

00323



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

67

FACULTAD DE CIENCIAS

"ESTUDIO DE PRIMEROS PRINCIPIOS (DFT) DE LOS HALOGENOS ALCALINOS NaF, NaCl, NaBr, KF, KCl, KBr"

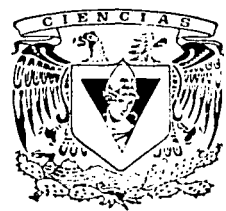
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

IVONNE ROBLES CHAVARRIA



FACULTAD DE CIENCIAS UNAM

DIRECTOR DE TESIS:

M. EN C. JOSE DE JESUS CARLOS QUINTANAR SIERRA

DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES



2003

FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR

IA



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.

PAGINACION DISCONTINUA



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE TUCUMÁN
1958

DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Estudio de primeros principios (DFT) de los halogenos alcalinos NaF, NaCl, NaBr, KF,
KCl, KBr"

realizado por Robles Chavarría Ivonne

con número de cuenta 9355061-7 , quién cubrió los créditos de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

M. en C. José Jesús Carlos Quintanar Sierra

Propietario

Dr. Eduardo Adalberto Muñoz Picone

Propietario

Dr. Roberto Ortega Martínez

Suplente

M. en C. Luis Manuel León Rossano

Suplente

Dr. Luis Rodríguez Fernández

Consejo Departamental de Física

Patricia Goldstein Menckner

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENCKNER, F. CIENCIAS
Coordinadora de Licenciatura de Física

IB

**Estudio de Primeros Principios (DFT) de los Halogenuros
Alcalinos NaF, NaCl, NaBr, KF, KCl, KBr.**

Ivonne Robles Chavarria

Director de tesis:

M. en C. José Jesús Carlos Quintanar Sierra

IC

A mis padres Raúl Robles García y Estela Chavarría Barreto que son parte de mi universo. Darles las gracias por estar conmigo en todo momento y sobre todo, darles las gracias por que sin ellos no estaría aquí, son mi fuerza, mi apoyo para seguir adelante y obtener lo que quiero y descó...los amo.

A mis queridos hermanos Raúl, Leticia, Erika y Janet Robles Chavarría por su entusiasmo, alegría y transmitirme las ganas de superarme.

A mis sobrinos Raúl, Diana Robles Hermeregildo y Alejandra Barragan Robles que con su llegada me dieron una alegría inmensa.

Como olvidar a mi abuelita Maria de los Angeles Nieto que siempre ve virtudes en mí.

A mis tíos, tías, primos y amigos.

Quiero expresar mi agradecimiento a M. en C. Carlos Quintanar Sierra quien fue quien sugirió el tema de este trabajo, por todas las facilidades brindadas, también a Reyna Caballero por su paciencia hacia mí.

A DGSCA por el espacio proporcionado para realizar este trabajo.

Tengo también una deuda con el Dr. Manuel Hipólito García y el Dr. José Guzmán por su ayuda, comentarios y sugerencias para mejorar de este trabajo.

Agradezco también a Luis Najera Ochoa por haberme apoyado en los momentos de flaqueza, a él mil gracias.

Finalmente quiero dar las gracias a todos y cada una de las personas que aunque aquí no se mencionan, participaron.

Agradecemos el apoyo en la realización de este trabajo al programa PAPIIT IN109700.

Índice general

Introducción	1
1. Métodos Ab-Initio	5
1.1. La Ecuación de Schrödinger	5
1.2. El Operador Hamiltoniano y el átomo de Hidrógeno	6
1.3. Método Variacional	8
1.4. El Átomo de Helio	8
1.5. Espín, Antisimetría, Productos de Hartree y Determinante de Slater	9
1.6. La Aproximación Born Oppenheimer	11
1.7. Teoría de Hartree-Fock	12
2. Historia de los funcionales de la densidad	17
2.1. Historia de los Funcionales de la Densidad	17
2.2. El Modelo de Thomas-Fermi	18
2.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn	24
3. Métodos	27
3.1. Construcción de los Cúmulos Embebidos	27
3.2. Métodos de la Química Cuántica.	30
4. Resultados	31
4.1. Cálculo del potencial de Madlung	31
4.2. Cálculo del ancho de la banda prohibida	32

ÍNDICE GENERAL

4.3. Cálculo de la distancia a primeros vecinos	34
5. Conclusiones	39
Bibliografía	41

Índice de figuras

3.1. En la figura, en la parte superior se encuentra el cúmulo A, en la parte inferior el cúmulo B y en el centro está la densidad electrónica de un cúmulo embebido en el cubo de Evjen.	28
3.2. Cúmulo embebido en un cubo de Evjen, en el centro de la figura está la densidad electrónica del cúmulo.	29
4.1. En la figura se muestra el potencial de Madelung en la región en la que se encuentra un cúmulo de NaCl de 33 átomos.	33
4.2. En la figura se muestra la densidad electrónica de un cúmulo de NaCl de 33 átomos.	35
4.3. En la figura se muestran las densidades electrónicas de tres cúmulos. El de la izquierda es de fluoruro de sodio, el del centro es de cloruro de sodio y el de la derecha es de bromuro de sodio.	37
4.4. En la figura se muestran las densidades electrónicas de tres cúmulos. El de la izquierda es de fluoruro de potasio, el del centro es de cloruro de potasio y el de la derecha es de bromuro de potasio.	38

ÍNDICE DE FIGURAS

Índice de Tablas

4.1. En la tabla se muestran en la columna dos, los valores obtenidos para el ancho de la banda prohibida. Los valores experimentales se muestran en la columna tres.	32
4.2. En tabla se muestra en la columna dos los valores calculados con cúmulos de 33 átomos para la distancia a primeros vecinos. En la columna tres se presentan los valores experimentales	34

ÍNDICE DE TABLAS

Introducción

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

Este trabajo se enfoca a seis compuestos del grupo de los halogenuros alcalinos, los cuales por la forma de su enlace se incluyen en la clasificación de los cristales iónicos. Las interacciones predominantes y responsables del enlace en este tipo de cristales son las interacciones de Coulomb.

Los halogenuros alcalinos se forman entre los átomos de la primera columna (a partir del litio) y los de la penúltima columna de la tabla periódica. Los primeros tiene capa cerrada más un electrón y a los últimos les falta un electrón para cerrar la capa. Al formarse el compuesto los átomos de la primera columna ceden un electrón mientras que los de la penúltima reciben un electrón y ambos se quedan ionizados y con capa cerrada. Esto hace que se formen dos iones uno positivo porque cedió una carga negativa y el otro negativo porque adquirió un electrón adicional, por lo tanto se atraen eléctricamente con una fuerza que depende de la distancia y para la cual no existe dirección privilegiada.

Todos los elementos químicos tratados: fluoruro de sodio, cloruro de sodio, bromuro de sodio, fluoruro de potasio, cloruro de potasio y bromuro de potasio están clasificados dentro de los halogenuros alcalinos (sales). Todos tienen la estructura del cloruro de sodio [1] cada uno de ellos tiene características y propiedades propias.

Estos compuestos tienen diversas aplicaciones: El fluoruro de sodio (NaF) es utilizado para tratar agua potable. También puede encontrarse en tabletas, gels, pastas dentales y pastillas para prevención de caries dentales. El cloruro de sodio (NaCl) es empleado como materia prima en la preparación de casi todos los compuestos de sodio, en la industria alimentaria y como sazonzante de los alimentos. El bromuro de

Introducción

dentales y pastillas para prevención de caries dentales. El cloruro de sodio (NaCl) es empleado como materia prima en la preparación de casi todos los compuestos de sodio, en la industria alimentaria y como sazónante de los alimentos. El bromuro de sodio (NaBr) se utiliza como sedante y en la fabricación de material fotográfico. El fluoruro de potasio (KF) se usa para electrodos de soldadura para aluminio, también como elemento preservativo del bosque, aditivo del cemento y del yeso. El cloruro de potasio (KCl) es usado principalmente en láseres como lente de protección para las ventanas. Es un material desechable y económico, se usa en láseres infrarrojos como el de CO_2 y también en prismas ya que el KCl transmite en el rango de [0.3-20 μm]. Finalmente, el bromuro de potasio KBr es uno de los más útiles para propósitos generales de ventanas espectroscópicas donde la sensibilidad de la humedad es insignificante, también se usa en medicina como sedante y anticonvulsivo.

El desarrollo del cómputo ha permitido el progreso en la físico-química computacional cuántica del área conocida como sistemas extendidos. En ella se engloban diferentes métodos para estudiar los cambios producidos por uno o más defectos en cristales que sin dichos defectos serían perfectos. La descripción de los defectos mencionados representa uno de los grandes retos del estado sólido, la física molecular cuántica y la química cuántica [2].

Se ha visto que para tratar defectos en cristales iónicos se pueden usar dos métodos: el de la supercelda [3]- [6] y los esquemas de cúmulos de átomos embebidos [2]. En ambos métodos las interacciones eléctricas de largo alcance pueden ser representadas correctamente. Sin embargo para tratar defectos, los métodos de estructura de bandas usualmente no son muy eficientes [7]. Por otro lado, varios esquemas de cúmulos embebidos son usados ampliamente [8]- [15]. Estos tienen además la ventaja de que permiten usar más funciones para describir los iones de la región de más interés [16].

