approx V_{XS}(\vec{r}) = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (1-11)$$

Así, las ecuaciones monoeléctricas de HF se reducen a

$$\left[-\nabla^2 - \frac{2Z}{r} + V_C(\vec{r}) + V_{XS}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1-12)$$

$i = 1, \dots, n$

Estas Ecs. son mas simples de resolver que las de HF pues el potencial de intercambio es el mismo para todos los spin-orbitales y tiene carácter local. Sin embargo, siendo la energía de intercambio por electrón

$$U_X(\vec{r}) = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}, \quad (1-13)$$

la energía total estará dada por

$$E = \sum_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \left[-\nabla^2 - \frac{2Z}{r} \right] \phi_i(\vec{r}) d\tau + \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') g_{rr'} d\tau d\tau' - \frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\tau \quad (1-14)$$

en donde

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (1-15)$$

Puede verse que las Ecs. (1-12) no provienen de haber efectuado una variación del conjunto $\{\phi_i\}$, y por lo tanto la energía total, determinada por medio de estos spin orbitales no corresponde a un mínimo. Es decir, si se procede variacionalmente a partir de la Ec. (1-14) se obtiene que,

$$V_{x\&K\&S}(\vec{r}) = -4 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} = \frac{2}{3} V_{x\&S}(\vec{r}). \quad (1-16)$$

mientras que los demás términos de la Ec. (1-12) permanecen iguales. La Ec. (1-16) fué sugerida por Gaspar² y por Kohn y Sham³ (GKS) y tiene la ventaja de que además de mantener la simplicidad del modelo de Slater es variacional.

Sin embargo el estudio de muchos investigadores en el campo de estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos demostró que para tener una exactitud, similar a la de HF debía introducirse en la Ec. (1-11) un factor multiplicativo α (igual a 1 para Slater e igual a 2/3 para GKS), que toma un valor diferente para cada átomo; esto dió lugar al nacimiento del método llamado X_α^4 .

Existen diferentes métodos para ajustar los valores del parámetro α . Esto será visto en detalle en el capítulo 3 junto con otros métodos propuestos recientemente que permiten calcular el valor de α .

Por otro lado Herman, Van Dyke y Ortenburger⁵ han sugerido que el potencial de intercambio tenga la forma propuesta por GKS pero añadiendo una corrección debida a la no-homogeneidad del sistema (un gas de electrones libres tiene una densidad homogénea mientras que un átomo no la tiene). Esta corrección la introducen a través de los gradientes de la densidad y su magnitud está controlada por un parámetro β , dando lugar al método llamado $X_{\alpha\beta}$ que tiene como principal ventaja (como veremos en el capítulo 3) -

que los parámetros α y β son prácticamente universales.

En este tipo de métodos "locales" es posible incluir de una forma aproximada potenciales de correlación, que permiten ir mas allá de HF, sin que se pierda simplicidad en el cálculo. En el capítulo 4 se presentan dos modelos, uno, basado en las propiedades de las matrices de densidad y otro, propuesto por Hedin, - - Lundqvist y Gunnarsson⁶, basado en una parametrización de los resultados obtenidos mediante técnicas de muchos cuerpos.

Puede verse en las Ecs. (1-8) y (1-9) que los términos con $i=j$ (de autointercambio) se cancelan de una forma natural, en cambio, cuando el intercambio es aproximado por la Ec (1-16) o alguna similar, el cancelamiento es parcial. Un modelo en el que se incluya explícitamente el autointercambio, y en el que se aproxime el intercambio interelectrónico no resultaría muy complicado. En el capítulo 5 se analizan las ventajas y desventajas de tal modelo.

Finalmente, se ha incluido un apéndice, en donde se presenta el listado del programa.

CAPITULO 2

FUNCIONALES DE LA DENSIDAD Y ECUACIONES DE CAMPO AUTOCONSISTENTE

El objetivo fundamental que se persigue en un modelo estadístico, aplicado a átomos y moléculas, es el de relacionar directamente a la energía, con la densidad de carga, y mediante un proceso variacional para minimizar la energía, determinar las ecuaciones que debe satisfacer la densidad de carga de manera que esta pueda ser calculada sin tener necesidad de obtener previamente la función de onda. Por lo tanto es necesario demostrar que la densidad de carga del sistema, determina la energía del mismo y encontrar la relación fundamental entre ambos.

2-1 Teorema de Hohenberg y Kohn⁷

Este teorema demuestra que la energía del estado basal de un átomo o molécula esta dada por un funcional único de la densidad de carga, y por lo tanto ésta determina la energía del sistema.

Ya que el potencial $V(\vec{r})$ determina al hamiltoniano H del sistema, basta con demostrar que la energía potencial está dada por un funcional único de la densidad.

La demostración se hace por reducción al absurdo.

Se supone que otro potencial $V'(\vec{r})$ con estado basal Ψ' da lugar a la misma $\rho(\vec{r})$. Ψ' no puede ser igual a Ψ (a menos que $V'(\vec{r}) - V(\vec{r}) = \text{constante}$) ya que satisfacen diferentes ecuaciones de Schrödinger. Por lo tanto,

$$E' = \int \Psi' \hat{H}' \Psi' d\tau < \int \Psi \hat{H}' \Psi d\tau = \int \Psi (\hat{H} + V' - V) \Psi d\tau \quad (2-1)$$

\hat{H}, \hat{H}', E, E' son los hamiltonianos y energías asociadas con los estados basales Ψ y Ψ'

De la Ec. (2-1) tenemos que

$$E' < E + \int [V'(\vec{r}) - V(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\tau, \quad (2-2)$$

intercambiando los símbolos y procediendo de la misma forma se encuentra que:

$$E < E' + \int [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] \rho'(\vec{r}) d\tau, \quad (2-3)$$

sumando las ecuaciones (2-2) y (2-3) se llega a la contradicción.

$$E + E' < E + E'. \quad (2-4)$$

Por lo tanto $V(\vec{r})$ (excepto por una constante arbitraria) está dado por un funcional único de la densidad y el teorema queda demostrado.

El siguiente paso, es encontrar la relación funcional entre la densidad y la energía. Es aquí donde se presentan las mayores dificultades, ya que no es una relación trivial, por ello existen diversos métodos que dependen de las aproximaciones que se hayan hecho.

2-2 Functionales de la densidad

Kohn y Sham³ han propuesto que el funcional se puede escribir como

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\tau + \iint \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') g_{rr'} d\tau d\tau' + E_{xc}[\rho] \quad (2-5)$$

en donde $T[\rho]$ es el funcional de la energía cinética, $v(\vec{r})$ representa a algún potencial externo (en el caso de un átomo aislado, el potencial creado por el núcleo) y $E_{xc}[\rho]$, es el funcional de intercambio y correlación.

La forma exacta de $T[\rho]$ y $E_{xc}[\rho]$ no se conoce; por lo tanto, es necesario utilizar formas aproximadas que den lugar a una variedad de "métodos estadísticos."

Si la densidad de carga se expresa como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r})$$

y se procede variacionalmente para determinar el conjunto $\{\phi_i\}$ óptimo, es decir, aquel para el cual la energía total es mínima, se obtiene que

$$\left\{ \tau(\vec{r}) + v(\vec{r}) + \int \rho(\vec{r}') g_{rr'} d\tau' + V_{xc}(\vec{r}) \right\} \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

$i = 1, \dots, n \quad (2-7)$

si se imponen las restricciones

$$\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d\tau = \delta_{ij} \quad (2-8)$$

Los términos $\tau(\vec{r})$ y $V_{xc}(\vec{r})$ son derivadas funcionales, es decir,

$$\tau(\vec{r}) = \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} \quad (2-9)$$

y

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2-10)$$

La ventaja de este procedimiento consiste en reemplazar $t(\vec{r})$ por

$$\tau(\vec{r}) = -\nabla^2 \quad (2-11)$$

y por lo tanto solo es necesario aproximar el funcional de intercambio y correlación pues haciendo uso de las ecuaciones (2-7) se obtiene que la energía total correspondiente al mínimo está dada por

$$E_m = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') g_{rr'} d\tau d\tau' - \int \rho(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d\tau + E_{xc}[\rho] \quad (2-12)$$

Sin embargo es interesante mencionar que existen otros métodos estadísticos, como el de Thomas-Fermi, Thomas-Fermi-Dirac, etc.- en los que también el funcional de energía cinética es aproximado.

2-3 Funcionales de la densidad de spin y campos autoconsistentes.

Las relaciones derivadas en la sección anterior nos proporcionan las bases para el desarrollo de un modelo estadístico, en el que solamente $E_{xc}[\rho]$ es aproximado. El objetivo de esta sección consiste en establecer un esquema lo mas general posible, de los aspectos comunes a los diversos tipos de intercambio y correlación.

La densidad de carga se puede separar en componentes de spin

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \quad (2-13)$$

de esta forma,

$$\rho_{\uparrow}(\vec{r}) = \sum_i \phi_{i\uparrow}^*(\vec{r}) \phi_{i\uparrow}(\vec{r}). \quad (2-14)$$

Si el funcional de intercambio y correlación se aproxima por

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int [\rho_{\uparrow}(\vec{r}) U_{xc\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) U_{xc\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2-15)$$

en donde U_{xc} representa a la energía de intercambio y correlación, por electrón, entonces, la energía total será:

$$E[\rho] = \sum_{\gamma=\uparrow,\downarrow} \sum_i \int \phi_{i\gamma}^*(\vec{r}) [-\nabla^2 - \frac{Ze}{r}] \phi_{i\gamma}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') g_{rr'} d\vec{r} d\vec{r}' + \frac{1}{2} \sum_{\gamma=\uparrow,\downarrow} \int \rho_{\gamma}(\vec{r}) U_{xc\gamma}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2-16)$$

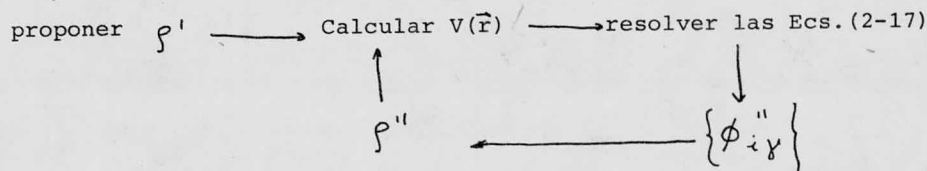
Procediendo variacionalmente, se obtiene que el conjunto óptimo $\{\phi_{i\uparrow}, \phi_{i\downarrow}\}$ debe satisfacer el sistema de ecuaciones

$$[-\nabla^2 + V(\vec{r})] \phi_{i\gamma}(\vec{r}) = \epsilon_{i\gamma} \phi_{i\gamma}(\vec{r}), \quad i=1, \dots, n \quad (2-17)$$

en donde $V(\vec{r}) = -\frac{Ze}{r} + \int \rho(\vec{r}') g_{rr'} d\vec{r}' + V_{\gamma}(\vec{r})$

$$V_{\gamma}(\vec{r}) = \frac{\delta \int \rho_{\gamma} U_{xc\gamma}[\rho_{\gamma}]}{\delta \rho_{\gamma}} \quad (2-18)$$

La solución del sistema de Ecs. (2-17) requiere de un método iterativo ya que para evaluar $V(r)$ es necesario conocer al conjunto $\phi(\vec{r})$; el procedimiento que se sigue consiste en



el ciclo se repite hasta que la densidad propuesta para evaluar $V(\vec{r})$ y la obtenida sean iguales; entonces se dice que se ha llegado a la autoconsistencia.

En los capítulos 3 y 4 se presentan resultados de cálculos efectuados de esta forma para diferentes aproximaciones de $U_{xc}(\vec{r})$.

Es importante hacer notar que $U_{xc}(\vec{r}) = U_x(\vec{r}) + U_c(\vec{r})$ (2-19). Por lo tanto, si se desprecia $U_{xc}(r)$, el modelo consiste en una aproximación al método de Hartree-Fock no restringido (SUHF). Si se incluye $U_c(r)$ el modelo es una aproximación a la ecuación de Schrödinger.

En el caso en que $\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow} = \rho/2$, (spin restringido) las ecuaciones de este inciso se reducen a las presentadas en el inciso 2 y en el capítulo 1. El caso spin restringido será válido solamente en sistemas de capa cerrada y por lo tanto en sistemas de capa abierta uno debería utilizar las ecuaciones propuestas en este inciso.

CAPITULO 3

DIFERENTES MODELOS DE INTERCAMBIO

3-1 El método X_α y la determinación del parámetro α .

En términos de las ecuaciones desarrolladas en el capítulo anterior, el método X_α consiste en aproximar U_{x1} por

$$U_{X\alpha 1}(\vec{r}) = -9\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho_1(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (3-1)$$

si $\alpha=1$ el potencial V_{x1} derivado a partir de la Ec. (3-1) será -- igual a V_{x51} , si $\alpha = 2/3$, será igual a V_{x4K51} . Sin embargo, ninguno de estos dos valores produce resultados de exactitud cercana a HF. Por lo tanto es necesario encontrar un método para determinar el valor óptimo de α en cada sistema.

Puede verse en la ecuación (3-1) que no es posible determinar α a partir de la condición $\partial E_{X\alpha} / \partial \alpha = 0$ pues este mínimo no existe, ya que a medida que α aumenta la energía disminuye monótonicamente. Debido a esta hecho ha sido necesario buscar otras alternativas.

Lindgrven⁹ y Kmetko¹⁰ propusieron un método que consiste en determinar el valor de α (α_{min}) que genera un conjunto de orbitales $\{\phi_i\}$ tal que sustituido en la ecuación (1-4) da un mínimo. Se ha observado que la variación de α_{min} con el número atómico es irregular y no se recomienda el uso de estos valores.

Schwarz ha determinado los valores de α para casi todos los elementos de la tabla periódica haciendo que, la energía total del método X_α sea igual a la energía total de HF para cada átomo. Estos valores denotados α_{HF} muestran una dependencia suave con el número atómico Z , tal que α_{HF} decrece cuando aumenta el número atómico. α toma valores de 0.78 para átomos con 2 electrones --

disminuye hasta el rango de 0.72 - 0.70 para elementos de la serie de transición 3d y tiende a un valor asintótico de 0.69.

Otro procedimiento para la determinación del parámetro α es el propuesto por Berrondo y Goscinski¹³; en este método se evalúa el coeficiente virial utilizando las ecuaciones de HF para diferentes conjuntos de orbitales X_α , obtenidos a partir de diferentes valores de α hasta que el teorema virial se satisfaga

$$\left(\langle V \rangle = -\frac{1}{2} \langle T \rangle \right).$$

Se encuentra que $\alpha_{VT} \approx \alpha_{HF}$.

El hecho de que existan diferentes valores de α para diferentes átomos y la posibilidad de determinar estos valores por diferentes caminos reducen la teoría X_α a una teoría paramétrica. Por lo tanto es deseable preguntarse si la constante de proporcionalidad en el potencial de intercambio podría ser derivada para cada átomo por medio de consideraciones puramente teóricas.

3-2 El agujero de Fermi.

Slater⁴ ha demostrado que la dependencia del potencial de intercambio $U_{x1}(\vec{r})$ de $\rho_1^{4/3}(\vec{r})$ puede obtenerse haciendo ciertas suposiciones acerca de la distribución de la carga de intercambio que genera al potencial de intercambio $U_{x1}(r)$.

Siendo el potencial de intercambio negativo, significa que para el electrón de referencia la carga de intercambio ha sido removida de la distribución electrónica total, a esto se le llama comúnmente agujero de Fermi, éste viaja alrededor del electrón y esencialmente representa una "esfera de influencia" que lo rodea e impide que otro electrón con el mismo spin ocupe el mismo punto en el espacio. En la siguiente sección se demostrará que la carga total de intercambio es -1 y que su valor en el punto en que se --

encuentra el electrón de referencia es $-\rho_1(r)$.

Slater supone que la carga de intercambio se distribuye uniformemente dentro de una esfera centrada en el electrón de referencia con una magnitud igual a $-\rho_1(r)$. Si el radio de la esfera de Fermi es r_s , entonces como la carga total de -- intercambio es -1

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 \rho_1(r_s) = -1 \quad (3-2)$$

El potencial electrostático en el centro de la esfera debido a esta carga de intercambio es $-3/r_s$ y por lo tanto

$$U_{x1}(\vec{r}) = -3 \left(\frac{4}{3} \pi \rho_1(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (3-3)$$

Si se compara esta ecuación con la (3-1) se obtiene un valor de α teórica igual a 0.87. Sin embargo, ya se había mencionado la necesidad de que α varíe con Z para tener una exactitud similar a la de HF; por lo tanto, es importante estudiar mas a fondo las propiedades del agujero de Fermi.

3-3 El agujero de Fermi y las matrices de densidad.

Recientemente Gopinathan, Whitehead y Bogdanovic ¹⁴ (GWB) y Gázquez y Keller ¹⁵ (GK) han propuesto una forma de determinar el parámetro α mediante bases puramente teóricas, utilizando en su desarrollo las propiedades de las matrices de densidad de una y de dos partículas. Solo necesitaremos los elementos diagonales de las matrices de densidad de una y dos partículas y estos están definidas como:

$$\rho(i) = n \int |\Psi(1,2,\dots,n)|^2 d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_n ds_1 ds_2 \dots ds_n, \quad (3-4)$$

$$\pi(1,2) = n(n-1) \int |\Psi(1,2,\dots,n)|^2 d\tau_3 \dots d\tau_n ds_1 ds_2 \dots ds_n \quad (3-5)$$

donde $d\tau_i$ representa el elemento de volúmen del i -ésimo electrón

y dS las coordenadas de spin, $\Psi(1,2,\dots,n)$ es la función de onda para un sistema con n electrones, $\rho(1)$, la densidad de carga en el punto (1) representa la probabilidad de encontrar a cualquiera de los n electrones en este punto. $\Pi(1,2)$ es la densidad de pares y físicamente representa la probabilidad de encontrar - cualquiera de los n electrones en el punto (1) y simultáneamente otro en el punto (2).

Separando estas cantidades en sus componentes de spin tenemos:

$$\rho(1) = \rho_{\uparrow}(1) + \rho_{\downarrow}(1) \quad (3-6)$$

$$\Pi(1,2) = \Pi_{\uparrow\uparrow}(1,2) + \Pi_{\uparrow\downarrow}(1,2) + \Pi_{\downarrow\uparrow}(1,2) + \Pi_{\downarrow\downarrow}(1,2) \quad (3-7)$$

Las propiedades de las matrices de densidad que aquí interesan son:

$$\int \rho_{\uparrow}(1) d\tau_1 = n_{\uparrow} \quad (3-8)$$

$$\int \Pi_{\uparrow\uparrow}(1,2) d\tau_1 d\tau_2 = n_{\uparrow}(n_{\uparrow}-1) \quad (3-9)$$

$$\int \Pi_{\uparrow\downarrow}(1,2) d\tau_1 d\tau_2 = n_{\uparrow} n_{\downarrow} \quad (3-10)$$

$$\int \Pi_{\uparrow\uparrow}(1,2) d\tau_2 = (n_{\uparrow}-1) \rho_{\uparrow}(1) \quad (3-11)$$

$$\int \Pi_{\uparrow\downarrow}(1,2) d\tau_2 = n_{\downarrow} \rho_{\uparrow}(1) \quad (3-12)$$

con expresiones similares para $\rho_{\downarrow}(1)$, $\Pi_{\uparrow\downarrow}(1,2)$ y $\Pi_{\downarrow\downarrow}(1,2)$, donde n_{\downarrow} y n_{\uparrow} son los números totales de electrones con spin hacia abajo y spin hacia arriba, respectivamente.

