

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

División de Estudios de Posgrado

Dispersión Múltiple Autoconsistente

Aplicada a Materia Condensada.

INFORME DE TRABAJO

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS (FISICOQUIMICA)

p r e s e n t a :

Luis Emilio Orgaz Baqué

[1985]



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.

CLASIF.:
ADQUIS.:
FECHA:
PROCED.:
§.....



Q U I M I C A
D E P G.

En este trabajo se desarrolla la teoría y la implementación práctica del Método de Dispersión Múltiple Autoconsistente para el estudio de la estructura electrónica de materia condensada. Se presenta la deducción de las ecuaciones útiles para el cálculo de la densidad de carga de dispersión múltiple así como una discusión de los detalles de la metodología autoconsistente. Este trabajo sirve de partida para el estudio del comportamiento del método autoconsistente frente a diferentes sistemas químicos.

The theory and practical facts of a Multiple Scattering Self-Consistent Field Method for the study of the electronic structure of condensed matter is developed. This work includes the deduction of the most important equations for the charge density calculation. Also it encloses a discussion of the details of a self-consistent methodology. The aim of this work is to provide a tool for future studies of the behavior of such self-consistent method.

La théorie et les détails pratiques de la méthode de dispersion multiple autoconsistante sont décrit. La méthode est utile pour la description de la structure électronique des systèmes solides. On présente la deduction des équations les plus importantes qui permettent calculer la densité de charge et aussi, une discussion des aspects pratiques de la méthode. Ce travail peut être utilisé comme début d'une étude du comportement de la méthode autoconsistante avec les différents systèmes chimiques.

INTRODUCCION.

El objetivo principal de este trabajo es describir la metodología teórica y computacional para la construcción e implementación práctica de un método autoconsistente, basado en la técnica de dispersión múltiple para la solución de la ecuación de Schrödinger en el caso específico del estudio de la estructura electrónica en materia condensada⁽¹⁰⁾. La necesidad de autoconsistencia en los cálculos de estructura electrónica ve su fundamento en los métodos aproximados de la teoría de muchos cuerpos⁽¹²⁾, y en particular el de los funcionales de la densidad como fué finalmente establecido por Hohenberg, Kohn y Sham⁽¹⁶⁾. La autoconsistencia que proponemos en este Informe no es, como se verá, el resultado explícito de un procedimiento variacional como en la teoría de funcionales de la densidad. En cálculos de materia condensada con la técnica de dispersión múltiple tenemos varios antecedentes, ver por ejemplo el trabajo y las referencias en la proposición de C. Varea^(10d).

Aparte de una necesidad formal, la autoconsistencia es importante en los cálculos de estructura electrónica de sólidos, sobre todo cuando tenemos sistemas compuestos cuya valencia (en el sólido) no es conocida. Como veremos, los cálculos de materia condensada parten de la suposición de una valencia (u ocupación de los orbitales de valencia atómicos de cada especie química), y ésta es generalmente supuesta o elucidada de algún experimento. En los sistemas donde la transferencia de carga es importante, o mas aún: fundamental, la autoconsistencia juega el papel principal en la determinación de propiedades. En

sistemas que además de ser compuestos, son desordenados o presentan impurezas (magnéticas o no), los efectos locales del enlace químico solo podrán ser evaluados, con algún grado de confianza, cuando se haya realizado un proceso de autoconsistencia. El tema central de la tesis será tanto la presentación del ciclo de autoconsistencia, como algunos de los detalles operacionales que se realizan en el estado actual de los programas de cálculo.

La organización de este trabajo es la siguiente: la teoría y fundamento del método propuesto está desarrollada en la Sección 1. Esta teoría tiene como objetivo final la construcción de la densidad de carga en los métodos de dispersión múltiple. La manera en que se presenta la teoría es reduciendo las ecuaciones formales a las formas prácticas que se implementaron en los programas. Desde el punto de vista práctico, se hizo primero un estudio de los programas de uso corriente en el Departamento de Química Teórica en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, U.N.A.M., y se modificaron de acuerdo a la metodología que se presenta en la Sección 2.

Como información adicional debe mencionarse que en este Departamento existen, paralelos a este trabajo, otros proyectos de actualización de la metodología de dispersión múltiple en materia condensada. En estos proyectos se consideran nuevos programas en versiones semi-relativistas, relativistas y haciendo uso de la simetría del cúmulo. Por ello, en la construcción de nuestros programas se ha tomado en cuenta la posible fusión, tanto de los nuevos aspectos metodológicos, como la implementación

de nuestra técnica en los programas relativistas, semi-relativistas y simetrizados.

Finalmente indicamos que existen otros aspectos, no discutidos en esta tesis, que fueron desarrollados paralelamente.

Estos son: a) el posible estudio del compuesto binario magnético $TiBe_2$, b) la modificación de la teoría de Anderson-McMillan para sistemas amorfos magnéticos y c) la construcción de un programa CPA (coherent potential approximation) para el estudio de sistemas desordenados sustitucionalmente.

Estos trabajos laterales no se presentan debido a que su desarrollo no ha dado lugar, por el momento, a alguna contribución definitiva.

SECCION 1.

DENSIDAD DE CARGA AUTOCONSISTENTE EN DISPERSION MULTIPLE.

Para obtener una descripción completa y formal del problema de la dispersión en un cúmulo, comenzaremos por desarrollar la teoría para un solo centro dispersor y, posteriormente, haremos el estudio de la dispersión múltiple en un cúmulo. Para ello nos basaremos fundamentalmente en el trabajo de Lloyd y Smith ⁽¹⁾.

a) Construcción del Potencial.

Puesto que nuestra teoría está desarrollada en la aproximación del potencial Muffin-tin (MT), iniciaremos la presentación de la teoría con una breve descripción de la construcción de este potencial. Partimos de la ecuación de Schrödinger para un solo electrón bajo la influencia de un potencial cristalino $V(\underline{r})$:

$$(\nabla^2 + V(\underline{r})) \Psi(\underline{r}) = E \Psi(\underline{r}) \quad (1)$$

La manera en que se construye este potencial $V(\underline{r})$ la tomaremos estrictamente del libro de Loucks ⁽²⁾, y describiremos aquí únicamente los aspectos generales. Ver además las referencias ^(10c) y ⁽¹⁷⁾. La obtención inicial de este potencial está basada en la superposición de densidades electrónicas atómicas. Es muy frecuente utilizar las densidades electrónicas que se obtienen de cálculos autoconsistentes de estructura electrónica atómica, como los de Herman y Skillmann ⁽³⁾ o los de Liberman, Waber y Cromer ⁽⁴⁾. Ambos tipos de cálculo son autoconsistentes y el segundo es, además, relativista.

La construcción del potencial fija la atención en una celda del cúmulo, en donde el efecto de sus vecinos puede ser evaluado por una técnica convencional en teoría del potencial (18). Esta técnica consiste en expandir los potenciales en una base de esféricos armónicos alrededor de la celda central. El resultado final de este procedimiento es la obtención explícita de las contribuciones electrostáticas de las cargas vecinas sobre el átomo en consideración. A este potencial se le denomina "campo cristalino", ya que es derivado de la estructura (cristalina) del sistema, y es de naturaleza coulombica.

Para el caso de celdas ajenas tipo MT, existe otra contribución coulombica que es la debida enteramente a las cargas en la celda en consideración. Esta parte se evalúa con la expresión siguiente:

$$V_o(r) = \frac{Zz}{r} - U_o(r) \quad (2)$$

donde z es la carga nuclear, $U_o(r)$ es la contribución electrónica que es solución de la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 U_o(r) = -4\pi \rho_o(r) \quad (3)$$

en donde $\rho_o(r)$ es la parte esféricamente simétrica de la densidad de carga en la celda bajo estudio.

El procedimiento utilizado para la obtención de la parte coulombica del potencial cristalino MT es la siguiente:

- i) A partir de ρ_o calculada autoconsistentemente en un programa de estructura electrónica, se obtiene un potencial

- coulómbico $U_0(r)$ por integración de la ecuación de Poisson.
- ii) Utilizando la expresión 2 obtenemos la contribución coulómbica en el sitio central.
 - iii) Y finalmente, adicionando a la expresión 2 la contribución debida al campo cristalino tenemos el potencial coulómbico: (19)

$$V_c(r_0) = V_0(r_0) + \sum_i V_0(r_0 | \underline{r}_i) \quad (4)$$

donde $V_0(r_0 | \underline{r}_i)$ es la contribución al potencial del sitio central, debida al átomo en el sitio \underline{r}_i . En la contribución de campo cristalino se consideran en la práctica los efectos de 16 capas de vecinos solamente, a condición de utilizar regiones eléctricamente neutras, en otro caso debe añadirse una suma de Madelung.

En la práctica no es necesario, para la parte coulómbica del potencial, que las distribuciones de carga sean ajenas ya que es posible, debido a la linealidad de la ecuación de Poisson, resolver la ecuación (3) para cada distribución $\rho_i(\underline{r} - \underline{r}_i)$ y sumar los resultados. Aquí ρ_i es la densidad de carga del "átomo" i .

Por último, para obtener el potencial total efectivo MT, debemos considerar el potencial debido a los efectos de intercambio y correlación. Para ello utilizamos la teoría de funcionales de la densidad, en la cual el potencial de intercambio es un funcional de la densidad local de carga. Esta densidad de carga es la ρ_0 . El funcional de la densidad del potencial de intercambio que utilizamos es el X_{ρ} (5):

$$V_{X_{\alpha\beta}} = \left\{ \alpha + \beta G(\rho) \right\} \left\{ -6 \left\{ \frac{3}{8} \rho(r) \right\}^{1/3} \right\} \quad (4a)$$

en donde el funcional $G(\rho)$ está dado por:

$$G(\rho) = \frac{1}{\rho^{1/3}} \left\{ \frac{4}{3} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} - 2 \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} \right\} \quad (4b).$$

Las constantes α y β están fijas y toman los valores 2/3 y 0.0025 respectivamente.

Obtenemos finalmente un potencial que hasta el radio de MT está dado por:

$$V_T(r) = V_c(r) + V_{X_{\alpha\beta}}(r) \quad (5)$$

Fuera del MT el potencial está dado por un promedio volumétrico de V_T , en la zona llamada intersticial. Una manera de aproximararlo es sencillamente:

$$V_{int} = 3 \int_{R_{MT}}^{R_{WS}} V_T(r) r^2 dr / (R_{WS}^3 - R_{MT}^3) \quad (6)$$

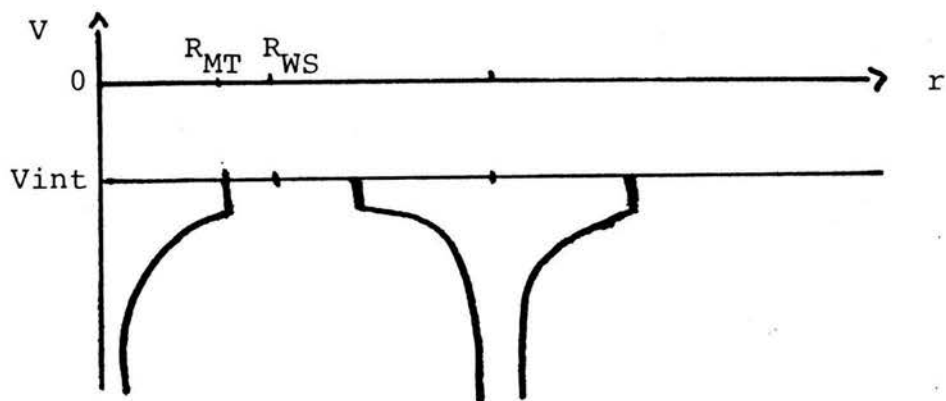
en donde R_{MT} es el radio de MT, R_{WS} es el radio de Wigner-Seitz y V_{int} es el potencial intersticial ⁽²⁰⁾.

De esta forma tenemos para el potencial $V(r)$ que usa el método de dispersión múltiple:

$$V(\underline{r}) = \begin{cases} V_T^i(r) & r < R_{MT} \text{ celda } i, \text{ centro } \underline{r}_i. \\ V_{int} & \text{fuera de una celda.} \end{cases}$$

$$r = |\underline{r} - \underline{r}_i|$$

cuya representación gráfica es:



b) Generalidades Sobre Dispersión Múltiple.

La solución de la ecuación de Schrödinger (1), (en la notación de Lloyd) se puede escribir de la siguiente forma:

$$\Psi_L(\underline{r}) = R_\ell(r) Y_L(\underline{r}) \quad (8)$$

en donde la notación vectorial en el argumento de los esféricos armónicos Y_L simboliza los ángulos polares θ y φ del vector \underline{r} , y L los números cuánticos (ℓ, m) .

En la expresión (8), la función R_ℓ es la solución a la ecuación diferencial radial:

$$\left\{ -\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) \right\} R_\ell(r) = E R_\ell(r) \quad (9)$$

Las condiciones a la frontera que debe satisfacer la solución R_ℓ son la regularidad en el origen y la normalización siguiente:

$$\int_0^{R_{WS}} \Psi_L^2(\underline{r}; E) d^3 \underline{r} = Q_L \quad (10)$$

donde Q_L es la carga de normalización.

Por la definición del potencial MT, para $r > R_{MT}$, la función de onda corresponde a la solución de espacio libre (ondas

estacionarias):

$$R_\ell(r) = 4\pi i^\ell A_\ell^S (\cos \eta_\ell j_\ell(\sqrt{E}r) - \text{sen} \eta_\ell n_\ell(\sqrt{E}r)) \quad (11)$$

en donde, por comodidad, hemos elegido una normalización diferente a la que usaremos posteriormente y que está tomada en cuenta en el resto del desarrollo. Las constantes η_ℓ reciben el nombre de corrimientos de fase y, j y n son las funciones esféricas de Bessel y Neumann de orden ℓ respectivamente. La forma (11) es válida debido a la simetría esférica del potencial $V(\underline{r})$.

La función radial puede presentarse en varias formas que difieren, esencialmente, en la manera en que se representan las funciones de onda, según las condiciones a la frontera escogidas para el proceso de dispersión:

$$R_\ell(r) = 4\pi i^\ell \begin{cases} A_\ell^S [h_\ell^-(\sqrt{E}r) + e^{2i\eta_\ell} h_\ell^+(\sqrt{E}r)] & (12a) \\ A_\ell^T [j_\ell(\sqrt{E}r) + i \text{sen} \eta_\ell e^{i\eta_\ell} h_\ell^+(\sqrt{E}r)] & (12b) \\ A_\ell^K [j_\ell(\sqrt{E}r) - \tan \eta_\ell n_\ell(\sqrt{E}r)] & (12c) \end{cases}$$

La utilidad de estas expresiones radica en la relación que guardan las normalizaciones con las matrices de dispersión. Estas matrices están definidas a través de los corrimientos de fase de la siguiente forma:

$$S_\ell = e^{2i\eta_\ell} \quad (13a)$$

$$T_\ell = -\frac{1}{\sqrt{E}} \text{sen} \eta_\ell e^{i\eta_\ell} \quad (13b)$$

$$K_\ell = -\frac{1}{\sqrt{E}} \tan \eta_\ell \quad (13c)$$

Estas matrices de dispersión no son independientes entre si y sus relaciones son fáciles de obtener:

$$S_e = 1 - 2i \sqrt{E} T_e \quad (14a)$$

$$S_e = \frac{1 - i \sqrt{E} K_e}{1 + i \sqrt{E} K_e} \quad (14b)$$

$$T_e = \frac{K_e}{1 + i \sqrt{E} K_e} \quad (14c)$$

En la descripción que haremos de la dispersión múltiple en un cúmulo utilizaremos tanto las expresiones formales, como las expresiones en alguna representación.