Este trabajo forma parte de un proyecto que trata de estructurar y detallar un modelo [17], [48] [18], para simular sistemas extendidos con métodos de cúmulos embebidos en un arreglo de cargas puntuales, y en él se prueba el modelo mencionado

en seis halogenuros alcalinos cristalinos, se indica además que el arreglo de cargas se conoce como cubo de Evjen [47].

Algunos autores han realizado este tipo de aproximaciones al problema de defectos en sistemas extendidos, por ejemplo E. Miyoshi y S. Huzinaga [15]. En este caso se parte de las bases que describen átomos neutros y se deja que el proceso de autoconsistencia, bajo la influencia de la interacción electrostática de las cargas puntuales, los átomos inicialmente neutros adquieren su (carga) caracter iónico.

Las ventajas de esta metodología son:

- No es necesario optimizar las bases (las funciones que describen los electrones de los átomos como el Na, el K o el Cl), para describir iones como el Na^+ .
- Se evita el peligro de introducir un error al optimizar la base.

A continuación se presenta un breve recuento de los distintos métodos teóricos que se han empleado para estudiar los metales de transición como impurezas en sólidos iónicos.

Los modelos teóricos usados van desde los muy sencillos, basados en la interacción electrostática de cargas puntuales [19] a los más complicados, donde se aplica la teoría del campo ligante [20], de redes extendidas [21] con técnica de muchos cuerpos [22], y modelos *ab initio* [23]. En todos estos se trata de incluir la covalencia y los efectos de largo alcance.

Algunos de los modelos mencionados se pueden relacionar con el Modelo de Superposición '*Superposition Model*' (SM) propuesto por Newman en 1971 [24], que puede considerarse como una extensión del modelo de cargas puntuales en el que se incorporan pequeñas contribuciones covalentes. Este modelo se usa para sistemas donde el enlace iónico tiene mucha importancia. El modelo de cargas puntuales es el modelo más sencillo relacionado con el modelo SM y se encuentra en el límite del enlace iónico [19].

Existe otro grupo de modelos teóricos relacionados con el modelo conocido como el Modelo Angular de Superposición '*Angular Overlap model*' propuesto por Sheaffer

Introducción

y Jorgensen [25]. Estos son para sistemas en los que la contribución covalente, aunque pequeña, tiene una influencia importante en las propiedades del sistema. Es decir, que los sistemas ya están lejos del límite iónico y por tanto la covalencia no puede ser despreciada sino que debe considerarse adecuadamente.

Finalmente, otros estudios han usado un modelo de *cúmulos* para estudiar la estructura electrónica de los metales de transición como impurezas en sólidos iónicos.

- *Cúmulos en el vacío*, adecuados cuando las propiedades que se quieren estudiar están localizadas cerca del defecto o impureza [26].
- *Métodos de cúmulo* en los que la interacción cúmulo red cristalina se toma en cuenta utilizando métodos de la mecánica cuántica, con el fin de establecer un potencial efectivo que represente la naturaleza mecánico-cuántica de los iones de la red bajo la restricción de ortogonalidad del sistema [26].

Esta tesis está estructurada de la siguiente manera: en capítulo uno, se trata el método de auto-consistencia (SCF) conocido como método de Hartree Fock. En el capítulo dos se presenta el método de funcionales de la densidad, el cual en su versión más antigua método de Thomas-Fermi. Este método considera un poco mejor la correlación electrónica que Hartree Fock y con el mismo costo computacional. En el capítulo tres se presentan los métodos usados para modelar con cúmulos estos sistemas cristalinos, se presentan además los métodos de funcionales de la densidad usados para hacer los cálculos.

En el capítulo cuatro se presentan los resultados del cálculo del potencial de Madelung, de los parámetros de red para: NaF, NaCl NaBr, KF, KCl, KBr y se comparan con los valores experimentales. También se presentan las densidades electrónicas de cada uno de estos sistemas y se discutirán las implicaciones de todos estos resultados. Finalmente en el capítulo cinco se presentan las conclusiones.

FALTA DE ORIGEN
NO SISSEI

Capítulo 1

Métodos Ab-Initio

1.1. La Ecuación de Schrödinger

El punto de partida para la descripción mecano-cuántica no-relativista de la configuración electrónica de un átomo de N electrones es la ecuación de Schrödinger [27] dada como:

$$i\hbar \frac{d\Psi(\mathbf{r}, t)}{dt} = \hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right\} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.1)$$

[será utilizada en adelante la letra Z para denotar la carga total nuclear, es decir, el producto de la carga electrónica por el número atómico del elemento en cuestión].

Quando el potencial externo V es independiente del tiempo, entonces la función de onda puede escribirse como el producto de una parte espacial y una parte temporal

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) \exp \left[\frac{-iE}{\hbar} t \right].$$

Para sistemas independientes de tiempo la ecuación de Schrödinger puede ser reescrita en forma mas familiar:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\mathbf{r}) &= E\Psi(\mathbf{r}) \\ \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \Psi(\mathbf{r}) &= E\Psi(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (1.2)$$

donde

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$$

La \hat{H} es un operador Hamiltoniano siendo las Ψ 's y E 's sus eigenvectores y sus eigenvalores respectivamente. Las E 's son los eigenvalores de la energía y también se refiere uno a ellos como los valores de la energía para los estados estacionarios Ψ , finalmente m es la masa del electrón.

Es conveniente expresar la función de onda $\Psi(\mathbf{r})$ como una combinación lineal de funciones base ortonormales $\Psi(\mathbf{r}) = \sum c_i \phi_i(\mathbf{r})$ y se impone a la función de onda Ψ la condición de normalización, es decir:

$$\int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)^* \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) d(r_1^3; r_2^3; \dots; r_N^3)$$

como se describen electrones, la función de onda debe ser antisimétrica.

Cualquier problema de estructura electrónica de la materia está contemplado por la ecuación de Schrödinger si se incluye el tiempo. Cuando se está interesado en sistemas atómicos o moleculares con interacciones independientes del tiempo, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es la apropiada. Nos esta enfocaremos al estudio y uso de esta ecuación.

1.2. El Operador Hamiltoniano y el átomo de Hidrógeno

El operador Hamiltoniano se introdujo en la física casi un siglo después de la muerte de Hamilton y según R. Feynmann otro de sus nombres podría ser el operador de energía [28].

Su contraparte clásica, la expresión correspondiente a la energía total E del sistema (que se conoce con el nombre de Hamiltoniano clásico del sistema) está dada por la suma de la energía cinética y la energía potencial.

$$\hat{H} = E_k + V = \frac{P^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (1.3)$$

En la mecánica cuántica el valor del momento está dado por el operador:

1.2 El Operador Hamiltoniano y el átomo de Hidrógeno

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

La expresión para este operador Hamiltoniano es entonces

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (1.4)$$

El átomo de hidrógeno, el cual consta de un núcleo (protón) y un electrón, tiene una energía potencial igual a

$$V(r) = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}$$

donde $Z = ne$ y e es la carga del electrón, mientras que el operador para la energía cinética es

$$E_k = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2$$

por lo que

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.5)$$

teniendo en cuenta la simetría del sistema, es conveniente expresar la ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas, es decir, en r, θ, φ . En estas coordenadas, la solución Ψ_{nlm} del Hamiltoniano se separa en un factor radial $R_{nl}(r)$ y en otro angular $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, estas soluciones forman la base de los estados electrónicos del átomo de hidrógeno.

La solución de la parte radial son las funciones de Laguerre, los cuales tienen la forma de un polinomio en r multiplicando a $\exp(-\rho(r))$, donde $\rho(r)$ es una variable adimensional, mientras que las soluciones de la parte angular son los polinomios asociados de Legendre, también conocidos como los armónicos esféricos, esta base es ortogonal.

Los valores teóricos obtenidos a partir de esta descripción tienen una concordancia casi exacta con los datos experimentales. Sus discrepancias provienen principalmente de que no se considera la relatividad.

1.3. Método Variacional

El método variacional ha tenido mucho éxito para obtener valores precisos del estado base de muchos electrones. Si consideramos nuevamente la ecuación:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

y la multiplicamos por la izquierda por Ψ^* e integramos a todo el espacio tenemos

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = E \int \Psi^* \Psi d\tau$$
$$\frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = E$$

en la notación de Dirac:

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle},$$

Cualquier solución propuesta cumple con la siguiente ecuación:

$$E_0 \leq \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (1.6)$$

donde E_0 es la mínima energía y el principio variacional nos dice que la igualdad sólo se cumple para la solución exacta. El método variacional podría describirse de la siguiente manera: proponemos una solución Ψ con algunos parámetros ajustables, y los usamos para minimizar

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

1.4. El Átomo de Helio

Quando se pasa del átomo de hidrógeno a un sistema de un núcleo fijo con dos electrones, nos enfrentamos al problema de los tres cuerpos para el que es muy difícil hasta la fecha, encontrar una solución analítica. El Hamiltoniano ahora es:

1.5 Espín, Antisimetría, Productos de Hartree y Determinante de Slater

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (1.7)$$

El último término no permite una solución exacta hecha a partir de productos de funciones del electrón 1 y del electrón 2, a este tipo de términos se les llama no separables. La propuesta ingeniosa: $1s(1)1s(2)$, de espines apareados (espín antiparalelo) no es una eigenfunción de \hat{H} .

Por otra parte, si nos olvidamos del término no separable, nuestro Hamiltoniano toma la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

La solución ahora sí puede expresarse en productos de funciones de electrón 1 y electrón 2, $1s(1)1s(2)$. A este tipo de soluciones, al no aparecer $e^2/4\pi\epsilon_0 r_{12}$ el cual describe la interacción interelectrónica, se les llama soluciones en la aproximación de electrón independiente.