Si expresamos las matrices de densidad de dos partículas en términos de las funciones de correlación de pares

$f_{\uparrow\uparrow}(1,2)$ y $f_{\uparrow\downarrow}(1,2)$ tenemos:

$$\pi_{\uparrow\uparrow}(1,2) = \rho_{\uparrow}(1)\rho_{\uparrow}(2) + \rho_{\uparrow}(1)\rho_{\uparrow}(2)f_{\uparrow\uparrow}(1,2) \quad (3-13)$$

$$\pi_{\uparrow\downarrow}(1,2) = \rho_{\uparrow}(1)\rho_{\downarrow}(2) + \rho_{\uparrow}(1)\rho_{\downarrow}(2)f_{\uparrow\downarrow}(1,2) \quad (3-14)$$

de donde la probabilidad de encontrar un electrón en la posición (2) (con spin hacia arriba) cuando un electrón se encuentra en la posición (1) (con el mismo spin) es

$$\pi_{\uparrow\uparrow}(1,2) = \rho_{\uparrow}(2) + \rho_{\uparrow}(2)f_{\uparrow\uparrow}(1,2). \quad (3-15)$$

Cuando los electrones se mueven independientemente uno de el otro, la distribución correspondiente de densidad de pares -- que llamaremos $\pi^{ind}(1,2)$ tiene la forma :

$$\pi^{ind}(1,2) = \rho(1)\rho(2) - \frac{\rho(1)\rho(2)}{n} \quad (3-16)$$

que preserva la normalización correcta como demostraron Kutzelnig, Del Re y Berthier¹⁶. Descomponiendo $\pi^{ind}(1,2)$ en sus componentes de spin tenemos

$$\pi_{\uparrow\uparrow}^{ind}(1,2) = \rho_{\uparrow}(1)\rho_{\uparrow}(2) - \frac{\rho_{\uparrow}(1)\rho_{\uparrow}(2)}{n} \quad (3-17)$$

$$\pi_{\uparrow\downarrow}^{ind}(1,2) = \rho_{\uparrow}(1)\rho_{\downarrow}(2). \quad (3-18)$$

Cabe hacer notar que la correlación entre electrones con diferente spin no se considera en la teoría HF, ni tampoco en la teoría X_{α} , por lo que en este capítulo supondremos

$$f_{\uparrow\downarrow}(1,2) = f_{\downarrow\uparrow}(1,2) = 0 \quad (3-19)$$

para todas las posiciones (1) y (2)

Dado que la energía de interacción electrón-electrón

$\langle \sum_{i,j} r_{ij}^{-1} \rangle$ esta dada por

$$\langle \sum_{i,j} r_{ij}^{-1} \rangle = \frac{1}{2} \int r_{12}^{-1} \pi(1,2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (3-20)$$

se obtiene al sustituir las Ecs. (3-13), (3-14) y (3-19) en (3-20)

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} r_{ij}^{-1} &= \frac{1}{2} \int r_{12}^{-1} \left\{ \rho_{\uparrow}(1) (\rho(2) + f_{\uparrow\uparrow}(1,2) \rho_{\uparrow}(2)) \right. \\ &\quad \left. + \rho_{\downarrow}(1) (\rho(2) + f_{\downarrow\downarrow}(1,2) \rho(2)) \right\} d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (3-21)$$

Así, el potencial de intercambio se puede definir como

$$U_{x\uparrow}(1) = \int r_{12}^{-1} \rho_{\uparrow}(2) f_{\uparrow\uparrow}(1,2) d\tau_2 \quad (3-22)$$

con una expresión similar para electrones con spin hacia abajo

Esto corresponde a una densidad de carga de intercambio ρ^{ex} en la posición (2) dada por

$$\rho_{\uparrow}^{ex}(2) = \rho_{\uparrow}(2) f_{\uparrow\uparrow}(1,2) \quad (3-23)$$

de donde sustituyendo la Ec. (3-15) e integrando, tenemos

$$\int \rho^{ex}(2) d\tau_2 = \int \rho_{\uparrow}(2) f_{\uparrow\uparrow}(1,2) d\tau_2 = -1 \quad (3-24)$$

es decir que para el electrón de referencia en 1 la densidad de carga de intercambio total es -1.

Ahora bien por el principio de exclusión de Pauli

$$\pi_{\uparrow\uparrow}(1,1) = 0 \quad (3-25)$$

y esto significa que

$$\rho_{\uparrow}^{ex}(1) = -\rho_{\uparrow}(1) \quad (3-26)$$

Cuando las posiciones (1) y (2) están muy alejadas entre sí

$\pi_{11}(1,2) \approx \pi_{11}^{ind}(1,2)$ y de la Ec. (3-17) tenemos que

$$\rho^{ex}(2) \xrightarrow{r_{12} \rightarrow \infty} -\rho_{\uparrow}(2)/n \quad (3-27)$$

Esto significa que el agujero de Fermi tiene una densidad en la posición del electrón de referencia igual a la densidad de los electrones del mismo spin en esta punto, pero en cualquier otro punto podría ser considerablemente diferente, como se puede observar en la Ec. (3-27). La suposición de Slater de una distribución esférica es como puede verse muy drástica. Sin embargo puede suponerse que acerca de la posición (1), $\rho_{\uparrow}(2) \approx \rho_{\uparrow}(1)$ y por lo tanto la densidad de intercambio varia debido a que $\rho_{\uparrow}(1,2)$ cambia. La validez de esta suposición sera justificada por los resultados que se obtengan.

Si se considera que el agujero de Fermi está centrado en la posición (1) y que es esféricamente simétrico con un radio finito r_0 tenemos de la Ec. (3-24) que

$$4\pi \int_0^{r_0} \rho^{ex}(r) r^2 dr = -1 \quad (3-28)$$

y el potencial en el centro de la esfera debido a la densidad de intercambio es,

$$U_{\uparrow}(1) = 8\pi \int_0^{r_0} \rho^{ex}(r) r dr \quad (3-29)$$

Aún cuando no se conoce una forma exacta para $\rho^{ex}(\vec{r})$ en función de $\rho_{\uparrow}(1)$ para un átomo o molécula, se puede suponer alguna variación funcional con la distancia e imponer las condiciones a la frontera apropiadas, es decir

$$\rho_{\uparrow}^{ex}(r) = a g(r) + b \quad (3-30)$$

en donde a y b se pueden determinar para que se satisfagan las Ecs (3-26) y 3-27).

GWB encontraron, suponiendo que, g (r) es una línea recta desde cero a r_0 y cero desde r_0 hasta ∞ que,

$$\rho_{\uparrow}^{ex}(r) = - \left\{ \left[\rho_{\uparrow}(1)/r_0 \right] \left(\frac{1}{n_{\uparrow}} - 1 \right) r + \rho_{\uparrow}(1) \right\} \quad (3-31)$$

Sustituyendo la Ec. (3-31) en (3-28) y (3-29) se obtiene que

$$U_{\uparrow}(1) = \frac{8\pi}{3} \frac{\frac{1}{n_{\uparrow}} + \frac{1}{2}}{\left(\frac{1}{n_{\uparrow}} + \frac{1}{3} \right)^{2/3}} \rho_{\uparrow}^{1/3}(1) \quad (3-32)$$

Comparando esta ecuación con la (3-1) significa que

$$\alpha_{\uparrow} = 0.7275 \frac{1 + 2/n_{\uparrow}}{\left(1 + 3/n_{\uparrow}\right)^{2/3}} \quad (3-33)$$

suponiendo que

$$\alpha = \frac{\alpha_{\uparrow} n_{\uparrow} + \alpha_{\downarrow} n_{\downarrow}}{n_{\downarrow} + n_{\uparrow}} \quad (3-34)$$

se obtienen valores de α dependientes de Z proporcionales a $\alpha_{n_{\uparrow}}$ o $\alpha_{n_{\downarrow}}$ como puede verse en la Fig. 1.

GWB encontraron que la concordancia era mejor cuando multiplicaban los valores de α obtenidos por un factor constante de 0.972, pero esto implica que las condiciones a la frontera no serán satisfechas

También vale la pena hacer notar que la variación lineal obliga a que $f_{11}(1,2)$ tome su valor asintótico cerca del primer electrón.

GK¹⁵ han sugerido que $f_1^{ex}(r)$ tenga la forma

$$f_1^{ex}(r) = -f_1^{(1)} \left\{ \left(1 - \frac{1}{n_{\uparrow}}\right) e^{-br/r_0} \left[1 + \frac{br}{r_0} + b \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + \frac{1}{n_{\uparrow}} \right] \right\} \quad (3-35)$$

que es similar a la propuesta por Wigner¹⁷ para ajustar la función de correlación de pares $f_{11}(1,2)$ de un gas de electrones libres.

El parámetro b se puede determinar obligando a que el mínimo valor de $\alpha(n_{\uparrow}, b)$ corresponda a $n_{\uparrow} \rightarrow \infty$ Así se obtiene que

($b=5.029$)

$$\alpha = 0.6985 \frac{1 + 2.5148/n_{\uparrow}}{\left(1 + 3.7723/n_{\uparrow}\right)^{2/3}} \quad (3-36)$$

En la fig. 1 se muestra la variación con Z de los valores de α obtenidos mediante las Ecs. (3.36) y (3-34).

Puede verse que, en general, son parecidos a los de α_{HF} .

En la Fig. 2 se muestran esquemáticamente las diferentes aproximaciones del agujero de Fermi.

FIG. 1 Gráfica de valores de α obtenidos mediante diferentes modelos vs. número atómico. Línea rayada suponiendo una forma exponencial de la densidad de intercambio. línea continua Ec. (3-36) Línea de raya punto Ec. (3-36). Línea punteada corresponde a α_{HF}

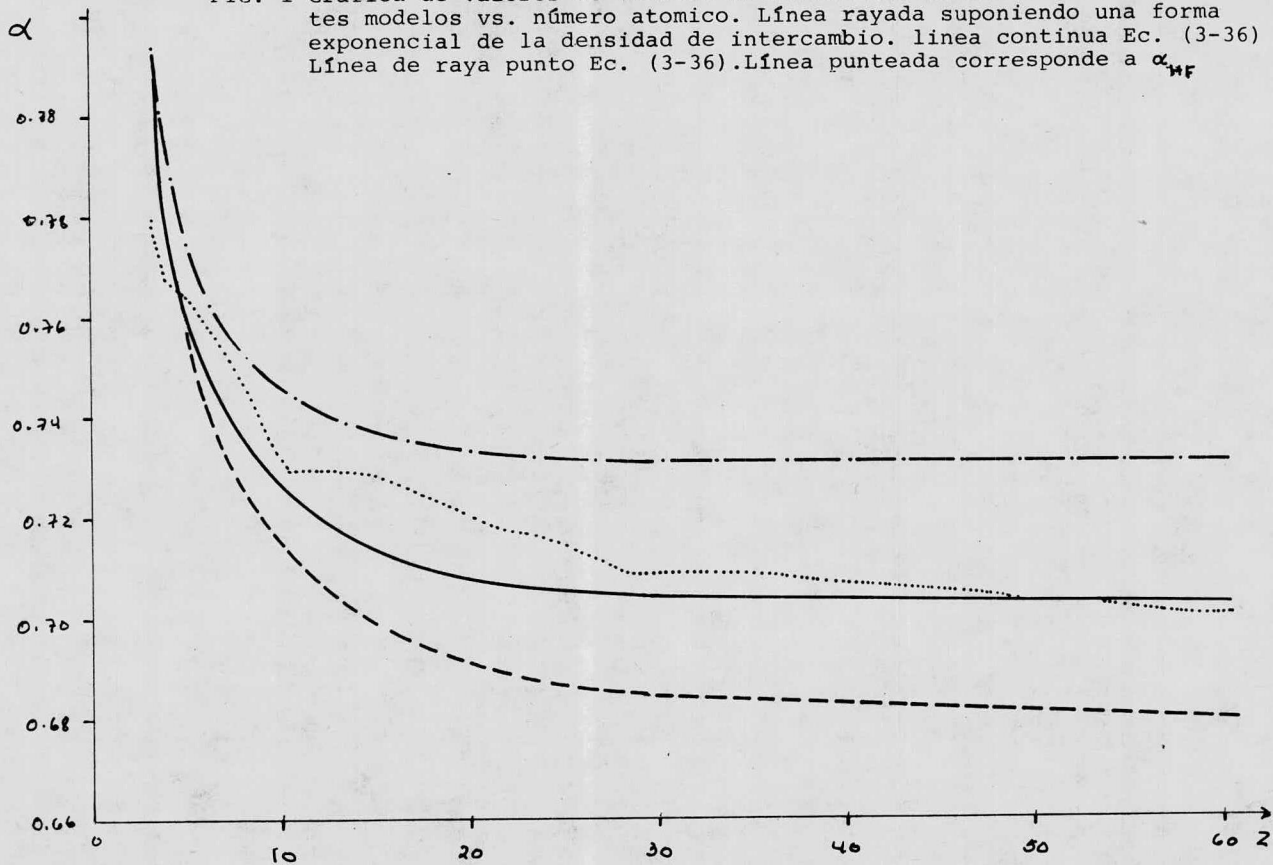
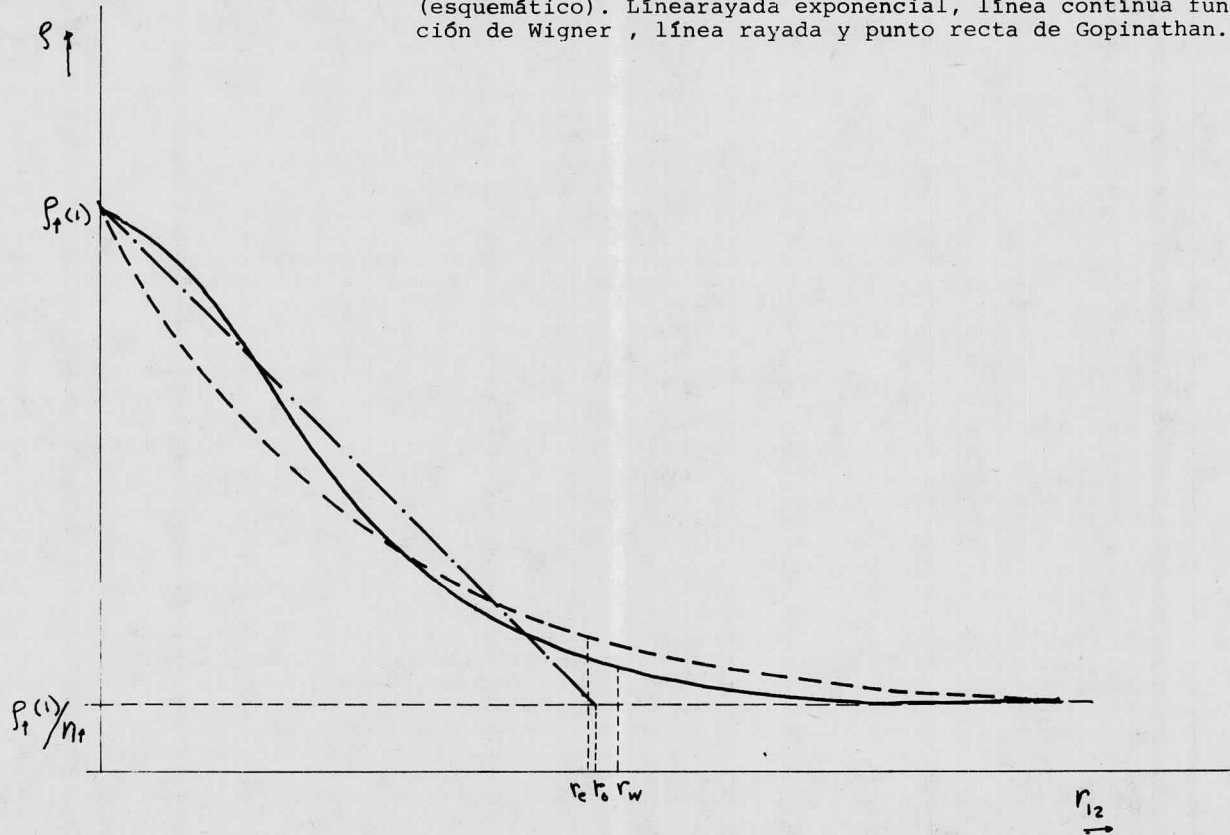


Fig. 2 Diferentes aproximaciones a la densidad del agujero de Fermi (esquemático). Línea rayada exponencial, línea continua función de Wigner, línea rayada y punto recta de Gopinathan.



Dado que α_{HF} se ajusta para que E_{α} sea igual a E_{HF} para el caso de spin restringido, mientras más cercano sea el valor de α determinado teóricamente a α_{HF} mejores serán las energías calculadas; en este sentido podríamos concluir que el modelo de GK es más exacto que el de GWB que dará energías muy profundas.

Es importante hacer notar que el hecho de tener diferentes valores de α para los electrones de ambos spines puede tener consecuencias importantes en la predicción de propiedades magnéticas.

3-4 El método X_{α}

En el capítulo 1 se mencionó que el intercambio propuesto por Slater corresponde a un gas de electrones libres, es decir, un sistema con densidad homogénea; sin embargo, en un átomo existen zonas de baja densidad (lejos del núcleo) y zonas de alta densidad (cerca del núcleo) Herman, Van Dyke y Ortenburger⁵ (HVO) han sugerido añadir una corrección por no-homogeneidad a V_{XS} a través de los gradientes de densidad.

A partir del funcional propuesto por Weizsacker⁸

$$E[\rho] = \int \left[c_k \rho^{5/3} - \frac{ZZ\rho}{r} + \frac{1}{2} \int \rho(r') g_{rr'} d\tau' \right. \\ \left. + c_x \rho^{4/3} + c_w \frac{|\nabla\rho|}{\rho} \right] d\tau \quad (3-37)$$

HVO hacen uso de un argumento dimensional para encontrar la forma apropiada de tal término.

Si expresamos la corrección a la energía por no-homogeneidad a segundo orden en los gradientes como

$$E_2[\rho] = \int c'(\rho) |\nabla^2\rho| \rho d\tau \quad (3-38)$$

y

$$c'(\rho) = c_w \frac{1}{\rho^2} \quad (3-39)$$

entonces $E_z [\rho]$ escala como una energía cinética, pero si

$$C'(\rho) = C_{xI} \frac{1}{\rho^{2/3}} \quad (3-40)$$

entonces $E_z [\rho]$ escala como una energía potencial.

Por lo tanto, U_x (para el caso spin restringido) puede aproximarse por

$$U_x = -9\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{1/3} + 2C_{xI} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{2/3}} \quad (3-41)$$

y

$$V_x = -6\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{1/3} + C_{xI} 2 \frac{\nabla^2\rho}{\rho^{4/3}} - C_{xI} \frac{4}{3} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{2/3}} \quad (3-42)$$

La Ec. (3-42) se puede escribir en la forma

$$V_{x\alpha\beta} = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{1/3} \left[\alpha + \beta G_{xI}(\rho) \right] \quad (3-43)$$

en donde

$$\beta = \frac{C_{xI}}{6} \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{1/3} \quad (3-44)$$

y

$$G_{xI}(\rho) = \frac{1}{\rho^{2/3}} \left(\frac{4}{3} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^2} - 2 \frac{\nabla^2\rho}{\rho} \right). \quad (3-45)$$

Haciendo uso de la igualdad

$$\int \frac{\nabla^2\rho}{\rho^{1/3}} d\tau = \frac{1}{3} \int \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{4/3}} d\tau, \quad (3-46)$$

que puede demostrarse por integración por partes, U_x se puede expresar como

$$U_{x\alpha\beta} = -9 \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{1/3} \left(\alpha + 2\beta G_{xI}(\rho) \right). \quad (3-47)$$

En el caso de un gas de electrones libres, $\alpha = \frac{2}{3}$ y $G_{xI}(\rho) = 0$

HVO y Herman y Schwarz ¹⁷ (HS) han efectuado una gran cantidad de cálculos en átomos para determinar los valores óptimos de α y β , para ello, hicieron uso de dos criterios. Uno consistió en determinar los valores de α y β , que generan un conjunto $\{\phi_i\}$ tal que sustituido en la expresión de E_{HF} produce un mínimo. El otro consistió en encontrar los valores de α y β que satisfacen el teorema virial.

$$\left(- \langle V_{HF} \rangle / 2 \langle T_{HF} \rangle = 1 \right)$$

HVO decidieron fijar $\alpha = 2/3$, para conservar la parte homogénea del intercambio como GKS y encontraron que los valores de α y β eran muy similares para ambos criterios y que eran prácticamente constantes para todos los átomos, obteniendo así una parametrización universal del intercambio estadístico.

Es importante hacer notar que en la práctica, $G(\rho)$ produce inestabilidades numéricas en la solución de las ecuaciones monoeléctricas por su comportamiento cuando r es grande (oscila de valores positivos muy grandes, a valores negativos de magnitud muy grande).

Por lo tanto, HS han propuesto que $\beta/\alpha G(\rho)$ sea reemplazado por una función $f(\beta/\alpha G(\rho))$ tal que las oscilaciones sean amortiguadas. Esta función es utilizada en $V_{x\alpha\beta}$ pero no en $U_{x\alpha\beta}$ y por lo tanto el método ya no es variacional; sin embargo, Schwarz ¹⁸ ha demostrado que los resultados no varían mucho por el uso de diferentes f , lo que indica que los cambios producidos por esta aproximación son mínimos. Cuando $f = \tanh$ se encuentra que $\alpha = \frac{2}{3}$ y $\beta = 0.0025$.

Las ecuaciones correspondientes al caso spin polarizado son ¹⁹:

$$U_{X\alpha\beta\uparrow} = -9\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \right)^{1/3} \left[1 + 2 \frac{\beta}{\alpha} G_{\uparrow}(\rho_{\uparrow}) \right] \quad (3-48)$$

$$G_{\uparrow}(\rho_{\uparrow}) = \frac{1}{(2\rho_{\uparrow})^{2/3}} \frac{4}{3} \left(\frac{|\nabla\rho_{\uparrow}|}{\rho_{\uparrow}} \right)^2 - 2 \left(\frac{\nabla^2\rho_{\uparrow}}{\rho_{\uparrow}} \right) \quad (3-49)$$

$$V_{X\alpha\beta}(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow} \right)^{1/3} \left[1 + \tanh \left\{ \frac{\beta}{\alpha} G_{\uparrow}(\rho_{\uparrow}) \right\} \right] \quad (3-50)$$

3-5 Resultados y conclusiones.

Es interesante comparar los resultados que se obtienen mediante los modelos X_{α} y $X_{\alpha\beta}$ para una serie de propiedades atómicas.

Los cálculos se efectuaron por medio del programa de -- Herman-Skilman²⁰, modificado por nosotros para poder resolver las ecuaciones de la sección 2-3. El programa se presenta en el apéndice 1.

En la Fig. 3 y 4 hemos graficado la diferencia entre la energía de intercambio y la energía total, calculadas mediante los modelos X_{α} (α dada por la Ec. (3-36), $X_{\alpha W}$), y $X_{\alpha\beta}$ y las calculadas mediante HF para los elementos con N° atómico entre el 3 y el 18. Es importante notar que estamos comparando un esquema de spin restringido HF con uno no restringido y por lo tanto, los valores de E_{α} o $E_{\alpha\beta}$ deberían ser, en principio, más profundos que las de HF e iguales solamente en los casos de capa cerrada. Puede verse que en el caso $\alpha\beta$ el error es casi constante, pero cambia de signo a partir de Mg, lo que indica que un ajuste de β que abarque a más filas de la tabla periódica daría un valor mayor de 0.0025. En el caso de $X_{\alpha W}$ el error aumenta a medida que aumenta Z y las energías son mayores que las de HF prácticamente para todos

los átomos, lo que indica que los valores de α_{\uparrow} y α_{\downarrow} que predice la Ec (3-36) son un poco menores de lo debían ser, si queremos predecir energías totales.