Los corrimientos de fase se determinan utilizando las propiedades de continuidad de la función radial al radio de R_{MT} . Esto se logra con la condición única de igualdad entre las derivadas logarítmicas $\gamma_e(E)$ de la función radial ($r < R_{MT}$) y la solución de electrones libres ($r > R_{MT}$):

$$\gamma_e(E) = R^{-1} \left. \frac{dR}{dr} \right|_{r = R_{MT}} \quad (15)$$

y usando la ecuación (11) obtenemos para los corrimientos de fase:

$$\eta_e = \tan^{-1} \frac{\sqrt{E} j_e'(\sqrt{E} R_{MT}) - \gamma_e j_e(\sqrt{E} R_{MT})}{\sqrt{E} n_e'(\sqrt{E} R_{MT}) - \gamma_e n_e(\sqrt{E} R_{MT})} \quad (16)$$

En un cúmulo, la solución radial para radios mayores que R_{MT} es una combinación lineal de las soluciones de espacio libre, que en términos de las matrices de dispersión se puede escribir

$$R_q(\underline{r}) = \begin{cases} \frac{A_L^s}{2} \left[4\pi i^l h_L^-(\sqrt{E}r) Y_L(\underline{r}) + \sum_{L'} 4\pi i^{l'} h_{L'}^+(\sqrt{E}r) Y_{L'}(\underline{r}) S_{LL'} \right] & (17a) \\ A_L^T \left[4\pi i^l j_L(\sqrt{E}r) Y_L(\underline{r}) - i\sqrt{E} \sum_{L'} 4\pi i^{l'} h_{L'}^+(\sqrt{E}r) Y_{L'}(\underline{r}) T_{LL'} \right] & (17b) \\ A_L^K \left[4\pi i^l j_L(\sqrt{E}r) Y_L(\underline{r}) + \sqrt{E} \sum_{L'} 4\pi i^{l'} n_{L'}(\sqrt{E}r) Y_{L'}(\underline{r}) K_{LL'} \right] & (17c) \end{cases}$$

Las relaciones que guardan los elementos de las matrices de dispersión son ahora un poco mas complicadas, ya que se perdió la simetría esférica de un solo MT.

Las relaciones que guardan las matrices de dispersión son ahora:

$$\begin{aligned} S_{LL'} &= \delta_{LL'} - 2i\sqrt{E} T_{LL'} \\ T_{LL'} &= \sum_{L_1} K_{LL_1} (\delta + i\sqrt{E} K)_{L_1 L'}^{-1} \end{aligned} \quad (18)$$

Un tratamiento en términos de las funciones de Green provee de una herramienta formal sumamente útil para el estudio de la dispersión múltiple. Para este fin, presentamos la ecuación de Schrödinger de la siguiente manera:

$$(E - H_0) \Psi(\underline{r}) = V(\underline{r}) \Psi(\underline{r}) \quad (19)$$

en donde $V(\underline{r}) \Psi(\underline{r})$ puede ser considerada la inhomogeneidad de la ecuación para una partícula libre, siendo H_0 únicamente la parte de energía cinética. La solución formal a esta ecuación

es

$$\Psi(\underline{r}) = \phi(\underline{r}) + \int G(\underline{r}, \underline{r}') V(\underline{r}') \Psi(\underline{r}') d^3 \underline{r}' \quad (20)$$

En esta expresión ϕ es la solución a la ecuación homogénea, ondas planas; ($V \Psi = 0$, en la Ec. (19)), y $G(\underline{r}, \underline{r}')$ es la función de Green del problema homogéneo. Así la ecuación (20) la reescribimos como:

$$\Psi(\underline{r}) = \phi(\underline{r}) + \int G_0^+(\underline{r}, \underline{r}') V(\underline{r}') \Psi(\underline{r}') d^3 \underline{r}' \quad (21)$$

donde el subíndice en G_0^+ corresponde a partícula libre y el superíndice +, a las condiciones a la frontera escogidas para la función de Green (onda saliente; retardada).

Esta ecuación recibe el nombre de Ecuación Integral de Lippman-Schwinger. La utilidad de esta expresión radica en que directamente puede dar la solución al problema cuando se realiza una expansión de Born. Por ejemplo a segundo orden:

$$\begin{aligned} \Psi(\underline{r}) = & \phi(\underline{r}) + \int G_0^+(\underline{r}, \underline{r}') V(\underline{r}') \phi(\underline{r}') d^3 \underline{r}' + \\ & + \iint G_0^+(\underline{r}, \underline{r}') V(\underline{r}') G_0^+(\underline{r}', \underline{r}'') V(\underline{r}'') \phi(\underline{r}'') d^3 \underline{r}' d^3 \underline{r}'' + \\ & + \dots \end{aligned}$$

Por otro lado existe una técnica bien establecida para resolver el problema electrónico de un cristal basada en las funciones de Green en espacio recíproco. Esta técnica recibe el nombre de KKR (6,7) y la conexión con dispersión múltiple puede revisarse en (1).

Regresando a la ecuación (21), ésta admite una representación abstracta que permite trabajar con mas comodidad:

$$\Psi(\underline{r}) = \phi(\underline{r}) + G_0^+ V \Psi(\underline{r}) \quad (22)$$

donde ahora G_0^+ es un operador que representa la integración en la ecuación (21).

Introducimos un operador que nos permita simplificar el tratamiento:

$$\Psi(\underline{r}) = \phi(\underline{r}) + G_0^+ T \phi(\underline{r}) \quad (23)$$

donde la matriz T ⁽⁸⁾ queda definida inmediatamente por:

$$T \phi(\underline{r}) = V \Psi(\underline{r}) \quad (24)$$

Por completez haré notar aquí que la expresión (24) no es mas que la definición de un pseudopotencial, y que se conoce bien la teoría de estructura electrónica asociada con su empleo ⁽¹⁵⁾.

El operador T se puede escribir como:

$$T = V + V G_0^+ T = V + T G_0^+ V \quad (25)$$

que reproduce en (23) la ecuación (21) en su expansión de Born.

Una manera alternativa de resolver el problema de dispersión, consiste en escribir:

$$\Psi(\underline{r}) = \phi(\underline{r}) + G_0^0 V \Psi(\underline{r}) \quad (26)$$

donde G_0^0 es la parte real (o hermitiana) de G_0^+ , y depende de condiciones a la frontera diferentes. Separamos a G_0^+ en dos contribuciones:

$$G_0^+ = G_0^0 - i\sqrt{E} \Delta \quad (27)$$

donde Δ es un operador hermitiano, cuya representación en espacio real también es solución para la ecuación de Schroedinger homogénea. La solución formal de (26) está dada en términos del operador matricial hermitiano K que satisface :

$$K = V + V G_0^0 K \quad (28)$$

El operador K está relacionado con T a través de :

$$T = \frac{K}{1 + i\sqrt{E} K} \quad (29)$$

Hasta aquí hemos introducido operadores que permiten tratar en manera formal e independientemente de representación alguna, la ecuación de Lippman-Schwinger (21). Un desarrollo completo de las propiedades de estos operadores de dispersión puede revizarse en las referencias (9).

A continuación trataremos la dispersión múltiple en un cúmulo, el cual tiene las condiciones de inmersión en un potencial representa al sólido en promedio (V_{int}).

Representamos a la función de onda incidente de energía E, expandida con respecto a un centro de dispersión por:

$$\Psi_{INE}(\underline{r}) = \sum_L A_L^T 4\pi i^l j_l(\sqrt{E}r) Y_L(\underline{r}) \quad (30)$$

en donde identificamos la amplitud de dispersión A_L^T para la L-ésima onda parcial. La función de onda para la región exterior al sitio de dispersión está dada por:

$$\Psi_{disp}(\underline{r}) = -i\sqrt{E} \sum_{LL'} 4\pi i^l h_l^+(\sqrt{E}r) Y_L(\underline{r}) t_{LL'} A_{LL'}^T \quad (31)$$

Para la zona exterior a una región de dispersión esféricamente simétrica, $t_{LL'}$, toma la forma:

$$t_{LL'} = t_L \delta_{LL'} \quad (32)$$

con:

$$t_L = -\frac{1}{\sqrt{E}} \text{sen } \eta_L e^{i\eta_L}$$

que es la componente esférica L-ésima de la matriz T definida previamente ⁽⁸⁾. En general procederemos bajo las suposiciones siguientes: a) las regiones de dispersión (centros de dispersión) constituyen un conjunto de volúmenes ajenos entre sí, b) los potenciales son locales y esféricamente simétricos. Con ayuda de los propagadores Δ y G, cuya derivación no presentamos pero que puede ser consultada en (1, 9a), podemos expresar el conjunto de funciones de onda, referidas al sistema de

coordenadas de cada dispersor, en un solo centro de dispersión.

El efecto de estos propagadores queda aclarado al aplicarlo a las ecuaciones (30) y (31) que reproducimos a continuación:

$$\begin{aligned}
 4\pi i^{\ell} j_{\ell}(\sqrt{E}|\underline{r} - \underline{r}_0|) Y_L(\underline{r} - \underline{r}_0) &= \\
 = \sum_{L'} 4\pi i^{\ell'} j_{\ell'}(\sqrt{E}|\underline{r} - \underline{1}|) Y_{L'}(\underline{r} - \underline{1}) \Delta_{L',L}(\underline{1} - \underline{r}_0) & \quad (33)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -i\sqrt{E} 4\pi i^{\ell} h_{\ell}^+(\sqrt{E}|\underline{r} - \underline{r}_0|) Y_L(\underline{r} - \underline{r}_0) &= \\
 = \sum_{L'} 4\pi i^{\ell'} j_{\ell'}(\sqrt{E}|\underline{r} - \underline{1}|) Y_{L'}(\underline{r} - \underline{1}) G_{LL'}(\underline{1} - \underline{r}_0) & \quad (34)
 \end{aligned}$$

Para $|\underline{1} - \underline{r}_0| > |\underline{r} - \underline{1}|$, y

$$\begin{aligned}
 -i\sqrt{E} 4\pi i^{\ell} h_{\ell}^+(\sqrt{E}|\underline{r} - \underline{r}_0|) Y_L(\underline{r} - \underline{r}_0) &= \\
 = -i\sqrt{E} \sum_{L'} 4\pi i^{\ell'} h_{\ell'}^+(\sqrt{E}|\underline{r} - \underline{1}|) Y_{L'}(\underline{r} - \underline{1}) \Delta_{L',L}(\underline{1} - \underline{r}_0) & \quad (35)
 \end{aligned}$$

para $|\underline{r} - \underline{1}| > |\underline{1} - \underline{r}_0|$, donde $\underline{1}$ representa las coordenadas de cada centro dispersor.

Las formas explícitas de estos propagadores, en la representación de momento angular y posición de dispersor, son:

$$\Delta_{L',L}(\underline{R}) = \sum_{L''} C_{L',L}^{L''} 4\pi i^{\ell''} j_{\ell''}(\sqrt{E}|\underline{R}|) Y_{L''}(\underline{R}) \quad (36)$$

$$G_{L',L}(\underline{R}) = \sum_{L''} C_{L',L}^{L''} (-i\sqrt{E}) 4\pi i^{\ell''} h_{\ell''}^+(\sqrt{E}|\underline{R}|) Y_{L''}(\underline{R}) \quad (37)$$

En estas expresiones, los coeficientes $C_{LL''}^{L''}$, son conocidos como los números de Gaunt (integrales de 3 esféricos armónicos).

Por razones de brevedad en la exposición, invitamos a revisar sus propiedades en la referencia (9a).

Usando las ecuaciones (31) y (33-35), las amplitudes de dispersión $A_L(\underline{1})$ en el sitio $\underline{1}$ pueden escribirse de la siguiente manera:

$$A_L(\underline{1}) = \sum_{L'L_1} G_{LL'}(\underline{1}) t_{L'L_1}(\underline{0}) A_{L_1}(\underline{0}) \quad (38)$$

ecuación que representa a la amplitud de dispersión $A_L(\underline{1})$ en el sitio $\underline{1}$, debida a la onda dispersada (resultado de una excitación $A_L(\underline{0})$) en el origen de dispersión. Tomando en cuenta la amplitud de dispersión $A_L^0(\underline{1})$ en el sitio $\underline{1}$ debida a la onda incidente y usando el factor de dispersión $t_{LL'}(\underline{1})$, se tiene que las amplitudes de dispersión debidas a la onda incidente y dispersada (de todos los demás centros) en el centro $\underline{1}$ se puede escribir como:

$$A_L(\underline{1}) = A_L^0(\underline{1}) + \sum_{1' \neq 1} \sum_{L'L_1} G_{LL'}(\underline{1}-\underline{1}') t_{L'L_1}(\underline{1}') A_{L_1}(\underline{1}') \quad (39)$$

Definiendo ahora el propagador:

$$\epsilon_{LL'}(\underline{R}) = \begin{cases} G_{LL'}(\underline{R}) & |\underline{R}| \neq 0 \\ 0 & |\underline{R}| = 0 \end{cases} \quad (40)$$

la ecuación para las amplitudes de dispersión se puede reescribir formalmente como:

$$A_L(\underline{1}) = \sum_{L'1'} \left[\delta_{LL'} \delta_{11'} - \sum_{L_1} \epsilon_{LL_1}(\underline{1}-\underline{1}') t_{L_1L'}(\underline{1}') \right]^{-1} A_{L'}^0(\underline{1}') \quad (41)$$

en la cual hay explícita la inversión de una matriz cuyos índices son momento angular y posición de dispersor.

Ahora construiremos la matriz $T_{LL'}$, (ver (8)) del sistema utilizando los propagadores para referir toda la dispersión a un centro común. Usando la expresión (33) podemos expresar la onda incidente:

$$\Psi_{INC}(\underline{r}) = \sum_L A_L(\underline{r}_0) 4\pi i^l j_l(\sqrt{E}(\underline{r} - \underline{r}_0)) Y_L(\underline{r} - \underline{r}_0)$$

como una superposición de ondas parciales incidentes en el sitio $\underline{1}$:

$$\Psi_{INC}(\underline{r}) = \sum_{LL'} 4\pi i^{l'} j_{l'}(\sqrt{E}|\underline{r} - \underline{1}|) Y_{L'}(\underline{r} - \underline{1}) \Delta_{L'L}(\underline{1} - \underline{r}_0) A_L(\underline{r}_0) \quad (42)$$

De aquí observamos que la amplitud de dispersión en el sitio $\underline{1}$ es simplemente:

$$\Delta_{L'L}(\underline{1} - \underline{r}_0) A_L(\underline{r}_0) = A_{L'}^0(\underline{1})$$

Ahora escribimos la onda dispersada del sitio $\underline{1}$ como:

$$\Psi_{disp}(\underline{r}) = -i\sqrt{E} \sum_{LL'} 4\pi i^{l'} h_{l'}^+(\sqrt{E}|\underline{r} - \underline{1}|) Y_{L'}(\underline{r} - \underline{1}) A_L(\underline{1}) \quad (43)$$

en donde $A_L(\underline{1})$ está dada por la ecuación (41):

$$A_L(\underline{1}) = \sum_{L'\underline{1}'} [\delta_{LL'} \delta_{11'} - \sum_{L_1} \epsilon_{LL_1}(\underline{1} - \underline{1}') t_{L_1 L'}(\underline{1}')]^{-1} \Delta_{L'L}(\underline{1}' - \underline{r}_0) A_L(\underline{r}_0) \quad (44)$$

Para distancias grandes (lejos del origen de dispersión) se detecta una onda total resultante, proveniente de todos los sitios y de todas las ondas parciales de cada sitio, que puede escribirse como:

$$\Psi_{\text{disp}}(\underline{r}) = -i\sqrt{E} \sum_{L'LL_1} \sum_{\underline{1}} 4\pi L^4 h_{L_1}^+ (\sqrt{E}|\underline{r}-\underline{r}_0|) Y_{L_1}(\underline{r}-\underline{r}_0) \times \\ \times \Delta_{L_1L}(\underline{r}_0-\underline{1}) t_{LL'}(\underline{1}) A_{L'}(\underline{1}) \quad (45)$$

para $|\underline{r}-\underline{1}| \gg |\underline{1}-\underline{r}_0|$.