1.5. Espín, Antisimetría, Productos de Hartree y Determinante de Slater

Los electrones son partículas idénticas con espín $\frac{1}{2}$ y por ello son Fermiones los cuales deben ser descritos por una función de onda antisimétrica, de tal manera que cada intercambio de Fermiones cambia el signo de la función de onda.

Ahora, si la interacción entre los electrones es débil, podemos despreciarla y aproximar el Hamiltoniano a la suma de N Hamiltonianos independientes, lo cual es una aproximación al verdadero Hamiltoniano.

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) \quad (1.8)$$

La función de onda de una colección de N electrones independientes será el producto de N funciones de onda de un electrón, la cual es una aproximación a la

función de onda no simetrizada que se conoce como productos de Hartree:

$$\Psi_{HPP}(1, 2, 3 \dots N) = \psi(1)\psi(2)\psi(3) \dots \psi(N)$$

la cual es una eigenfunción de \hat{H}_0 donde:

$$\hat{H}_0 \Psi_{HPP} = E_0 \Psi_{HPP}$$

con eigenvalor

$$E_0 = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n$$

Esta función de onda de muchos electrones se le conoce como producto de Hartree y su principal defecto es que no es antisimétrica ante el intercambio de partículas. Del producto de Hartree, si las Ψ 's son funciones ortonormales, puede obtenerse la función de onda antisimétrica de la siguiente manera:

- 1) permutando los N índices, obtendremos $N!$ productos
- 2) a cada producto lo multiplicamos por δ_P tal que

$$\delta_P = \begin{cases} +1 & \text{si la permutación es par} \\ -1 & \text{si la permutación es impar} \end{cases}$$

3) finalmente sumamos a todos los productos. Esto se puede expresar de la siguiente forma [29]:

$$\Psi = (2N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P P \delta_P \left[\prod_{k=1}^N (\psi_k(2k-1) \psi_k(2k) \alpha(2k-1) \beta(2k)) \right] \quad (1.9)$$

donde:

α indica espín para arriba.

β indica espín para abajo.

Esta función antisimétrica y normalizada, también puede ser escrita de manera conveniente como un determinante de $N \times N$, a este determinante se le llama el determinante de Slater.

Para ilustrar todo lo anterior usamos como ejemplo el helio en donde $N = 2$; el producto de Hartree es: $1s(1) \uparrow 1s(2) \downarrow$, aquí la flecha indica el espín. Permutando

obtenemos $1s(2) \uparrow 1s(1) \downarrow$ y como la permutación es impar entonces $\delta_P = -1$. Así la función de onda antisimétrica y normalizada está dada por:

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1) \uparrow 1s(2) \downarrow - 1s(2) \uparrow 1s(1) \downarrow]$$

otra forma de obtener la función de onda antisimétrica y normalizada es usando el determinante de Slater, el cual está dado por:

$$\Psi(1, 2) = (2!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) \uparrow & 1s(1) \downarrow \\ 1s(2) \uparrow & 1s(2) \downarrow \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

desarrollando:

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1) \uparrow 1s(2) \downarrow - 1s(2) \uparrow 1s(1) \downarrow]$$

Normalizado por $N!^{-\frac{1}{2}}$, en este caso $2^{-\frac{1}{2}}$, se llega a la misma ecuación, de hecho el determinante de Slater funciona para cualquier número de electrones.

1.6. La Aproximación Born Oppenheimer

Esta aproximación es central en los cálculos mecano-cuánticos de moléculas. A partir de ahora utilizaremos notación en base a unidades CGS con el fin de no arrastrar tantas constantes. Cuando se tiene una molécula el Hamiltoniano toma la siguiente forma:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e}{r_{A,i}} + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{i,j}} + \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B}{r_{A,B}} \quad (1.11)$$

En esta ecuación M_A es la masa del núcleo A, tomaremos a Z_A como la carga del núcleo A, m_e la masa del electrón, e es la carga del electrón, ∇_i^2 implica diferenciación con respecto a las coordenadas del i-ésimo electrón, ∇_A^2 implica diferenciación con respecto a las coordenadas del A-ésimo núcleo.

El primer término es la energía cinética de los electrones, el segundo es la energía cinética de los núcleos, los tres últimos términos representan la interacción

coulombiana entre núcleos y electrones, entre electrones y electrones, y entre núcleos y núcleos, respectivamente.

Como los núcleos son aproximadamente 2000 veces más pesados que los electrones, serán mucho más lentos que éstos y uno puede hacer la aproximación de tomarlos como fijos. Esto nos permite pensar que los electrones en una molécula se mueven en un campo producido por núcleos fijos. Con lo que podemos despreciar el término de la energía cinética de los núcleos, además el término de repulsión entre los núcleos se vuelve constante y entonces nuestro Hamiltoniano será:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e}{r_{A,i}} + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{i,j}} \quad (1.12)$$

A esta aproximación se le conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer.

1.7. Teoría de Hartree-Fock

Aún efectuando la aproximación de Born-Oppenheimer no se puede hacer mucho progreso para la solución de la ecuación de Schrödinger para moléculas, es necesario suponer que cada electrón en un sistema multielectrónico está descrito por su propia función de onda. Esto implica que cada electrón está sujeto a un potencial eléctrico equivalente, debido a los otros electrones y a los núcleos. Este potencial equivalente se obtiene postulando que hay una densidad de carga asociada con cada electrón, la cual es e multiplicada por la densidad de probabilidad posicional. El potencial que siente el i -ésimo electrón debido a todos los demás electrones es pues [32]:

$$v_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{k \neq i} \int \frac{e^2}{r_{ki}} |\psi_k(\mathbf{r}_k)|^2 d\mathbf{r}_k^3 - \frac{Z e}{r_i} \quad (1.13)$$

La ecuación de Schrödinger se resuelve para cada electrón en su propio campo central, entonces el i -ésimo electrón está descrito por una función $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ la cual es solución de la ecuación:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - v_i(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (1.14)$$

La siguiente aproximación que se hace es reemplazar $v_k(\mathbf{r}_k)$ por su promedio sobre todos los ángulos de \mathbf{r} . Lo que convierte al potencial, en uno de simetría esférica [32]:

$$v(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \int v_i(\mathbf{r}) d\Omega \quad (1.15)$$

A esto se le llama la aproximación del campo central. La solución de la ecuación (1.14) puede ser expresada como productos de funciones radiales y armónicos esféricos:

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \frac{R_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\Omega) \quad (1.16)$$

Donde $R_{nl}(r)$ satisface la ecuación diferencial [30], [31]:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 R_{nl}}{dr^2} = \left[V_{nl}(r) - \epsilon_{nl} + l(l+1) \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \right] R_{nl} \quad (1.17)$$

Es claro que aún con todas estas aproximaciones no se pueden resolver las N ecuaciones de forma exacta y el procedimiento entonces es resolver el sistema por aproximaciones sucesivas sujeto a los requisitos de autoconsistencia.

Esto es, de una propuesta inicial inteligente para los espines-orbitales que describen los electrones, uno puede calcular usando las ecuaciones (1.13) y (1.15) el campo promedio visto por cada electrón, entonces resolver la ecuación (1.14) y de ahí obtener los nuevos orbitales electrónicos. Con estos nuevos orbitales electrónicos obtenemos de (1.13) y (1.15), el potencial y esto continúa hasta que la función de onda final determine un potencial autoconsistente en un alto grado de precisión. Todo lo dicho en el párrafo anterior es equivalente [32] a un cálculo variacional donde la función propuesta es simplemente el producto de los orbitales de una partícula y la variación se hace modificando cada orbital de manera arbitraria.

Entonces los pasos a seguir a *grosso modo* son:

- Para un sistema de $2N$ electrones, suponemos que la función de onda se construye a partir del acomodo electrónico por pares en cada orbital molecular (MO). El significado físico de esto, es que estamos suponiendo que los electrones

interactúan solamente con un potencial promedio debido a los otros electrones. Esto también se le conoce como modelo de partícula independiente, o modelo del campo medio.

- Los MO's son ortonormales

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{i,j} \quad (1.18)$$

- La función inicial propuesta está dada por el determinante de Slater descrito en (1.10), es decir es un producto antisimétrico de N orbitales ortonormales que consideran el espín $\psi_i(\mathbf{r})$, cada una es un producto del orbital espacial $\phi_k(\mathbf{r})$ y de una función de espín $\sigma(s) = \alpha(s)$ o $\beta(s)$.

- Se sustituye esta función en la expresión del principio variacional y se evalúa

$$\delta \left[\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau - E \int \psi^* \psi d\tau \right] = 0$$

donde se hace la variación con respecto a la forma de los orbitales moleculares. Aquí es importante la ortonormalidad de los MO's y la forma del \hat{H} .