En la tabla I se comparan las energías totales obtenidas por los métodos $X_{\alpha W}$ y $X_{\alpha B}$ con las de Hartree-Fock spin no restringido (SUHF) para átomos de la 1.ª fila. Estas si debían ser, en principio iguales. Puede notarse que el error en el modelo $X_{\alpha B}$ se mantiene prácticamente constante. En general, las energías totales que predicen ambos modelos son buenas aunque en promedio las $X_{\alpha B}$ son ligeramente mejores.

En la Fig. 5 hemos graficado la densidad radial ($4\pi r^2 \rho(r)$) del átomo de Ne obtenida por los modelos $X_{\alpha W}$, $X_{\alpha B}$ y H.F.. Puede observarse que $\rho_{X_{\alpha W}}$ y $\rho_{\alpha B}$ son prácticamente iguales entre si y difieren muy poco de ρ_{HF} .

En la tabla II se reportan las densidades de spin en el núcleo ($\rho_{\uparrow}(0) - \rho_{\downarrow}(0)$) que permiten calcular términos de contacto de Fermi para el estudio de estructura hiperfina²¹. Esta propiedad es una medida muy buena de la calidad del intercambio pues esta diferencia aparece en una primera aproximación debido a que $V_{X_{\uparrow}} \neq V_{X_{\downarrow}}$ si $n_{\uparrow} \neq n_{\downarrow}$. Los ejemplos escogidos tienen por objeto analizar el efecto que produce el tener valores de α_{\uparrow} y α_{\downarrow} diferentes si $n_{\uparrow} \neq n_{\downarrow}$. Así, si se observa la figura 2, se puede ver que α (n_{\uparrow}) varía muy rápidamente entre $n_{\uparrow}=1$ y $n_{\uparrow}=10$ y para n_{\uparrow} mayores, varía muy poco, por lo tanto el efecto en N será muy grande, pues $n_{\uparrow}=5$, $n_{\downarrow}=2$ $\alpha_{\uparrow}=0.7216$ y $\alpha_{\downarrow}=0.7778$, disminuirá en P ($n_{\uparrow}=9$, $n_{\downarrow}=6$, $\alpha_{\uparrow}=0.7077$ y $\alpha_{\downarrow}=0.7161$) y será mucho menor en As ($n_{\uparrow}=18$, $n_{\downarrow}=15$, $\alpha_{\uparrow}=0.7012$ y $\alpha_{\downarrow}=0.7023$), además se ha incluido Na porque en este átomo $n_{\uparrow}=6$ y $n_{\downarrow}=5$ son similares ($\alpha_{\uparrow}=0.7161$, $\alpha_{\downarrow}=0.7216$).

Puede observarse en los resultados que el efecto es contraproducente, es decir, el hecho de que $\alpha_{\uparrow} \neq \alpha_{\downarrow}$ hace que se sobreestime el valor de $\rho_{\downarrow}(0)$ o que se subestime el valor de $\rho_{\uparrow}(0)$. -- Esto puede comprobarse por el resultado que se obtiene al usar en $N_{\text{una}} \alpha$ promedio dada por la ecuación (3-34); la diferencia entre $\rho_{\uparrow}(0)$ y $\rho_{\downarrow}(0)$ disminuye notablemente. Además notamos - que la densidad de spin en el núcleo no es muy sensible al uso de diferentes valores de α promedio (-0.0512 para $\alpha_W = 0.7377$ y -0.0537 para $\alpha_{\text{GKS}} = 2/3$). Los resultados obtenidos mediante el modelo $X_{\alpha\beta}$ son mucho mejores que los $X_{\alpha W}$ y similares a los de SUHF. Sin embargo todavía están lejos de los valores obtenidos por la teoría de perturbación de muchos cuerpos (MBPT) que son los que más se acercan al valor experimental, por lo que se concluye que los efectos de correlación deben ser importantes en el cálculo de estas propiedades. No obstante, la similitud entre los valores $X_{\alpha\beta}$ y los de SUHF indica que la inclusión de los gradientes de la densidad producen una mejor descripción local de la densidad de carga en átomos. En la tabla III se presentan los potenciales de ionización (para átomos de la primera y segunda fila de la tabla periódica) calculados como $E(\text{átomo neutro}) - E(\text{ión unipositivo})$. Ambos modelos predicen correctamente el orden en todos los casos excepto $X_{\alpha W}$ en Li, Be y B. Puede verse que cuantitativamente -- los resultados son razonables y nuevamente los valores de $X_{\alpha\beta}$ son similares a los de HF.

En la tabla IV se presentan las afinidades electrónicas de F, Cl, Br, calculadas como $E(\text{átomo neutro}) - E(\text{ión uninegativo})$. Notamos que ningún modelo produce el orden correcto-

$\text{Cl} > \text{F} > \text{Br}$, siendo los valores de $X_{\alpha\beta}$ los mejores.

Finalmente en la tabla V se presentan las susceptibilidades diamagnéticas calculadas para átomos de la primera y segunda fila de la tabla periódica, en general son muy similares - a las de HF y a las experimentales.

Puede concluirse que tanto el modelo $X_{\alpha w}$ como el $X_{\alpha\beta}$ describen bien las propiedades que dependen del valor promedio de las funciones de onda en todo el espacio pero, las propiedades que dependen de los valores locales no se describen tan satisfactoriamente. La semejanza entre los resultados obtenidos mediante los métodos $X_{\alpha\beta}$ y SUHF nos hace preferir este esquema sobre el de $X_{\alpha w}$, ya que además la extensión a moléculas es mucho más simple en el primero por la presencia de parámetros universales.

TABLA 1

Comparación entre las energías totales obtenidas mediante los modelos X_W , $X_{\alpha\beta}$ y el modelo de Hartree-Fock spin no restringido. (Ry).

Atomo	Z	-E SUHF	-E X_W	Dif. $E_W - E_{SUHF}$	-E $X_{\alpha\beta}$	Dif. $E_{\alpha\beta} - E_{SUHF}$
Li	3	14.865	15.082	-0.217	14.998	-0.133
Be	4	29.146	29.212	-0.066	29.273	-0.127
B	5	49.060	49.041	0.019	49.169	-0.109
C	6	75.380	75.327	0.053	75.508	-0.128
N	7	108.810	108.740	0.070	108.949	-0.139
O	8	149.628	149.402	0.226	149.741	-0.113
F	9	198.822	198.535	0.287	198.952	-0.130
Ne	10	257.094	256.779	-0.685	257.238	-0.144

TABLA 2

Densidades de spin en el núcleo obtenidas mediante diferentes modelos (unidades atómicas)^a.

Atomo	Modelo	1s	2s	3s	4s	total
N	X_W	-1.5582	0.5178			-1.0404
$n_{\uparrow} = 5$	X_S	-0.6637	0.6125			-0.0512
$n_{\downarrow} = 2$	$X_W(\alpha \text{ prom})$	-0.7565	0.7028			-0.0537
	$X_{\alpha\beta}$	-0.7566	0.7750			0.0184
	SUHF	-0.7432	0.9307			0.1875
	MBPT					0.7255
	Exp.					0.7492
Na	X_W	-0.1551	-0.1022	0.7906		0.5333
$n_{\uparrow} = 6$	$X_{\alpha\beta}$	0.0908	0.0388	0.5685		0.6981
$n_{\downarrow} = 5$	SUHF	0.046	0.0746	0.5265		0.6474
	MBPT					0.0975
	Exp					0.0971
P	X_W	-0.6688	-0.1888	-0.084		-0.9416
$n_{\uparrow} = 9$	$X_{\alpha\beta}$	-0.2211	0.1000	0.0457		-0.0754
$n_{\downarrow} = 6$	SUHF	-0.3548	0.2357	-0.0193		-0.1394
	MBPT					0.0826
	Exp					0.0913
As	X_W	-0.4125	-0.0314	-0.1418	-0.8677	-1.4534
$n_{\uparrow} = 18$	$X_{\alpha\beta}$	-0.1511	0.0515	0.0779	-0.9944	-1.0161
$n_{\downarrow} = 15$	SUHF	-0.2681	0.0284	0.2812	-0.6419	-0.5969
	MBPT					- - -
	Exp					-0.2595

a Valores de SUHF, MBPT Y Expt. Tomados de L. Wilk y S.H.

Vosko, Phys Rev. A 15, 1839 (1977).

TABLA 3

Comparación entre los potenciales de ionización calculados mediante diferentes modelos (eV).

Atomo	Z	Hartree-Fock	$X_{\alpha\beta}$	X_w	Exp.
Li	3	5.34	4.37	2.98	5.39
Be	4	8.05	7.39	4.78	9.32
B	5	7.93	7.24	5.51	8.30
C	6	9.23	10.48	10.09	11.27
N	7	13.96	13.59	13.65	14.54
O	8	11.89	11.05	9.71	13.62
F	9	15.72	15.71	15.10	17.42
Ne	10	19.85	20.06	19.93	21.56
Na	11	4.96	4.17	3.65	5.14
Mg	12	6.62	5.66	5.12	7.64
Al	13	5.51	5.01	4.20	5.98
Si	14	7.66	7.21	6.79	8.15
P	15	10.05	9.41	9.29	10.55
S	16	9.03	8.13	7.55	10.36
Cl	17	11.80	11.47	11.46	13.01
Ar	18	14.78	14.16	13.96	15.76

TABLA 4

Comparación entre las afinidades electrónicas calculadas mediante diferentes modelos (eV).

Atomo	Z	Hartree-Fock	$X_{\alpha\beta}$	X_w	Exp
F	9	1.36	2.27	1.40	3.45
Cl	17	2.59	2.11	1.88	3.61
Br	35	2'58	2.18	2.30	3.36

TABLA 5

Susceptibilidades diamagnéticas para varios átomos calculadas por medio de diferentes modelos ($X \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

Atomo	Z	X_W	$X_{\alpha\beta}$	X_{HF}	Exp.
Li	3	13.8	14.8	14.8	---
Be	4	13.2	13.6	13.7	9.0
B	5	12.6	12.9	12.6	6.7
C	6	11.1	11.3	10.9	6.0
N	7	9.8	9.9	9.6	6.0
O	8	9.2	9.3	8.9	---
F	9	8.4	8.5	8.1	---
Ne	10	7.7	5.5	7.4	7.2
Na	11	20.5	21.9	21.5	---
Mg	12	22.6	23.4	23.5	---
Al	13	26.5	26.7	26.6	---
Si	14	25.6	25.7	25.5	---
P	15	24.2	24.2	24.0	20.8
S	16	22.4	23.3	23.1	15.5
Cl	17	22.1	22.2	21.9	20.3
Ar	18	20.8	20.9	20.6	19.4

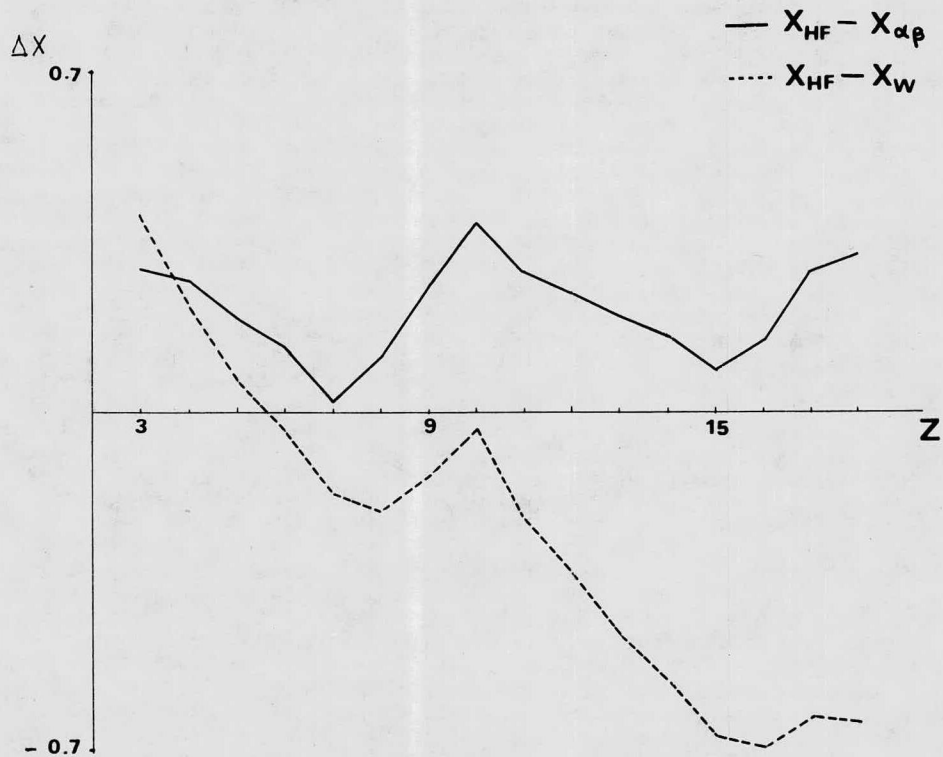


FIG. 3 Línea continua diferencia entre la energía de intercambio de HF y $X_{\alpha\beta}$. Línea rayada diferencia entre la energía de HF y X_W . Valores de X_{HF} de E. Clementi, Suplemento al IBM J. of research and Development 9, 2 (1965)

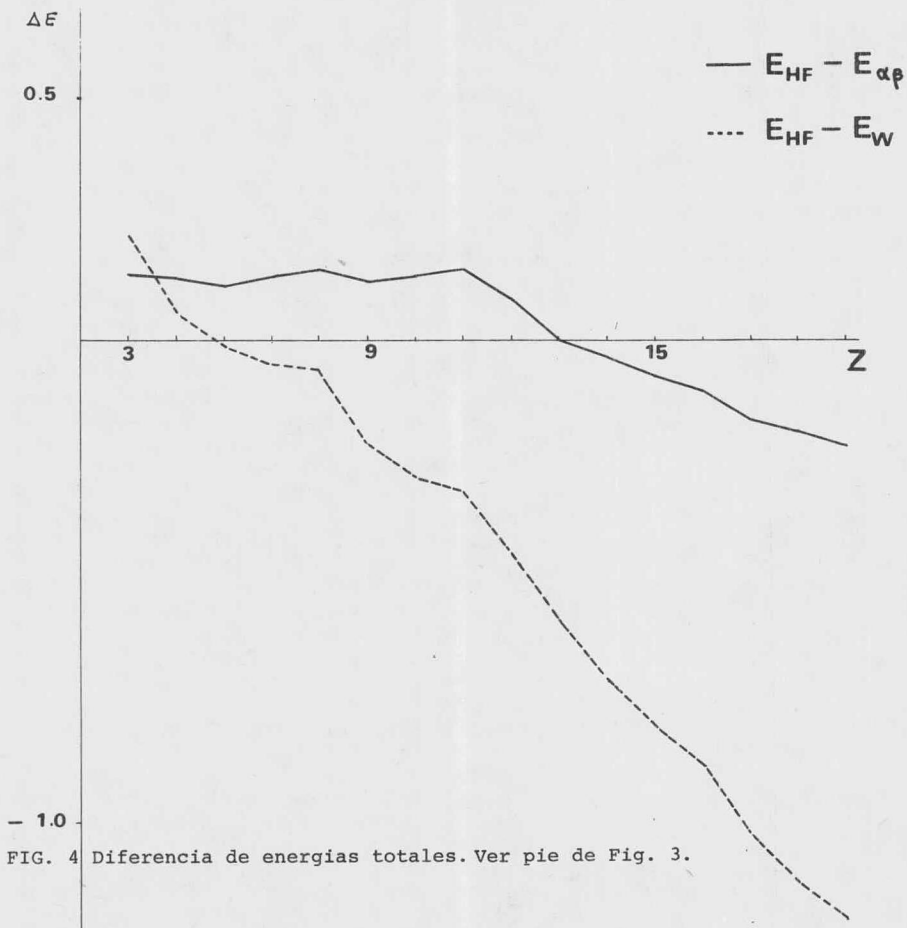


FIG. 4 Diferencia de energias totales. Ver pie de Fig. 3.

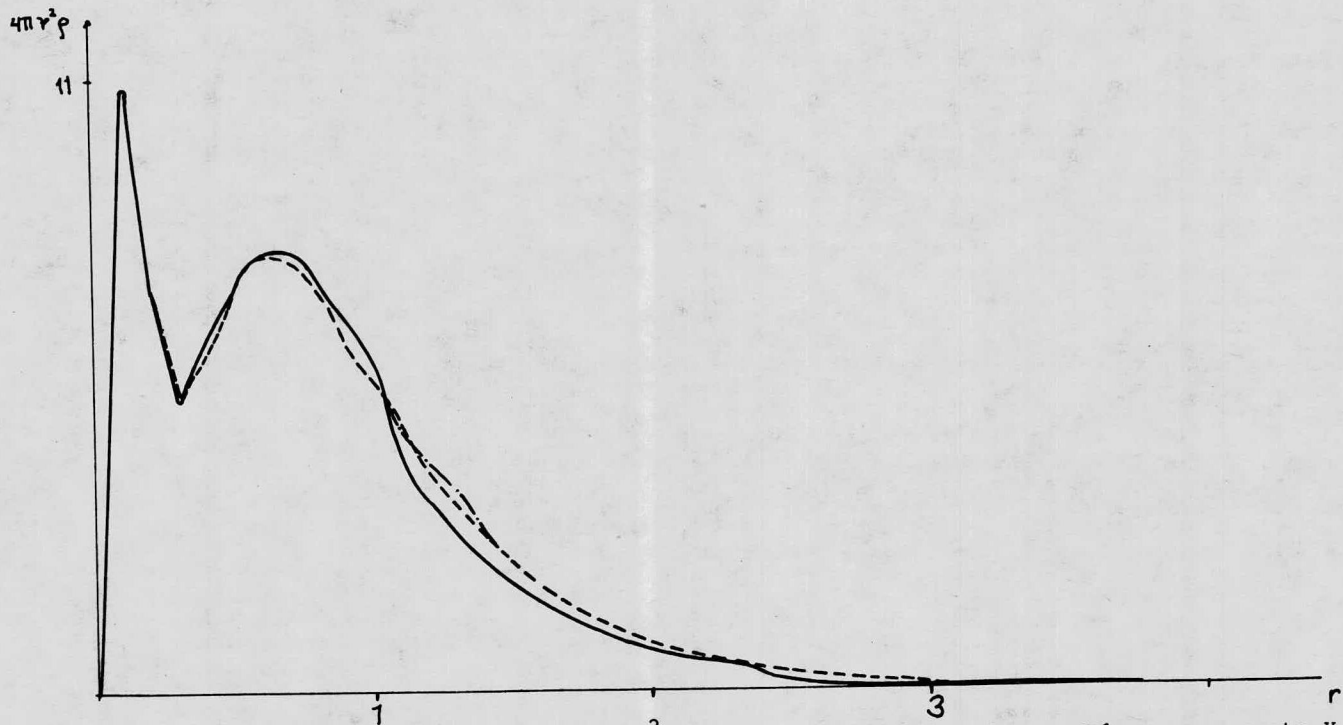
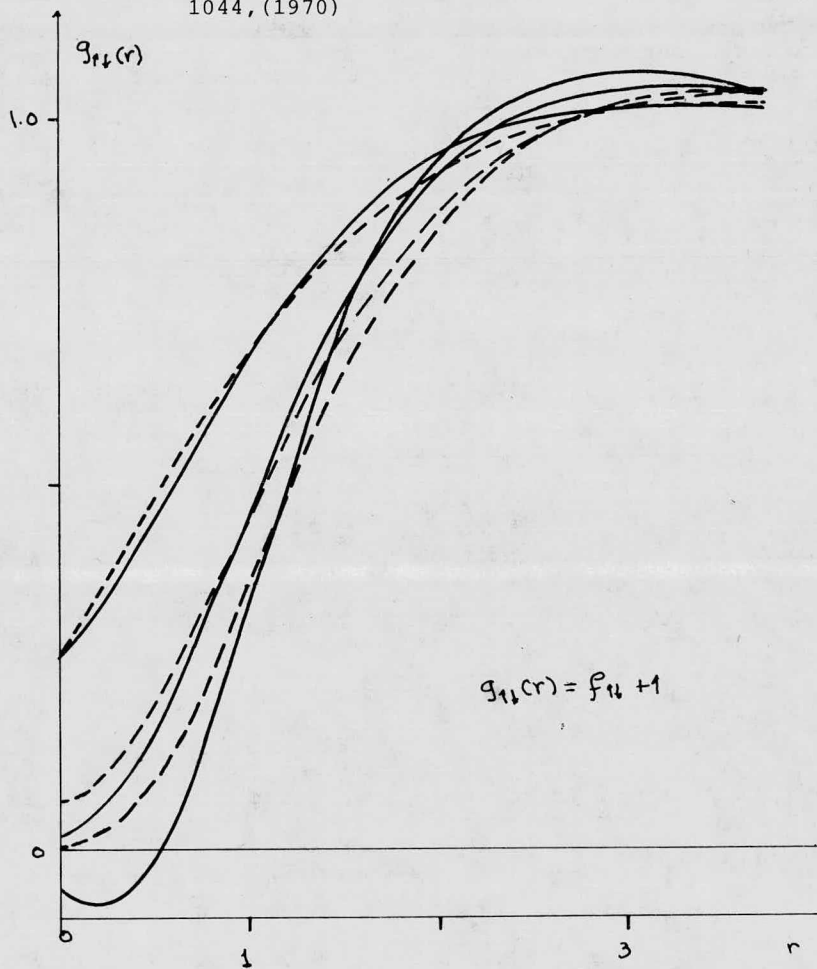


FIG. 5 Densidad radial del Ne ($4\pi r^2 \rho(r)$), vs. r . Línea rayada $X_{\alpha w}$. Línea raya punto $X_{\alpha e}$.
Línea continua HF.