Si comparamos esta superposición con nuestra expresión original para Ψ_{disp} dada por (17b), tenemos para la matriz $T_{LL'}$:

$$T_{LL'}(\underline{r}_0) = \sum_{L_1L_2L_3} \sum_{\underline{1}_1\underline{1}_2} \Delta_{LL_1}(\underline{r}_0-\underline{1}_1) t_{L_1L_2}(\underline{1}_1) \times \\ \times \left\{ \delta_{L_2L_3} \delta_{\underline{1}_1\underline{1}_2} - \sum_{L_4} \delta_{L_2L_4} (\underline{1}_1-\underline{1}_2) t_{L_4L_3}(\underline{1}_2) \right\}^{-1} \Delta_{L_3L'}(\underline{1}_2-\underline{r}_0) \quad (46)$$

El problema de evaluar los elementos de matriz $T_{LL'}(\underline{r}_0)$ se reduce cuando el potencial V se puede expresar como una superposición de potenciales locales por sitio (v.g. potenciales Muffin-tin).

Si ocurre lo anterior, se puede reescribir la matriz T como una suma de matrices t_i definidas por sitio:

$$T = \sum_1 t_1 + \sum_{1 \neq 1'} t_1 G_0^+ t t_{1'} + \sum_{1 \neq 1'} \sum_{1' \neq 1_1} t_1 G_0^+ t t_{1'} G_0^+ t t_{1_1} + \dots \quad (47)$$

En esta expresión, los operadores G_0^+ tienen el mismo efecto que en la ecuación de Lippman-Schwinger (22).

Reescribimos la ecuación de Lippman-Schwinger de la función de onda incidente esférica, en la representación de espacio real y momento angular:

$$\begin{aligned}
 R_{L',L}(r) = & 4\pi i^{\ell} j_{\ell}(\sqrt{E}r) \delta_{LL'} + \\
 & + \sum_{L_1 L_2} \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 \langle r_{L'} | G_0^+ | r_{1L_1} \rangle \times \\
 & \times \langle r_{1L_1} | V | r_{2L_2} \rangle R_{L_2 L}(r_2)
 \end{aligned} \tag{48}$$

Las amplitudes de dispersión dadas por la ecuación (39) involucran a la matriz $t_{LL'}(\underline{1})$ que no es hermitiana. Este hecho crea un pequeño inconveniente que es salvado al introducir en el formalismo a la matriz K que, como vimos (ecuación (28)), es hermitiana.

Definimos entonces una amplitud de dispersión $R_L(\underline{1})$ correspondiente a una normalización con base en la matriz $k_L(\underline{1})$ (ec. (17c)). De esta forma, la onda dispersada contendrá una amplitud de dispersión diferente, dada por:

$$\hat{R}_L(\underline{1}) = \begin{cases} \sum_{L_1 L_2} G_{LL_1}(\underline{1} - \underline{1}_1) k_{L_1 L_2}(\underline{1}) R_{L_2}(\underline{1}_1) & \text{si } \underline{1}_1 \neq \underline{1} \\ -i\sqrt{E} \sum_{L_1} k_{L_1 L}(\underline{1}_1) & \text{si } \underline{1}_1 = \underline{1} \end{cases} \tag{49}$$

Utilizando la expresión (49) y escribiendo la ecuación análoga de las amplitudes de dispersión de la ecuación (44), tenemos:

$$R_{LL'}(\underline{1}) = \Delta_{L',L}(\underline{1} - \underline{r}_0) + \sum_{\underline{1}'} \sum_{L_1 L_2} G_{L',L_1}^+(\underline{1} - \underline{1}') k_{L_1 L_2}(\underline{1}') R_{L_2 L}(\underline{1}') \tag{50}$$

donde la onda incidente se ha resuelto en ondas planas como en la ecuación (48). Esta ecuación, a diferencia de (48), está dada en la representación de momento angular y posición de dispersor, y donde el propagador G^+ está definido por:

$$G_{L',L}^+(\underline{R}) = \begin{cases} G_{L',L}(\underline{R}) & |\underline{R}| \neq 0 \\ -i E \delta_{L',L} & |\underline{R}| = 0 \end{cases} \quad (51)$$

De esta forma la función de onda $\Psi_{LL'}^1$, dentro del MT, se puede escribir en términos de la normalización (17b) ó (17c):

$$\Psi_{LL'}^1(\underline{r}) = \begin{cases} R_L(\underline{r} - \underline{1}) A_{LL'}(\underline{1}) \\ \hat{R}_L(\underline{r} - \underline{1}) R_{LL'}(\underline{1}) \end{cases} \quad (51a)$$

donde R_L es la función de onda referida al sitio $\underline{1}$, consistente con la normalización (17b) y \hat{R}_L es la función de onda consistente con la normalización (17c). Las ecuaciones que determinan las amplitudes de dispersión en (51a) son (44) y (50). Nosotros abordaremos el problema de una forma diferente que será presentada en los incisos c) y d).

c) Densidad de Carga de Dispersión Múltiple.

Puesto que estamos interesados en la densidad de carga $(\underline{r}; E)$, estudiaremos ahora su expresión formal. La matriz densidad queda definida por:

$$-\pi \mathfrak{g}(\underline{r}, \underline{r}'; E) = \text{Im} G^+(\underline{r}, \underline{r}'; E) \quad (52)$$

donde G^+ es la función de Green del problema no-homogéneo en

(19). Esta densidad será expresada en términos de cantidades directamente calculables. Escribimos la matriz densidad de un solo centro (SS) \mathcal{G}_1^{SS} como:

$$-\pi \mathcal{G}_1^{SS}(\underline{r}, \underline{r}' ; E) = \sum_L R_L^{1*}(\underline{r} ; E) R_L^1(\underline{r}' ; E) = \text{Im} G^{SS}(\underline{r}, \underline{r}' ; E) \quad (53)$$

donde las funciones R_L^1 son de un solo centro dispersor, y son soluciones a la ecuación de Schrödinger con la normalización (17b). De la expresión (53) podemos definir la densidad por componente de momento angular:

$$-\pi \mathcal{G}_{1,L}^{SS}(\underline{r}, \underline{r}' ; E) = R_L^{1*}(\underline{r} ; E) R_L^1(\underline{r}' ; E) \quad (54)$$

De manera análoga, para la densidad de dispersión múltiple (DM), escribimos:

$$-\pi \mathcal{G}^{DM}(\underline{r}, \underline{r}' ; E) = \text{Im} G^+(\underline{r}, \underline{r}' ; E) = \sum_{\substack{LL' \\ 11'}} R_L^*(\underline{r}-\underline{1}) \text{Im} \langle 1L | G^+ | 1'L' \rangle R_{L'}(\underline{r}'-\underline{1}') \quad (55)$$

Utilizando la ecuación (17c) para R_L , escribimos:

$$\begin{aligned} -\pi \mathcal{G}^{DM}(\underline{r}, \underline{r}' ; E) = & \sum_{\substack{LL' \\ 11'}} \left\{ 4\pi i j_{\ell}(\sqrt{E}|\underline{r}-\underline{1}|) Y_L^*(\underline{r}-\underline{1}) + \sum_{L_1} \sqrt{E} 4\pi i \right. \\ & \left. \times n_{\ell}(\sqrt{E}|\underline{r}-\underline{1}|) \right. \\ & \left. \times Y_{L_1}^*(\underline{r}-\underline{1}) K_{LL_1}(\underline{1}) \right\} \text{Im} \langle 1L | G^+ | 1'L' \rangle \left\{ 4\pi i j_{\ell'}(\sqrt{E}|\underline{r}'-\underline{1}'|) Y_{L'}(\underline{r}'-\underline{1}') \right. \\ & \left. + \sqrt{E} \sum_{L_2} 4\pi i n_{\ell'}(\sqrt{E}|\underline{r}'-\underline{1}'|) Y_{L_2}(\underline{r}'-\underline{1}') K_{L'L_2}(\underline{1}') \right\} \quad (56) \end{aligned}$$

Cuando el potencial es esférico, tenemos que $K_{LL'}(\underline{1}) = K_L \delta_{LL'}$.

y las sumas internas en (56) desaparecen. Aprovechando ésto, e integrando sobre coordenadas angulares (usando la ortogonalidad entre esféricos armónicos), y eligiendo un solo centro dispersor, tenemos para la densidad radial por componente de momento angular:

$$-\pi \mathcal{S}_{L,1}^{DM}(r,r';E) = R_L^*(|r-1|) R_L(|r'-1|) \text{Im} \langle 1L | G^+ | 1L \rangle \quad (57)$$

aprovechando la relación (14c):

$$t_L = \frac{K_L}{1 + i\sqrt{E}K_L}$$

en la ecuación (57) tenemos:

$$-\pi \mathcal{S}_{L,1}^{DM}(r,r';E) = R_L^*(|r-1|) R_L(|r'-1|) \left[1 + i\sqrt{E}K_L(1) \right]^2 \times \\ \times \text{Im} \langle 1L | G^+ | 1L \rangle \quad (58)$$

donde ahora $R_L(|r-1|)$ tiene como factor de dispersión al elemento de matriz t .

Identificando, con ayuda de (51), el término $\left[1 + i\sqrt{E}K_L(1) \right]^2$ en (58) como:

$$\text{Im} \langle 1L | G^{SS} | 1L \rangle = \frac{1}{\left[1 + i\sqrt{E}K_L(1) \right]^2} \quad (59)$$

y usándolo en (58) junto con la expresión (54), tenemos para la densidad radial de dispersión múltiple:

$$\mathcal{S}_{L,1}^{DM}(r,r';E) = \mathcal{S}_{L,1}^{SS}(r,r';E) \frac{\text{Im} \langle 1L | G^+ | 1L \rangle}{\text{Im} \langle 1L | G^{SS} | 1L \rangle} \quad (60)$$

d) Expresiones Usadas en la Metodología.

En la ecuación (60), la matriz de Green del problema se obtiene de la ecuación de Dyson:

$$G^+ = G_0^+ + G_0^+ K G^+ \quad (61)$$

que puede escribirse como:

$$G^+ = [1 + G_0^+ K]^{-1} G_0^+ \quad (62)$$

En nuestro método se construyen las matrices G_0^+ y K del cúmulo, de acuerdo con las ecuaciones (51), (37) y (13c), y realiza la inversión matricial en los índices de momento angular y posición de dispersor (ver (9a)).

La ecuación (60) se puede reescribir como:

$$\mathfrak{S}_{1,L}^{DM}(r,r'; E) = \mathfrak{S}_{1,L}^{SS}(r,r'; E) \frac{\text{Im} \langle 1L | (1 - G_0^+ K)^{-1} G_0^+ | 1L \rangle}{\text{Im} \langle 1L | G^{SS} | 1L \rangle}$$

y haciendo uso de la definición de los Coeficientes de Dispersión Múltiple:

$$CDM_L^1(E) = \frac{\text{Im} \langle 1L | G^+ | 1L \rangle}{\text{Im} \langle 1L | G^{SS} | 1L \rangle} \quad (63)$$

reescribimos finalmente:

$$\mathfrak{S}_{1,L}^{DM}(r,r'; E) = \mathfrak{S}_{1,L}^{SS}(r,r'; E) \times CDM_L^1(E) \quad (64)$$

En esta ecuación (64) quedará basada toda la metodología que proponemos en la siguiente sección. Por otro lado, la conexión de los CDM y las amplitudes de dispersión en la ecuación (51a) es directa, y de esta forma queda salvada la inconveniencia práctica de las ecuaciones (44) y (50).

SECCION 2.

METODOLOGIA DE LA DISPERSION MULTIPLE AUTOCONSISTENTE.

Establecer una metodología de cálculo que contenga uno o varios criterios de convergencia es, como lo hemos indicado, el objetivo central del presente trabajo. Basándonos en los juegos de programas que son actualmente utilizados para el cálculo de la estructura electrónica, presentamos una opción a la obtención del campo autoconsistente que discutiremos a continuación:

La metodología, en su conjunto, será dividida en 7 fases. Esto obedece tanto a razones prácticas en el proceso de cálculo, como a razones de comodidad para la exposición. El resumen esquemático de las fases de la metodología se presenta en un diagrama (al final de esta sección), al que nos referiremos en toda la descripción. Para que el lector no tenga dudas con respecto a la metodología, supondremos que el caso a tratar sea el más complejo que permite el método en su estado actual.

Este sistema modelo, para efecto de la descripción, será una aleación binaria en un cálculo tipo "espín polarizado".

FASE 1: Cálculo de las Densidades Atómicas Iniciales.

Para iniciar el cálculo de la estructura electrónica es necesario construir el potencial del cristal en alguna aproximación. En nuestro caso utilizaremos la aproximación Muffin-tin (MT) o la aproximación celular (13), ambas programadas en nuestro método.

Este potencial MT se construye de la manera indicada en la Sección 1. Esta metodología tiene como base las densidades de carga atómicas de cada tipo de átomo en el sólido.

Como se indicó también en la sección anterior, hay varias formas de construir estas densidades de carga atómicas. Nosotros contamos con la metodología computacional de Liberman, Waber y Cromer, en una versión modificada por Garritz para emplear el intercambio $X_{\alpha\beta}$ y poder realizar cálculos de ocupación fraccional^(4b). El programa en uso recibe el nombre de HEX, y a partir de este punto, HEX simbolizará toda la metodología del cálculo de densidades de carga atómicas. Para obtener las densidades de carga atómicas que serán utilizadas en las fases 2 y 4, necesitamos solamente la ocupación de los orbitales atómicos como información de partida.

En el método original (no autoconsistente), estas ocupaciones son supuestas (v.g. a partir de un cálculo anterior).

Una manera de elegir la ocupación inicial de los orbitales de un espín dado es escogiendo la que dé la magnetización experimental por átomo cuando ésta se conoce. A este punto regresaremos mas adelante cuando hayamos presentado las fases 2, 3 y 4.

Una contribución de este trabajo es la forma en que se calcula la densidad de carga del core, para cada tipo de átomo. Para tal fin encontramos, como la más sencilla, la siguiente metodología:

- 1) Partimos de una densidad convergida del estado basal del átomo.
- 2) Se hace una sola corrida del programa HEX, dando sólo un ciclo de autoconsistencia y sin declarar los orbitales de valencia.
- 3) La densidad obtenida no contabiliza los orbitales de valencia.

Como el método HEX calcula la densidad total en una suma de contribuciones por componente de momento angular total (orbital y espín), el no declarar los orbitales de valencia hace que obtengamos solamente el total de los orbitales de core.

Las densidades de carga de core, al igual que las atómicas, estarán disponibles para las subsecuentes fases de cálculo en archivos de disco de la computadora.

FASE 2: Iteración Cero (Cálculo de un Solo Dispersor en el Potencial Promedio).

En esta fase de la metodología acudimos al uso de un programa mixto, originalmente denominado CRYSDERI⁽¹¹⁾. El nombre sugiere las rutinas que incluye este programa: obtención del potencial MT (parte CRYSD), y la obtención de las derivadas logarítmicas, corrimientos de fase y análisis de carga (parte DERI). Todo conforme a la teoría presentada en la sección anterior.

Hemos modificado este programa para que construya la densidad de carga de valencia de dispersión múltiple, y realice el análisis de carga del sistema utilizando la ecuación final de la sección anterior (ITERA = 1; ITERA = 0 para cálculos no autoconsistentes).

Existen dos opciones operacionales comandadas por la variable ICALL en nuestra versión ITER0/1. En la primera opción (ICALL = 1), el programa funciona de la manera habitual. A partir de la densidad de carga atómica calculada con HEX en

la fase 1, se obtiene toda la información que hemos mencionado (derivadas logarítmicas, corrimientos de fase, etc.). Los corrimientos de fase obtenidos aquí por átomo, momento angular y espín, son archivados para su uso en la fase siguiente (fase 3). Será hasta la fase 4 (con $ITER\emptyset/1$; $ITERA = 1$, $ICALL = \emptyset$), donde se obtendrá la densidad de dispersión múltiple, una vez que se calculan los Coeficientes de Dispersión Múltiple en la fase 3.

FASE 3: Iteración Cero (Cálculo de los Coeficientes de Dispersión Múltiple).