- \hat{H} contiene sólo operadores de cero, uno y dos electrones. Además, gracias a la ortonormalidad, las expresiones finales son sólo integrales de uno y de dos electrones.
- La integral

$$\langle \psi_{HF} | \psi_{HF} \rangle = 1$$

el valor esperado para la energía es [41]:

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.19)$$

usando unidades atómicas tenemos:

$$H_{ii} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\lambda} \frac{Z_{\lambda} e}{r} \right] \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.20)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_j(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \quad (1.21)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1)\frac{e^2}{r_{12}}\psi_i(\mathbf{r}_2)\psi_j^*(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \quad (1.22)$$

- Para un sistema con un número par de electrones *método de Hartree-Fock restringido* los N orbitales ψ_i son ahora $N/2$ orbitales de la forma $\phi_k(\mathbf{r})\alpha(s)$ y $(N/2)$ orbitales $\phi_k(\mathbf{r})\beta(s)$ y la fórmula (1.19) para la energía es:

$$E_{HF} = 2 \sum_{k=1}^{N/2} \hat{H}_k + \sum_{k=1}^{N/2} \sum_{l=1}^{N/2} (2J_{kl} - K_{kl}) \quad (1.23)$$

- La expresión (1.23) es la energía para una propuesta dada para los orbitales moleculares (MO's).
- Minimizar la energía requiere satisfacer las ecuaciones de Hartree-Fock, donde [41]

$$\hat{F} = \hat{H} + \hat{J} - \hat{K} \quad (1.24)$$

es el operador efectivo de Fock, con

$$\hat{J}(\mathbf{r}_1)f(\mathbf{r}_1) = 2 \sum_{m=1}^{N/2} \int |\phi_m(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} f(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2 \quad (1.25)$$

tomando a $f(\mathbf{r})$ como una función arbitraria y

$$\hat{K}(\mathbf{r}_1)f(\mathbf{r}_1) = \sum_{m=1}^{N/2} \int \phi_m^*(\mathbf{r}_2)f(\mathbf{r}_2)\frac{1}{r_{12}}d\mathbf{r}_2\phi_m(\mathbf{r}_1) \quad (1.26)$$

- Entonces el método de autoconsistencia podría describirse en pocas palabras como:
 - 1) Se elige y propone un conjunto de MO's.
 - 2) Se construye el operador de Fock.
 - 3) Se diagonaliza.
 - 4) Se usan sus eigenvectores como el nuevo conjunto de MO's esperando que estos sean un conjunto mejor.

- Finalmente, la principal falla de Hartree Fock, es que en lugar de considerar la interacción electrón-electrón, toma un promedio del potencial generado por los demás electrones y considera entonces la interacción de cada electrón con tal potencial promedio. Por tanto, hay una cantidad de energía que no se está incluyendo al usar Hartree Fock debida a la correlación electrónica, a la cual le llamamos energía de correlación.

Capítulo 2

Historia de los funcionales de la densidad

2.1. Historia de los Funcionales de la Densidad

En el primer capítulo se ha tratado el método de auto-consistencia (SCF) conocido como el método de Hartree Fock. Este método nos permite hallar los niveles de energía y la función de onda para átomos y moléculas. Sin embargo, los cálculos son muy complicados, especialmente cuando tenemos muchos electrones. Esta situación propició el desarrollo del método de funcionales de la densidad (DFT), el cual en su versión más antigua es el método de Thomas-Fermi [33].

Este interesante modelo, permite reemplazar la función de onda de muchos electrones

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n)$$

y la ecuación de Schrödinger asociada, por la densidad electrónica (que es mucho más simple) $\rho(\mathbf{r})$ y su esquema de cálculo asociado.

La historia de estas teorías comenzó con los trabajos de Thomas y Fermi en los años de 1927 y 1928 [34], [35], [36] y [37], en la cual la cantidad fundamental es la densidad electrónica, siendo el modelo de Thomas-Fermi la versión más antigua

de los métodos de DFT. Este método es más sencillo que el de Hartree-Fock, dio resultados razonablemente buenos en algunas de sus aplicaciones.

Sin embargo, no fue la primera vez que se usó la densidad electrónica como cantidad principal. A finales del siglo XIX, tres años después del descubrimiento del electrón por J.J. Thomson en 1897, Drude desarrolló su teoría de la conductividad térmica y eléctrica de los metales, aplicando la teoría cinética de los gases. En esta teoría consideró a un metal como un gas de electrones, y fue probablemente la primera vez que se usó la densidad electrónica como una variable básica para describir un sistema electrónico. En su teoría, Drude [38] despreció las interacciones electrón-electrón y electrón-ion, tal como sucede en la teoría cinética de los gases. Años después Sommerfeld modificó este modelo, sustituyendo la distribución de Maxwell-Boltzmann por la de Fermi-Dirac [39]. Este nuevo modelo, el cual es conocido como Drude-Sommerfeld, fué considerado como un gran avance en su tiempo, aunque aún no consiguió una descripción precisa y satisfactoria del sólido.

2.2. El Modelo de Thomas-Fermi

El siguiente paso en la descripción del sólido fue el modelo de Thomas-Fermi [34], [35] propuesto en 1927. Este modelo es considerado por Kohn [33] como el primer modelo de funcionales de la densidad y por ello se presentará con algún detalle en este trabajo.

El modelo de Thomas-Fermi está basado en la estadística de Fermi y es clasificado por Hans Bethe [32], como un modelo estadístico.

En 1927 Thomson y Dirac en 1927 y 1928 [34] - [37] de manera independiente, aplicaron la estadística de Fermi al cálculo de distribución de carga y del campo eléctrico en el espacio extra nuclear.

Ellos observaron que los electrones en estos sistemas pueden considerarse como un gas de Fermi completamente degenerado, el cual tiene una densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ no uniforme [40]. Considerando el estado de equilibrio de la configuración del gas se llega a una ecuación diferencial cuya solución está dada por el potencial eléctrico

$\phi(\mathbf{r})$ y la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ en el punto \mathbf{r} .

La función $n(\mathbf{r})$ que resulta, varía suavemente con r y no tiene picos, como se esperaría si recordamos la teoría de los orbitales de Bohr. A pesar de esta falla, el modelo resultó adecuado para derivar propiedades tales como la energía de enlace de moléculas. A través de los años se han hecho modificaciones adecuadas las cuales permiten ahora su aplicación exitosa a moléculas, sólidos y hasta núcleos [40].

La meta de este método estadístico de Thomas-Fermi es obtener la energía potencial efectiva que experimenta una carga de prueba infinitesimal, así como hallar la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ alrededor del núcleo de un átomo.

Para ésto, considera un número de electrones que se mueven en un volumen Ω_0 , sujetos a un potencial con simetría esférica $V(r)$ el cual se supone varía lentamente con r (para así dentro de una región espacial aproximarlos a una constante y poder emplear el modelo de la partícula en una caja de paredes infinitas), de tal forma que puedan las partículas ser tratadas con la estadística de Fermi-Dirac. Además, se hace la aproximación de que los electrones interactúan lo suficiente para que se establezca el equilibrio estadístico, pero de todas maneras esta interacción puede todavía considerarse pequeña, de tal manera que aún es posible hablar de la energía cinética y potencial de cada electrón.

Se supone que $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0$. La función de distribución de Fermi es [41]

$$f = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} + 1} \quad (2.1)$$

donde μ es el potencial químico, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Si suponemos que $T = 0$,

$$f = \begin{cases} 1 & \text{cuando } \epsilon < \mu, \\ 0 & \text{cuando } \epsilon > \mu. \end{cases}$$

Aproximando el potencial que varía lentamente a un potencial constante, y suponiendo que los electrones no se escapan del núcleo tenemos algo que puede aproximarse a una caja o pozo de potencial de paredes infinitas.

Los niveles de energía de una partícula en un pozo tridimensional de paredes infinitas están dados por la siguiente fórmula [41]

$$\epsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.2)$$

donde l es el lado del cubo y

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots,$$

si

$$R^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

$$\epsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2} R^2 \quad (2.3)$$

Para valores grandes de R es decir para números cuánticos n_x, n_y, n_z grandes, el número de los estados de energía se puede aproximar al volumen del octante de una esfera de radio R en el espacio (n_x, n_y, n_z) . Este número es:

$$\Phi(\epsilon) = \frac{1}{8} \frac{4\pi R^3}{3} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2 \epsilon}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.4)$$

El número de estados entre la energía ϵ y $\epsilon + \delta\epsilon$ es pues,

$$\begin{aligned} g(\epsilon)\Delta\epsilon &= \Phi(\epsilon + \delta\epsilon) - \Phi(\epsilon) \\ &= \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} \delta\epsilon + O((\delta\epsilon)^2) \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde la función $g(\epsilon)$ es la densidad de estados correspondiente a la energía ϵ .

Para calcular la energía total de una celda con ΔN electrones se requiere de la probabilidad de ser ocupado para el estado con energía ϵ , a la que llamaremos $f(\epsilon)$.

La distribución de Fermi-Dirac está dada por:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + \exp^{\beta(\epsilon - \mu)}} \quad (2.6)$$

expresión que para temperatura de cero grados Kelvin, se reduce a la siguiente función

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \epsilon < \epsilon_F, \\ 0 & \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad \text{cuando } \beta \rightarrow \infty \quad (2.7)$$

donde ϵ_F es la energía de Fermi. Todos los estados con una energía más pequeña que ϵ_F están ocupados mientras que aquellos estados con una energía superior a ϵ_F se encuentran desocupados. La energía de Fermi ϵ_F es el límite del potencial químico μ a temperatura cero.