FIG 6' Función de correlación de pares $g_{ij}(r)$ vs. r .

Tomado de K.S.Singwi, Et al , Phys Rev. B 1,
1044, (1970)



CAPITULO 4

CORRELACION

En la aproximación de HF, no se considera la correlación entre electrones de diferente spin. Dentro de un esquema exacto (teoría de perturbación de muchos cuerpos o interacción de configuraciones) la inclusión de este efecto presenta muchos problemas de cómputo, aún en sistemas que contengan relativamente pocos electrones. Sin embargo, dentro del tipo de esquemas "locales" presentados en el capítulo anterior es posible tomar en cuenta este efecto de una forma aproximada sin que aumente la dificultad del cálculo.

En este capítulo se desarrolla un método para determinar la energía de correlación basado en las propiedades de las matrices de densidad de una y de dos partículas y se compara con un modelo propuesto por Lundqvist, Gunnarsson y Hedin²², basado en la parametrización de las ecuaciones derivadas por teoría de perturbaciones de muchos cuerpos para un gas de electrones.

4-1 El Agujero de Coulomb y las matrices de densidad.

Para incluir la correlación se puede pensar en términos de un agujero de Coulomb semejante al de Fermi, donde si se considera la interacción entre electrones de diferente spin. El tratamiento es similar al desarrollado en el capítulo anterior.

El potencial de intercambio y correlación se puede definir como

$$U^{\text{int-corr}} = \int [f_{\uparrow\uparrow}(1,2)\rho(2) + f_{\uparrow\downarrow}\rho_{\downarrow}(2)] g_{12} d\tau_2 \quad (4-1)$$

cuando el electrón en 1 tiene spin \uparrow . El primer término representa a la correlación entre electrones con el mismo spin y

el segundo término representa a la correlación entre electrones con diferente spin. De aquí en adelante utilizaremos el superíndice "p" para pares de electrones con spin paralelo, y el superíndice "a" para pares de electrones con spin anti-paralelo.

Las propiedades del agujero de Coulomb se pueden derivar definiendo una densidad de carga

$$\rho_{\uparrow}^a(2) = \rho_{\downarrow}(2) f_{\uparrow\downarrow}(1,2) \quad (4-2)$$

semejante a la $\rho^{\text{ex}}(2)$ del capítulo 3.

La probabilidad de encontrar dos electrones con diferente spin en el mismo punto es cero,

$$\Pi(1,1) = 0$$

y de la ecuación (3-14) se obtiene que:

$$\rho_{\uparrow}^a(1) = -\rho_{\downarrow}(1) \quad (4-3)$$

Cuando r_{12} es grande, $\Pi_{\uparrow\downarrow}(1,2) \rightarrow \Pi_{\uparrow\downarrow}^{\text{ind}}(1,2)$ (4-4)

en donde

$$\Pi_{\uparrow\downarrow}^{\text{ind}}(1,2) = \rho_{\uparrow}(1) \rho_{\downarrow}(2) \quad (4-5)$$

por lo tanto

$$\rho_{\uparrow}^a(2) \xrightarrow{r_{12} \rightarrow \infty} 0 \quad (4-6)$$

Además, dado que

$$\int \rho_{\uparrow}(1) d\tau_1 = n_{\uparrow}$$

y

$$\int \Pi_{\uparrow\downarrow}(1,2) d\tau_2 = n_{\uparrow} \rho_{\uparrow}(1)$$

se obtiene que

$$\int \rho_{\uparrow}^a(2) d\tau_2 = 0 \quad (4-7)$$

Así, podemos proceder como en el capítulo 3 y proponer una función para $f_{\uparrow\downarrow}(1,2)$ que satisfaga las Ec. (4-3), (4-6) y (4-7) y que tenga aproximadamente la forma de la función de -- correlación de pares con diferentes spines obtenida mediante el formalismo de la teoría de el gas de electrones. Es decir, suponiendo que $f_{\downarrow}(2) \approx f_{\downarrow}(1)$ cerca de 1, proponemos

$$f_{\uparrow}^a = f_{\downarrow}(1) e^{-br/r_a} \cos \frac{3\pi r}{2r_a} \quad (4-8)$$

en donde el factor $\cos \frac{3\pi r}{2r_a}$ permite reproducir aproximadamente la forma del agujero de Coulomb como puede verse comparando la figura 6 con la figura 6' de Lobo, Singwi y Tosi²³ (LST). Al mismo tiempo podemos ver en las gráficas de LST -- que tanto el agujero de Fermi como el de Coulomb tienden a -- cero, aproximadamente a la misma distancia, así suponemos que $r_a = r_p = r_w$, en donde

$$r_a = r_w = \left\{ 4\pi f_{\uparrow}(1) \left[\left(\frac{1-L}{n_{\uparrow}} \right) 0.0698 + \frac{1}{3n_{\uparrow}} \right] \right\}^{-1/3} \quad (4-9)$$

Esto no se puede demostrar rigurosamente como tampoco que el agujero de Fermi, sea finito, pero debe considerarse como una aproximación útil.

Si además suponemos que el agujero de Coulomb es esféricamente simétrico con centro en la posición 1 el parámetro b se determina de forma que:

$$4\pi \int_0^{r_0} f_{\uparrow}^a(\vec{r}) r^2 dr = 0 \quad (4-10)$$

para satisfacer la ecuación (4-7)

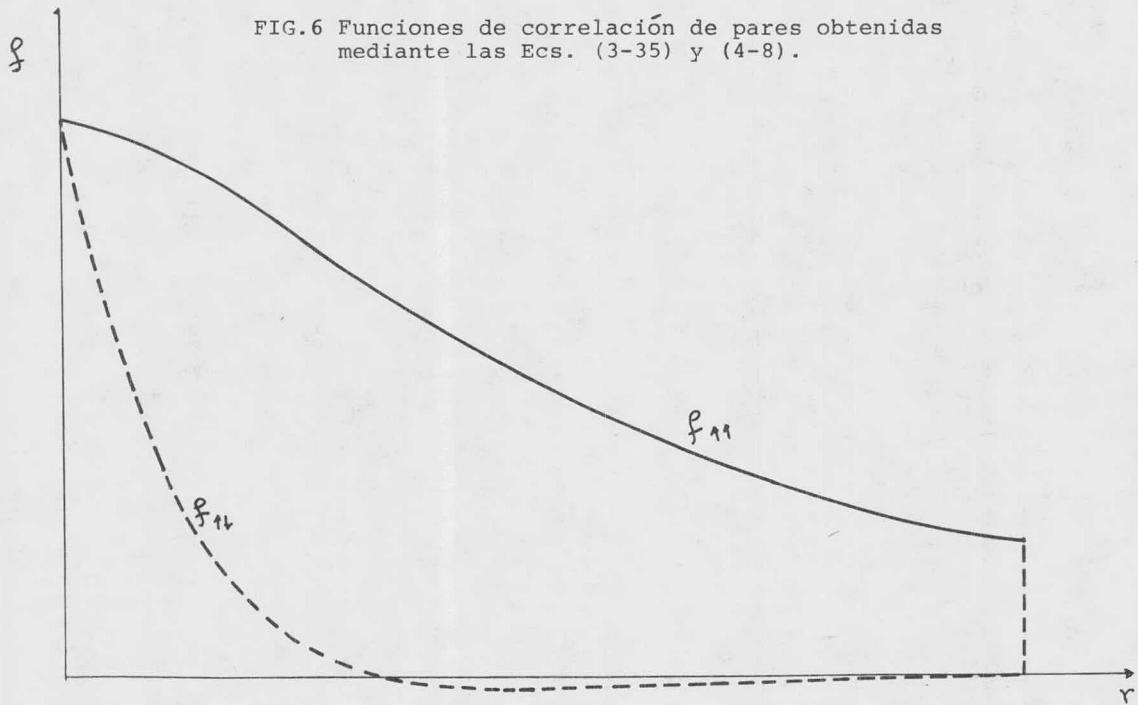
Así, de las ecuaciones (4-1), (4-2), (4-8), y (4-9) se obtiene que

$$U_{\uparrow}^a(\vec{r}) = C_{\uparrow}^a f_{\downarrow}(\vec{r}) f_{\uparrow}^{-2/3}(\vec{r}) \quad (4-11)$$

con $b = 8.21y$

$$C_{\uparrow}^a = \frac{0.1538}{\left(1 + 3.7723/n_{\uparrow} \right)^{2/3}} \quad (4-12)$$

FIG.6 Funciones de correlación de pares obtenidas mediante las Ecs. (3-35) y (4-8).



Procediendo variacionalmente se encuentra que

$$V_{\uparrow}^a(\vec{r}) = -\frac{1}{2} C_{\uparrow}^a \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \rho_{\uparrow}^{-2/3}(\vec{r}) \left[\frac{1}{3} + \frac{C_{\downarrow}^a}{C_{\uparrow}^a} \left(\frac{\rho_{\uparrow}}{\rho_{\downarrow}} \right)^{2/3} \right] \quad (4-13)$$

Este potencial se puede añadir al de intercambio y proceder como se indica en el capítulo 2, para obtener un valor aproximado de la energía de correlación sin aumentar las dificultades en los cálculos.

Vale la pena hacer notar que la forma de la Ec. (4-11) es similar a la propuesta por Clementi²⁴ que supone:

$$U^a(r) = C_c^{(n)} \rho^{1/3}(r)$$

y ajusta $C_c^{(n)}$ para reproducir las energías de correlación -- para átomos con $z=1$ a $z=18$. La Ec. (4-11) se reduce a la de Clementi en el caso de spin restringido salvo que $C^a \neq C_c$.

4-2 El modelo de Hedin, Gunnarsson y Lundqvist.

El problema de un gas de electrones libres que interactúan entre sí ha sido estudiado por muchos investigadores -- Wigner²⁵ propuso un potencial local aproximadamente válido -- para densidades pequeñas desde entonces se han hecho muchos intentos para extender los resultados a regiones de densidad más alta.

Como ya se ha dicho, el trabajo de HGL consiste en ajustar los resultados de la teoría del gas de electrones, para obtener ecuaciones que puedan ser utilizadas en el contexto del formalismo desarrollado en el capítulo 2. Además han intentado introducir la dependencia del potencial de correlación en el spin. Para ello suponen que:

$$U^c(\vec{r}) = U_p^c(\vec{r}) + f(x) [U_F^c(\vec{r}) - U_p^c(\vec{r})] \quad (4-14)$$

en donde U_p^c es el potencial de correlación para el caso de spin

restringido y U_F^C es el potencial de correlación para el caso no restringido,

$$f(x) = \frac{2^{1/3}}{2^{1/3}-1} \left[x^{4/3} + (1-x)^{4/3} - \left(\frac{1}{2}\right)^{4/3} \right] \quad (4-15)$$

y

$$x = \frac{\rho(r)}{\rho(r)} \quad (4-16)$$

La expresión correspondiente a U^X se puede escribir en la misma forma que la ecuación (4-14) y es exacta para el intercambio del tipo electrón libre.

Efectuando el ajuste a los resultados de la teoría del gas de electrones, HGL encuentran que, las expresiones óptimas para describir lo mejor posible un rango amplio de densidades son:

$$U_P^C = 2 C_P \left[(1 + x_P^3) \ln \left(1 + \frac{1}{x_P} \right) + \frac{1}{2} x_P - x_P^2 + \frac{1}{3} \right] \quad (4-17)$$

en donde

$$C_P = 0.666 \quad (4-18)$$

$$x_P = \frac{r_3}{r_P} \quad (4-19)$$

$$r_3 = \left(\frac{4}{3} \pi \rho \right)^{-1/3} \quad (4-20)$$

y

$$r_P = 11.4 \quad (4-21)$$

$$U_F^C = -2 C_F \left[\left(1 + x_F^3 \right) \ln \left(1 + \frac{1}{x_F} \right) + \frac{1}{2} x_F - x_F^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (4-22)$$

en donde

$$C_F = 0.0406 \quad (4-23)$$

$$X_{\pm} = \frac{r_3}{r_F} \quad (4-24)$$

$$r_F = 15.9 \quad (4-25)$$

Procediendo variacionalmente se puede determinar la expresión para $V^C(r)$. Sin embargo, esta última resulta complicada y para simplificar los cálculos HGL han propuesto la siguiente aproximación racional ($\gamma = \uparrow(+)$, $\downarrow(-)$)

$$V_{\gamma}^C(\vec{r}) = 0.0666 \ln \left(1 + \frac{11.4}{r_3} \right) \pm \frac{1}{3} \frac{0.04398 + \frac{1.662}{1 + 10r_3}}{1 \pm 0.296F} \quad (4-26)$$

en donde

$$F = \frac{P_{\uparrow} - P_{\downarrow}}{P} \quad (4-27)$$

que tiene una desviación máxima del 1% respecto a la exacta.

Estas expresiones se utilizan en conjunto con las del intercambio de GKS ($\alpha = 2/3$).

4-3 Resultados y conclusiones.

Las propiedades que se han calculado con estos modelos son las mismas que en el capítulo 3, con el objeto de analizar los efectos que tiene sobre $X_{\alpha w}$ la inclusión de la correlación $X_{\alpha wc}$ y a la vez comparar ésta con un esquema diferente como el de HGL.

Puede verse en las Figs. 7 y 8 que el modelo basado en las matrices de densidad es en general más exacto en la predicción de energías de intercambio mas correlación y total que el de HGL. Además puede notarse que mientras el intercambio (ver capítulo 3) y la correlación, no se estiman con precisión por separado, su suma si, por lo tanto la inclusión de U^C en el modelo $X_{\alpha w}$ mejora notablemente la predicción de energías totales.

Sin embargo, los valores de los potenciales de ionización, afinidades electrónicas, susceptibilidades diamagnéticas y términos de contacto de Fermi no cambian prácticamente con respecto a los obtenidos mediante el modelo $X_{\alpha w}$ como puede verse en las tablas VI, VII, VIII y IX. Es importante hacer notar que el modelo HGL da resultados similares excepto en los potenciales de ionización que predice con gran exactitud y los términos de contacto de Fermi que son ligeramente mejores.

En las figuras 9 y 10 se puede apreciar que el cambio en la densidad de carga cuando se incluye la correlación es mínimo.

Por todo lo anterior concluimos que una descripción más exacta de la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos haciendo uso de esquemas "locales" requiere de una mejor descripción de los potenciales de correlación.

TABLA 6

Densidades de spin en el núcleo obtenidas mediante diferentes modelos (unidades atómicas)

Atomo	Modelo	1s	2s	3s	4s	total
N	X_{wc}	-1.6238	0.4543			-1.1695
	$n_{\uparrow} = 5$ X_{HLC}	-0.5442	0.4912			-0.053
	$n_{\downarrow} = 2$ SUHF	-0.7432	0.9307			0.1875
	MBPT					0.7255
	Exp					0.7492
Na	X_{xc}	-0.2145	-0.1096	0.8020		0.4779
	$n_{\uparrow} = 6$ X_{HLC}	0.0161	0.0260	0.8595		0.8596
	$n_{\downarrow} = 5$ SUHF	0.046	0.0746	0.5265		0.6474
	MBPT					0.0975
	Exp					0.0971
P	X_{xc}	-0.8712	-0.2228	-0.091		-1.185
	$n_{\uparrow} = 9$ X_{HLC}	-0.1640	-0.275	0.0408		-0.1507
	$n_{\downarrow} = 6$ SUHF	-0.3548	0.2347	-0.0193		-0.1394
	MBPT					0.0826
	Exp					0.0913
As	X_{xc}	-0.9797	-0.1137	-0.2663	-3.3170	-4.6767
	$n = 18$ X_{HLC}	-0.1126	0.0284	-0.064	-0.4394	-0.5876
	$n = 15$ SUHF	-0.2681	0.0329	0.2812	-0.6429	-0.5969
	MBPT					- - -
	Exp					-0.2595

TABLA 7

Comparación entre los potenciales de ionización calculados mediante diferentes modelos (electrón-volts)

Atomo	Z	Hartree-Fock	X_{WC}	X_{HLC}	Exp.
Li	3	5.34	3.52	5.67	5.39
Be	4	8.05	3.52	9.05	9.32
B	5	7.93	8.22	8.83	8.30
C	6	9.23	10.98	11.99	11.27
N	7	13.96	15.10	15.16	14.54
O	8	11.89	8.43	13.92	13.62
F	9	15.72	14.88	18.18	17.42
Ne	10	19.85	20.27	20.86	21.56
Na	11	4.96	4.41	5.60	5.14
Mg	12	6.62	4.57	7.67	7.64
Al	13	5.51	4.71	6.20	5.98
Si	14	7.66	7.61	8.47	8.15
P	15	10.05	10.45	10.69	10.55
S	16	9.03	6.98	10.64	10.36
Cl	17	11.80	10.94	13.36	13.01
Ar	18	14.78	14.43	16.06	15.76

TABLA 8

Comparación entre las afinidades electrónicas calculadas mediante diferentes modelos.

Atomo	A	Hartree-Fock	X_{WC}	X_{HLC}	Exp.
F	9	1.36	2.39	4.37	3.45
Cl	17	2.59	2.45	4.21	3.61
Br	35	2.58	2.87	3.89	3.36

TABLA 9

Susceptibilidades diamagnéticas para varios átomos calculadas por medio de diferentes modelos ($\chi \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

Atomo	Z	χ_{XC}	χ_{HLC}	χ_{HF}	χ_{exp}
Li	3	12.3	13.9	14.8	- -
Be	4	13.1	13.3	13.7	9.0
B	5	12.4	12.6	12.6	6.7
C	6	10.9	11.7	10.9	6.0
N	7	9.6	9.9	9.6	6.0
O	8	9.1	9.3	8.9	- -
F	9	8.3	8.5	8.1	- -
Ne	10	7.6	7.8	7.4	7.2
Na	11	18.3	19.6	21.5	- -
Mg	12	22.4	21.9	23.5	- -
Al	13	26.2	25.5	26.6	- -
Si	14	25.3	25.1	25.6	- -
P	15	23.8	23.9	24.0	20.8
S	16	23.1	23.1	23.1	15.5
Cl	17	21.8	21.9	21.9	20.3
Ar	18	20.6	20.7	20.6	19.4

$$(X_{HF} + C) - (X + C)_{WC}$$

$$(X_{HF} + C) - (X + C)_{HL}$$

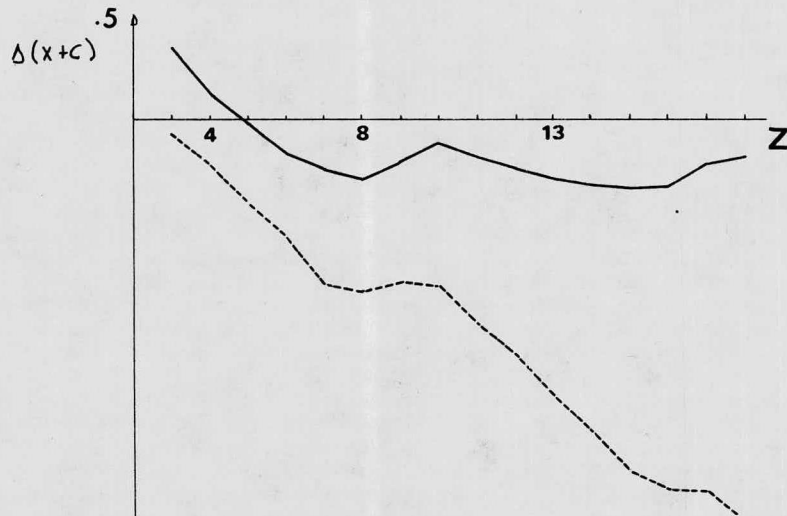


FIG. 7 Línea continua diferencia entre la energía de intercambio más correlación de Wigner y la de intercambio HF más correlación. Línea rayada diferencia entre la energía de intercambio más correlación de HGL y la de intercambio HF más correlación. Los valores correctos de la correlación se tomaron de la Ref. 24.