Para la obtención de la densidad de valencia de dispersión múltiple con la ecuación (64) de la sección 1, es necesaria la información que proveen los Coeficientes de Dispersión Múltiple (CDM). Estos CDM se calculan con el programa MSR/TODAS 3 que, con base en los corrimientos de fase calculados en la fase 2, utiliza las expresiones (13c), (37), (51), (59), (62) y (63) de la sección anterior.

Los CDM se calculan en un programa aparte debido a la existencia de problemas numéricos relacionados con la inversión matricial de la expresión (62). Este programa, además, puede calcular la densidad de estados local por tipo de átomo, espín y componente de momento angular, a través de la fórmula de Friedel (ecuación (127) de la ref. 9a).

Tanto los CDM como la densidad de estados local total, por átomo y espín, son archivados y con el uso de un programa de transferencia se genera el archivo de CDM que se utilizará en

la fase 4 y se calcula la energía de Fermi.

Como obtenemos cantidades locales (v.gr. densidades locales), podemos hacer la extensión a la celda unitaria mediante la expresión siguiente:

$$N_T(E) = \sum_{L,\sigma} (N_A n_{A,L,\sigma}^A(E) + N_B n_{L,\sigma}^B(E)) \quad (1)$$

En esta expresión, N_A y N_B son los números de átomos de cada tipo en la celda unitaria. Si el sistema es amorfo, N_A y N_B son el número de átomos de cada tipo en el cúmulo, o la estequiometría de la fórmula mínima. En la misma expresión (1), $n^{A(B)}$ son las densidades de estados por componente de momento angular y espín para el átomo A o B. En un sistema compuesto por $N_A + N_B$ átomos, la carga de valencia total será: $Z'_A N_A + Z'_B N_B$, donde Z'_A y Z'_B son los números de electrones de valencia de las especies químicas A y B. Con lo anterior podemos encontrar la energía de Fermi utilizando la siguiente relación:

$$\int_0^{E_f} N_T(E) dE = (Z'_A N_A + Z'_B N_B) \quad (2)$$

La energía para la cual se cumple la relación (2), es la energía de Fermi. Esta energía será utilizada como dato en la fase 4 de esta metodología. Z'_A y Z'_B son usados para definir los radios de neutralidad de carga del átomo A ó B en cada iteración. Sobre estos radios hablaremos después.

FASE 4: Iteración Cero (Obtención de la Densidad de Carga de Valencia de Dispersión Múltiple).

Regresamos ahora a nuestro programa ITERØ/1 que ya habíamos utilizado en la fase 2. En la opción operacional ICALL = Ø, el programa utiliza la información que produjimos en las fases 2 y 3, los CDM, corrimientos de fase y energía de Fermi, en adición a la ya usada en la fase 2. Este programa permite el cálculo de la densidad de valencia de dispersión múltiple (DVDM) de acuerdo con la expresión (64) de la sección anterior.

Esta DVDM se emplea en dos formas; la primera es la determinación de los nuevos radios de neutralidad de carga, R_{nc} así como la "transferencia de carga". La transferencia de carga se podría definir comparando la carga acumulada por la DVDM al radio de Wigner-Seitz de átomos neutros iniciales y la carga Z' . El otro fin de la DVDM es su uso como información para la construcción del potencial de la iteración siguiente. El radio R_{nc} en el programa es el radio en el cual un átomo es neutro al iniciar el cálculo de una iteración.

Aquí nos encontramos con dos puntos de discusión que atacaremos inmediatamente:

- i) Los radios atómicos en el sólido (en nuestra metodología).
- ii) La DVDM como información para la iteración siguiente.

1) En nuestro método identificamos 3 radios:

- a) Radio de Muffin-tin, o de las esferas ajenas y tangentes (R_{MT}).

- b) Radio de Wigner-Seitz (WS), o aquel cuya esfera tiene el mismo volumen que el polihedro de WS (R_{WS}). No definido en aleaciones.
- c) Radio de neutralidad de carga, o aquel en que el átomo es neutro (R_{nc}). Este radio no varía en el curso de la iteración.

Los cálculos de estos radios son obvios por su definición y no discutiremos la metodología de su determinación.

En la aproximación MT, el potencial y la función de onda están mejor descritos dentro de las esferas atómicas que en la región intersticial. Es por ello que el método de dispersión múltiple se aplica, sobre todo, a sistemas densamente empaquetados. En este tipo de sistemas el volumen intersticial es pequeño, y además la suposición de que toda la carga atómica se considera contenida en las esferas (R_{nc}), para fines de la nueva superposición de cargas, no es un error grave. De esta manera, la neutralidad del cúmulo está garantizada por la normalización de la carga atómica en cada esfera, y desde luego, en cada iteración se repite el uso del programa CRYSTAL. Un desarrollo posterior incluirá la metodología descrita en el apéndice del artículo (13), para hacer un cálculo celular mas detallado. Si utilizamos la opción celular (programada en nuestro método), el error cometido por ignorar la carga intersticial disminuye.

Los radios utilizados guardan las siguientes relaciones de orden:

$$R_{MT} < R_{WS} < R_{nc}$$

6

$$R_{MT} < R_{nc} < R_{WS}$$

Aquí el radio R_{WS} en el caso de aleaciones es el R_{nc} de la iteración anterior.

Debido a que el radio de neutralidad de carga queda determinado por la DVDM, podemos establecer una medida de la transferencia de carga. Cuando se da el segundo caso de relación de orden entre los radios, ($R_{nc} > R_{WS}$), el átomo ha perdido carga. Cuando se dá el orden contrario, el átomo no necesariamente ha acumulado carga en la esfera atómica, ya que sólo se usa la parte esféricamente simétrica de las densidades de carga. Debemos recordar que nuestro método está diseñado en la base de átomos neutros.

El problema de la selección de radios en los métodos de cálculo moleculares y de materia condensada no está resuelto de manera general. Más aún, cada método trata este problema de una forma particular.

- 2) En otro aspecto, la DVDM será la base para la construcción del potencial del cristal de la siguiente iteración, buscándose la estabilidad del cálculo. Para tal fin, hemos decidido ponderar esta densidad a través de la ecuación:

$$g_N^i = x g^i + (1-x) g^{i-1} \quad (3)$$

donde, para la iteración i ésima, g_N^i es la densidad ponderada, g^i es la densidad obtenida por dispersión múltiple y g^{i-1} es la densidad de partida, siempre de valencia.

El factor de peso x se encuentra por el momento indeterminado, aunque por la experiencia de diversos autores se recomienda que no sea mayor a .1 en los primeros ciclos, pudiéndose

relajar posteriormente. Algunos autores recomiendan sin embargo el uso de $0.1 \leq x \leq 0.5$ en casos donde no existan capas electrónicas muy localizadas cerca de la E_f .

Por otro lado, una aproximación a la autoconsistencia se puede realizar en esta fase, al obtener la ocupación de cada banda. El análisis de carga, por componente de momento angular y espín de cada tipo de átomo, nos permite establecer las ocupaciones:

$$N_{A/B, l, \sigma}^{A/B} = \int_0^{E_f} n_{l, \sigma}^{A, B}(E) dE \quad (4)$$

donde $N_{l, \sigma}^{A/B}$ es la ocupación.

Con esta ocupación regresamos a la fase 1 recalculando la densidad de carga atómica con HEX y, según las fases 2, 3 y 4, completar un ciclo de autoconsistencia.

Esta metodología tiene el inconveniente de que la nueva densidad (HEX), es la de un átomo con condiciones a la frontera de espacio libre.

En sistemas con actínidos y lantánidos, los estados f tienen un fuerte carácter atómico y, debido a la sensibilidad que tiene la estructura electrónica a la ocupación de los orbitales f, se espera obtener información adicional al hacer autoconsistencia, ya que con el cálculo de la DVDM, se incluye el efecto de las condiciones a la frontera de materia condensada. Por eso entre las virtudes que esperamos obtener con el nuevo método, está la de una buena determinación de la ocupación de bandas f en sistemas con actínidos y/o lantánidos.

FASE 5: Iteración I-ésima. (Cálculo de un Solo Dispersor en el Potencial Promedio).

En esta fase de la metodología se realiza un cálculo análogo al descrito para la fase 2 (ICALL=1), con la diferencia de que la densidad de partida es la calculada y ponderada en la iteración anterior, (fase 4, para la iteración uno, fase 7 para la iteración $I > 1$). La densidad de core obtenida en la fase 1 es adicionada a la de valencia. Esta fase 5 del cálculo es llevada a cabo con el programa CRYSEMILIO/TESSIS3 en la opción operacional ICALL=1.

El análisis de carga se realiza con la misma metodología que se ha expuesto en la fase 2 y, de igual manera, los corrimientos de fase son archivados para su uso en la fase 6.

FASE 6: Iteración I-ésima (Cálculo de los CDM).

En esta fase se utiliza nuevamente el programa MSR/TODAS3 con la misma metodología que se explicó en la fase 3.

FASE 7: Iteración I-ésima (Obtención de la DVDM).

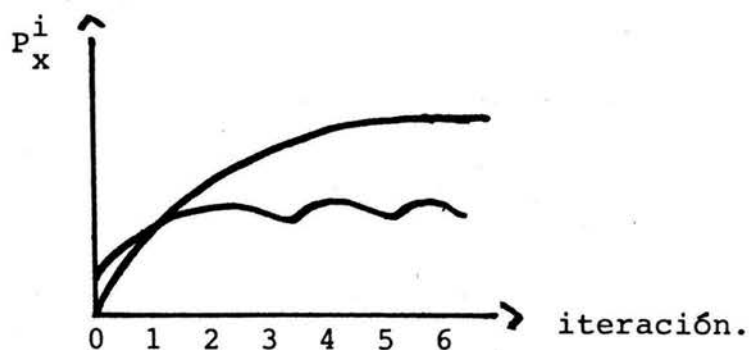
En esta fase se utiliza el programa CRYSEMILIO/TESSIS3, en su opción ICALL=0, de la misma manera que como se explicó para la fase 4.

Al término de esta fase de cálculo regresamos a la fase 5 completando así, un ciclo de autoconsistencia.

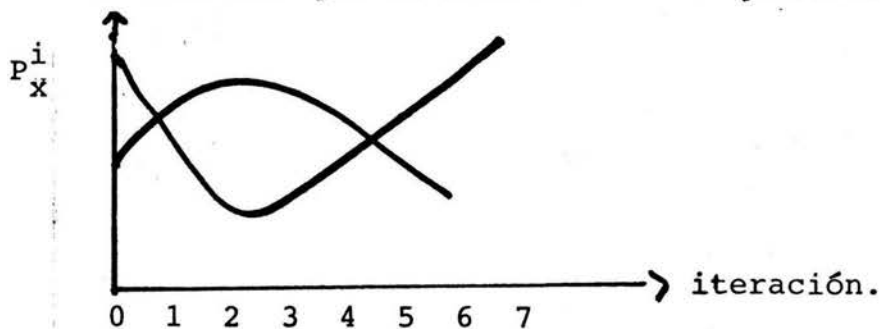
Convergencia.

Por otro lado, para una cantidad P^i , en la que se busca

autoconsistencia, podemos tener convergencia en diversas formas:



en donde λ es el factor de peso de la densidad que, por el momento, no está determinado. Una elección correcta de λ logrará evitar efectos como los que se ilustran en la gráfica:



De aquí se desprende la importancia de la elección del factor de peso y de la cantidad P^i en la que se busca convergencia en el proceso autoconsistente.

Para cuantificar la autoconsistencia pueden utilizarse alguno (o algunos) de los siguientes criterios:

- 1) Autoconsistencia en la Densidad de Carga de Valencia por átomo (sumada sobre momento angular y espín), para cada punto de la malla e integrada a la energía de Fermi. Este criterio, que es el más estricto que podemos imponer, puede resultar sumamente difícil de obtener. Esto es debido a las posibles oscilaciones que presente la densidad, de iteración a iteración.

- 2) Autoconsistencia en el potencial MT. Aquí esperamos obtener un criterio menos fuerte que 1). Este potencial MT, por átomo y espín, será contrastado de iteración a iteración para cada punto de la malla notando, de la misma manera que en 1), en qué punto de la malla se encuentra la máxima diferencia. Creemos más conveniente programar este criterio ya que los resultados del cálculo son menos sensibles a la forma del potencial, que a la densidad directamente.
- 3) Estabilidad de los Radios de Neutralidad de Carga. Aquí esperamos que el efecto de los CDM sobre la densidad de un solo sitio, según la ecuación (64) de la sección anterior, sea dominante y dé una estabilidad en los radios R_{nc} . Este hecho puede ser también aplicado a la convergencia en la densidad (criterio 1).
- 4) Densidad de Estados Local por tipo de átomo, componente de momento angular y espín. En esta posibilidad, esperamos obtener también convergencia en los CDM, o al menos poder identificar, simultáneamente, los factores que afectan su estructura.
- 5) Energía Total por tipo de átomo y espín, y por celda unitaria. Para el cálculo se utilizaría un funcional local de la densidad de carga que contiene: para la energía cinética, el funcional desarrollado por Keller y colaboradores⁽¹⁴⁾, y para el intercambio, el $X_{\alpha\beta}$ descrito en la sección anterior. Se espera que las cantidades promedio converjan con mayor rapidez que las puntuales y den un criterio de convergencia "blando".

Debido a que los programas que hemos generado (ITER \emptyset /1, y CRYSEMILIO/TESIS3) se encuentran documentados internamente, no reproduciremos aquí los instructivos. La razón de haber generado dos programas, uno para la iteración cero, y otro para las iteraciones $I > \emptyset$, está fundamentada en la manera en que se recibe la densidad de partida en cada ciclo de autoconsistencia.

Para la iteración cero, la densidad de partida proviene de HEX y, como vimos, es la densidad atómica total. Esta densidad de HEX está descrita en una malla diferente a la que utiliza originalmente el programa CRYSEMILIO/DERI, que es la malla de APW⁽²⁾. El uso de la densidad de HEX en ITER \emptyset /1 ve involucrada una interpolación y renormalización, en la malla de APW, a la carga total del átomo libre. Esto sucede solamente en la iteración cero.

Para cualquier iteración subsecuente, la densidad de partida proviene de dos fuentes; la densidad de core (calculada en HEX, fase 1), descrita en la malla de HEX, y la DVDM que fué obtenida en la iteración anterior. Esta DVDM, que está descrita en la malla de APW, es sumada a la de core, previamente interpolada a la malla de APW y renormalizada a la carga de core.

Debido a que construir un solo programa, que tenga en cuenta lo anterior podría haber complicado la programación, se decidió construir los dos programas mencionados.

Tanto las densidades iniciales de cada iteración, las DVDM, los CDM, y los corrimientos de fase, se leen o se escriben en archivos de disco de la computadora en uso. Esto último facilita

la operación de los programas y permite la reproducción del cálculo desde cualquier iteración.

Finalmente, debemos citar aquí el trabajo de Dederichs y Zeller (21) en el cual se trata el problema de la autoconsistencia en el potencial y en la densidad de carga en el método de dispersión múltiple. Una contribución de este artículo, que puede ser de utilidad para el futuro desarrollo de nuestro método, son las técnicas que se presentan para acelerar la convergencia .

Así mismo, los últimos trabajos de la escuela Holandesa en este campo representan un avance en la formulación, no solo del problema de autoconsistencia, sino también de la descripción de los sistemas sólidos (22).



DIAGRAMA : METODOLOGIA DE CALCULO .-

Nombre y objetivo de la fase		Programa/opción	Q U I M I C A D. E. P G. Información necesaria
1	Cálculo de la densidad atómica.	H E X	ocupación de los orbitales atómicos.
2	ITERACION CERO un solo dispersor	ITER \emptyset /1 opc: ICALL=1	densidades atómicas (fase 1), estructura del sólido.
3	ITERACION CERO Coeficientes de Dispersión Múlt.	MSR/TODAS3	corrimientos de fase (fase 2), estructura del cúmulo.
4	ITERACION CERO densidad de val. de Disp. Múlt.	ITER \emptyset /1 opc: ICALL= \emptyset	coeficientes de Disp. Múltiple (fase 3), la inform. de la fase 2.
5	ITERACION I-ESIMA un solo dispersor	CRYS/EMILIO/ /TESIS3 opc: ICALL=1	densidades de Disp. Múlt. de la fase 4, inform. estructural.
6	ITERACION I-ESIMA Coeficientes de Dispersión Múlt.	MSR/TODAS3	corrimientos de fase (fase 5), estructura del cúmulo.
7	ITERACION I-ESIMA densidad de val. de Disp. Múlt.	CRYS/EMILIO/ /TESIS3 opc: ICALL= \emptyset	coeficientes de Disp. Múltiple (fase 6), la inform. de la fase 5.