Ahora encontramos la energía total de los electrones en esta celda tomando en cuenta las contribuciones de los diferentes estados energéticos:

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2 \int \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) \delta \epsilon \\ &= 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} l^3 \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{\frac{3}{2}} \delta \epsilon \\ &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} l^3 \epsilon_F^{\frac{5}{2}} \end{aligned} \quad (2.8)$$

donde el factor 2 entra porque cada nivel de energía está doblemente ocupado, por un electrón con espín α y otro con espín β . La energía de Fermi ϵ_F está relacionada con el número de electrones ΔN en la celda, a través de la fórmula

$$\begin{aligned} \Delta N &= 2 \int f(\epsilon) g(\epsilon) \delta \epsilon \\ &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} l^3 \epsilon_F^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Sustituyendo ϵ_F de la ecuación (2.9) en la ecuación (2.8), obtenemos:

$$\Delta E = \frac{3}{5} \Delta N \epsilon_F$$



$$= \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\Delta N}{V}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.10)$$

Esta última ecuación es una relación entre la energía cinética total y la densidad electrónica

$$\rho = \frac{\Delta N}{V} = \frac{\Delta N}{\Delta V}$$

para cada celda en el espacio. Nótese que las diferentes celdas pueden tener diferentes valores de ρ . Adicionando las contribuciones de todas las celdas, encontramos que la energía cinética total utilizando unidades atómicas es:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{3}{2}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{3}{2}} = 2.871 \quad (2.11)$$

donde el lím $\Delta V \rightarrow 0$, con $\rho = \frac{\Delta N}{\Delta V} = \rho(\mathbf{r})$ finito, ha sido tomado para dar una integración en vez de una sumatoria. Este es el famoso funcional de energía cinética Thomas-Fermi, el cual Thomas y Fermi se atrevieron a aplicar a electrones en átomos, en la manera en que se ha descrito. Aquí encontramos una de las más importantes ideas en la teoría moderna de funcionales de la densidad, la aproximación de densidad local (LDA). En esta aproximación, las propiedades electrónicas están determinadas como funcionales de la densidad electrónica aplicando relaciones locales apropiadas para sistemas electrónicos homogéneos. La ecuación de $T_{TF}[\rho]$ vista anteriormente, representa la aproximación de la energía cinética electrónica en términos de la densidad $\rho(\mathbf{r})$, con $v(\mathbf{r})$ como el potencial total, donde la fórmula rigurosa para la energía cinética está dada por la siguiente ecuación [41]:

$$E = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 \rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Si nos olvidamos de los términos de intercambio y correlación, tomaríamos solamente la energía clásica electrostática de la atracción entre electrón y núcleo y la repulsión electrón-electrón. La fórmula para la energía de un átomo en términos de la densidad de un electrón es [41]:

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{\frac{3}{2}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Ze \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.12)$$

Ésto es el funcional de la energía de la teoría de átomos de Thomas-Fermi. Para el sistema de moléculas, se modifica el segundo término apropiadamente. Nosotros asumiremos ahora que para el estado base de un átomo dado, la densidad electrónica minimiza el funcional para la energía $E_{TF}[\rho(\mathbf{r})]$ bajo la restricción de que:

$$N = N[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

donde N es el número total de electrones en el átomo. Se puede incorporar esta restricción a través del método de multiplicadores de Lagrange. Por tanto la densidad electrónica del estado base debe satisfacer el siguiente principio variacional [41]:

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho] - \mu_{TF} \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (2.14)$$

la cual nos lleva a la ecuación de Euler-Lagrange, donde μ_{TF} es el potencial químico que se obtiene con el modelo de Tomas-Fermi:

$$\mu_{TF} = \frac{\delta E_{TF}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{5}{3} C_F \rho^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r}) - \phi(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

donde $\phi(\mathbf{r})$ es el potencial electrostático en el punto (\mathbf{r}) debido al núcleo y a la distribución electrónica completa:

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{Z}{r} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \quad (2.16)$$

la ecuación (2.15) puede resolverse en conjunto con la restricción de (2.13) y la densidad electrónica resultante se inserta en la ecuación (2.12) finalmente se obtiene la energía total. Esta es la teoría de Thomas-Fermi para el átomo, y es un modelo simple. Desafortunadamente este método primitivo no permite predecir el enlace molecular [41], aunado a esto, el que la precisión para cálculos con átomos no sea tan alta como en otros métodos, originó que este método fuera visto como un modelo sobresimplificado el cual no tendría una importancia real para predicciones cuantitativas en átomos, en moléculas o en la física del estado sólido.

Sin embargo, toda esta situación cambió con la publicación de los trabajos de Hohenberg y Kohn [42]. Estos trabajos proveyeron teoremas fundamentales mostrando

que los estados base del modelo de Thomas-Fermi pueden ser vistos como la aproximación a una teoría exacta: "La Teoría de los Funcionales de la Densidad". Existe una funcional exacta para la energía $E[\rho]$ y existe también un principio variacional de la forma de (2.14). Esta teoría exacta será descrita en la sección 2.3 en su forma original.

Fue sólo hasta 1964 cuando Hohenberg y Kohn [42], publicaron dos teoremas en el que el uso de la densidad electrónica fue legitimizada rigurosamente. Estos teoremas produjeron los fundamentos de la teoría moderna de los funcionales de la densidad (DFT). Los dos teoremas [42] muestran que la energía es un funcional de la densidad electrónica y que el valor de la energía mínima obtenida a través de un cálculo variacional aplicado a este funcional nos da una solución exacta para la energía. En 1965 Kohn y Sham [43] propusieron un método para evitar el problema explícitamente con un funcional de la energía cinética. Desde la publicación de esos dos artículos el método ha atraído la atención de la comunidad científica y ahora este método es usado ampliamente en el estudio de sistemas cada vez más complejos.

2.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Recordando que, para un sistema electrónico descrito por el Hamiltoniano (1.12), tanto la energía del estado base como la función de onda del estado base, están determinados por la minimización del funcional de la energía:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Por otro lado, para un sistema de N -electrones, el potencial externo $v(\mathbf{r})$ determina completamente al Hamiltoniano, entonces N y $v(\mathbf{r})$ determinan todas las propiedades para el estado base, (solo estados base no degenerados son los que se están considerando en esta sección, aunque la degeneración no presenta dificultad). En lugar de N y $v(\mathbf{r})$, el primer teorema de Hohenberg-Kohn [42] legitima el uso de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ como una variable básica, este teorema establece lo siguiente:

2.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn

El potencial externo $v(\mathbf{r})$ está determinado hasta una constante aditiva trivial, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.

Puesto que ρ determina el número de electrones, se sigue que $\rho(\mathbf{r})$ también determina el estado base de la función de onda Ψ y todas las otras propiedades electrónicas del sistema. Nótese que $v(\mathbf{r})$ no está restringida a potenciales Coulombianos.

Entonces ρ determina N y $v(\mathbf{r})$, por tanto todas las propiedades del estado base, por ejemplo, la energía cinética $T[\rho]$, la energía potencial $V[\rho]$ entre núcleo y electrón, entre electrón-electrón y la energía total $E[\rho]$. En lugar de la expresión de $E_{TF}[\rho(\mathbf{r})]$ que tenemos en este capítulo, escribimos E como E_v para hacer la dependencia explícita de $v(\mathbf{r})$, entonces, [41]

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \end{aligned} \quad (2.17)$$

donde

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.18)$$

podemos escribir $V_{ee}[\rho] = J[\rho] +$ término no clásico, donde $J[\rho]$ es una repulsión clásica. El término no clásico es una cantidad muy importante pues es la mayor parte de la "energía de intercambio y correlación".

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn [42] nos proporciona un principio variacional de la energía. Se lee de la siguiente forma:

Para una densidad de prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$,

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}]$$

donde $E_v[\tilde{\rho}]$ es el funcional de energía de la ecuación (2.17). Este es análogo al principio variacional de las funciones de onda ecuación (1.6). Esta provee la justificación del principio variacional en la teoría de Thomas-Fermi en donde $E_{TF}[\rho]$ es una aproximación de $E_v[\rho]$.

Si conocemos el funcional $F_{HK}[\rho]$, la ecuación

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (2.19)$$

será una ecuación exacta para la densidad electrónica del estado base. Una vez que se tiene una forma aproximada o precisa para $F_{HK}[\rho]$, podemos aplicar este método para cualquier sistema. La ecuación

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.20)$$

es la ecuación básica de trabajo para la teoría de funcionales de la densidad.

Es extraordinario, que la densidad electrónica del estado base determine completamente las propiedades del estado base, particularmente la energía del estado base. Quedan, sin embargo, algunos aspectos a discutir como por ejemplo el hecho de que existan densidades que no provienen de una función de onda del estado base sin importar qué potencial se utilice en el Hamiltoniano, pero esta discusión queda fuera de este trabajo de tesis.

Capítulo 3

Métodos

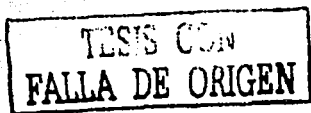
3.1. Construcción de los Cúmulos Embebidos

Todos los sistemas estudiados tienen la estructura del cloruro de sodio. La mínima distancia entre el anión y el catión es de: 2.317, 2.820, 2.989, 2.674, 3.147 y 3.298 Å para el NaF, NaCl, NaBr, KF, KCl y KBr respectivamente [1], cada ion positivo está rodeado por seis iones negativos en una simetría octaédrica. Al construir el cúmulo se buscó el tamaño ideal que cumpliera con la siguiente condición: 1) la zona central del cúmulo deberá incluir todos los vecinos cuya interacción con el ion del centro del cúmulo no pueda ser despreciada.