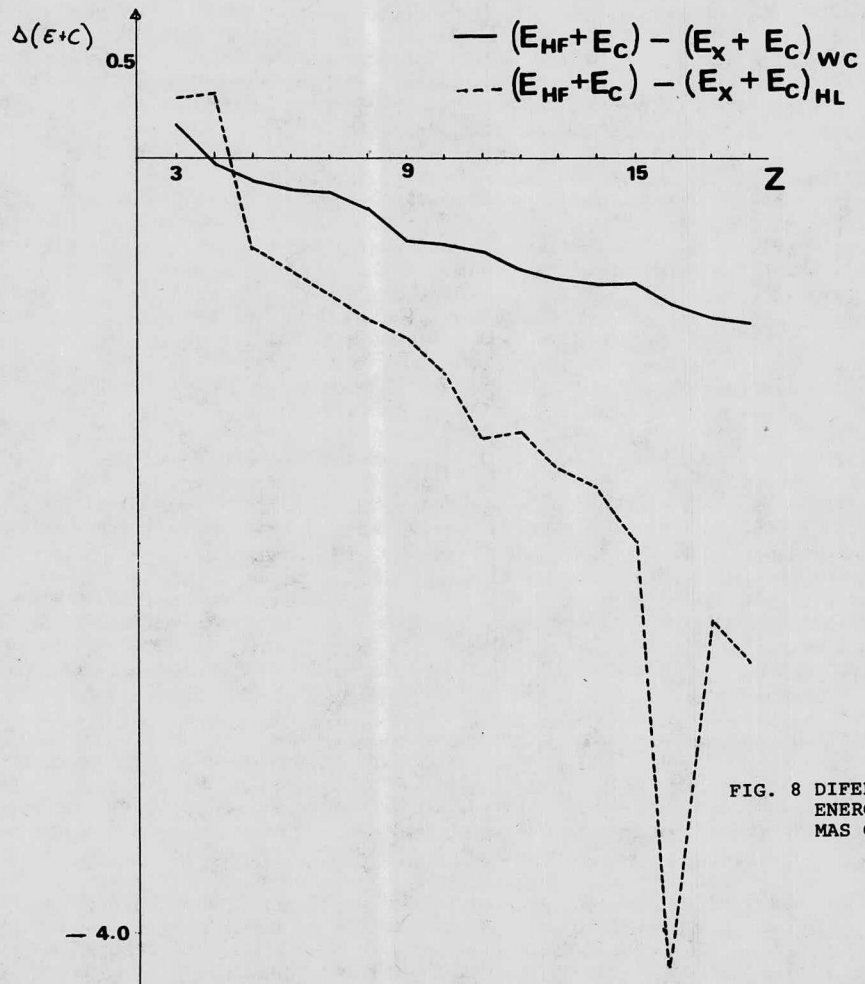


FIG. 8 DIFERENCIA DE
 ENERGIAS DE INTERCAMBIO
 MAS CORRELACION

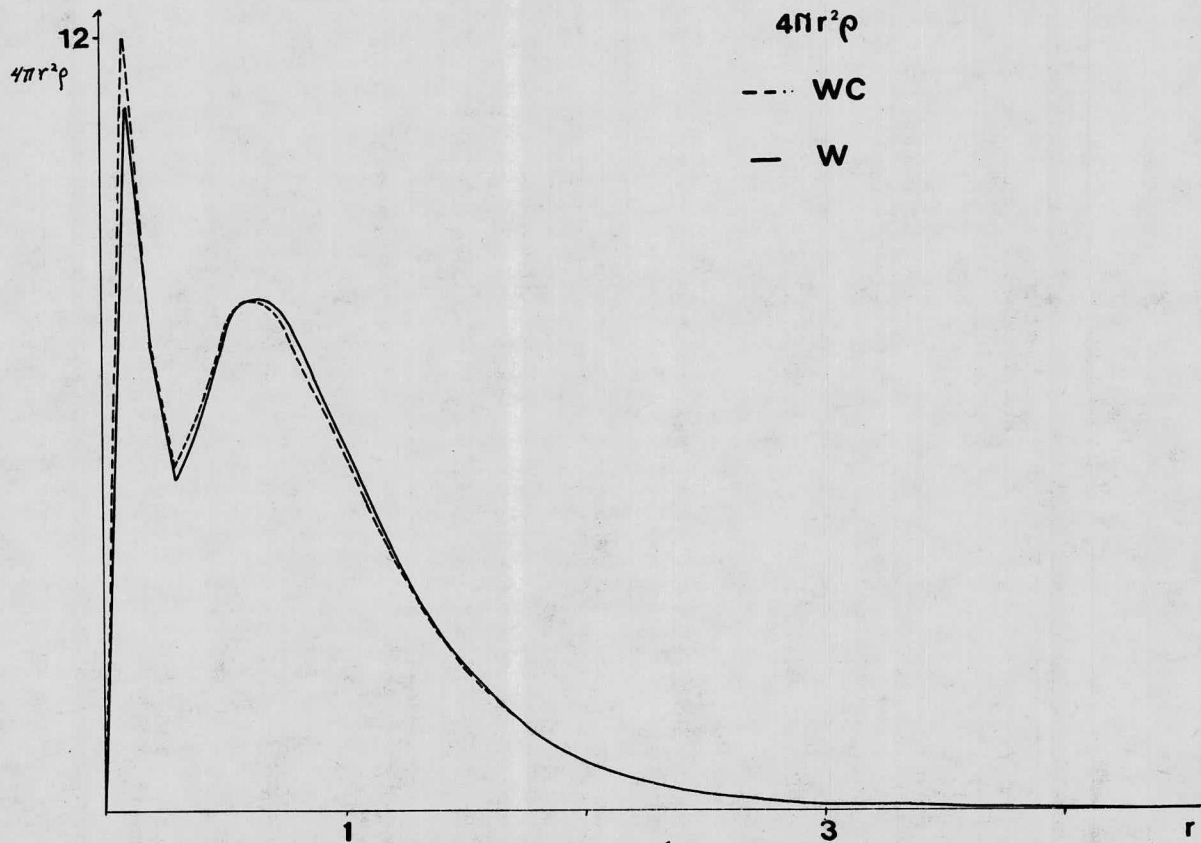


FIG. 9 Densidades radiales del Ne. Línea continua $X_{\alpha W}$ Y línea rayada $X_{\alpha WC}$ con correlación

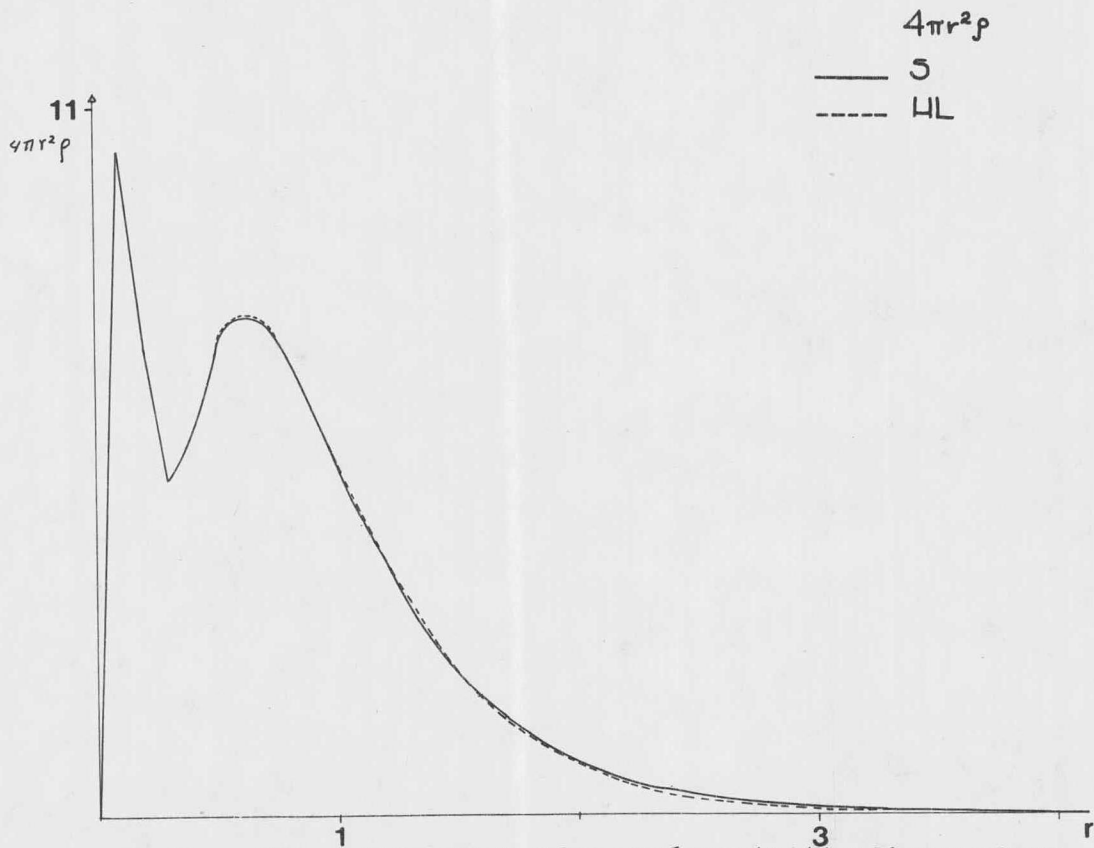


FIG. 10 Densidades radiales del Ne. Línea continua $X_{\alpha}(\alpha=2/3)$ y línea rayada HGL.

CAPITULO 5

AUTOINTERCAMBIO

En este capítulo se pretende señalar algunos aspectos que podrían mejorar los resultados obtenidos.

En las ecuaciones de HF

$$\hat{F} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (5-1)$$

donde

$$\hat{F} = -\nabla^2 - \frac{2Z}{r} + V_c(\vec{r}) + V_{XHF_i}(\vec{r}), \quad (5-2)$$

$$V_c = \sum_j \int \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}') g_{rr'} d\tau' \quad (5-3)$$

$$V_{XHF_i}(\vec{r}) = -\frac{\sum_j \int \phi_i^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}') g_{rr'} d\tau'}{\phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r})} \quad (5-4)$$

es conveniente reescribir el potencial de intercambio de tal forma que agrupemos en un término la interacción interelectrónica (Int) y por otro lado el potencial de autointercambio (auto-int) que se incluye incorrectamente en el potencial coulómico

$$V_{XHF_i}(\vec{r}) = V_{HF_i}^{int}(\vec{r}) + V_{HF_i}^{auto-int}(\vec{r}), \quad (5-5)$$

con

$$V_{HF_i}^{int}(\vec{r}) = -\sum_{j \neq i} \frac{\int \phi_i^*(\vec{r}') \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}') g_{rr'} d\tau'}{\phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r})} \quad (5-6)$$

$$V_{HF_i}^{auto-int}(\vec{r}) = -\int \phi_i^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}') g_{rr'} d\tau'. \quad (5-7)$$

Podemos ver que el término de autointercambio se cancela en forma natural en el método HF (como puede verse en las Ecs. (5-3) y (5-7) ya mencionadas en el capítulo 1).

En el método X_{HF} fue posible simplificar los cálculos al aproximar $V_{XHF_i}(\vec{r})$ por

$$V_{X\alpha\uparrow}(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3}{4}\pi\right)^{1/3} \rho^{1/3}(\vec{r}). \quad (5-8)$$

Sin embargo este potencial promedio tiene algunos defectos

1) Para un mismo valor de r , $V_{XHF_i}(\vec{r})$ puede cambiar hasta por un factor de 2 de un spin orbital a otro,

2) En el potencial de intercambio $V_{X\alpha}$ el comportamiento asintótico es incorrecto. Es decir. (5-9)

$$r V_{XHF_i}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -2$$

dado que

$$r V_{HF_i}^{auto-int}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -2 \quad (5-10)$$

$$r V_{HF_i}^{int}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0, \quad (5-11)$$

en contraste con el esquema X_α en el cual

$$r V_{X\alpha} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0, \quad (5-12)$$

Ahora bien se puede escribir el potencial de intercambio -

en la forma
$$U_\uparrow^X = U_\uparrow^{int}(\vec{r}) + U^{auto-int}(r) \quad (5-13)$$

y así el término de autointercambio exacto esta dado por

$$U^{auto-int}(\vec{r}) = - \frac{\sum_{i\uparrow} \phi_i^*(r) \phi_i(r) \int \phi_i(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}') g_{rr'} dT'}{\rho_\uparrow(\vec{r})} \quad (5-14)$$

Por lo tanto se podría proponer un modelo en el que $U^{auto-int}$

esté dado (5-14) sin que esto aumente las dificultades de cómputo y así solamente U_\uparrow^{int} será aproximado por un potencial

"local". De esta forma el potencial de intercambio tendrá el comportamiento asintótico correcto y será diferente para los diferentes spin - orbitales.

Para encontrar la forma correcta de U^{int} es conveniente

definir
$$\beta_i = \sum_{j \neq i} \phi_j^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \quad (5-15)$$

Gopinathan ²⁶ sugiere que como el radio de la esfera de Fermi se determina a partir de la densidad total de un cierto spin, el potencial de intercambio (sin auto-intercambio) debe ser proporcional a $\beta_{i\uparrow}(\vec{r}) \rho^{2/3}(\vec{r})$ y por lo tanto la energía total estará dada por

$$\langle E \rangle = \sum_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \left[-\nabla_i^2 - \frac{2z}{r} \right] + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') g_{rr'} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') dt dt' dS dS'$$

$$- \frac{1}{2} \int \sum_{i,j,\uparrow,\downarrow} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}') g_{rr'} dt dt' dS dS'$$

$$- \frac{g}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \alpha_{i,\uparrow} \int \sum_{i,\uparrow,\downarrow} \rho_i \rho_i^{-2/3}(\vec{r}) \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (5-16)$$

en donde $\alpha_{i\uparrow}$ esta dada por la ecuación (3-36). Si se procede variacionalmente se encuentra que

$$V_{\uparrow}^{auto-int} = \int \phi_{i\uparrow}^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}') g_{rr'} d\vec{r}' \quad (5-17)$$

$$V_{\uparrow}^{int}(\vec{r}) = -\frac{g}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \alpha \left(2 \rho_{i\uparrow}(\vec{r}) \rho_{\uparrow}^{-2/3}(\vec{r}) - \frac{2}{3} \rho_{\uparrow}^{-5/3}(\vec{r}) \sum_{i,\uparrow} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \rho_{i\uparrow}(\vec{r}) \right) \quad (5-18)$$

Puede verse que en las regiones en que el auto-intercambio no domina $\beta_{i\uparrow} \approx \rho_{\uparrow}$ y la Ec (5-18) y la Ec (5-17) se reduce a la Ec (5-8).

Para comprobar la validez de este modelo, hemos calculado algunas propiedades y los resultados se presentan en las tablas X y XI y en la Fig 11. Puede verse que los resultados obtenidos no son buenos, fundamentalmente en lo -- que se refiere a energías totales. Esto puede deberse a que el factor propuesto por Gopinathan de $U^{int} \sim \alpha_{\omega} \rho_{\uparrow}^{-2/3} \beta_{i\uparrow}$ no sea estrictamente válido, es decir, por un lado α_{ω} se derivó para un sistema de n electrones sin tomar en cuenta

explícitamente el auto-intercambio. Sin embargo en el trabajo de Lindgren y Schwarz ²⁷ se demuestra que los valores de α_{HF} disminuyen alrededor de 0.1 a 0.2 cuando se separan las dos contribuciones al intercambio y se supone que

$$U^{int} \sim \alpha p_i^{1/3}$$

Esto indica que la teoría basada en las matrices de densidad debería ser elaborada nuevamente considerando desde el principio la separación pues, además, la forma propuesta por Gopinathan satisface sólo aproximadamente las condiciones a la frontera, que debe cumplir la densidad de intercambio. Sin embargo esta modificación no es fácil de hacer.

TABLA 10

Energías de auto-interacción, intercambio interelectrónico y total obtenidas mediante el modelo X_{α} -SI para varios átomos (Ry).

Atomo	Z	-E auto-inter.	-E int.inter.	- E _I int.total	-E _{II} int.HF	Dif. E _{II} - E _I	-E _{TI} X α -SI	-E _{TII} H - F	Dif. E _{TII} - E _{TI}
C	6	9.378	2.567	11.945	10.071	1.874	76.852	75.377	1.475
N	7	11.794	4.436	16.230	13.283	2.947	111.280	108.802	2.478
O	8	14.360	6.272	20.632	16.307	4.325	153.223	149.619	3.604
F	9	17.165	8.664	25.829	19.803	6.026	203.821	198.819	5.002
Cl	17	42.338	31.115	73.453	54.514	18.939	936.159	918.963	17.196

TABLA 11

Densidades de spin en el núcleo obtenidas mediante diferentes modelos (unidades atómicas)

Atomo	Modelo	1s	2s	3s	4s	total.
N	$X_{\text{wauto-int}}$	-1.4783	1.162			-0.3163
$n_1 = 5$	SUHF	-0.7432	0.9307			0.1875
$n_1 = 2$	MBPT					0.7255
	Exp					0.7492
Na	$X_{\text{wauto-int}}$	0.1010	-0.1521	0.9691		0.9180
$n_1 = 6$	SUHF	0.046	0.0746	0.5265		0.6474
$n_1 = 5$	MBPT					0.0975
	Exp					0.0971
P	$X_{\text{wauto-int}}$	-0.173	-0.1881	-0.0238		-0.3849
$n_1 = 9$	SUHF	-0.3548	0.2347	-0.0193		-0.1394
$n_1 = 6$	MBPT					0.0826
	Exp					0.0913
As	$X_{\text{wauto-int}}$	-0.5998	-0.024	-0.2608	-2.9231	-3.8077
$n_1 = 18$	SUHF	-0.2681	0.0329	0.2812	-0.6429	-0.5969
$n_1 = 15$	MBPT					- - - -
	Exp					-0.2595

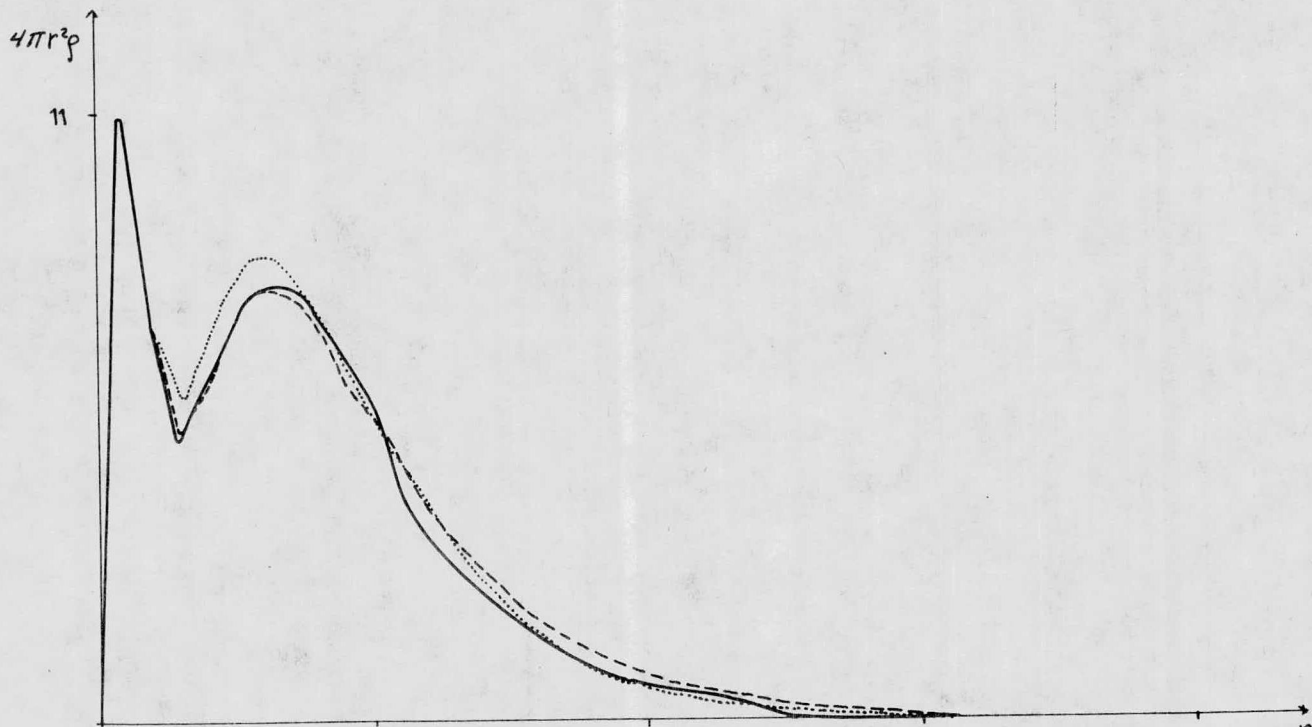


FIG. 11 Densidad¹ radial del Ne. Línea continua HF. Línea³ rayada $X_{\alpha w}$. Línea punteada $X_{\alpha w}$ con autointercambio explícito.

CONCLUSIONES

El objeto de este estudio fue el de determinar que modelo de intercambio y correlación de los más comúnmente usados sería el idóneo. Creemos que el $X_{\alpha\beta}$ ofrece las mejores posibilidades. Sin embargo es necesario incluir esquemas más apropiados de correlación en conjunto con este modelo de intercambio para poder predecir propiedades con precisión .

También sería interesante estudiar a fondo el modelo de autointercambio basado en las matrices de densidad.

APENDICE

Se ha anexado el listado del programa con el que se efectuarón los cálculos $\chi_{\alpha}, \chi_{\alpha\beta}$ y los de HGL.

El programa utilizado para el cálculo del autointercambio es algo diferente ya que necesita calcular un potencial para cada estado.