Bibliografía y Referencias.

1. Lloyd P., Smith P.V., Adv. in Phys. 21, 69 (1972).
2. Loucks T., Augmented Plane Wave Method, pag. 47-56, Benjamin Inc., N.Y. (1967).
3. Herman F. y Skillmann S., Atomic Structure Calculations, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1963).
4. a) Liberman D.A., Waber J.T. y Cromer D.T., Phys. Rev. 137, A27, (1965).
b) Arango J., Tesis Profesional, Fac. de Química, UNAM (1977).
- 5) Herman F., Ortenburger I.B. y Van Dyke J.P., Phys. Rev. Lett. 22, 807 (1969).
- 6) a) Korringa J., Physica 13, 392 (1947).
b) Kohn W., y Rostoker N., Phys. Rev. 188, 1111 (1954).
- 7) Ham F.S., Segall B., Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- 8) No debe confundirse el operador matricial T con la matriz T introducida a partir de los corrimientos de fase. Solo en el caso en que este operador conecte estados de igual energía (si corresponde a dispersión elástica, por ejemplo), existe una relación formal.
- 9) a) Pisanty A., Tesis profesional, Fac. de Química, UNAM (1977).
b) Rodberg L.S. y Thaler R.M., Introduction to the Quantum Theory of Scattering., Academic Press, N.Y. (1967).
- 10) a) Keller J., J. Phys.C 4, L85 (1971).
b) Keller J., Smith P.V., ibid. 5, 1109 (1972).
c) Keller J., Varea C., y Pisanty A., Teoría de Dispersión Múltiple y sus Aplicaciones al Estudio de la Materia Condensada. Notas del Seminario Latinoamericano de Química Cuántica, ed. J. Keller, UNAM (1980).

- d) Varea C., Método de Dispersión Múltiple, modificaciones utilizando álgebra real. Nota Técnica 2, Departamento de Química Teórica., Facultad de Química, UNAM (1978).
- 11) a) de Teresa C., Tesis Profesional, Fac. de Química, UNAM (1978).
- b) Garritz A., Aplicación de los Métodos Estadísticos en Química Teórica., Fac. de Química, UNAM (1978).
- 12) a) Pauling L.P., y Wilson E.B., Introduction to Quantum Mechanics., cap IX, pag. 230-57, McGraw-Hill, Tokyo (1935).
- b) Levine I.N., Quantum Chemistry., cap. 11, pag. 238-44, Allyn & Bacon, Boston (1974).
- 13) Castro M., Keller J. y Rius P., Hyperfine Interactions. 12, 261 (1982).
- 14) Keller J., Keller M.C. y Amador C., Lecture Notes in Physics. 142, 364, Springer Verlag, (1981).
- 15) Ziman J.M., Proc. Phys. Soc., 86, 337 (1965).
- 16) a) Hohenberg P., Kohn W., Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- b) Kohn W., Sham L.J., Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- 17) Costas M., Garritz A., Int. J. Quant. Chem. Symp. 13, 141 (1979).
- 18) MacMillan W.D., The Theory of the Potential. pag. 82, Dover, N.Y. (1958).

- 19) En nuestro contexto debe entenderse por "campo cristalino" al campo del cristal, es decir, también las contribuciones más allá de primeros vecinos al átomo central.
- 20) Existen formas alternativas para calcular potenciales intersticiales. En nuestro caso tenemos programadas, tanto la expresión (6), como una alternativa que no describimos aquí.
- 21) Dederichs P.H., Zeller R., Phys. Rev. B 28, 5462 (1983).
- 22) Braspenning P.J., et al. Phys. Rev. B 29, 703 (1984). y Braspenning P. J. Tesis Doctoral. Universidad de Amsterdam. (1982).

CALCULO DE ENERGIAS ATOMICAS UTILIZANDO
EL DESARROLLO Z^{-1}

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)

PRESENTA

MARIA ELBA ORTIZ ROMERO VARGAS

México, D.F:

1983.

PRESIDENTE: DR. JAIME KELLER TORRES

1ER. VOCAL: DRA. ANNIK VIVIER DE BUNGE

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE
SEGUN EL TEMA:

SECRETARIO: DRA. CARMEN VAREA

SUPLENTE: DR. JOSE LUIS GAZQUEZ M.

SUPLENTE: DR. ANDONI GARRITZ R.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL
TEMA:

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE
LA FACULTAD DE QUIMICA.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DE LA
SUSTENTANTE:

MARIA ELBA ORTIZ ROMERO VARGAS

NOMBRE COMPLETO DE ASESOR DEL
TEMA:

DR. JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS.

INDICE

PÁGINAS

1-3

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

CAPITULO II

TEORÍA DE PERTURBACIONES Z^{-1}

4-7

CAPÍTULO III

8-20

ENERGÍA DE CORRELACIÓN A PARTIR DE

$R(N+1, N)$ DE HF.

A.- RELACIÓN PARA LA ENERGÍA Y LA
AFINIDAD ELECTRÓNICA.

B.- DETERMINACIÓN DE $\epsilon_1(N)$

C.- FORMULACIÓN RECURSIVA EN TÉRMINOS
DEL POTENCIAL DE IONIZACIÓN

CAPÍTULO IV

21-37

FÓRMULAS RECURSIVAS SIMPLES

A.- PLANTEAMIENTO DE LT

B.- RELACIONES RECURSIVAS SIMPLES

C.- ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN β_k

D.- RELACIÓN DIRECTA ENTRE $E(k)$ Y $\epsilon_0(k)$

E.- DISCUSIÓN SOBRE EL TÉRMINO $C_1 Z^2$

CONCLUSIONES

37-40

APÉNDICE

40-43

A.- CÁLCULO DE LA ENERGÍA TF

B.- RELACIONES ENTRE DIFERENTES TÉRMINOS DE LA ENERGÍA

C.- COMPORTAMIENTO ASINTÓTICO DE $\epsilon_0(N)$ HIDROGENOIDE PARA
N GRANDE.

BIBLIOGRAFÍA

44-45

CAPITULO I

INTRODUCCION

LA TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD ESTABLECE LA EXISTENCIA DE UN FUNCIONAL QUE RELACIONA DIRECTAMENTE A LA ENERGÍA CON LA DENSIDAD DENTRO DE UN ESQUEMA VARIACIONAL. SIN EMBARGO, AL NO CONOCERSE A LA FECHA EL FUNCIONAL EXACTO NO SE DISPONE DE UN MECANISMO QUE PERMITA EL CÁLCULO DE LA ENERGÍA Y LA DENSIDAD EXACTOS.

AHORA BIEN, CUANDO LA TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD ES REDUCIDA A UN MODELO APROXIMADO TAL COMO EL MODELO DE THOMAS-FERMI² (TF), SE PUEDEN DERIVAR O APROXIMAR UN GRAN NÚMERO DE RELACIONES QUE DESCRIBEN COMPORTAMIENTOS GENERALES DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS³. ENTRE ESTOS PODEMOS CITAR (VER APÉNDICE):

A) LA DEPENDENCIA DE LA ENERGÍA ATÓMICA CON Z , LA CUAL ES PROPORCIONAL (PARA ÁTOMOS NEUTROS) A $Z^{7/3}$.

B) EL TEOREMA VIRIAL.

C) RELACIONES ENTRE LAS COMPONENTES DE LA ENERGÍA TOTAL, POR EJEMPLO, PARA ÁTOMOS NEUTROS LOS COCIENTES $E/V_{ne}=7/3$, $V_{ee}/E=-1/3$, ETC. DONDE V_{ne} ES LA ENERGÍA DE ATRACCIÓN ELECTRÓN-NÚCLEO Y V_{ee} ES LA ENERGÍA DE REPULSIÓN ELECTRÓN-ELECTRÓN.

POLITZER⁴ EXTENDIÓ LAS RELACIONES ANTES MENCIONADAS EN EL INCISO C A SISTEMAS MOLECULARES, AL PERCATARSE DE QUE LA CANTIDAD ESENCIAL QUE DEBERÍA TOMARSE EN CUENTA ES EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO. ASÍ LOGRÓ ESTABLECER LA RELACION MÁS GENERAL $E=(3/7) \cdot (V_{ne} + 2V_{nn})$, DONDE V_{nn} ES LA ENERGÍA DE REPULSIÓN NUCLEAR. RECIENTEMENTE SE HAN ESTUDIADO MUCHAS EXTENSIONES DE ESTAS IDEAS²⁸.

EL MODELO DE TF, A PESAR DE QUE SOLO PRODUCE UNA APROXIMACIÓN CRUDA DENTRO DEL INTERVALO DE INTERÉS QUÍMICO, TIENE LA IMPORTANTE PROPIEDAD DE SER EXACTO CUANDO LA CARGA NUCLEAR Z Y EL NÚMERO DE ELECTRONES N SE APROXIMAN ASINTÓTICAMENTE A INFINITO. ESTA PROPIEDAD FUE DEMOSTRADA POR LIEB Y SIMON⁵ A TRAVÉS DE UN ANÁLISIS MATEMÁTICO DETALLADO. ESTE HECHO PROVOCÓ QUE RESURJA UN GRAN INTERÉS POR ESTABLECER RELACIONES ENTRE LA ENERGÍA TOTAL $E(Z,N)$ Y EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO $R(Z,N)$

$$\left(R(Z,N) = \langle r \rangle_Z^N = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \right)_{r=r_0} = \int \frac{\rho(r)}{r} dr$$

DONDE $\rho(r)$ ES LA DENSIDAD ELECTRÓNICA NO RELATIVISTA DE UN ÁTOMO QUE TIENDAN ASINTÓTICAMENTE AL VALOR DE TF O QUE DE ALGUNA MANERA CONTENGAN LA INFORMACIÓN QUE PROPORCIONA LA TEORÍA TF. EN LOS ÚLTIMOS AÑOS SE HAN REPORTADO RESULTADOS MUY PROMETEDORES TANTO EN ÁTOMOS COMO EN MOLÉCULAS²⁸.

POR OTRO LADO, HYLLERAAS¹¹ PROPUSO UN DESARROLLO PERTURBATIVO INDEPENDIENTE DEL MODELO DE TF, PARA CALCULAR ENERGÍAS ATÓMICAS EN FUNCIÓN DE Z , EL CUAL HA SIDO UTILIZADO FRECUENTEMENTE PARA SISTEMAS CON N PEQUEÑA. ESTA APROXIMACIÓN PERTURBATIVA LLAMADA DESARROLLO Z^{-1} , HA SIDO MUY POPULAR EN LOS ÚLTIMOS AÑOS Y SU INTERÉS ESTRIBA EN QUE SE PUEDE COMBINAR EN UNA FORMA MUY SIMPLE CON LA TEORÍA TF OBTENIÉNDOSE RESULTADOS MUY SATISFACTORIOS.

EN PARTICULAR LEVY Y TAL⁶⁻¹⁰ (LT) HAN PROPUESTO UNA TEORÍA RECURSIVA PARA DETERMINAR ENERGÍAS ATÓMICAS, EN LA QUE UN ÁTOMO SE FORMA MEDIANTE INCREMENTOS GRADUALES EN LA CARGA NUCLEAR, CON LA ADICIÓN SIMULTÁNEA DE ELECTRONES. ASÍ, HAN ENCONTRADO QUE UTILIZANDO EL DESARROLLO DE LA TEORÍA DE PERTURBACIONES Z^{-1} Y LOS VALORES DE HARTREE-FOCK (HF) DEL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO SE PREDICEN ENERGÍAS CUYO VALOR SE ENCUENTRA COMPRENDIDO ENTRE EL

VALOR DE LA ENERGÍA HF Y EL VALOR DE LA ENERGÍA EXACTA.

POR OTRO LADO, LT⁹ HAN ESTABLECIDO UNA RELACIÓN MUY PRECISA ENTRE $E(Z,N)$ Y $R(Z,N)$ QUE LES HA PERMITIDO DESARROLLAR UNA FÓRMULA RECURSIVA LIBRE DE PARÁMETROS PARA CALCULAR $E^{HF}(Z,N)$ CON GRAN PRECISIÓN. POR CONSTRUCCIÓN, LA FÓRMULA ES EXACTA PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO Y PARA ÁTOMOS EN EL LÍMITE $Z=N \rightarrow \infty$.

EL OBJETO DE ESTE TRABAJO ES EL DE HACER UN ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS QUE SE OBTIENEN CUANDO SOLAMENTE SE MANTIENEN LOS DOS PRIMEROS TÉRMINOS DEL DESARROLLO Z^{-1} 11,12. ASÍ, EN EL CAPÍTULO II SE DESCRIBEN ALGUNOS CONCEPTOS QUE SERÁN DE UTILIDAD EN LO SUBSECUENTE. EN EL CAPÍTULO III SE EMPLEARÁN LOS VALORES DE $R(Z,N)$ DE HF, TANTO DEL ÁTOMO NEUTRO ($Z=N$) COMO DE LOS PRIMEROS VEINTE IONES POSITIVOS ($Z=N+i, 1 \leq i \leq 20$) LO QUE PERMITE OBTENER ESTIMACIONES PRECISAS DE LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN DE LOS ÁTOMOS He ($Z=2$) A Rn ($Z=86$). EN EL CAPÍTULO IV SE CONSTRUIRÁ UNA FÓRMULA SIN PARAMETRIZAR PARA CALCULAR $E(Z,N)$ UTILIZANDO, A DIFERENCIA DE LT, SOLO LOS DOS PRIMEROS TÉRMINOS DEL DESARROLLO Z^{-1} . SE DEMOSTRARÁ QUE CUANDO $Z \rightarrow \infty$ LA ENERGÍA QUE PREDICE ESTE MODELO CORRESPONDE A UN DESARROLLO DE LA FORMA $E = C_0 Z^{7/3} + C_1 Z^2 + \dots$, DONDE POR CONSTRUCCIÓN C_0 ES IDÉNTICO AL TÉRMINO TF Y $C_1 = 0.44707$. AUNQUE, ESTA FÓRMULA NO ES NUEVA, LOS VALORES DE LOS COEFICIENTES DE ORDEN MAYOR A CERO NO HAN SIDO DETERMINADOS RIGUROSAMENTE 13-16. SIN EMBARGO, A TRAVÉS DE ARGUMENTOS FÍSICOS SE HA SUGERIDO UN VALOR DE $C_1 = 1/2$. EN ESTE CAPÍTULO SE PRESENTARÁ UNA DISCUSIÓN DEL VALOR DE C_1 .

FINALMENTE SE REALIZARÁ UN RESÚMEN Y SE DARÁN LAS CONCLUSIONES A ESTE TRABAJO.

CAPITULO II

TEORIA DE PERTURBACIONES Z^{-1}

EL DESARROLLO Z^{-1} SURGE CUANDO LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

$$H\psi = E\psi \quad (2-1)$$

DONDE EL HAMILTONIANO H ESTA DADO POR:

$$\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j} 1/r_{ij} \quad (2-2)$$

SE ESCRIBE EN TÉRMINOS DE

$$\rho_i = Z r_i \quad ; \quad \rho_{ij} = Z r_{ij} \quad (2-3)$$

Y

$$\zeta = \frac{E}{Z^2} \quad (2-4)$$

CONVIÉNDOSE EN

$$\left\{ \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - 1/\rho_i \right) + (1/Z) \sum_{i<j} 1/\rho_{ij} \right\} \psi = \zeta \psi \quad (2-5)$$

EL NUEVO HAMILTONIANO PUEDE DESCOMONERSE EN LA FORMA

$$H = H_0 + H'$$

DONDE

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left(-1/2 \nabla_i^2 - 1/\rho_i \right)$$

CORRESPONDE AL SISTEMA NO PERTURBADO (HIDROGENOIDE) Y

$$H' = (1/Z) \sum_{i<j} 1/\rho_{ij}$$

CORRESPONDE A LA PERTURBACIÓN (REPULSIÓN INTERELECTRÓNICA).