Las interacciones de corto alcance son representadas mediante un cúmulo de iones con todos sus electrones. Estas interacciones provienen del principio de exclusión de Pauli y de las interacciones de repulsión electrostática entre las nubes electrónicas de los iones. Las interacciones electrostáticas de largo alcance son representadas por un arreglo de cargas puntuales conocido como cubo de Evjen [47]¹. Con este modelo embebido-cúmulo, se calculan el potencial de Madelung producido por el cubo de Evjen y los parámetros de red de los halogenuros alcalinos: NaF, NaCl, NaBr, KF, KCl y KBr.

La descripción es de la siguiente forma: se tiene un cúmulo de iones con todos

¹más adelante se detalla el procedimiento para construir el cubo de Evjen



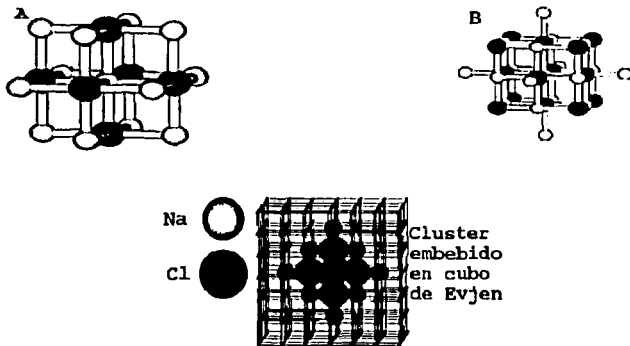


Figura 3.1: En la figura, en la parte superior se encuentra el cúmulo A, en la parte inferior el cúmulo B y en el centro está la densidad electrónica de un cúmulo embebido en el cubo de Evjen.

sus electrones embebidos en un cubo de Evjen, que modela las interacciones electrostáticas de largo alcance y suministra el potencial de Madelung correcto hasta la tercera cifra decimal en el centro del cúmulo.

Todos los cúmulos que se presentan en este trabajo están centrados en un ion positivo. Se ha observado [49] que incluir los terceros y los cuartos vecinos más cercanos del ion del centro del cúmulo produce sólo pequeñas modificaciones en la estructura electrónica del sistema. Tomando en cuenta este resultado y el tiempo de cómputo que implica considerar terceros y cuartos vecinos es mucho mayor, para el estudio del ancho de la banda prohibida en estos sistemas, se optó por emplear cúmulos de 19 átomos, que incluyen solamente primeros y segundos vecinos del ion central.

Sin embargo, para determinar la distancia del átomo del centro del cúmulo a primeros vecinos, se usó cúmulos de 33 átomos, que incluyen, primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos del átomo en su centro (Cf. Figura 3.1).

3.1 Construcción de los Cúmulos Embebidos

En este trabajo, para cada uno de los halogenuros alcalinos que se estudian, se consideraron dos diferentes tipos de cúmulos construidos como sigue (ver Figura 3.1): El A, de 19 átomos que en el caso del NaCl es como sigue, ($\text{NaCl}_6\text{Na}_{12}$) con un átomo de Na en el centro, con distancia interatómica del volumen de NaCl (2.820\AA) y una carga de +7 (13 iones de Na^+ y 6 iones de Cl^-). Por otra parte la carga del cubo de Evjen es de -7, entonces la carga del cubo más la carga del cúmulo es igual a cero ².

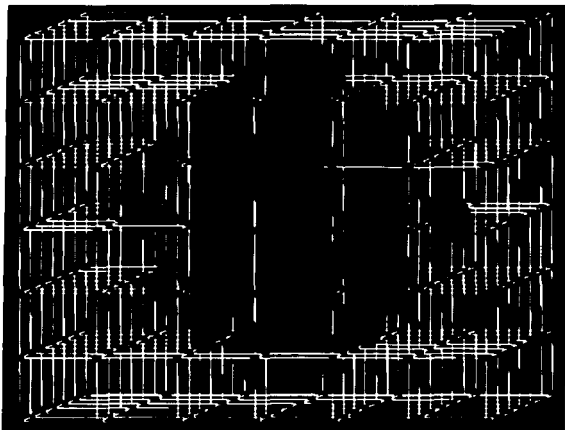


Figura 3.2: Cúmulo embebido en un cubo de Evjen, en el centro de la figura está la densidad electrónica del cúmulo.

Un cúmulo puro de NaCl con 33 átomos ($\text{NaCl}_6\text{Na}_{12}\text{Cl}_9\text{Na}_6$) se etiquetó como B, tiene un sodio en el centro, rodeado por seis cloros, primeros vecinos en simetría octaédrica, doce sodios segundos vecinos, ocho cloros terceros vecinos y finalmente, seis sodios cuartos vecinos. La distancia interatómica a primeros vecinos es de 2.820\AA (valor del volumen del NaCl). La carga del cúmulo es +5 (19 Na^+ iones y 14 Cl^- iones). Este cúmulo está embebido en un cubo de Evjen de carga -5, por

²más adelante se detalla el procedimiento para determinar la carga

lo que la carga total del sistema es cero.

Todos los cúmulos se embeben en un potencial de Madelung que se construye siguiendo el método de Evjen, es decir, colocando cargas positivas en los sitios del sodio y negativas en los sitios del cloro en la red de cloruro de sodio. A las cargas que se encuentran dentro del cubo se les asigna un valor de ± 1 , según sea un sitio de sodio o de cloro respectivamente. A las cargas en la superficie se les asignan valores de $\pm \frac{1}{2}$, a las cargas en los lados del cubo $\pm \frac{1}{4}$, y a las cargas en las esquinas del cubo se les asignan valores de $\pm \frac{1}{8}$. Esta forma de construir el potencial de Madelung para un cristal iónico se conoce como *método de suma de Evjen*.

En el centro de este cubo se coloca el cúmulo de átomos con todos sus electrones, teniendo cuidado de retirar las cargas puntuales de las posiciones donde se ponen los átomos, (Cf. Figura 3.2). Con este arreglo, se calcula el parámetro de red del sólido iónico, se estudia la distribución espacial de la densidad electrónica de los iones que forman el cúmulo y se analizan la estructura electrónica del cúmulo.

Para estar razonablemente seguros de que la descripción usada sea válida para todos los sólidos iónicos que son buenos aislantes, aplicamos el método desarrollado a los siguientes halogenuros alcalinos: NaF, NaCl, NaBr, KF, KCl y KBr.

3.2. Métodos de la Química Cuántica.

Para llevar a cabo los cálculos se utilizó el código DEMON-2000 [48], basado en los métodos de la teoría de funcionales de la densidad [42, 43], que explota una combinación lineal de orbitales de tipo Gaussiano [44]. DEMON-2000 utiliza la aproximación de la densidad local que se toma en cuenta el espín (LSDA)' [41] para el potencial de intercambio y correlación utiliza el de Vosko, Wilk y Nusair [45, 46]. Para el cálculo del ancho de la banda prohibida, se utilizó la aproximación LSDA. En este estudio todos los electrones son tratados explícitamente, y se usan las bases DZVP2 que consideran dos orbitales de tipo Gaussiano (GTO) para cada electrón y describen al menos la capa de valencia utilizando orbitales polarizados, i.e., orbitales *d*.

Capítulo 4

Resultados

En resumen:

- 1) Se calculó el potencial de Madelung.
- 2) Se calculó el ancho de la banda prohibida para las siguientes substancias: NaF, NaCl, NaBr, KF, KCl y KBr.
- 3) Se realizó un estudio de optimización de geometría para encontrar la posición de equilibrio de los primeros vecinos del ion que se encuentra en el centro del cúmulo.
- 4) Se calcularon las densidades electrónicas de los cúmulos y con ellas se generaron sus imágenes.

4.1. Cálculo del potencial de Madelung

En la Figura(4.1), se presenta el potencial de Madelung producido por las cargas puntuales del cubo de Evjen, calculado en el volumen de un cubo de 17.8 Å de lado, el cual está centrado en el centro del cúmulo. El potencial está representado por una superficie tridimensional la cual presenta picos positivos y negativos en la dirección de las z's. Estos picos son producidos por cargas positivas y negativas respectivamente. La región central de esta superficie está plana y además no hay picos, indicando que el potencial de Madelung en esa zona tiene un valor constante. También, se puede observar que en la zona plana se encuentra localizado el cúmulo.

Resultados

Tabla 4.1: En la tabla se muestran en la columna dos, los valores obtenidos para el ancho de la banda prohibida. Los valores experimentales se muestran en la columna tres.

Sistema	19-atom Cúmulo [Electron Volts]	Experimento [Electron Volts]	Error %
NaF	7.1	11.6	38 %
NaCl	8.5	6.4	25 %
NaBr	7.5	5.7	24 %
KF	6.7	10.7	37 %
KCl	5.8	8.4	30 %
KBr	5.4	7.4	27 %

Esto indica que todos los iones del cúmulo se encuentran en potencial de Madelung uniforme y constante.

4.2. Cálculo del ancho de la banda prohibida

Así pues, para calcular el ancho de la banda prohibida se utilizaron seis cúmulos de 19 átomos (A) ver Figura (3.1), conformados por los primeros y segundos vecinos del ion positivo central. Éstos, representan cristales puros de NaF, NaCl, NaBr, KF, KCl y KBr. Para realizar el cálculo se utilizó los parámetros de red experimentales.