- -

REFERENCIAS

- (1) J.C. Slater, Phys Rev. 81, 385 (1951).
- (2) R. Gaspar, Acta Phys. Acad. Sci. Hung 3, 263 (1954)
- (3) W. Kohn y L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- (4) J.C. Slater, 'Quantum Theory of Molecules and Solids'
(MacGraw Hill, N.Y., 1974) Vol. 4.
- (5) F.Herman, J.P. Van Dyke y I.B.Ortenburger, Phys. Rev.
Letters 22, 807 (1969).
- (6) O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B13,
4274 (1976).
- (7) P. Hohenberg y W. Kohn. Phys. Rev. 136, B864, 10 (1969)
- (8) P. Gombas.'Die Statistische Theorie des Atoms and ihre
anwendungen! Springer - Verlag, Berlin (1949).
- (9) I. Lingren, Phys Letters 19, 382 (1965).
- (10) E.A. Kmetko, Phys. Rev. A7, 37 (1970).
- (11) J.C. Slater, Phys. Rev. B5, 844 (1972);
J.C. Slater y J.H. Wood, Int. J. Quantum Chem. 45, 3 (1971).
- (12) K. Schwarz, Phys. Rev. B5, 2466 (1972).
- (13) M. Berrondo y O. Goscinski, Phys. Rev. 184, 10 (1969).
- (14) M.S. Gopinathan, M.A. Whitehead y R. Bgdanović Phys. Rev
A 14, 1 (1976)
- (15) J.L. Gázquez y J Keller, Phys. Rev A 16, 4 (1977).
- (16) W. Kutzelnigg, G del Re , y G Berthier
- (17) K. Schwarz y Herman, J. Phys. (París) Colloque (3,Supl.
a Nos. 5 y 6, 33, (3-277) (1972).
- (18) K.Schwarz, Chemical Physics 7, 94 (1975).
- (19) A. Garritz, Tesis de Doctorado, Fac. de Química UNAM (1977).
- (20) F. Herman y S. Skillman, " Atomic Structure Calculations"

(Practice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1963)).

- (21) M.Tinkham, "Group Theory and Quantum Mechanics" (Mc Graw-Hill, N.Y. 1964).
- (22) L. Hedin y B.I. Lundqvist, J Phys.C:Solid st. Phys, 4, 2064 (1971); O.Guannarsson, y B.I. Lundqvist, Phys. Rev. A15, 2135 (1977).y referencias que citen.
- (23) R.Lobo, K.S.Singwi y M.P. Tosi, Phys. Rev. 186, 470 (1969)
- (24) E. Clementi, Int. J. of Quantum Ch. 35 , 179, (1969)
- (25) E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
- (26) M.S. Gopinathan, Phys. Rev. A15, 2135 (1977).
- (27) I. Lindgren y K.Schwarz, Phys. Rev A 5, 542 (1972).

B67CC/B7700 FORTRAN COMPILATION MARK 2.

FILE 5=DATCS,UNIT=READER

FILE 7=PERF,UNIT=PRINTER

FILE 10=HEXDD,UNIT=DISK,RECCRD=14

CC ORIGINALY WRITTEN BY SHERWOOD SKILLMAN
CC RCA LABORATORIES, PRINCETON, NEW JERSEY, SPRING 1961
CC MODIFIED BY FRANK HERMAN, SUMMER 1961
CC FURTHER MODIFIED BY RICHARD KORTUM, LOCKHEED RESEARCH
C LABCRATCHIES, PALO ALTO, CALIFORNIA, SUMMER 1962

```
DIMENSION NST(2),AL(2),ALCO(2),NNLZ(36),WNL(36),AKKK(36),
1EEXX(2),EECC(2),RU2(441),BUKEEP(441),X(441),R(441),
2RU(445),VC(441),SILC(441),RH(5,441),R02(2,441),VECOR(2,441),
3VCUL(441),VE(2,441),SNL(36,441),RUEXCH(2,441),A(4,5)
4,RHEX(441),FHFX(2,441),VEBETA(2,441)
DIMENSION ECC(36),KITOT(441)
COMMON/DATA/SNL,RH1,VE,VECOR,VCCUL,RUEXCH,R,V,SNLC
COMMON/THCHAS/RHTCT,KTF
COMMON/KAT/Z,NBLOCK,ISPIN,ISPOL,NST,NSHE,MESH,WNL
COMMON/DATU/EEEE,EENN,EXX,ESEE,EXSE,EEC,EKIN
COMMON/KATU17/EET
COMMON/EATHEX/RHEX,RHHEX
COMMON/EATIL/RH2,ITOT
COMMON/DABET/VEBETA
NCAS=C
REAL(5,1) NCASES
1
662 1 FURNAT(12)
NCAS=NCAS+1
C REAL IN FEADING CARD
9000 READ(5,9000)
1 FURNAT(1F1,72H)
WRITE(6,9000)
C READ IN CONTROL PARAMETERS
READ(5,2)ISPOL,KLY,ICOR,IALF,MKEEP,INTHEX,IWAT,NETO,IBETA,AVF,KTF,
```

```

1KMOD,ITOT,IHED
WRITE(6,2)ISPOL
1FORMAT(9I3,F4.2,4I3)
C 2
READ(5,3)NEUP,NECO,NST(1),NST(2),Z,ION
WRITE(6,3)NEUP,NECO,NST(1),NST(2),Z,ION
3FORMAT(4I4,F4.2,I4)
C 33
FORMAT(4I4,F4.0,I4)
CALCULATE EXCHANGE AND CORRELATION PROPORTIONALITY CONSTANTS
IF(CIAF.EQ.0) GO TO 4
READ(5,6)AL(1),AL(2),BETA,FACBET,ITAN
WRITE(6,6)AL(1),AL(2),BETA,FACBET,ITAN
6FORMAT(4F10.5,I4)
C
4AL(1)=0.6985*(1+2.5148/NEUP)/((1+3.7723/NEUP)**(2./3.))
IF(ISPOL.EQ.1)AL(2)=0.6985*(1+2.5148/NECO)/((1+3.7723/NECO)
1** (2./3.))
ALCO(1)=0.1538/((1+3.7723/NEUP)**(2./3.))
IF(ISPOL.EQ.1)ALCO(2)=0.1538/((1+3.7723/NECO)**(2./3.))
17IF(CIWA.NE.0)READ(5,8)RADION,CHARGE
8FORMAT(2F10.8)
800IF(CIWA.NE.0)WRITE(6,800)RADION,CHARGE
800FORMAT(4X,2)USING WATSON TECHNIQUE WITH RADIUS>=F10.6,2AND CHARGEZ
C 1
F10.6)
C 7
READ(5,7)IN PRINCIPAL QUANTUM NUMBER AND ANGULAR MOMENTUM
NUMBER, OCCUPATION AND TRIAL EIGENVALUE
7FORMAT(14,F4.0,F10.4)
NSHE=NST(1)+NST(2)
READ(5,7)(NNLZ(I),WWNL(I),EE(I),I=1,NSHE)
WRITE(6,7)(NNLZ(I),WWNL(I),EE(I),I=1,NSHE)
ZZZ=ICN+1
WWW=C.0
DO 112 I=1,NSHE
112WWW=WWW+WWNL(I)
IF(CABS(Z+1.0-WWW-ZZZ)-C.001)114,113,113
113WRITE(6,5)
5FORMAT(4X,2)CONTROL CARDS INCORRECT)
114CONTINUE
IF(KEY.EQ.1)GO TO 86
IF(KKEEP.NE.0)GO TO 20
IF(KEY.F4.0)-READ(5,21)(RUKEEP(M),M=1,437,4)
21FORMAT(7F8.5,9F7.5)
20DO 22 KK=1,437,4
22RU2(KK)=RUKEEP(KK)
C 86
ASSIGN PARAMETER VALUES THAT WILL REMAIN CONSTANT THROUGH
THE RUN
86PAL=0.000001
TOL=0.0001
THRES=0.0001
MESH=441
MAXIT=40
DELTA=100000.0
NITER=0
TOL3=2.*TOL
NBLOCK=MESH/40
ISPIN=1
IF(ISPOL.EQ.1)ISPIN=2

```

```

C=0.88534138/4**(.1/3.)
TRC2=2+2
DO 23 I=1,ISPIN
VE(I,1)=-9.6E35
C 23 CUNSTRUCT X AND R MESHES
I=1
X(I)=0.0
R(I)=0.0
DELTA X=0.0025
DO 250 J=1,NBLOCK
DO 240 K=1,40
I=I+1
240 X(I)=X(I-1)+DELTA X
250 DELTA X=DELTA X+DELTA X
DO 260 I=2,MESH
R(I)=C*X(I)
260 IF(KEY.EG.1)GO TO 28
DO 110 I=1,437,4
110 RU(I)=-RU(2(I))*TMOZ
RU(441)=RU(437)
RU(445)=RU(437)
M=9
DO 111 I=1,437,4
M=M-1
IF(M) 1100,1101,1101
1100 RU(I+1)=(22.0*RU(I)+11.0*RU(I+4)-RU(I+8))/32.0
RU(I+2)=(16.0*RU(I)+15.0*RU(I+4)-RU(I+8))/24.0
RU(I+3)=(6.0*RU(I)+27.0*RU(I+4)-RU(I+8))/32.0
M=9
GO TO 111
1101 RU(I+1)=(21.0*RU(I)+14.0*RU(I+4)-3.0*RU(I+8))/32.0
RU(I+2)=(3.0*RU(I)+6.0*RU(I+4)-RU(I+8))/8.0
RU(I+3)=(5.0*RU(I)+30.0*RU(I+4)-3.0*RU(I+8))/32.0
111 CONTINUE
DO 26 I=1,ISPIN
DO 27 J=2,MESH
27 VE(I,J)=RU(J)/R(J)
C 26
CREATE FIRST CHARGE DENSITY
DO 31 M=1,NSHE
KI=1
IF(M.GT.NST(1)) KI=2
IF(M.EQ.1.OR.M.EQ.(NST(1)+1)) GO TO 300
GO TO 301
300 DO 30 J=1,MESH
30 V(J)=VE(KI,J)
301 E=EE(M)
NN=NNLZ(M)/100
LAM=NNLZ(M)/10-10*NN
XL=LAM
CALL SCHEG(Z,E,LAM,NN,KKK,MESH,C,THRESH)
DO 29 I=1,KKK
29 SML(M,I)=SML(I)
NKKK(M)=KKK
31 EE(M)=E
DO 73 I=1,ISPIN
DO 74 J=1,MESH
74 RH1(I,J)=0.0
73 CONTINUE
DO 60 I=1,NSHE

```

```

KI=1
IF(I.CT.NST(1)) K1=2
DO 61 J=1,MESH
  RH1(KI,J)=RH1(KI,J)+MMAL(I)*SNL(I,J)**2
60 CONTINUE
C START SCF PROCEDURE UNTIL CONVERGENCE
35 NITER=NITER+1
  IF(KEY.EG.1.AND.NITER.GT.0)AVF=0.5
  IF(MAXIT-NITER) 405,28,28
405 CONTINUE
  WRITE(6,450)
450 FORMAT(4X,22NOT CONVERGED IN 20 ITERATIONS>>,//,4X,
12MESH PCINT2,10X,20CLD2,16X,2NEW2)
  DO 410 I=1,MESH,5
    WRITE(6,452) X(I)
410 WRITE(6,451) (RH1(K,I),RH2(K,I),K=1,ISPIN)
451 FORMAT(16X,1PD15.8,4X,1PD15.8)
452 FORMAT(4X,1PD15.8)
  CALL EXIT
28 CONTINUE
C CONSTRUCT ATOMIC POTENTIAL
  IF(KTF.NE.0)GO TO 201
  IF(KEY.EG.1.AND.NITER.EQ.0)CALL INTERP(KEY,NITER)
201 IF(KTF.NE.0.AND.NITER.EQ.0)CALL STARTO(R,MESH,KMCD)
  CALL COULCH(CEELNN,EEEE,NITER,KEY)
  CALL EXCF(EEEX,EXX,AL,NITER,KEY,IHED,EEC)
  IF(CIBETA.NE.0)CALL SBETA(BETA,EBET,FACBET,AL,ITAN)
  IF(CIWAT.NE.0)CALL WATSON(RADICN,CHARGE,MESH,ISPIN,R,RUEXCH)
  IF(CICCR.NE.0)CALL CORREL(EECE,EEC,NETO,PAL,ALCC)

  DU 40 I=1,ISPIN

  DO 41 J=2,MESH
    RH2(I,J)=VE(I,J)
41 VE(I,J)=(VCOUL(J)+RUEXCH(I,J))+VBETA(I,J)+VECOR(I,J)/R(J)
40 CONTINUE

  IF(KEY.EG.1.AND.NITER.EQ.0)GO TO 302
  CALL KINETIC(ERIN,EE,RH2)
  CALL PERT(MKKK,EE,RH2)

302 DU 44 M=1,NSHE
  KI=1
  IF(M.GT.NST(1)) K1=2
  IF(M.EG.1.DR.M.EQ.(NST(1)+1)) GO TO 303
  GO TO 304
303 DO 45 J=1,MESH
45 V(J)=VE(KI,J)
304 E=EE(M)

```

```

NN=NNLZ(N)/100
LAM=NNLZ(F)/10-10*NN
XL=LAM
CALL SCHEG(Z,L,LAM,NN,KKK,MESH,C,THRESH)
DO 46 I=1,KKK
46 SNL(N,I)=SNL0(I)
NKKK(N)=KKK
44 EEC(E)=E
IF(NITER.GT.0) GO TO 84
DO 852 I=1,ISPIN
DO 853 J=1,MESH
853 RH1(I,J)=C.0
852 CONTINUE
DO 850 I=1,NSHE
KI=1
IF(I.GT.NST(1)) KI=2
DO 851 J=1,MESH
851 RH1(KI,J)=RH1(KI,J)+WWNL(I)*SNL(I,J)**2
850 CONTINUE
CALL KINETIC(EKIN,EE,RH2)
84 DO 42 I=1,ISPIN
DO 43 J=1,MESH
43 RH2(I,J)=C.0
42 CONTINUE
DO 47 I=1,NSHE
KI=1
IF(I.GT.NST(1)) KI=2
DO 48 J=1,MESH
48 RH2(KI,J)=RH2(KI,J)+WWNL(I)*SNL(I,J)**2
47 CONTINUE
TEST SELF CONSISTENCY
IF(KEY.EQ.1.AND.NITER.EQ.0) GO TO 82

```

```

DELTA=0.C
DO 50 I=1,ISPIN
DO 50 J=1,MESH
SNL0(J)=RH2(I,J)-RH1(I,J)
SNLC(J)=ABS(SNL0(J))
IF(SNL0(J)-DELTA) 50,50,52
52 DELTA=SNL0(J)
IDELTA=J
50 CONTINUE
49 CONTINUE
WRITE(6,53) DELTA
53 FORMAT(4X,2LARGEST ERROR FOR BOTH SPINS=,1PD16.8)
82 WRITE(6,89) EEE+EENN+EXX+EEC+EKIN+EBET
88 WRITE(6,88)
88 FORMAT(4X,2ORBITAL=,10X,2OCCUPATION=,10X,2EIGUENVALUE=)
89 WRITE(6,89) (NNLZ(I),WWNL(I),EE(I),I=1,NSHE)
89 FORMAT(4X,I6,11X,F10.4,10X,1PD16.8)
71 WRITE(6,71) EEE,EENN,EXX,EESE,EXSE,EEC,EKIN,ETOT
71 FORMAT(4X,2ENERGY COMPONENTS=,7,4X,2SEL-EL=,1PD16.8,/,4X,
12EL-U=,1PD16.8,/,4X,2EXCH=,1PD16.8,/,4X,2SELF-EX=,1PD16.8,
2/,4X,2EXCH=,1PD16.8,/,4X,2CORREL=,1PD16.8,/,4X,2KINETIC=,
31PD16.8,/,4X,2TOTAL ENERGY=,1PD16.8)
72 WRITE(6,72) EBET
72 FORMAT(7,4X,2GRADIENTS=,1PD16.8)

```

```

IFLAG=0
MAXITER=3
CALL INTERP( IFLAG )
IF( NITER.GE. MAXITER ) GO TO 54
55 DO 56 I=1,ISPIN
DO 57 J=1,MESH
57 RH1(I,J)=RH2(I,J)

56 CONTINUE
GO TO 35
54 WRITE(6,828)
828 FORMAT(1F1)
WRITE(6,200)
WRITE(6,203) DELTA
WRITE(6,88) NITER
WRITE(6,86) (RNLC(I),WNLC(I),EEC(I),I=1,NSHE)
WRITE(6,71) EEE,EEEN,EXX,EESE,EXSE,EEC,EKIN,ETOT
WRITE(6,72) EBET
80 FORMAT(4X,2CONVERGED IN2,I4,2ITERATIONS2)
IFLAG=1
CALL INTERP( IFLAG )
IF( INTHEX.NE.0 ) CALL INTERP( KEY, NITER )
IF( NCASES.LT. NCASES ) GO TO 662
CONTINUE
CALL EXIT
END

```

```

SUBROUTINE SCHEQ(ZZ,EN,LAMBDA,NOFL,KKK,MESS,SCF,THRESH)
SUBROUTINE SCHEQ
COMPUTE ENERGY EIGENVALUE AND WAVE FUNCTION
ORIGINALLY WRITTEN BY SHERWOOD SKILLMAN
RCA LABORATORIES, PRINCETON, NEW JERSEY, SPRING 1961
MODIFIED BY FRANK HERMAN, SUMMER 1961
FURTHER MODIFIED BY RICHARD KORTUM, LOCKHEED RESEARCH
LABORATORIES, PALO ALTO, CALIFORNIA, SUMMER 1962

```

```

DIMENSION GC(441),SNL(36,441),RH1(2,441),VE(2,441),VECOR(2,441),
1 VCOUL(441),RUEXCH(2,441),R(441),V(441),SNLO(441),NST(2),WNL(36),
2 PC(5),G(5),T(5),D(5)
COMMON/ DATA / SNL,RH1,VE,VECOR,VCOUL,RUEXCH,R,V,SNLO
COMMON/ DATE / Z,NBLOCK,ISPIN,ISPCL,NST,NSHC,MESH,WNL

```

```

SET UP CONSTANTS AND INITIALIZE

```

```

Z=ZZ
LAM=LAMBDA
NN=NOFL
MESS=MESS
C=SCF
MANY = 200
73 E=EN
MORREV=0
LESSV=0
MORRE=0.0
ELTRES=0.0
MORE=C
LESS=C
DE=C.C
NPRINT=0
LAMM=LAM-1
LAMP=LAM+1
XLP=LAMP
NUCK=LNN-LAMP
B=LAM*LAMP
CC=R(2)
H=OC
HSQ=H*H
B3=(V(3)-V(2))/H-Z/HSQ
Y=H+H
FLP=4*LAM+6
SLPT=6*LAM+12
ELP1=8*LAM+20
A1=-Z/XLP
YSQ=Y*Y
B1=-Z-Z
AB1=A1*B1
AB3=A1*B3

```

```

RAISE H AND Y TO LAM+1

```

```

HTL=H
YTL=Y
IF(LAM)77,1102,1100
DU 1101 I=1,LAM

```

1100

```

1101 HTL=HTL*H
1102 YTL=YTL*Y
H1=HSG
BOHS=BOH/HSG
BOH=BOH/H
BTH=BOH/H
BO3=BOH+BOH+BTH
BO4=BOH/4.0+BOH/2.0+BTH+BTH
EPL=E+LAM
FPL=F+LAM
XIFC=C*.21701389E-4

C
C START OUTWARD INTEGRATION
10 NPRINT=NPRINT+1
EPS = E-EG
EG = E
IF(MANY=NPRINT) 900,75,75
900 WRITE (6,901)NN,LAM,Z
901 FORMAT (2CH 'NO CONVERGENCE CN,14,I1,F4.0')
777 NSTOP=77
777 WRITE (6,770)NSTOP
770 FORMAT (5H'NSTOP,14,8HIN SCHEQ')
CALL EXIT
75 DO 11 I=1,MESH
11 SNLOC(I)=0.0
IF(NPRINT-1) 77,500,529
500 CONTINUE
DO 502 I=4,MESH
QQ(I) = V(I)+B7(R(I)*R(I))-E
502 CONTINUE
516 M=MESH
DO 519 M=1,MESH
IF(QQ(M)) 519,520,520
519 IK=M+1
GO TO 525
520 M=M-1
521 NSTOP =521

C
C Q IS EVERYWHERE POSITIVE
GO TO 777
525 IF(MESH=IK) 526,526,535
526 EPS = QQ(MESH-40)
E = E+EPS
529 CONTINUE
DO 530 I=4,MESH
QQ(I) = QQ(I)-EPS
530 GO TO 516
535 CONTINUE
14 NCRSS=C
SIGN=1.0
H=GC
Y=H+H
C B = LAM*(LAM+1)
C B1 = -2.*Z
B2=3.*C+Z/H-E+2.0*V(2)-V(3)
C B3=(V(3)-V(2))/H -Z/HSG
C A1 = -Z/(LAM+1)
A2=(A1+B2)/FLPS