POR LO TANTO, COMO $1/Z$ ES EL PARÁMETRO DE PERTURBACIÓN,

$$E(Z, N) = \sum_{j=0}^{\infty} \epsilon_j(N) Z^{(2-j)} \quad (2-6)$$

DONDE EL COEFICIENTE $\epsilon_j(N)$ ES LA CORRECCIÓN DE ORDEN j A LA ENERGÍA TOTAL $E(Z, N)$.

LOS COEFICIENTES DE ORDEN CERO SE DETERMINAN A PARTIR DE LAS SOLUCIONES DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO Y ESTAN DADOS POR

$$\epsilon_0(N) = - \sum_{k=1}^M \frac{N_k}{2k^2} \quad (2-7)$$

SIENDO N_k EL NÚMERO DE ELECTRONES OCUPANDO LA k -ÉSIMA CAPA NO PERTURBADA, TAL QUE

$$N_k = 2k^2 \quad \text{PARA } k < M$$

Y

$$N_k \leq 2k^2 \quad \text{PARA } k = M$$

DONDE M ES LA ÚLTIMA CAPA OCUPADA.

ÉN OCASIONES SE UTILIZA UN CONJUNTO DE COEFICIENTES LIGERAMENTE DIFERENTES ^{19,9} A LOS DESCRITOS POR LA ECUACIÓN (2-7) (QUE NORMALMENTE SE DENOMINAN HIDROGENOIDES) ESTE CONJUNTO QUE DENOTAREMOS POR $\tilde{\epsilon}_0(N)$ SE OBTIENE RECONOCIENDO QUE ψ_0 DE H_0 REPRESENTA UNA APROXIMACIÓN BASTANTE POBRE DEL ESTADO BASAL EXACTO ψ . ESTO SE DEBE BÁSICAMENTE A LA DEGENERACIÓN DE LOS NIVELES EN ψ_0 (EJEMPLO 3s, 3p, 3d) QUE SE REMUEVE POSTERIORMENTE AL INCLUIR TÉRMINOS DE ORDEN SUPERIOR. SIN EMBARGO, SE SABE QUE EL ORDEN DE LOS NIVELES EN ψ GENERALMENTE CUMPLE CON LA REGLA " $n+l$ " QUE ESTABLECE QUE LAS ENERGÍAS ORBITALES AUMENTAN CON $n+l$ (n ES EL NÚMERO CUÁNTICO PRINCIPAL Y l ES EL NÚMERO CUÁNTICO DE MOMENTO ANGULAR DE UN CIERTO ORBITAL), Y PARA UNA CIERTA $n+l$ AUMENTA CON n . ASÍ, POR EJEMPLO, 4s ($n+l=4$) ES MENOR QUE 3d ($n+l=5$), AÚN CUANDO EL PRIMERO TIENE UN NÚMERO CUÁNTICO MAYOR. POR LO TANTO, UNO PUEDE SELECCIONAR UNA $\tilde{\psi}_0$ QUE SATISFAGA LA REGLA " $n+l$ " PARA OBTENER UNA MEJOR APROXIMACIÓN

DE ORDEN CERO A ψ . EN ESTE TRABAJO SE UTILIZARÁN TANTO $\epsilon_0(N)$ COMO $\tilde{\epsilon}_0(N)$.

AHORA BIEN, LOS COEFICIENTES $\epsilon_j(N)$ PARA $j \geq 1$ SE DETERMINAN A PARTIR DE ψ_0 . POR EJEMPLO,

$$\epsilon_1(N) = \int \psi_0 H' \psi_0 d\tau \quad (2-8)$$

SIN EMBARGO EN ESTE TRABAJO NO NOS INVOLUCRAREMOS CON EL CÁLCULO EXPLÍCITO DE LOS COEFICIENTES EN TÉRMINOS DE ψ_0 . SOLO EMPLEAREMOS LA ESTRUCTURA FORMAL DE LA EC. (2-6), POR LO QUE NO ENTRAREMOS EN DETALLES ACERCA DE LOS COEFICIENTES $\epsilon_j(N)$ EN EL CONTEXTO DE LA TEORÍA DE PERTURBACIONES.

DEL TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN SABEMOS QUE EN EL CASO ATÓMICO,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial Z} \right)_N = -R(Z, N) \quad (2-9)$$

Y POR LO TANTO

$$-R(Z, N) = \sum_{j=0}^{\infty} (2-j) \epsilon_j(N) Z^{(1-j)} \quad (2-10)$$

LAS ECUACIONES (2-6) Y (2-10) NOS PERMITIRÁN RELACIONAR A LA ENERGÍA TOTAL CON EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO.

FINALMENTE ES IMPORTANTE NOTAR QUE TANTO EL TEOREMA HELLMANN-FEYNMAN COMO EL DESARROLLO Z^{-1} SE PUEDEN APLICAR A LA TEORÍA HF²¹. RECORDANDO QUE LA FUNCIÓN DE ONDA HF ES UN DETERMINANTE DE SLATER COMPUESTO DE ORBITALES HIDROGENOIDES. EL HAMILTONIANO NO PERTURBADO ES EL MISMO QUE EN LA TEORÍA EXACTA DE MODO QUE

$$\epsilon_{0 \text{ HF}} = \epsilon_{0 \text{ EXACTA}} \quad \text{Y} \quad \psi_{0 \text{ HF}} = \psi_{0 \text{ EXACTA}} \quad (2-11)$$

ADEMÁS POR LA ECUACIÓN (2-8)

$$\epsilon_{1(N) \text{ HF}} = \epsilon_{1(N) \text{ EXACTO}} \quad (2-12)$$

EXCEPTO EN ALGUNOS CASOS DE CAPAS ABIERTAS EN QUE LA ψ_0 ES UNA COMBINACIÓN LINEAL DE DETERMINANTES DE SLATER Y ES NECESARIO APLICAR LA TEORÍA DE PERTURBACIONES DE ESTADOS DEGENERADOS.

DE AQUÍ QUE

$$E_{\text{EXACTA}}(Z,N) - E_{\text{HF}}(Z,N) = \epsilon_2(N)_{\text{EXACTA}} - \epsilon_2(N)_{\text{HF}} + \sum_{J=3}^{\infty} [\epsilon_J(N)_{\text{EXACTO}} - \epsilon_J(N)_{\text{HF}}] \times Z^{(2-J)} \quad (2-13)$$

Y AL DERIVAR AMBOS LADOS DE LA EC. (2-13) CON RESPECTO A Z Y APLICANDO (2-10)

$$R(Z,N)_{\text{EXACTA}} - R(Z,N)_{\text{HF}} = \sum_{J=3}^{\infty} (2-J) [\epsilon_J(N)_{\text{EXACTO}} - \epsilon_J(N)_{\text{HF}}] Z^{(1-J)} \quad (2-14)$$

ASÍ, MIENTRAS LA EXPRESIÓN DE LA ENERGÍA (2-13) REVELA QUE E_{EXACTA} COMIENZA A DIFERIR DE E_{HF} A SEGUNDO ORDEN, LA EXPRESIÓN (2-14) REVELA QUE $R(Z,N)_{\text{EXACTO}}$ COMIENZA A DIFERIR DE $R(Z,N)_{\text{HF}}$ A TERCER ORDEN. DE HECHO, CUANDO $Z \rightarrow \infty$, $R(Z,N)_{\text{HF}}$ SERÁ EXACTO YA QUE

$$\lim_{Z \rightarrow \infty} [R(Z,N)_{\text{EXACTO}} - R(Z,N)_{\text{HF}}] = 0 \quad (2-15)$$

MIENTRAS LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN SERÁ EN EL LÍMITE

$$\lim_{Z \rightarrow \infty} [E_{\text{EXACTA}} - E_{\text{HF}}] = \epsilon_2(N)_{\text{EXACTO}} - \epsilon_2(N)_{\text{HF}} \quad (2-16)$$

LO CUAL SIGNIFICA QUE LLEGA A SU MÁXIMA MAGNITUD EN ESTE LÍMITE.

ENFATIZAMOS EL HECHO DE QUE $R(Z,N)_{\text{HF}}$ ES MÁS EXACTO QUE E_{HF} . CONSECUENTEMENTE, UNO DEBERÍA SER CAPAZ DE GENERAR INDIRECTAMENTE MEJORES ENERGÍAS A TRAVÉS DE RELACIONES QUE INVOLUCREN A $R(Z,N)_{\text{HF}}$, QUE AQUELLAS ENERGÍAS OBTENIDAS DIRECTAMENTE COMO EL VALOR ESPERADO DE HF.

ENERGIA DE CORRELACION A PARTIR DE R(N+i, N) DE HF

EN ESTE CAPÍTULO SE DERIVAN RELACIONES RECURSIVAS PARA LA ENERGÍA TOTAL DE ÁTOMOS CON NÚMERO ATÓMICO Z ENTRE $2 \leq Z \leq 86$ A TRAVÉS DEL DESARROLLO Z^{-1} Y EL TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN. EN ESTAS RELACIONES SE INVOLUCRAN LA AFINIDAD ELECTRÓNICA O EL POTENCIAL DE IONIZACIÓN Y LOS COEFICIENTES $\epsilon_0(N)$ Y $\epsilon_1(N)$. LOS COEFICIENTES $\epsilon_1(N)$ SE DETERMINAN DE VARIAS MANERAS, SIEMPRE EN FUNCIÓN DE INFORMACIÓN HF (EN PARTICULAR, EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO PARA UNA SERIE ISOELECTRÓNICA).

A.- RELACIÓN RECURSIVA PARA LA ENERGÍA BASADA EN LA AFINIDAD ELECTRÓNICA.

SABEMOS QUE LA AFINIDAD ELECTRÓNICA ESTA DEFINIDA COMO

$$A(Z-1, N-1) = E(Z-1, N-1) - E(Z-1, N) \quad (3-1)$$

ENCONTRANDO LA DIFERENCIA ENTRE $E(Z-1, N)$ Y $E(Z, N)$ A TRAVÉS DE LA ECUACIÓN (2-6) Y UTILIZANDO LA ECUACIÓN (3-1) SE OBTIENE QUE

$$E(K) = (2K-1)\epsilon_0(K) + \epsilon_1(K) - A(K-1) + E(K-1) \quad (3-2)$$

(SIEMPRE QUE $N=Z$ UTILIZAREMOS EL SÍMBOLO K).

AHORA BIEN; COMO LA AFINIDAD ELECTRÓNICA ES UNA CANTIDAD MUY PEQUEÑA (DEL ORDEN DE UNOS CUANTOS eV) COMPARADA CON LA ENERGÍA TOTAL PODEMOS SIMPLIFICAR LA ECUACIÓN (3-2) SUPONIENDO QUE $A(K-1)$ ES APROXIMADAMENTE CERO PARA TODA K. ASÍ

$$E(K) = E(K-1) + (2K-1)\epsilon_0(K) + \epsilon_1(K) \quad (3-3)$$

A TRAVÉS DE ESTA RELACIÓN PODEMOS GENERAR RECURSIVAMENTE LA ENERGÍA DE CUALQUIER ÁTOMO, ÚNICAMENTE NECESITAMOS COMO INFORMACIÓN LOS $\epsilon_0(K)$ (QUE SE CONOCEN CON EXACTITUD) Y $\epsilon_1(K)$.

B.-DETERMINACIÓN DE $\epsilon_1(K)$

COMO YA SE MENCIONÓ $\epsilon_0(K)_{\text{EXACTO}}$ Y $\epsilon_0(K)_{\text{HF}}$ SON IGUALES Y $\epsilon_1(K)_{\text{EXACTO}}$ ES BÁSICAMENTE IGUAL A $\epsilon_1(K)_{\text{HF}}$. POR LO TANTO, PODRÍAMOS UTILIZAR LOS VALORES DE HF DE $E(N+i, N)$ CON $i=0,1,\dots,N$; (POR EJEMPLO, PODRÍAMOS TENER A NUESTRA DISPOSICIÓN LOS VALORES DE E_{HF} DEL ÁTOMO NEUTRO, DEL ION UNIPOSITIVO, DEL ION BIPOSITIVO, ETC., HASTA EL ION $N+i$ - POSITIVO) EN COMBINACIÓN CON LA EC. (2-6) Y POR EJEMPLO MEDIANTE UN AJUSTE DE MÍNIMOS CUADRADOS OBTENER EL VALOR DE $\epsilon_1(K)$. SIN EMBARGO, COMO YA ANALIZAMOS EN EL CAPÍTULO II, SERÍA MEJOR UTILIZAR LOS VALORES DE $R(N+i, N)$ DE HF.

LA ECUACIÓN (2-10) NOS PROVEE DE UNA RELACIÓN ENTRE $R(K)$ Y $\epsilon_1(K)$ PUES SI DESPRECIAMOS TÉRMINOS CON $J \geq 3$ Y GENERALIZAMOS ESTA EXPRESIÓN PARA ÁTOMOS NEUTROS ($i=0$) E IONES SE TIENE

$$-R(N+i, N) = 2(N+i) \epsilon_0(N) + \epsilon_1(N) \quad (3-4)$$

DEPENDIENDO DE CÓMO SE CALCULEN LOS $\epsilon_1(N)$ SE OBTENDRÁN DIFERENTES RELACIONES DE RECURRENCIA. EN PARTICULAR, SI SE CONSIDERA SOLO A $i=0$ SE OBTIENE LA RELACIÓN DE RECURRENCIA PROPUESTA POR LT⁶

$$E(K) = E(K-1) - \epsilon_0(K) - R(K) \quad (3-5)$$

SI SE UTILIZAN LOS VALORES $R(K)_{\text{HF}}$ EN ESTA EC. SE ENCUENTRA NUMÉRICAMENTE QUE

$$E(K)_{\text{EXACTA}} \leq E(K) \leq E(K)_{\text{HF}}$$

PARA $1 \leq Z \leq 18$ QUE ES EL INTERVALO EN QUE LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN Y CONSECUENTEMENTE LAS ENERGÍAS EXACTAS SE CONOCEN CON PRECISIÓN. SIN EMBARGO, CUANDO SE SUSTITUYEN LOS VALORES $R(N+i, N)_{\text{HF}}$ EN LA EC. (3-4) SE OBSERVA UNA PEQUEÑA VARIACIÓN EN EL VALOR DE $\epsilon_1(N)$. ASÍ, MOTIVADOS POR LOS BUENOS RESULTADOS OBTENIDOS POR

LT (Ec.3-5) Y TENIENDO A NUESTRA DISPOSICIÓN LOS VALORES $R(N+i, N)$ HASTA $i=20$, DECIDIMOS FIJAR EL VALOR DE $\epsilon_1(N)$ UTILIZANDO TODA ESTA INFORMACIÓN CON LA ESPERANZA DE PODER ESTIMAR CON CIERTA PRECISIÓN LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN PARA CUALQUIER ÁTOMO EN LA TABLA PERIÓDICA EN EL INTERVALO $1 \leq Z \leq 86$.

EN ESTE TRABAJO SE REALIZÓ EL AJUSTE DE LOS COEFICIENTES $\epsilon_1(N)$ POR DOS MÉTODOS:

MODELO I. AJUSTE DE MÍNIMOS CUADRADOS DE LA FORMA $Y=AX+B$ DONDE $Y=R(N+i, N)$, $X=(N+i)$, $A=-2\epsilon_0(N)$ Y $B=\epsilon_1(N)$. ES DECIR, EN ESTE CASO SE PLANTEA EL USO DE UNA $\epsilon_0(N)$ MODIFICADA QUE PERMITA UNA MEJOR REPRESENTACIÓN DE LOS $R(N+i, N)$ EN TÉRMINOS DE $(N+i)$.