Los valores obtenidos para el ancho de la banda prohibida se presentan en la columna dos de la Tabla (4.2), en la columna tres se presentan los valores experimentales compilados por Walter Harrison en su libro 'Electronic Structure' [50]. En esta tabla podemos ver que exceptuando a los dos compuestos de fluor, el error que se tiene en el cálculo del ancho de la banda prohibida es igual o menor al 30 %, lo cual es un error razonable en cálculos de funcionales de la densidad cuando se usa la LSDA. Estos calculos producen un buen punto de partida para cálculos más refinados en los cuales pueden por ejemplo emplearse funcionales que consideran también la primera derivada de la densidad electrónica, como pueden ser los que se basan en

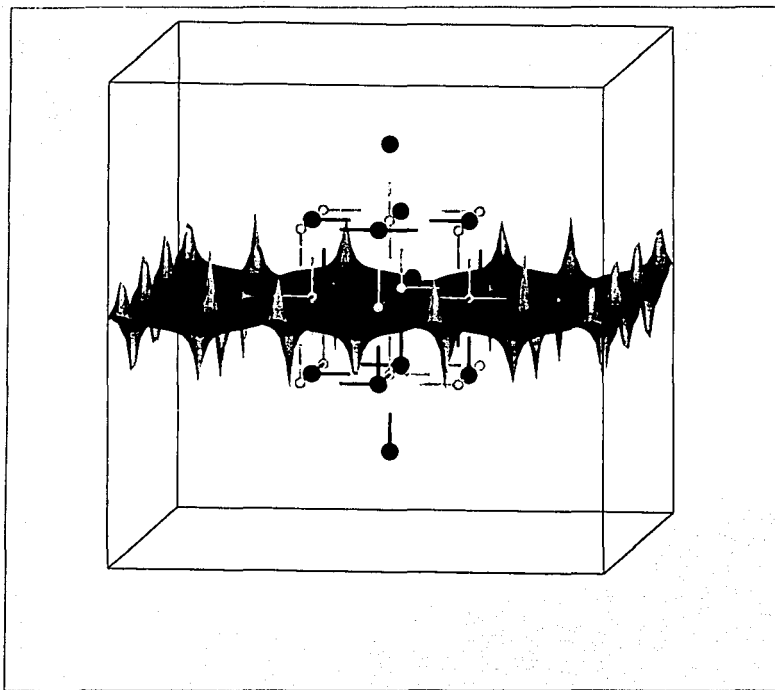


Figura 4.1: En la figura se muestra el potencial de Madelung en la región en la que se encuentra un cúmulo de NaCl de 33 átomos.

Resultados

Tabla 4.2: En tabla se muestra en la columna dos los valores calculados con cúmulos de 33 átomos para la distancia a primeros vecinos. En la columna tres se presentan los valores experimentales

Sistema	33-atom Cúmulo [Å]	Experimento [Å]	Error %
NaF	2.314	2.317	0.13 %
NaCl	2.805	2.820	0.53 %
NaBr	2.963	2.989	0.88 %
KF	2.662	2.674	0.45 %
KCl	3.121	3.147	0.83 %
KBr	3.259	3.298	1.19 %

la aproximación del gradiente generalizado (GGA).

4.3. Cálculo de la distancia a primeros vecinos

Un segundo grupo de cúmulos de 33 átomos (B) (ver Figura (3.1)) conformado por los primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos más cercanos del Na central, los cuales representan cristales puros de NaF, NaCl, NaBr, KF, KCl y KBr, se usaron para calcular la distancia a primeros vecinos y para generar las figuras de las densidades electrónicas volumétrica.

En la Tabla (4.2) podemos ver en la primera columna los valores que en nuestros cálculos se obtuvieron para la distancia a primeros vecinos y en la segunda columna los valores experimentales que reporta C. Kittel [1]. En esta tabla, al comparar los valores calculados con los experimentales podemos observar que las diferencias (los errores) son del orden de 10^{-12} metros, por los que podemos pensar que para cálculos de propiedades estructurales, el modelo de un cúmulo de 33 átomos y la aproximación LSDA se comportan razonablemente bien. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el ancho de la banda prohibida para los compuestos NaF y KF tienen un error cercano al 40 % por lo que en estos casos para analizar propiedades que

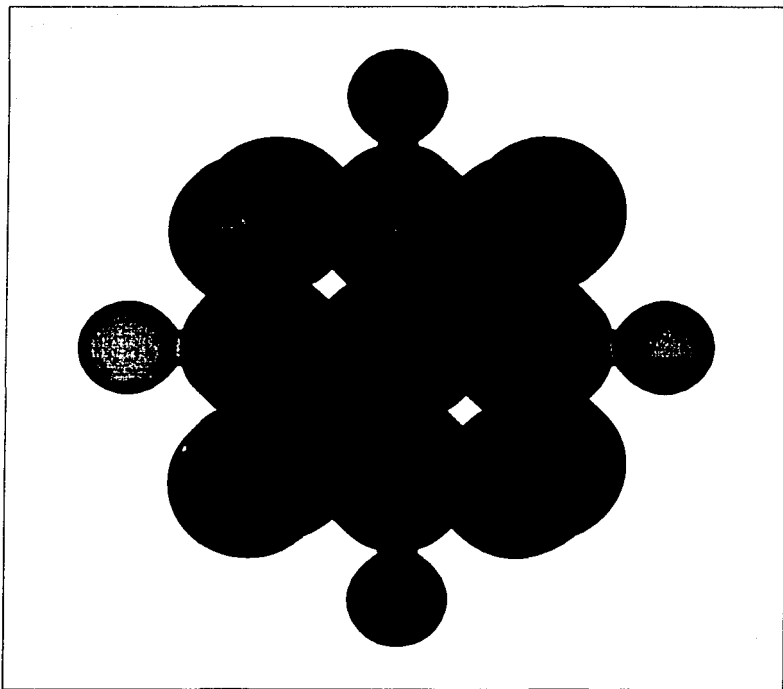


Figura 4.2: En la figura se muestra la densidad electronica de un cúmulo de NaCl de 33 átomos.

Resultados

van más allá de propiedades estructurales, sería conveniente usar un funcional más refinado que el de la aproximación de la densidad local.

En la Figura (4.3) se observa la densidad electrónica de un cúmulo de NaCl de 33 átomos. Se incluye esta figura, aunque luego se presenta en una figura compuesta, para poder observarla con detalle. En ella se observa un grupo de cuerpos muy semejantes a esferas. Las esferas grandes son las densidades electrónicas de los iones de cloro mientras que las esferas pequeñas son las densidades de los iones de sodio. Podemos observar también que el contacto entre los cuerpos no es un punto, como sería para esferas perfectas. Esto nos indica que existe una pequeña componente covalente. La forma de los iones en esta figura permite afirmar: que el modelo que se analizó en este trabajo, permite obtener una representación local de las vecindades de un ion de sodio, muy parecida a la que se espera tener en un sólido iónico real.

En la Figura (4.3) podemos observar las densidades electrónicas obtenidas con cúmulos de 33 átomos para el fluoruro de sodio, cloruro de sodio y bromuro de sodio.

Podemos observar que para el NaF aunque ambos iones tiene diez electrones el ion de fluor parece mayor en tamaño que el de sodio. Lo que concuerda con los radios iónicos de 0.97 Å para el Na^+ y de 1.33 Å para el F^- reportados por Ahrens [57] y por Below [58] respectivamente. Como en la figura se obliga a que los cúmulos tengan el mismo tamaño, ya que de otra manera sería difícil presentar a los tres en la misma imagen. Observamos que el tamaño del ion de sodio disminuye cuando pasamos del NaF al NaCl y al NaBr. Esto solo nos indica la relación de tamaños entre los iones positivos y negativos del cúmulo.

En la Figura (4.3) podemos observar las densidades electrónicas obtenidas con cúmulos de 33 átomos para el fluoruro de sodio, cloruro de sodio y bromuro de sodio. En ella podemos observar que en el cúmulo de KF el ion positivo y el negativo tienen tamaños parecidos, lo cual también concuerda con los radios reportados para el K^+ de 1.33 Å y para el de 1.33 Å por Ahrens [57] y por Below [58] respectivamente.

Finalmente, los resultados obtenidos podemos decir que en la aproximación de la LSDA el modelo de cúmulos embebidos describe bien las propiedades estructurales de

4.3 Cálculo de la distancia a primeros vecinos

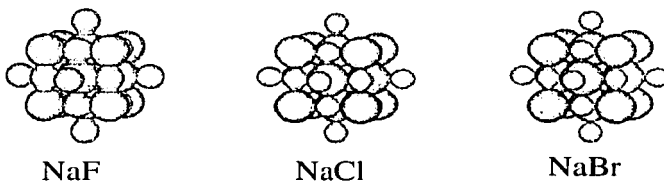


Figura 4.3: En la figura se muestran las densidades electrónicas de tres cúmulos. El de la izquierda es de fluoruro de sodio, el del centro es de cloruro de sodio y el de la derecha es de bromuro de sodio.

los halogenuros alcalinos estudiados. Esta aproximación da también una descripción razonable para las estructuras electrónicas de estos compuestos, aun cuando se tener cuidado con los compuestos de fluor, los que serán tema de un estudio posterior.

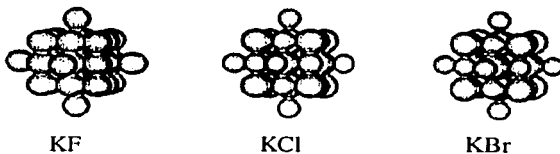


Figura 4.4: En la figura se muestran la densidades electrónicas de tres cúmulos. El de la izquierda es de fluoruro de potasio, el del centro es de cloruro de potasio y el de la derecha es de bromuro de potasio.