```



```

C      A2=(A1*B1+B2)/(4*LAM+6)
C      A3=(A2*B1+A1*B2+B3)/(8*LAM+12)
C      A4=(A3*B1+A2*B2+A1*B3)/ELPT
C      P(3)=(1.0+C*(A1+H*(A2+H*(A3+H*(A4))))*HTL
C      P(4)=(1.0+C*Y*(A1+Y*(A2+Y*(A3+Y*(A4))))*YTL
C      Q(3)=(1.0+C*A1*Y+A2*Y**2+A3*Y**3+A4*Y**4)*Y***(XL+1.0)
C      Q(4)=(1.0+C*A1*Y+A2*Y**2+A3*Y**3+A4*Y**4)*Y***(XL+1.0)
C      Q(3)=(B+B1*H+B2*H**2+B3*H**3)/H**2
C      Q(4)=(B+B1*Y+B2*Y**2+B3*Y**3)/Y**2
C      SNLC(2)=P(3)
C      SNLC(3)=P(4)
      I=3
      LX=CC
      H1=H**2
      H2=H1/12.0
      T(3)=P(3)*(1.0-H2*Q(3))
      T(4)=P(4)*(1.0-H2*Q(4))
      D(4)=T(4)-T(3)
      NCOUNT=3
      NINT=2
      I=I+1
15  IF (I=MESH) 16,3,3
      IF (NDCR=NCRGSS) 32,33,33
3   IF (I=MESH) 16,3,3
      IF (NDCR=NCRGSS) 32,33,33
C      RETURN TO BEGINNING OF OUTWARD INTEGRATION IF NECESSARY
C
16  Q(5)=QQ(I)
      IF (IK=I) 9,29,21
21  D(5)=D(4)+H1*Q(4)*P(4)
      T(5)=T(4)+I(4)
      IF (1.0-ABS(H2*Q(5))) 3,3,501
501 P(5)=T(5)/(1.0-H2*Q(5))
      SNLC(I)=P(5)
      IF (SIGN) 211,77,212
211 IF (P(5)) 23,23,22
212 IF (P(5)) 22,23,23
22  NCRGSS=NCRGSS+1
C      COUNT CHARGES IN SIGN
C
23  SIGN=-SIGN
      NCOUNT=NCOUNT+1
      IF (7-NCOUNT) 77,24,25
24  NCOUNT=2
25  NINT=NINT+1
      IF (40-NINT) 77,26,27
26  DX=DX+DX
      H=DX
      H1=H**2
      H2=H1/12.0
      NINT=0
      T(5)=P(5)*(1.0-H2*Q(5))
      T(3)=P(3)*(1.0-H2*Q(3))

```

```

27 D(5)=T(5)-T(3)
   DO 28 K=1,4
   T(K)=P(K+1)
   D(K)=C(K+1)
28 Q(K)=G(K+1)
   GO TO 15
29 IF(NCOUNT=2)77,30,21
30 IF(NINT=4)21,21,31

```

MATCHING RADIUS HAS BEEN REACHED GOING OUT
IF NDCR NOT EQUAL TO NCROSS, MODIFY TRIAL EIGENVALUE

```

31 EIGEN=E
   IF(NDCR=NCROSS) 32,35,33
32 MORE=1

```

TOO MANY CROSSINGS, INCREASE ABSF(E)

```

   MOREV=MOREV+1
   IF(MOREV=1) 50,53,52
50 NSTOP=50
   GO TO 777

```

```

52 IF(E=EMORE) 53,54,54
53 EMORE=E
   IF(LESS) 55,56,64
55 NSTOP=55
   GO TO 777

```

```

56 E=1.25*EG
   GO TO 10
33 LESS=1

```

TOO FEW CROSSINGS, DECREASE ABSF(E)

```

   LESSV=LESSV+1
   IF(LESSV=1) 57,60,59
57 NSTOP=57
   GO TO 777

```

```

59 IF(ELESS=E) 60,61,61
60 ELESS=E
   IF(MORE) 62,63,64
62 NSTOP=62
   GO TO 777

```

```

63 E=0.75*EG
   GO TO 10
64 E=0.5*(EMORE+ELESS)
   GO TO 10

```

```

35 IF(ABS(SNLO(I-1))-ABS(SNLO(I-2))) 351,354,354

```

CHECK TO SEE THAT HAVE IS IN THE DAMPED REGION (ABSOLUTE VALUE
DECREASING AND SIGNS ALIKE)

```

351 IF(P(5)) 352,21,353
352 IF(SNLE(I-2)) 401,21,21
353 IF(SNLD(I-2)) 21,21,401
354 IF(1.CE+25=ABS(P(5)))33,33,21

```

LARGE ABSOLUTE VALUE OF P IN WHAT SHOULD BE THE DAMPED REGION
INDICATES TOO FEW PEAKS, DECREASE ABSF(E)
NCR NDCR = NCROSS AND MATCHING RADIUS LIES IN DAMPED REGION

```

C
401 XMATCH=I-2)
PPOUT=(T(4)-T(2)-0.5*(P(4)-P(2)))/H
S2=PPOUT/P(3)
INTEGRATION IS BY 8 APPLICATIONS OF NEWTON-COTES CLOSED
QUADRATURE FOR FIVE INTERVALS ON EACH BLOCK
XIFC=(5*H(BLOCK 1)/288)/2, F(1)=0.0025*SCALE FACTOR
SUM1=C.C
XIF=XIFC
I=1
VALUE=0.C
36 MM=8
SUM2=C.C
XIF=XIF+XIF
37 Y=VALUE
VALUE=SNLC(I+5)**2
SUM2=SUM2+19.0*(VALUE+Y)+75.0*(SNLC(I+4)**2+SNLC(I+1)**2)
1+50.0*(SNLC(I+2)**2+SNLC(I+3)**2)
I=I+5
IF (IMATCH-I) 77,39,371
371 MM=MM-1
IF (MM) 77,38,37
38 SUM1=SUM2*XIF+SUM1
GO TO 36
39 SUM1=SUM1+SUM2*XIF
40 S1=SUM1/P(3)**2
PMATCH=P(3)
IF (CN=1) 77,41,42
41 XINW=EPL*XMATCH
FOR N =1, START INWARD INTEGRATION AT(8+LAM)*XMATCH OR X MAX
GO TO 421
42 XINW=FPL*XMATCH
FOR N NOT=1, START AT (5+LAM)*XMATCH OR X MAX (END OF MESH)
421 DO 44 I= 41,MESH,40
IF (XINW=R(I)) 43,43,44
43 KKK=I
GO TO 45
44 CONTINUE
KKK=MESH
45 I=KKK
DX=R(I-1)-R(1)
H=DX
HSQ=H*H
HSQ12=HSQ/12.0
Q(3)=QG(3)
P(3)=EXP(-R(1)*SQRT(Q(3)))
402 SUM3=P(3)/Q(3)
I=I-1
Q(4)=QG(I)
P(4)=EXP(-R(I)*SQRT(Q(4)))
404 IF (ABS(P(4))-1.0E-35) 4041,4041,405
4041 KKK=KKK-40
4042 IF (KKK=IMATCH) 4042,4042,45
4042 WRITE (6,4043)Z ,NN,LAM,KKK

```

```

4C43 43 INFORMAT (CHCAT ZE, F6, 0, 8H, NL = I3, I1, 7L, KKK = I5, 2H, IS LESS TH,
INMATCH = 43, INWARD INTEGRATION WILL BE TRIED AT KKK+40)
K(K) = KKK + 40
P(4) = 1.5E-35
P(3) = 1.0E-35
405 IF (PMATCH) 102, 77, 103
102 P(3) = P(3)
P(4) = P(4)
103 SNLC(I, 1) = P(3)
SNLC(I, 2) = P(4)
T(3) = P(3) * (1.0 - HSG12 * Q(3))
T(4) = P(4) * (1.0 - HSG12 * Q(4))
D(4) = T(4) - T(3)
104 DO 106 M = 2, 40
I = I - 1
Q(5) = QG(I)
D(5) = HSG * Q(4) * P(4) + D(4)
T(5) = D(5) + T(4)
P(5) = T(5) / (1.0 - HSG12 * Q(5))
IF (I = MATCH + 1) 77, 200, 105
105 SNLC(I) = P(5)
DO 106 K = 1, 4
P(K) = P(K+1)
T(K) = T(K+1)
D(K) = D(K+1)
106 Q(K) = Q(K+1)
Q(5) = QG(I = 2)
D(5) = HSG * Q(4) * P(4) + D(4)
T(5) = D(5) + T(4)
P(5) = T(5) / (1.0 - HSG12 * Q(5))
10.0330625 * P(4) + 0.2734375 * P(5) = 0.546875 * P(3) + 0.21875 * P(2)
I = I - 1
DX = DX / 2.0
Q(5) = QG(I)
H = DX
HSG = H + H
HSG12 = HSG / 12.0
T(5) = P(5) * (1.0 - HSG12 * Q(5))
T(4) = P(4) * (1.0 - HSG12 * Q(4))
D(5) = T(5) - T(4)
SNLC(I) = P(5)
DO 107 L = 1, 4
P(L) = P(L+1)
T(L) = T(L+1)
D(L) = D(L+1)
107 G(L) = G(L+1)
GU IC 104
MATCHING RADIUS HAS BEEN REACHED COMING IN
C
C
C
200 K = KKK
VALUE = SNLC(K) ** 2
GU IC 202
2001 CONTINUE
201 SUM3 = SUM3 + XIF * SUM4
XIF = XIF * 0.5
202 MP = 8
SUM4 = 0.0
203 Y = VALLE

```

```

VALUE=SNLC(K-5)**2
SUM4=SUM4+19.0*(VALUE+Y)+75.0*(SNLC(K-1)**2+SNLC(K-4)**2)
1+50.0*(SNLC(K-2)**2+SNLC(K-3)**2)
K=K-5
IF(K=IMATCH) 77,2031,2030
2030 MM=MM-1
IF(MM) 77,2001,203
2031 SUM3=SUM3+XIF*SUM4
204 S3=SUM3/F(4)**2
PPIN=(T(5)-T(3)-0.5*(P(5)-P(3)))/H
S4=PPIN/F(4)
DE=(S2-S4)/(S1-S3)
IF(ABS(DE/E)-THRESH) 300,205,205
205 E=E+DE
IF(E) 10,206,206
206 E=L*DE
DE=DE/2.0
GU TO 205

C
C
C IMPROVE TRIAL EIGENVALUE BY PERTURBATION THEORY IF NECESSARY
CALCULATE THE NORMALIZED WAVE FUNCTIONS
300 POP=PMATCH/P(4)
DO 302 J=IMATCH,KKK
302 SNLC(J)=SNLC(J)*POP
SUM1=0.0
J=1
XIF=XIFC
VALUE=0.0
303 MM=8
XIF=XIF+XIF
SUM2=0.0
304 Y=VALUE
VALUE=SNLC(J+5)**2
SUM2=SUM2+19.0*(VALUE+Y)+75.0*(SNLC(J+4)**2+SNLC(J+1)**2) +50.0*(
1SNLC(J+2)**2+SNLC(J+3)**2)
J=J+5
MM=MM-1
IF(MM) 77,305,304
305 SUM1=SUM1+XIF*SUM2
IF(KKK=J) 77,307,303
307 C1=SQRT(SUM1)
IF(SNLC(3)) 308,77,310
308 C1=-C1
310 DO 311 I=1,KKK
311 SNLC(I)=SNLC(I)/C1
ENDE
RETURN
END

```

C
C
C
C

SUBROUTINE CROSYM(M)
WRITTEN BY I. C. HANSON, SCIENTIFIC COMPUTATION DEPARTMENT,
LOCKHEED MISSILES AND SPACE COMPANY, SUNNYVALE, CALIFORNIA
SOLVE M SIMULTANECUS EQUATIONS BY THE METHOD OF CROUT
DIMENSION A(4,5)
COMMON /MAT/A

```
N=M+1
I1=1
I3=I1
1 SUM=ABS(A(I1,I1))
DO3I=I1,N
IF(SUM=ABS(A(I,I1)))2,3,3
2 I3=1
SUM=ABS(A(I,I1))
3 CONTINUE
IF(I3=I1)4,6,4
4 DO5J=1,N
SUM=-A(I1,J)
A(I1,J)=A(I3,J)
5 A(I3,J)=SUM
6 I3=I1+1
DO7I=I3,N
7 A(I,I1)=A(I,I1)/A(I1,I1)
14 J2=I1-1
I3=I1+1
IF(J2)8,11,8
8 DO9J=I3,N
DO9I=1,J2
9 A(I1,J)=A(I1,J)-A(I1,I)*A(I,J)
IF(I1=M)11,15,11
11 J2=I1
I1=I1+1
DO12I=I1,N
DO12J=1,J2
12 A(I,I1)=A(I,I1)-A(I,J)*A(J,I1)
IF(I1=M)14,14,14
15 DO17I=1,N
J2=M-I
I3=J2+1
A(I3,N)=A(I3,N)/A(I3,I3)
IF(J2)16,18,16
16 DO17J=1,J2
17 A(J,N)=A(J,N)-A(I3,N)*A(J,I3)
18 RETURN
END
```

```

SUBROUTINE SMESHN (Y(441), Y1(441), HB, NIN)
DIMENSION Y(441), Y1(441)
ASUM=C.
BSUM=C.
YI(1)=0.
H=DX/3.
I=1
G=H/4.
KMAX=NIN/2.
NIN MUST BE AN EVEN INTEGER
DO 500 J=1, NB
DC 400 K=1, KMAX
I=I+2
BSUM=BSUM+H*(Y(I-2)+4.*Y(I-1)+Y(I))
YI(I)=ASUM+BSUM
400 YI(I-1)=YI(I-2)+G*(5.*Y(I-2)+8.*Y(I-1)-Y(I))
ASUM=YI(I)
BSUM=C.
H=H+H
G=G+G
500 CONTINUE
RETURN
END

```

```

C SUBROUTINE SINT(X,H,VALUE,NIN)
C SINT=EXTENDED SIMPSON'S RULE INTEGRATION FORMULA
C OBTAINS INTEGRAL FROM 0 TO INFINITY OF X AND CALLS IT VALUE
C DIMENSION X(441)
C CURSUM=C.C
C RUNSUM=C.C
C H*MESH=H
C I=1
C
C DO 10 J=1,NIN
C NIN IS THE NUMBER OF FORTY POINT BLOCKS OVER WHICH THE INTEGRATION
C IS BEING CARRIED
C CURSUM=X(I)
C I=I+1
C DO 5 K=1,19
C CURSUM=CURSUM+4.*X(I)+2.*X(I+1)
C I=I+2
C 5 CONTINUE
C
C CURSUM=CURSUM+4.0*X(I)+X(I+1)
C RUNSUM=RUNSUM+H*MESH*CURSUM
C CURSUM=C.C
C H*MESH=2.C*H*MESH
C I=I+1
C 10 CONTINUE
C
C VALUE=RUNSUM/3.0
C RETURN
C END

```



```

SUBROUTINE COULDM(EENN,EEEE,NITER,KEY)
DIMENSION NST(2),WNLC(36),SNLC(36,441),RH1(2,40,441),SNLC(441),
1 VECOR(2,441),VCOUL(441),RUEXCH(2,441),R(441),XJ(441),
2 RHTOT(441),XIC(441),XJ(441)
DIMENSION VEC(2,441)
COMMON/DATA/XI,XJ
COMMON/DATA/SNL,RH1,VE,VECOR,VCOUL,RUEXCH,R,V,SNLC
COMMON/DATA/Z,NBLOCK,ISPIN,ISPCL,NST,NSHE,MESH,WNLC
COMMON/TFCMAS/RHTOT,KTF
IF(KEY.EQ.1.AND.NITER.EQ.0) GO TO 9
DO 1 I=1,MESH-
1 RHTOT(I)=0.0
DO 2 I=1,ISPIN
DO 3 J=1,MESH-
3 RHTOT(J)=RHTOT(J)+RH1(I,J)
CONTINUE
9 A1=0.0
ASUM=C.C
B1=0.0
BSUM=C.C
H=R(2)
I=1
VCOUL(1)=0.0
XJ(1)=0.0
DO 4 J=1,NBLOCK
DO 5 K=1,40
I=I+1
A2=RHTOT(I)/2.0
A1=A1+A2
B2=RHTOT(I)/(2.0*R(I))
B1=B1+B2
VCOUL(I)=ASUM+A1*H
XJ(I)=BSUM+B1*H
A1=A1+A2
5 B1=B1+B2
ASUM=VCOUL(I)
BSUM=XJ(I)
A1=A2
B1=B2
4 H=H+H
DO 6 I=1,MESH-
6 VCOUL(I)=-2.*Z+2.*(VCOUL(I)+R(I)*(XJ(MESH)-XJ(I)))
H=R(2)
XJ(1)=0.0
DO 7 I=2,MESH-
7 XJ(I)=-2.*Z*RHTOT(I)/R(I)
CALL SINT(XJ,H,EENN,NBLOCK)
XJ(1)=0.0
DO 8 I=2,MESH-
8 XJ(I)=VCOUL(I)*RHTOT(I)/R(I)
CALL SINT(XJ,H,EEEE,NBLOCK)
EEEE=C.5*(EEEE-EENN)
CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE EXCH(EEXX,EXX,AL,NITER,KEY,IFED,ECC)
DIMENSION SAL(38,441),RH1(2,441),VE(2,441),VECCP(2,441),VCOUL(
1441),FUEXCH(2,441),R(441),V(441),SALO(441),NST(2),MWNL(36),
2RHTEX(2,441),XJ(441),XJ(441),EEXX(2),AL(2)
DIMENSION RHTOT(441)
COMMON/CDATA/SAL,RH1,VE,VECOR,VCOUL,RUEXCH,R,V,SALO
COMMON/CATI/Z,NBLCR,ISPIN,ISPCL,NST,NSHE,MESH,MWNL
COMMON/CAT0/RHTEX
COMMON/TFCHAS/RHTOT,KTF
H=RC(2)
EEXX(1)=C.0
EEXX(2)=C.0
IF(NITER.GT.0) GO TO 11
IF(KEY.EQ.1.AND.KTF.EQ.0) GO TO 10
DO 12 I=1,ISPIN
DO 13 J=1,MESH
13 RHTEX(I,J)=RHTOT(J)
12 CONTINUE
GO TO 10
11 DO 1 I=1,ISPIN
DO 2 J=1,MESH
2 RHTEX(I,J)=RH1(I,J)
1 CONTINUE
IF(IFED.NE.0) GO TO 14

10 BEX=1.0
IF(ISPOL.NE.0) BEX=2.**(1./3.)
DO 6 I=1,ISPIN
DO 7 J=1,MESH
7 RUEXCH(I,J)=-6.*AL(I)*BEX*((3.*R(J))*RHTEX(I,J))/315.82734)**(1./3)
6 CONTINUE
DO 8 I=1,ISPIN
XJ(1)=0.0
DO 9 J=2,MESH
9 XJ(J)=RHTEX(I,J)*RUEXCH(I,J)/R(J)
CALL SINT(XJ,H,EEXX,NBLCR)
8 EEXX(I)=C.75*EEXX
EEXX=EEXX(1)+EEXX(2)
GO TO 15
14 DO 14 I=1,ISPIN
DO 14 J=2,MESH
17 VECOR(I,J)=RHTEX(I,J)/(12.56637*R(J)**2)
16 VECOR(I,1)=4.0*(VECOR(I,2)+VECCP(I,4))-6.0*VECOR(I,3)-VECOR(I,5)
CFH=C.0666
CFH=C.0406
RPH=11.4
RFH=15.9
RRH=2.**(1./3.)/((2.**(1./3.))-1.)
ALH=C.4/(9.*3.1415927)**(1./3.)
ALL=3./((2.*3.1415927)
ALU=2.**(1./3.)
DO 18 J=1,MESH

```

```

DET=VECCR(1,J)+VECCR(2,J)
IF (DET.EQ.0.0000001) GO TO 18
ZET=VECCR(1,J)/DET
ZET1=ZET**(4.73.)
ZET2=C1.-ZET)**(4./3.)
FET=RSH*(ZET1+ZET2-1./ALQ)
RSH=1./((4.73.)**3.1415927*DET)**(1./3.)
EXP=1-ALL/(ALH*RSH)
EXF=ALQ*EXP
EXHL=EXP+(EXF-EXP)*FET
XJ(J)=12.56637*(R(J)**2)*EXHL*DET
XPH=RSH/RFH
XFH=RSH/RFH
XP1=(1.+XPH**3)*ALOG(1.+1./XPH)
XP2=C.5*XPH-XPH*XPH-1./3.
ECF=-CPH*(XF1+XP2)
XP1=(1.+XPH**3)*ALOG(1.+1./XPH)
XP2=C.5*XPH-XPH*XPH-1./3.
ECF=-CPH*(XF1+XP2)
ECHL=ECF+(ECF-LCP)*FET
XJ(J)=12.56637*(R(J)**2)*ECHL*DET
XMU=-2.7*(3.1415927*ALH*RSH)
GAM=C.297
BETH=1.+C.0545*RSH*ALOG(1.+11.4/RSH)
DELH=1.-C.036*RSH-1.36*RSH/(1.+10.*RSH)
ZET=(VECCR(1,J)-VECCR(2,J))/DET
RUEXC1(1,J)=XMU*(BETH+DELH*ZET/(3.*(1.+ZET*GAM)))*R(J)
RUEXC1(2,J)=XMU*(BETH-DELH*ZET/(3.*(1.-ZET*GAM)))*R(J)
18 VECCR(1,J)=C.0
VECCR(2,J)=C.0
CALL SINT(XJ,H,EXP,NBLCCK)
CALL SINT(XJ,H,ECF,NBLCCK)
EXX=EXP
ECC=ECF
15 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE CORREL(EECE,ECC,NETC,PAL,ALCO)
DIMENSION NST(2),WNWL(36),SNL(36,441),RH1(2,441),VE(2,441),
1 VECOR(2,441),VCOUL(441),RUEXCH(2,441),R(441),VC(441),SNLC(441),
2 ALCO(2),EECE(2),XI(441),XU(441),RHCOR(2,441)

```

```

COMMON/DATA/ SNL,RH1,VE,VECOR,VCOUL,RUEXCH,R,VC,SNLD
COMMON/DATE/ Z,NBLDCK,ISPIN,ISPOL,NST,NUSHE,MESH,WNWL
COMMON/DAT1/XI,XJ
H=R(2)
EECE(1)=C.0
EECE(2)=C.0
DO 1 I=1,ISPIN
DO 2 J=1,MESH
7 RHCOR(I,J)=RH1(I,J)
1 CONTINUE