MODELO II. AJUSTE DE MÍNIMOS CUADRADOS DE LA FORMA $Y=-2\epsilon_0(N)X+B$ DONDE $Y=R(N+i, N)$, $X=(N+i)$ Y $B=-\epsilon_1(N)$. EN ESTE CASO SE UTILIZARON LOS VALORES DE $\epsilon_0(N)$ DE LA TEORÍA DE PERTURBACIONES Y EN REALIDAD EL AJUSTE SE REDUCE SIMPLEMENTE A ASIGNARLE A $\epsilon_1(N)$ EL PROMEDIO ARITMÉTICO DE LOS DIFERENTES VALORES GENERADOS POR CADA UNO DE LOS $R(N+i, N)$.

LA IDEA DE UTILIZAR EN DEFINITIVA LA MEDIA ARITMÉTICA COMO UNA FORMA ALTERNA PARA FIJAR LOS VALORES DE $\epsilon_1(N)$, TAMBIÉN ESTA BASADA EN LOS BUENOS RESULTADOS OBTENIDOS POR LEVY⁷ PARA DETERMINAR DIFERENCIAS DE ENERGÍA DENTRO DE UNA SERIE ISOELECTRÓNICA. LA FÓRMULA DE LEVY PUEDE DERIVARSE SUPONIENDO, PRECISAMENTE QUE $\epsilon_1(N)$ ESTA DADO POR LA MEDIA ARITMÉTICA ENTRE LAS DOS ESPECIES INVOLUCRADAS.

PARA PODER PREDECIR EL GRADO DE PRECISIÓN DE CADA UNO DE LOS MODELOS Y EL NÚMERO ÓPTIMO DE IONES HEMOS DETERMINADO EN CADA CASO EL PORCENTAJE DE ERROR, PE, CON RESPECTO A LOS VALORES EXACTOS EN LA FORMA

$$PE = 100 \sum_{k=1}^{18} (| E(k)_{EXACTA} - E(k)_{CALCULADA} |) / 18 \quad (3-7)$$

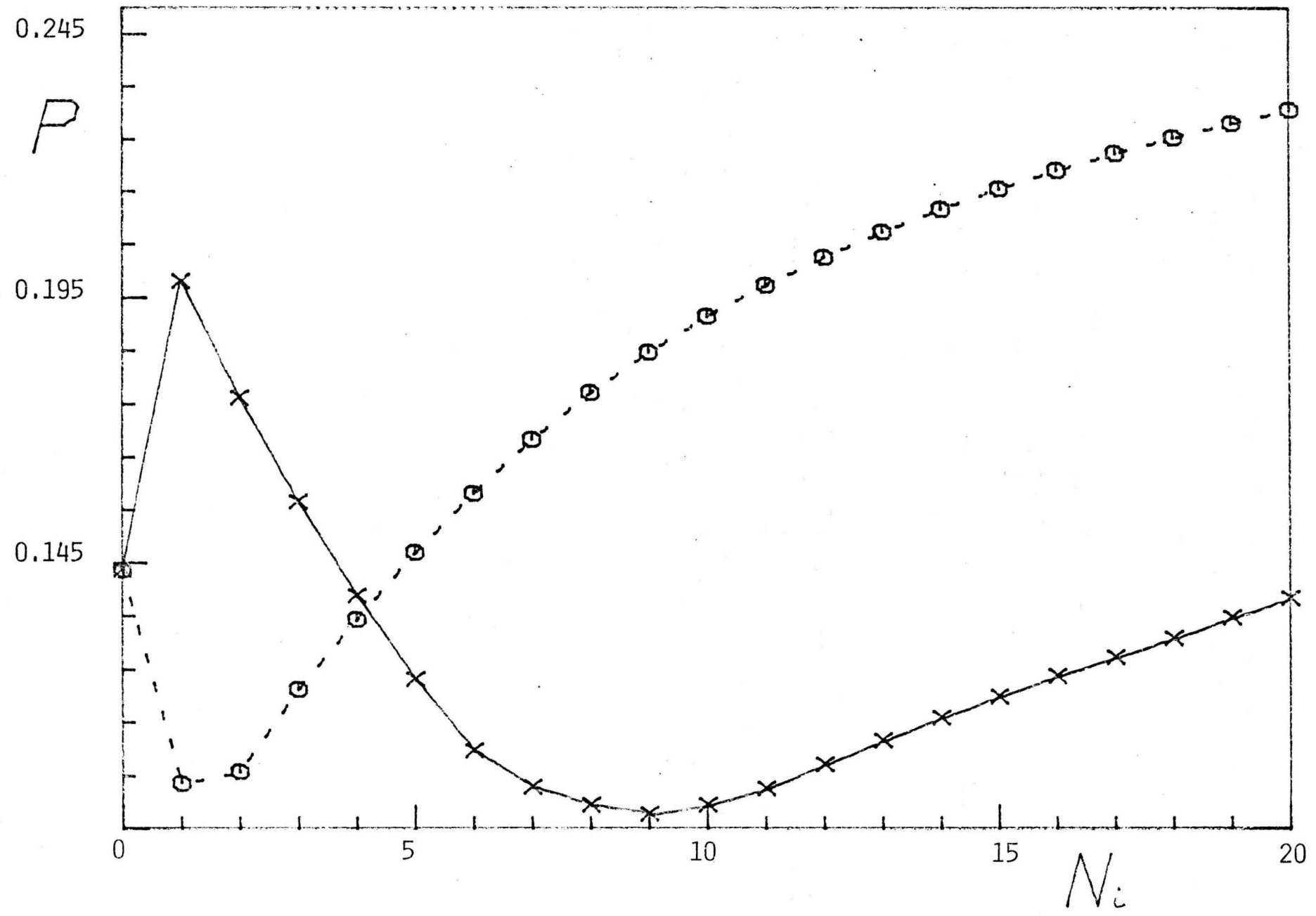
SOLO SE INCLUYEN EN LA DETERMINACIÓN DE PE ÁTOMOS CON $1 \leq Z \leq 18$ PORQUE SON LOS ÚNICOS CASOS EN QUE LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN SE CONOCE CON PRECISIÓN. LOS RESULTADOS SE REPORTAN EN LA FIGURA I DONDE HEMOS GRAFICADO EL PE CONTRA EL NÚMERO DE IONES UTILIZADOS EN LA DETERMINACION DE $\epsilon_1(N)$.

ES IMPORTANTE NOTAR QUE EL CASO $i = 0$ CORRESPONDE A LA FÓRMULA DE LT Ec. (3-5). POR LO TANTO, LA INCLUSIÓN DE UN CIERTO NÚMERO DE IONES SÍ PROPORCIONA UNA MEJOR DESCRIPCIÓN DE LA ENERGÍA TOTAL. SIN EMBARGO, OBSERVAMOS QUE DESPUÉS DE UN CIERTO PUNTO LA INCLUSIÓN DE MAS IONES EMPEORA LOS RESULTADOS. ES DECIR, AÚN CUANDO TRATEMOS CON UNA SERIE ISOELECTRÓNICA, LA INCLUSIÓN DE LAS ESPECIES CON $i \geq 12$, EN GENERAL, PRODUCE ERRORES QUE TAL VEZ SE DEBAN A QUE YA ESTAMOS MUY ALEJADOS DEL SISTEMA CUYA ENERGÍA QUEREMOS CALCULAR ($i=0$). LT ENCONTRARON UN COMPORTAMIENTO SIMILAR CUANDO SE PREDICE LA ENERGÍA TOTAL DE UN ÁTOMO ISOELECTRÓNICO CON CARGA NUCLEAR $N+i$, Y UN FACTOR DE CORRECCIÓN PARA SATISFACER EL TEOREMA VIRIAL. EN LOS RESULTADOS DE LT SE OBSERVA QUE LA PREDICCIÓN ES MUCHO MÁS PRECISA CUANDO MANTIENEN $J=1$ (LO QUE SIGNIFICA CALCULAR LA ENERGÍA DE UN ION A PARTIR DEL ION QUE LE PRECEDE) QUE CUANDO $J \neq 1$ (A MEDIDA QUE J AUMENTA LOS RESULTADOS EMPEORAN).

NO OBSTANTE, LA INCLUSIÓN DE UN CIERTO NÚMERO DE IONES PRODUCE EFECTIVAMENTE UNA DISMINUCIÓN EN EL PE. POR LO TANTO, PODEMOS TOMAR EL CASO QUE DIO EL PE MÍNIMO Y UTILIZAR LOS VALORES DE $\epsilon_1(N)$ ASÍ CALCULADOS PARA ESTIMAR CON BASTANTE PRECISIÓN LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN DE CUALQUIER ÁTOMO CON $1 \leq Z \leq 36$. OBSERVAMOS EN

FIG. 1 PORCENTAJE DE ERROR (P) CONTRA NUMERO DE TONES UTILIZADOS (N_i).

XXX MODELO I, 000 MODELO II.



(12)

LA FIGURA I QUE EL PE MÍNIMO CORRESPONDE AL MODELO I. ASÍ EN LA TABLA I REPORTAMOS LAS ENERGÍAS TOTALES CALCULADAS CON LOS VALORES DE $\epsilon_1(N)$ OBTENIDAS A PARTIR DE ESTE MODELO. PODEMOS VER QUE EN GENERAL $E_{EXACTA} \leq E_{CALCULADA} \leq E_{HF}$ PARA LOS PRIMEROS 18 ÁTOMOS Y QUE $E_{CALCULADA}$ ESTÁ MÁS CERCA DE E_{EXACTA} QUE DE E_{HF} , POR LO CUAL CONCLUIMOS QUE LAS ESTIMACIONES DE LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN DEBEN SER BUENAS. LOS VALORES DE $\epsilon_0(N)$ Y $\epsilon_1(N)$ (MODELO I) OBTENIDOS PARA LA PRIMERA Y SEGUNDA SERIE DE TRANSICIÓN SE REPORTAN EN LA TABLA II. [SE ELIGIERON ESTOS VALORES ÚNICAMENTE, POR QUE AHÍ ES DONDE $\epsilon_0(N)$ Y $\tilde{\epsilon}_0(N)$ DIFIEREN EN FORMA APRECIABLE]. PUEDE OBSERVARSE QUE LOS VALORES DE $\epsilon_0(N)_{CALC}$ CORRESPONDEN, EN LA PRIMERA SERIE DE TRANSICIÓN, A UN PROMEDIO ENTRE $\epsilon_0(N)$ Y $\tilde{\epsilon}_0(N)$. EN LA SEGUNDA SERIE DE TRANSICIÓN ESTE NO ES EL CASO. ESTO TAL VEZ PODRÍA DEBERSE A QUE EL ORDEN DE LLENADO DE LOS ORBITALES DE ACUERDO A LA REGLA $n+l$ ES $n_s^2(n-1)d^{(x-2)}$ EN LA PRIMERA SERIE DE TRANSICIÓN ESTO EN GENERAL SE CUMPLE (EXCEPTO Cr Y Cu), MIENTRAS QUE, EN LA SEGUNDA SERIE DE TRANSICIÓN CASI TODOS LOS ÁTOMOS SON EXCEPCIONES, INCLUSO PUEDE NOTARSE LA GRAN DISCREPANCIA ENTRE $\epsilon_0(N)$, $\tilde{\epsilon}_0(N)$ Y $\epsilon_0(N)_{CALC}$. EN EL PALADIO, EL CUAL TIENE UNA CONFIGURACIÓN $5s^04d^{10}$.

EN LA TABLA III SE COMPARAN LOS $\epsilon_1(N)_{CALC}$, OBTENIDOS MEDIANTE LOS MODELOS I Y II (EN EL MODELO II SE HAN UTILIZADO $\epsilon_0(N)$ Y $\tilde{\epsilon}_0(N)$ PARA LA DETERMINACIÓN DE $\epsilon_1(N)$). SE PUEDE OBSERVAR QUE ϵ_{1CALC} ES MAYOR QUE $\epsilon_1(N)$ Y $\tilde{\epsilon}_1(N)$, COMPENSANDO DE ESTA MANERA LA CONTRIBUCIÓN DE LOS TÉRMINOS $\epsilon_j(N)$ CON $j \geq 3$ QUE HAN SIDO DESPRECIADOS.

C.- FORMULACIÓN RECURSIVA EN TÉRMINOS DEL POTENCIAL DE IONIZACIÓN

TABLA I. COMPARACION ENTRE LA ENERGÍA TOTAL EXACTA (E_{EX}), CALCULADA ($E_{CALC.}$) Y HF (E_{HF}) EN UNIDADES ATÓMICAS.

Z	$-E_{EX}^{(A)}$	$-E_{CALC.}^{(B)}$	$-E_{HF}^{(C)}$
2	2.904	2.8748	2.8617
3	7.477	7.4700	7.4327
4	14.666	14.636	14.573
5	24.652	24.650	24.529
6	37.842	37.840	37.660
7	54.585	54.529	54.296
8	75.061	75.042	74.769
9	99.722	99.702	99.409
10	128.93	128.83	128.55
11	162.24	162.24	161.86
12	200.04	200.08	199.61
13	242.34	242.45	241.88
14	289.35	289.49	288.83
15	341.24	341.37	340.65
16	398.10	398.25	397.48
17	460.15	460.26	459.48
18	527.55	527.57	526.82
20		677.71	676.76
25		1151.6	1149.6
30		1780.8	1777.8
35		2576.1	2572.4
36		2755.7	2752.1
40		3543.3	3539.5
45		4690.8	4685.7

TABLA I (CONTINUACIÓN)

Z	$-E_{EX}^{(A)}$	$-E_{CALC.}^{(B)}$	$-E_{HF}^{(C)}$
50		6028.4	6022.9
54		7238.0	7232.1
55		7559.9	7553.9
60		9291.5	9283.7
65		11236.	11226.
70		13403.	13391.
75		15797.	15784.
80		18422.	18409.
85		21281.	21267.
86		21881.	21867.

(A) E. CLEMENTI Y C. ROETTI, AT. DATA NUCL. DATA TABLES 14, 177 (1974)

(B) $E_{CALC.}$ CORRESPONDIENTE AL MODELO I CON Ni=9
A(K)=9

PE=0.097% (PORCIENTO DE ERROR PARA LOS PRIMEROS 18 ÁTOMOS CALCULADOS COMO $PE = \frac{1}{18} \sum_{i=1}^{18} \frac{E_{EX.} - E_{CALC.}}{E_{EX.}} \times 100$)

(C) C.F. FISHER, "THE HARTREE-FOCK METHOD FOR ATOMS"
WILEY NEW YORK 1977

TABLA II VALORES DE $\epsilon_0(N)$ OBTENIDOS A TRAVÉS DEL MODELO I COMPARADOS CON $\epsilon_0(N)$ Y $\tilde{\epsilon}_0(N)^{(A)}$.

Z	ϵ_0	$\epsilon_{0\text{CALC}}^{(B)}$	$\tilde{\epsilon}_0$
21	2.61111	2.5781	2.56250
22	2.66667	2.6361	2.61806
23	2.72222	2.6938	2.67361
24	2.77778	2.7513	2.72917
25	2.83333	2.8088	2.78472
26	2.88889	2.8662	2.84028
27	2.94444	2.9235	2.89583
28	3.00000	2.9809	2.95139
29	3.03125	3.0382	3.00694
30	3.09375	3.0955	3.06250
39	3.34375	3.3544	3.32125
40	3.37500	3.3873	3.35250
41	3.40625	3.4199	3.38375
42	3.43750	3.4523	3.41500
43	3.46875	3.4846	3.44625
44	3.50000	3.5169	3.47750
45	3.53125	3.5491	3.50875
46	3.56250	3.5812	3.54000
47	3.59375	3.6134	3.57125
48	3.62500	3.6455	3.60250

(A) SE HAN ELEGIDO ÚNICAMENTE LOS $\epsilon_{0\text{CALC}}$ PARA ÁTOMOS CON $21 \leq z \leq 50$ PUESTO QUE AQUÍ ES DONDE MAS DIFIEREN LA $\epsilon_0(N)$ Y $\tilde{\epsilon}_0(N)$.