Capítulo 5

Conclusiones

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La aportación de este trabajo es probar que el esquema de cúmulos de átomos embebidos en combinación con el método de funcionales de la densidad describe los compuestos que se analizaron. Estos sistemas son muy conocidos desde el punto de vista experimental y por ello se escogieron para probar el desempeño del método mencionado. Esto permite proponer la misma metodología con una razonable confianza en su desempeño a sistemas complejos y menos conocidos desde el punto de vista experimental o teórico como por ejemplo las superficies de MgO con impurezas, las cuales se usan, entre otras cosas, como soporte en la fabricación de memorias electrónicas y también en procesos de catalizis.

Los resultados obtenidos por este método tienen una calidad comparable a los obtenidos por métodos periódicos, con la ventaja para sistemas con defectos; nuestro método permite una descripción más precisa del entorno del defecto.

Finalmente se mencionan a continuación los logros de este trabajo:

- El potencial de Madelung producido por el arreglo del cubo de Evjen es uniforme y constante en la región donde se encuentra el cúmulo.
- Los resultados para el ancho de la banda prohibida para los sólidos iónicos NaCl, NaBr, KCl y KBr están en el margen de error de los cálculos de funcionales de la densidad en la aproximación conocida como la LSDA.

Conclusiones

- Los resultados obtenidos para las distancias a primeros vecinos en todos los halogenuros alcalinos estudiados (NaF, NaCl, NaBr, KF, KCl y KBr) en esta tesis concuerdan bien con los resultados experimentales, el error es del orden del uno por ciento.

- Todas las densidades electrónicas de nuestros cúmulos obtenidas con nuestro modelo de cúmulos embebido tienen forma como de esfera, como es de esperarse para iones de halogenuros alcalinos en un cristal real.

- Finalmente, los tamaños de las imágenes de las densidades electrónicas para el NaF y el KF pueden ser cualitativamente comparadas con datos experimentales de radios iónicos que se encuentran en la literatura.

Bibliografia

- [1] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed., p. 17, John Wiley and Sons, New York, (1986)
- [2] U. Gutdeutsch, U. Birkenheuer, N. Roesch *J. Chem. Phys.*, **109**, (6), 2056, (1998).
- [3] K. Gundersen, K. W. Jacobsen, J. K. Norskov, and B. Hammer, *Surf. Sci.* **304**, 131, (1994).
- [4] P. Kratzer, B. Hammer, and J. K. Norskov, *J. Chem. Phys.*, **105**, 5595, (1996).
- [5] S. Wilke, and M. Sheffer, *Phys. Rev. B* **53**, 4926, (1996).
- [6] E. Nusterer, P. E. Blochl, and K. H. Schwartz, *Angew. Chem.* **108**, 187, (1996).
- [7] T. Zhu, W. Pan, W. Yang, *Phys. Rev. B*, **53**, 12713, (1996).
- [8] D. E. Ellis, G. A. Benesh, and E. Byrom, *Phys. Rev. B* **16**, 3308, (1977).
- [9] C. Pisani, *Phys. Rev. B* **17**, 3143, (1978).
- [10] C. Pisani, R. Dovesi, and P. Caroso, *Phys. Rev. B*, **20**, 5345, (1979).
- [11] J. L. Whitten, and T. A. Pakkanen, *Phys. Rev. B* **21**, 4357, (1980).
- [12] H. Yang, and J. L. Whitten, *Surf. Science*, **255**, 193, (1991).
- [13] Y. Guo, J. M. Langlois, and W. A. Goddard III, *Science* **239**, 896, (1988).

BIBLIOGRAFÍA

- [14] *Density-Functional Theory of Molecules, Clusters, and Solids*, Ed. by D. E. Ellis, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995).
- [15] E. Miyoshi, and S. Huzinaga, *Phys. Rev. B*, **48**, (12), 8583, (1993)
- [16] M. P. Teter, M. C. Payne, D. C. Allan, *Phys. Rev. B*, **40**, 12255, (1989).
- [17] C. Quintanar, M. Garcia, M. Martínez, M. Castro, J. L. Boldu, E. Muñoz, P. Taylor Int. J. Quantum. Chem., **79**, 34, (2000).
- [18] C. Quintanar, R. Caballero, A. Koster Int. J. Quantum. Chem., en prensa.
- [19] M. Faucher and D. Garcia, *Phys. Rev. B*, **26** (10), 5451, (1982).
- [20] D. J. Newman and Ng Betty, *Rep. Prog. Phys.*, **52**, 669, (1989).
- [21] R. Saito and T. Kimura, *Phys. Rev. B*, **46** (46), 1423, (1992).
- [22] Ng Betty and D. J. Newman, *J. Chem. Phys.*, **87**(12), 7110, (1997).
- [23] Y. Shen and K. L. Bray, *Phys. Rev. B*, **58** (9), 5305, (1998).
- [24] D. J. Newman, *Adv. Phys.* **20**, 197, (1971).
- [25] C. E. Shaffer and C. K. Jorgensen, *Mol. Phys.*, **4**, 401, (1967).
- [26] V. Luaña, and L. Pueyo, *Phys Rev. B*, **39** (15), 11093, (1989).
- [27] *E. Schoedinger, Quantisierung als Eigenwertproblem; Erste mitteilung*, *Annalen der physik* **79**, 361, (1926).
- [28] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands. *Lectures on Physics vol III*, Sixth printing, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass. 8-10, (1977).
- [29] H. F. Hameka, *Introduction to Quantum Theory*, Harper International Ed. Harper & Row, Publishers Incorporated, 49 East 33rd Street, New York, N. Y. 10016., p 253 (1967).

- [30] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Dover (1999).
- [31] C. Cohen-Tannoudji, B. Dio, F. Laló, *Quantum Mechanics*,
- [32] H. A. Bethe, R. Jackiw., *Intermediate Quantum Mechanics*, Third Ed. Advanced Book Classics, Addison-Wesley, Reading Mass., 53-54, (1986).
- [33] W. Kohn, *Density Functional Theory: Basic results and some observations*, pages 1-9, *Density Functional Methods in Physics*. Ed. Reiner M. Dreizler, and Joa Da Providencia. Plenum Press (1985).
- [34] L. H. Thomas., *Proc. Cam. Phil. Soc.* **23**: 54, (1927) (Reprinted in March 1975).
- [35] E. Fermi, *Rend. Acad. Lincei* **6**: 602, (1927).
- [36] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**: 73, (1928).
- [37] E. Fermi, *Rend. Acad. Lincei* **7**: 342, (1928).
- [38] Drude, *Annalen der Physik* **1**, 566, and **3**, 369 (1900).
- [39] A. Sommerfeld, *Lectures on theoretical physics*, Vol V, Academic Press ISBN: 0126546827; p. 278-286 (November 1997).
- [40] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics* International series in natural philosophy, Volume 45, Ed. Pergamon Press First edition, Pp. 248, (1980).
- [41] R. G. Parr and W. Yang *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, *International Series of Monographs on Chemistry 16* Ed. R. Breslow, J. B. Goodenough, J. Halpern FRS, and J. S. Rowlinson FRS, Chapter 3. section 3.1 y 3.2, 47-53, Oxford Science Publications (1989).
- [42] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* , **136**, 846, (1964).
- [43] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140**, 1133, (1965).

BIBLIOGRAFÍA

- [44] *Gaussian-based Density Functional Methodology, Software and Application*. In Labanowski and Andzelm (ed) *Density Functional Methods in Chemistry*. Springer-Verlag, New York, 77, (1991).
- [45] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200, (1980).
- [46] L. Wilk, and S. H. Vosko, *J. Phys. C.*, **15**, 2139, (1982).
- [47] H. M. Evjen, *Phys Rev.*, **39**, 675, (1932).
- [48] A.M. Köster, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, A. Vela, D.R. Salahub, deMon, NRC, Canada (2002).
- [49] C. Quintanar, R. J. Gleason, J. L. Boldú, E. Muñoz P. and M. Castro, *Proceedings of the Third UNAM-CRAY Supercomputing Conference, Computational Chemistry*, World Scientific, Singapore-New York-London-Hong Kong.
- [50] W. A. Harrison, *Solid State Theory*, Dover Publications. Inc., pp. 443 (1979).
- [51] D. M. Rossler and W. C. Walker, *Phys. Rev. B*, **166**, 599, (1968).
- [52] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **281**, 1647, (1998).
- [53] P. L. Hansen J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, and H Topsoc, *Science* **295**, 2053, (2002).
- [54] X. Lai, P. T. St. Claire, M. Valden, and D. W. Goodman, *Prog. Surf. Sci.* **59**, 25, (1998).
- [55] S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W. D. Schneider, A. Ferrari, G. Pacchioni, and N. Rosch, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3453, (2000).
- [56] S. Abbet, E. Riedo, H. Brune, U. Heiz, A. Ferrari, L. Giordano, and G. Pacchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6172, (2001).
- [57] L.H. Ahrens *The use of ionization potentials, Part 1: Ionic radii of the elements*, *Geochimica etCosmochimica Acta* **2**, 155 (1952).
-

BIBLIOGRAFÍA

- [58] G. S. Zhdanov, *Crystal Physics*, A. F. Brown, Trans. Ed., Academic Press, (1965).