```

```
IF(ISPOL.EQ.1) GO TO 7
```

```

DO 5 I=2,MESH
5 VECOR(1,I)=-0.28675*ALCO(1)*(RHCOR(1,I)*R(I))**(1./3.)
GO TC 18
7 IF(.NETO.NE.3.AND.NETJ.NE.11) GO TO 12
DO 13 I=2,MESH
IF(RHCOR(1,I).LT.PAL) RHCOR(1,I)=0.0
13 IF(RHCOR(2,I).LT.PAL) RHCOR(2,I)=0.0
DO 9 J=2,MESH
FAC2=C.0
IF(RHCOR(1,J).EQ.0.0.OR.RHCOR(2,J).EQ.0.0) GO TO 9
FAC1=1./3.+(ALCO(2)/ALCO(1))*(RHCOR(1,J)/RHCOR(2,J))**(2./3.)
FAC2=-0.21506*ALCO(1)*RHCOR(2,J)/(RHCOR(1,J))**(2./3.)
9 VECOR(1,J)=FAC2*FAC1
DO 11 J=2,MESH
FAC2=C.0
IF(RHCOR(1,J).EQ.0.0.OR.RHCOR(2,J).EQ.0.0) GO TO 11
FAC1=1./3.+(ALCO(1)/ALCO(2))*(RHCOR(2,J)/RHCOR(1,J))**(2./3.)
FAC2=-0.21506*ALCO(2)*RHCOR(1,J)/(RHCOR(2,J))**(2./3.)
11 VECOR(2,J)=FAC2*FAC1
18 IF(ISPOL.EQ.1) GO TO 14
XJ(1)=0.C
DO 15 I=2,MESH
FAC=(RHCOR(1,I)/(12.56637*(R(I)**2)))*(1./3.)
15 XJ(I)=-ALCO(1)*RHCOR(1,I)*FAC
CALL SINT(XJ,R,EEC,NBLDCK)
ELCE(1)=EEC
GO TC 19
14 XJ(1)=0.C
XJ(1)=0.C
DO 17 I=2,MESH
FAC=(RHCOR(1,I)/(12.56637*(R(I)**2)))*(1./3.)
XJ(I)=-C.5*ALCO(1)*RHCOR(2,I)*FAC
FAC=(RHCOR(2,I)/(12.56637*(R(I)**2)))*(1./3.)
17 XJ(I)=-C.5*ALCO(2)*RHCOR(1,I)*FAC

```

```
CALL STAT(X1,H,EEC,NBLOCK)
ELCE(1)=EEC
CALL STAT(X2,H,EEC,NBLOCK)
EECE(2)=EEC
EECE(1)=EECE(1)+ELCE(2)
19 CONTINUE
RETURN
END
```

```

SUBROUTINE KINETICEKIN,EE,PH2)
DIMENSION NST(2),WWNL(36),SNL(36,441),RH1(2,441),VE(2,441),
1 VECOR(2,441),VCOUL(441),RUEXCH(2,441),RC(441),V(441),SNLC(441),
2 ETEE(2),EE(36),XIC(441),XJC(441),RH2(2,441)
COMMON/DATA/ SNL,RH1,VE,VECTOR,VCOUL,RUEXCH,R,V,SNLC
COMMON/DATA/ Z,NBLOCK,I,SPIN,ISPCL,NST,NSHE,MESH,RWNL
COMMON/DATA/ XI,XJ
DO 1 I=1,ISPIN
SUMA=0.0
L1=1
L2=NST(1)
IF(I .EQ. 2) L1=NST(1)+1
IF(I .EQ. 2) L2=NSHE
DO 2 L=L1,L2
3 SUMA=SUMA+WWNL(L)*EE(L)
XJ(1)=0.0
DO 3 J=2,MESH
XJ(J)=RF1(I,J)*RH2(I,J)
H=R(2)
CALL SINT(XJ,H,TEE,NBLOCK)
1 ETEE(I)=SUMA-TEE
EKIN=ETEE(1)+LTEE(2)
CONTINUE
RETURN
END

```

V. 0

```

SUBROUTINE PERT(NK,EE,RH2)
DIMENSION SNLC(3,441),RH1(2,441),VE(2,441),VECOR(2,441),
1 VCOUL(441),RUEXCH(2,441),R(441),V(441),SNLO(441),KST(2),
2 WNNL(36),NKKK(36),EE(36),RH2(2,441)
COMMON/DATE/ SNL,RH1,VE,VECOR,VCOUL,RUEXCH,R,V,SNLO
COMMON/DATE/Z,NBLGCK,ISPIN,ISPCL,NST,NSHE,MESH,WNNL
NEXT TRIAL EIGENVALUES PREDICTED BY PERTURBATION THEORY
DO 1 J2=1,NSHE
K=(NKKK(J2)-1)/40
L1=1
IF(J2.GT.NST(1)) L1=2

```

```

H=R(2)
ASUM=0.0
A1=0.0
I=1
DO 4 J=1,K
DO 5 L=1,40
I=I+1
A2=(VE(L1,I)-RH2(L1,I))*SNL(J2,I)**2
5 A1=A1+A2*H
ASUM=ASUM+A1-(A2/2.)*H
H=H+H
4 A1=(A2/2.)*H
1 EE(J2)=EE(J2)+ASUM
CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE PROPER(IFLAG)
DIMENSION NST(2),WWNL(36),SNL(36,441),RH1(2,441),VE(2,441),
1 VECOR(2,441),VCOUL(441),RUEXCH(2,441),R(441),V(441),SNLC(441),
2 XI(441),XJ(441)
DIMENSION RH2(2,441),GRAF(4,100),RI(100)
COMMON /CATIL/ SNL,RH1,VE,VECOR,VCOUL,RUEXCH,R,V,SNLD
COMMON /DATE/ Z,NBLLOCK,ISPIN,ISPOL,NST,NSHE,MESH,WWNL
COMMON /CATI/ X1,XJ
COMMON /DATO/ EEEE,EENN,EXX,ESEE,EXSE,EEC,EKIN
COMMON /CATU1/ EBET
IF (IFLAG.EQ.0) GO TO 21
H=R(2)
DO 4 I=1,MESH
C 4 XJ(I)=0.0
CALCULATE VIRIAL RATIO
EKIN=EKIN+EBET
EPOI=EEEE+EENN+EXX+ESEE+EXSE+EEC
VIRIAL=EPOI/(2.*EKIN)
C 1 WRITE(6,1) VIRIAL
FORMAT(//,4X,>=VIRIAL=2,1PD16.8)
C 1 CALCULATE DIAMAGNETIC SUCCEPTIBILITY
XJ(I)=0.0
DO 21 I=1,ISPIN
DO 3 J=2,MESH
C 3 XJ(J)=XJ(J)+RH1(I,J)*R(J)**2
2 CONTINUE
CALL SINT(XJ,H,SUCEP,NBLLOCK)
DIASUC=-0.791986*SUCEP
WRITE(6,5) DIASUC
C 5 FORMAT(//,4X,>=DIAMAGNETIC SUCCEPTIBILITY=2,1PD16.8)
DO 7 J=1,100
JS=J*2
RI(JS)=R(JS)
XJ(JS)=0.0
DO 6 I=1,ISFIN
C 6 XJ(JS)=XJ(JS)+RH2(I,JS)
GRAF(1,J)=RH2(1,JS)
GRAF(2,J)=RH2(2,JS)
7 GRAF(3,J)=XJ(JS)
CALL CARTE(100,GRAF,RI,3)
IF (ITOT.EQ.0) GO TO 8
DO 9 J=1,ISPIN
KS=K*2
DO 10 K=1,100
C 10 GRAF(1,K)=VE(J,KS)
CALL CARTE(100,GRAF,RI,1)
DO 11 K=1,100
KS=K*2
C 11 GRAF(1,K)=R(KS)*VE(J,KS)
9 CALL CARTE(100,GRAF,RI,1)
DO 12 I=1,ISPIN
DO 13 J=2,MESH
C 13 RH2(I,J)=RH2(I,J)/(12.56637*R(J)**2)
C 12 RH2(I,1)=4.0*(RH2(I,2)+RH2(I,4))-6.0*RH2(I,3)-RH2(I,5)
DO 14 J=1,100
JS=J*2
GRAF(1,J)=RH2(1,JS)

```



```

14 GRAF(2,J)=RH2(2,JS)
   GRAF(3,J)=RH2(1,JS)-RH2(2,JS)
   CONTINUE
21 CALL CARTE(100,GRAF,RI,3)
   C=2.*SQRT(3.1415927)
   DO 15 I=1,NSHE
     A1=SAL(I,2)/(C*RR(2))
     A2=SAL(I,4)/(C*RR(4))
     A3=SAL(I,3)/(C*RR(3))
     A4=SAL(I,5)/(C*RR(5))
15  XI(1)=4.0*(A1+A2)-6.0*A3-A4
     WRITE(6,16)
16  FORMAT(4X,2VALUES OF THE WAVEFUNCTION AT THE ORIGIN?)
     WRITE(6,17) (XI(I),I=1,NSHE)
17  FORMAT(1PD16.8)
     WRITE(6,18)
     IF(CIFLAG.EQ.1) GO TO 23
18  FORMAT(4X,2VALUES OF THE CHRGE DENSITIES AT THE ORIGIN?)
     C=12.56637
     DO 22 I=1,ISPIN
       A1=RH2(I,2)/(C*RR(2)**2)
       A2=RH2(I,4)/(C*RR(4)**2)
       A3=RH2(I,3)/(C*RR(3)**2)
       A4=RH2(I,5)/(C*RR(5)**2)
22  GRAF(I,1)=4.0*(A1+A2)-6.0*A3-A4
     WRITE(6,19) (GRAF(I,1),I=1,ISPIN)
23  WRITE(6,19) (RH2(I,1),I=1,ISPIN)
19  FORMAT(1PD16.8)
     CONTINUE
     RETURN
     END

```

```

SUBROUTINE INTERP(KEY,NITER)
DIMENSION HIST(2),RNHL(36),SNL(36,441),VE(2,441),
1 VECOR(2,441),VCOUL(441),RUEXCH(2,441),R(441),V(441),SNLCC(441),
2 RHEXC(41),RH1(2,441),RHHEX(2,441)
DIMENSION RHTEX(2,441),RHTOT(441)
COMMON/DATG/RHTEX
COMMON/THCMAS/RHTOT,KTF
COMMON/RAIA/ CNL,RH1,VE,VECOR,VCOUL,RUEXCH,MESH,V,SNLCC
COMMON/LATE/Z,NBLOCK,ISPIN,ISPCL,NST,NSPE,MESH,SNK
COMMON/CATHEX/ RHEX,RHHEX
FU(A,B,C,D,T)=(A*(D-T)-B*(C-T))/(D-C)
RM=60.0
H=32.0
NSIG=421
X=-NSIG/F
DX=1./H
DO 1 K=1,NSIG
1 RHEX(K)=RM*EXP(X+K*DX)
IF(KEY.EQ.1.AND.NITER.EQ.0) GO TO 8
DO 2 I=1,ISPIN
DO 3 K=1,NSIG
DO 4 J=1,MESH
IF(RC(J).E.RHEX(K)) 4,5,5
4 CONTINUE
5 Y=RH1(I,J)
Y1=RH1(I,J-1)
Y2=RH1(I,J+1)
FU1=FU(Y1,R(J),R(J-1),RHEX(K))
FU2=FU(Y2,R(J),R(J),RHEX(K))
3 RHHEX(I,K)=FU(FU2,FU1,R(J+1),R(J-1),RHEX(K))
2 CONTINUE
7 WRITE(10,7) ((RHHEX(I,J),J=1,NSIG),I=1,ISPIN)
FORMAT(5E14.7)
LOCK 10
GO TC 10
8 READ(10,30) ((RHHEX(I,J),J=1,421),I=1,ISPIN)
30 FORMAT(5E14.7)
DO 11 T=1,ISPIN
DO 12 K=2,MESH
DO 13 J=1,419
IF(RHEX(J).R(K)) 13,14,14
13 CONTINUE
14 Y=RHHEX(I,J)
Y1=RHHEX(I,J-1)
Y2=RHHEX(I,J+1)
FU1=FU(Y1,RHEX(J),RHEX(J-1),R(K))
FU2=FU(Y2,RHEX(J+1),RHEX(J),R(K))
12 RH1(I,K)=FU(FU2,FU1,RHEX(J+1),RHEX(J-1),R(K))
11 CONTINUE
DO 17 J=1,MESH
17 RHTOT(J)=0.0
DO 15 I=1,ISPIN
DO 16 J=1,MESH
RHTEX(I,J)=RH1(I,J)
16 RHTOT(J)=RHTOT(J)+RH1(I,J)
15 CONTINUE
9 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE STARTO(R,MESH,KMOD)
DIMENSION R(441),RHOT(441)
COMMON/TFCHAS/RHOT,KTF
IF(KMCD.GT.0) GO TO 3
A=878.572
B=21.0492
AL=25.102
BL=3.866
RM=0.176
DO 1 I=1,MESH
IF(RM.GE.R(I))GO TO 2
RHOT(I)=12.56637*(R(I)**2)*A*EXP(-A*R(I))
GO TO 1
RHOT(I)=12.56637*(R(I)**2)*B*EXP(-B*R(I))
2 CONTINUE
3 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE WATSON(RADION,CHARGE,MESH,ISPIN,R,RUEXCH)
DIMENSION R(441),RUEXCH(2,441),XI(441),XJ(441),RHTEX(2,441)
COMMON/DATI/XI,XJ
COMMON/DATG/RHTEX
H=R(2)
NB=MESH/40
DO 3 J=1,ISPIN
DO 1 I=2,MESH
IF (R(I).GE.RADION)GO TO 2
XI(I)=(CHARGE*R(I))/RADION
GLTC=4
2 XI(I)=CHARGE
4 XJ(I)=(RHTEX(J,I)*XI(I))/R(I)
1 RUEXCH(J,I)=RUEXCH(J,I)+XI(I)
CALL SINT(XJ,II,LWAT,RD)
WRITE(6,5)EWAT
5 FORMAT(4X,'INTERACTION OF THE CHARGE CLOUD WITH WATSON SPHERE=2,1f
1D16.8)
3 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE CARTE(I,X,T,N)
DIMENSION XPL(100),XPLD(100),IG(4,100)
DIMENSION XC(4,100),T(100)
DIMENSION L(101),A(6),IS(6)
COMMON/TITRE/TITULO(26)
DATA IS/2,2,2,2,2*2,2+2,2=2,202/
999 20 FORMAT(13A6)
20 21 FORMAT(1H+,E14.5)
21 22 FORMAT(2X)
22 23 FORMAT(1H1)
23 24 FORMAT(15X,5(>I 2),2I2)
24 25 FORMAT(6(10X,E10.3))
25 30 FORMAT(1H+,14X,101(2,2))
30 30 FORMAT(1H+,14X,101A1)
WRITE(6,22)
CALL NIMAX(T,TO,TF,I)
DO 1 K=1,N
DO 2 J=1,I
2 XPL(J)=X(K,J)
CALL NIMAX(XPL,XMIN,XMAX,I)
XPLD(K)=XMIN-
KK=K+N
1 XPLD(KK)=XMAX
KK=2*N
CALL NIMAX(XPLD,XMIN,XMAX,KK)
DO 3 K=1,N
DO 3 J=1,I
3 IG(K,J)=50.*(1.-(X(K,J)-XMIN)/(XMAX-XMIN))+1.5
DO 4 K=1,51
L(1)=IS(1)
DO 5 J=2,101
5 L(J)=IS(2)
DO 6 II=1,N
DO 7 III=1,I
7 IF(IG(II,III)-K)7,8,7
8 SJ=100.*(1+(III-I)-10)/7*(TF-TO)+1.5
JJ=SJ
L(JJ)=IS(II+2)
7 CONTINUE
WRITE(6,30)(L(KK),KK=1,101)
DO 6 KK=1,101
L(KK)=IS(2)
6 CONTINUE
IF(K=51)17,18,17
17 SJ=(K+4)/5.
JK=SJ
IF(JK-SJ)9,10,9
10 SJ=XMAX-(K-1)*(XMAX-XMIN)/50.
WRITE(6,20)SJ
9 WRITE(6,21)
IF(K=50)4,14,4
14 DO 11 J=1,101
11 L(J)=IS(1)
WRITE(6,25)
18 WRITE(6,20)XMIN
4 CONTINUE
WRITE(6,23)
DO 12 J=1,6

```

```

12 A(J)=T0+(J-1)*(TF-T0)/5.
WRITE(6,24)(A(J),J=1,6)
WRITE(6,41)(J+2,IS(J),J=3,6)
41 FORMAT(5X,2CLAVE2,/,5X,2X(2,I1,V):V,A1,1X
1      ,2X(2,I1,V):V,A1,1X
2      ,2X(2,I1,V):V,A1,1X
3      ,2X(2,I1,V):V,A1 )
RETURN
END

```

```
SUBROUTINE MIMAX(V,VMIN,VMAX,N)
DIMENSION V(1000)
VMAX=V(1)
VMIN=V(1)
DO 1 I=2,N
IF(V(I)-VMAX)2,2,3
3 VMAX=V(I)
GO TO 1
2 IF(V(I)-VMIN)1,1,4
4 VMIN=V(I)
1 CONTINUE
RETURN
END
```

```

SUBROUTINE SBETA(BETA,EBL,T,FACBET,AL,ITAN)
DIMENSION VE(2,441),VCOUL(441),RUEXCH(2,441),R(441),RFX(441),
1 SNLC(441),NST(2),WNL(36),XI(441),XJ(441),RHHX(2,441),EBETA(2),
3 DRHO(441),D2RHO(441)
DIMENSION AL(2)
COMMON/DATA/SNLC,RH1,VE,VECOR,VCOUL,RUEXCH,R,V,SNLO
COMMON/PAGE/VEBETA
COMMON/DATE/Z,REBLOCK,ISPIN,ISPOL,NST,NSHE,MESH,WNL
COMMON/DATI/XT,XJ
COMMON/DATHEX/RHEX,RHHEX
DO 1 J=1,ISPIN
DO 2 I=1,MESH
2 RHHEX(J,I)=RH1(J,I)/(12.56637*R(I)**2)
1 RHHEX(J,I)=4.0*(RHHEX(J,2)+RHHEX(J,4))-6.0*RHHEX(J,3)-RHHEX(J,5)
FO=1.0
IF(ISPOL.EQ.0) FO=2.**(2./3.)
FA=1.0
IF(ISPOL.EQ.0) FA=2.**(1./3.)
FI=(3./4.*3.1415927)**(1./3.)
DO 3 I=1,ISPIN
DO 10 J=1,MESH
10 XJ(J)=RFX(I,J)
DO 8 K=1,MESH
IF(RHHEX(I,K).GT.FACBET) GO TO 8
MAX=K-1
GO TO 12
8 CONTINUE
12 MAX=(MAX/40)*40

CALL DIFFER(XJ,DRHO,D2RHO,MAX)
DO 5 J=1,MAX
A=(DRHO(J)/RHHEX(I,J))**2
B=D2RHO(J)/RHHEX(I,J)
C=1.333333*A-2.0*B
D=C*FO/((2.*RHHEX(I,J))**(2./3.))
VEBETA(I,J)=BETA*D/AL(I)
IF(ITAN.NE.0) VEBETA(I,J)=TANH(VEBETA(I,J))
VEBETA(I,J)=-VEBETA(I,J)*6.0*FI*AL(I)*R(J)*(RHHEX(I,J))**(1./3.))/
1 FA
5 XI(J)=-9.*FI*BETA*(RHHEX(I,J))**(4./3.))*D*12.56637*(R(J)**2)/FA
M=MAX+1
DO 7 J=M,MESH
VEBETA(I,J)=0.0
7 XI(J)=0.0
H=R(2)
CALL SINT(XI,H,EB,NBLOCK)
3 EBETA(I)=EB
EBET=EBETA(1)+EBETA(2)
CONTINUE
RETURN
END

```



```

SUBROUTINE DIFFER(F,DF,D2F,N)
DIMENSION F(441),DF(441),D2F(441),SNL(36,441),RH1(2,441),VE(2,441)
1,VLCCOR(2,441),VCOUL(441),RUEXCH(2,441),R(441),V(441),SNLO(441)
COMMON/DATA/ SNL,RH1,VE,VECOR,VCOUL,RUEXCH,R,V,SNLO
H=R(2)*12.0
HSQ=3.0*R(2)**2
DO 1 I=1,N,40
IF(I,EO=1) GO TO 2
DF(I)=(-4.0*F(I-2)-6.0*F(I)+12.0*F(I+1)-2.0*F(I+2))/H
D2F(I)=(-3.0*F(I-2)-6.0*F(I)+3.0*F(I+1))/HSQ
D2F(I)=FPP+2.0*DF(I)/R(I)
GO TO 3
2 CONTINUE
DF(I)=(-22.0*F(I)+36.0*F(I+1)-18.0*F(I+2)+4.0*F(I+3))/H
D2F(I)=-5.0E6
3 CONTINUE
IP=I+1
IMAX=I+38
DO 4 II=IP,IMAX
DF(II)=(-4.0*F(II-2)-6.0*F(II)+12.0*F(II+1)-2.0*F(II+2))/H
FPP=C*F(II-1)-6.0*F(II)+3.0*F(II+1))/HSQ
D2F(II)=FPP+2.0*DF(II)/R(II)
4 CONTINUE
II=IMAX+1
DF(II)=(-2.0*F(II-2)-12.0*F(II-1)+6.0*F(II)+4.0*F(II+1))/H
FPP=C*F(II-1)-6.0*F(II)+3.0*F(II+1))/HSQ
D2F(II)=FPP+2.0*DF(II)/R(II)
HSQ=4.0*HSQ
H=H+H
1 CONTINUE
RETURN
END

```