(B) $N_i = 9$, MODELO I.

TABLA III VALORES DE $\epsilon_1(N)$ OBTENIDOS A TRAVÉS DE LOS MODELOS I Y II

	MODELO I ^{A)}		MODELO II ^{B)}
	ϵ_1	ϵ_1	ϵ_1
20	20.574	22.077	20.083
21	22.506	23.961	21.871
22	24.504	25.921	23.734
23	26.580	27.960	25.676
24	28.740	30.082	27.700
25	30.985	32.286	29.807
26	33.319	34.575	31.998
27	35.743	36.947	34.273
28	38.257	39.404	36.633
29	40.863	40.511	39.077
30	43.562	41.606	41.606

(A) MODELO I $N_i = 9$

(B) EL AJUSTE DE $\epsilon_1(N)$ EN EL MODELO II SE REALIZÓ UTILIZANDO $\epsilon_0(N)$ Ó $\tilde{\epsilon}_0(N)$ EN LA EC. (3-4). $N_i = 2$.

OTRA FORMA ALTERNA DE PLANTEAR UNA RELACIÓN RECURSIVA CON
SISTE EN TOMAR LA DIFERENCIA

$$E(Z+1,N) - E(Z,N) = (2Z+1)\epsilon_0(N) + \epsilon_1(N) \quad (3-8)$$

E INTRODUCIR EL PRIMER POTENCIAL DE IONIZACIÓN

$$I(Z+1,N+1) = E(Z+1,N) - E(Z+1,N+1) \quad (3-9)$$

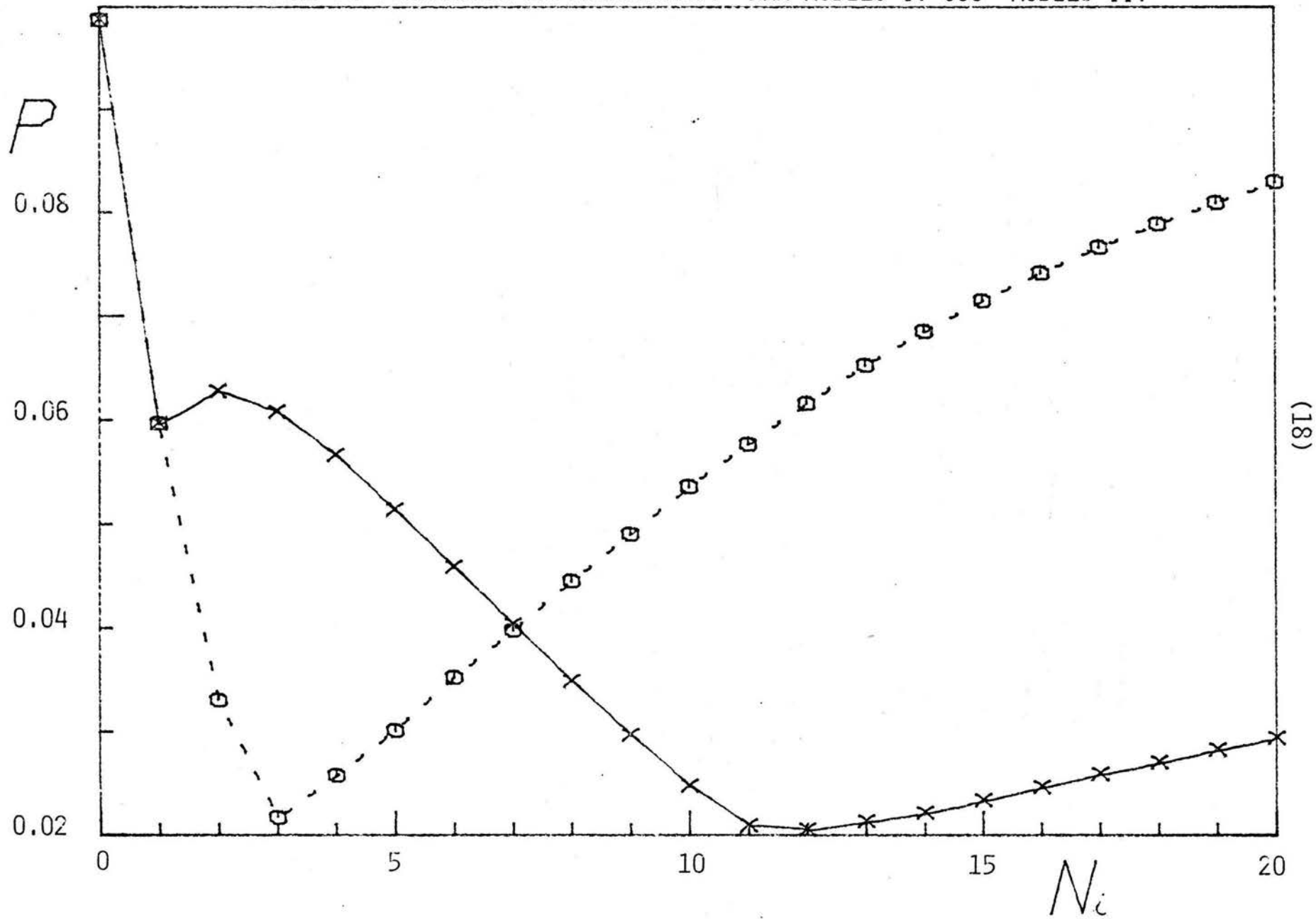
GENERANDO LA ECUACIÓN

$$E(K+1) = E(K) - I(K+1) + (2K+1)\epsilon_0(K) + \epsilon_1(K) \quad (3-10)$$

ES DECIR, LA ECUACIÓN (3-2) FUÉ PLANTEADA EN TÉRMINOS DE LA AFI
NIDAD ELECTRÓNICA, MIENTRAS QUE LA ECUACIÓN (3-10) ESTÁ PLANTEA
DA EN TÉRMINOS DEL POTENCIAL DE IONIZACIÓN. EN EL PRIMER CASO
SE SUPUSO QUE $A(K) \approx 0$, SIN EMBARGO, EN EL CASO $I(K)$ ESTO NO SE-
RÍA UNA BUENA SUPOSICIÓN. AHORA BIEN, LOS VALORES EXPERIMENTA-
LES DE $I(K)$ SE CONOCEN CON MUCHA MÁS PRECISIÓN QUE LOS VALORES
EXPERIMENTALES DE $A(K)$, POR LO QUE PODRÍAMOS UTILIZAR ESTA IN-
FORMACIÓN JUNTO CON LOS VALORES DE $\epsilon_1(K)$ DETERMINADOS A PARTIR
DE LOS $R(N+i,N)$ DE HF PARA PREDECIR LA ENERGÍA TOTAL CON EXACTI
TUD, Y ASÍ OBTENER EXCELENTES APROXIMACIONES DE LA ENERGÍA DE
CORRELACIÓN, AÚN CUANDO PARA ELLO SEA NECESARIO INTRODUCIR CIER
TA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL [LOS $I(K)$]. LOS RESULTADOS OBTENI
DOS SE REPORTAN EN LA FIGURA II, DONDE SE GRAFICA EL PE DADO
POR LA Ec. (3-7) CONTRA EL NÚMERO DE IONES UTILIZADOS EN LA DE-
TERMINACIÓN DE $\epsilon_1(N)$. PODEMOS OBSERVAR QUE EFECTIVAMENTE EXIS-
TE UNA DISMINUCIÓN EN EL PE, EN ALGUNOS CASOS, HASTA DE MEDIO
ORDEN DE MAGNITUD. EN LA TABLA IV PODEMOS VER QUE LOS VALORES
OBTENIDOS SON CASI IGUALES A LOS EXACTOS POR LO QUE CONSIDERA-
MOS QUE ESTE ESQUEMA PROPORCIONA VALORES MUY PRECISOS DE LA E-
NERGÍA DE CORRELACIÓN.

EN CONCLUSIÓN, VEMOS QUE EL CAMINO DISEÑADO PARA CALCULAR

FIG. 2. PORCENTAJE DE ERROR CONTRA NÚMERO DE IONES UTILIZADOS (UTILIZANDO EL PRIMER POTENCIAL DE IONIZACIÓN EXPERIMENTAL). XXX MODELO I. 000 MODELO II.



(18)

ENERGÍAS TOTALES EN TÉRMINOS DE $R(N+i, N)$ DE HF Y LOS VALORES DE $\epsilon_0(N)$ PROPORCIONA UNA BUENA DESCRIPCIÓN DE LAS ENERGÍAS TOTALES DE LOS ÁTOMOS.

TABLA IV ENERGÍAS CALCULADAS PARA VARIOS ÁTOMOS UTILIZANDO EL PRIMER POTENCIAL DE IONIZACIÓN EXPERIMENTAL (U.A.),

Z	$-E_{EX}^{(A)}$	$-E_{CALC}^{(B)}$	$-E_{HF}^{(C)}$
2	2.904	2.904	2.862
3	7.477	7.477	7.433
4	14.666	14.667	14.573
5	24.652	24.641	24.529
6	37.842	37.825	37.660
7	54.585	54.556	54.296
8	75.061	75.005	74.769
9	99.722	99.669	99.409
10	128.93	128.88	128.55
11	162.24	162.22	161.86
12	200.04	200.04	199.61
13	242.34	242.35	241.88
14	289.35	289.37	288.83
15	341.24	341.28	340.65
16	398.10	398.13	397.48
17	460.15	460.18	459.48
18	527.55	527.58	526.82

(A) REF [27]

(B) E_{CALC} , CORRESPONDE AL MODELO I CON $N_i=12$ PE=0.0205%. LOS VALORES DE I(K) REQUERIDOS SE TOMARON DE C. E. MOORE "IONIZATION POTENTIALS AND IONIZATION LIMITS DERIVED FROM THE ANALYSES OF OPTICAL SPECTRA," NATL. BUR. STAND.(U.S.A.) CIRC. 34, 1 (1970).

(C) REF. [27].

CAPITULO IV
FORMULAS RECURSIVAS SIMPLES

EN EL CAPÍTULO ANTERIOR SE ENCONTRÓ QUE SI UTILIZAMOS ÚNICAMENTE LA INFORMACIÓN DE $R(K)$ DE HF PARA EL ÁTOMO NEUTRO, LA ENERGÍA TOTAL DE UN ÁTOMO $E(K)$ ESTARÁ DADA POR

$$E(K) = E(K-1) - \epsilon_0(N) - R(K) \quad (4-1)$$

AHORA BIEN, EN ESTE CAPÍTULO ADOPTAREMOS UN PUNTO DE VISTA DIFERENTE AL ESTABLECER UNA RELACIÓN ENTRE LA ENERGÍA TOTAL Y EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO, INDEPENDIENTE DE LA EC. (4-1), Y ASÍ ESTIMAREMOS TANTO $E(K)$ COMO $R(K)$ EXCLUSIVAMENTE A PARTIR DE LOS VALORES $\epsilon_0(K)$, UTILIZANDO SOLAMENTE LOS DOS PRIMEROS TÉRMINOS DEL DESARROLLO Z^{-1} .

A.- PLANTEAMIENTO DE LT⁶

LT BASADOS EN LAS IDEAS DE DAVIDSON²² Y PERCUS²³ PLANTEAN UN HAMILTONIANO MODELO DE LA FORMA

$$H_0 = T - \sum_{i=1}^N A/r_i \quad (4-2)$$

DONDE T ES EL OPERADOR DE ENERGÍA CINÉTICA Y A ES UN PARÁMETRO. USANDO LA FUNCIÓN DE ONDA ψ DEL ESTADO BASAL SE OBTIENE (POR EL PRINCIPIO VARIACIONAL)

$$\langle \psi | T - \sum_{i=1}^N A/r_i | \psi \rangle \geq \epsilon_0(N) A^2 \quad (4-3)$$

LO CUAL SE CUMPLE PARA CUALQUIER VALOR DE $A > 0$. AL OPTIMIZAR ESTA EC. CON RESPECTO A A Y USANDO EL TEOREMA VIRIAL SE LLEGA A LA DESIGUALDAD

$$E(K) \leq \frac{R^2(K)}{4\epsilon_0(K)} \quad (4-4)$$

LT TRANSFORMAN ESTA EXPRESIÓN EN UNA IGUALDAD AL INCLUIR EL PARÁMETRO β_K^2 EN LA FORMA

$$E(K) = \frac{R^2(K)}{4\epsilon_0(K)\beta_K^2} \quad (4-5)$$

DONDE $\beta_K \leq 1$.

ESTA EXPRESIÓN ES EXACTA EN EL CASO DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO, EN DONDE $\beta_1 = 1$, SIN EMBARGO, NO LO ES EN EL LÍMITE ASINTÓTICO $K \rightarrow \infty$. AHORA BIEN, SI UTILIZAMOS EL COMPORTAMIENTO ASINTÓTICO CORRECTO PARA $\epsilon_0(K)$ Y $E(K)$ CUANDO $K \rightarrow \infty$, SE OBTIENE UN VALOR DE $\beta_\infty = 0.956069$. ESTO INDICA QUE β_K ES UNA FUNCIÓN DE K DE VARIACIÓN LENTA.

COMBINANDO LAS ECUACIONES (4-1) Y (4-5) LT OBTUVIERON FÓRMULAS RECURSIVAS QUE PREDICEN CON GRAN PRECISIÓN LA ENERGÍA DE HF, EXCLUSIVAMENTE A PARTIR DE LOS VALORES DE $\epsilon_0(K)$.

$$E(K) = E(K-1) + \epsilon_0(K) - 2\beta_K [\epsilon_0(K) E(K-1)]^{1/2} \quad (4-6)$$

(PARA LLEGAR A ESTA ECUACIÓN LT SUPONEN QUE $\beta_K^2 \approx 1$).

EN TÉRMINOS DEL DESARROLLO Z^{-1} , LA EC. (4-4) ESTABLECE QUE

$$\frac{R^2(K)}{4\epsilon_0(K)} = K^2 \epsilon_0(K) + K\epsilon_1(K) + \frac{\epsilon_1^2(K)}{4\epsilon_0(K)} \quad (4-7)$$

LO QUE HACE QUE LA ECUACIÓN DE LT SEA CORRECTA A PRIMER ORDEN Y ADEMÁS INCLUYE, EN GRAN PARTE, LA CORRECCION A SEGUNDO ORDEN COMO FUÉ DEMOSTRADO POR LÖWDIN¹² AL ESTABLECER QUE $\epsilon_2(N)$ ESTA ACOTADA POR

$$\epsilon_2(N) \leq \frac{\epsilon_1^2(N)}{4\epsilon_0(N)} \quad (4-8)$$

POSTERIORMENTE ESTA RELACIÓN FUÉ CONFIRMADA NUMÉRICAMENTE POR-PRIESTLY Y FRAGA²⁴ QUIENES SUGIRIERON QUE

$$\epsilon_2(N) \approx 0.44 \epsilon_1^2(N) / \epsilon_0(N)$$

B.- RELACIONES RECURSIVAS SIMPLES.

SI COMBINAMOS LA EC. DEL DESARROLLO Z^{-1} (2-6) Y EL TEOREMA HELLMANN-FEYNMAN (EC. 2-10), DESPRECIANDO TODOS LOS TÉRMINOS CON $J \geq 2$, SE OBTIENE

$$E(K) = -K^2 \epsilon_0(K) - K R(K) \quad (4-9)$$

ESTA EC. ESTABLECE UNA RELACIÓN SIMPLE ENTRE LA ENERGÍA TOTAL Y EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO, ASÍ MISMO, ES EXACTA PARA $K = 1$ PERO NO CUMPLE CON EL COMPORTAMIENTO ASINTÓTICO EN $K \rightarrow \infty$. UNA MANERA DE CORREGIRLO SERÍA MULTIPLICAR POR β_K^2

EL TÉRMINO DE ORDEN CERO CON LO QUE SE TRANSFORMA EN

$$E(K) = -K^2 \beta_K^2 \epsilon_0(K) - K R(K) \quad (4-10)$$

AHORA BIEN, PODEMOS DETERMINAR EL VALOR DE β_K DE TAL FORMA QUE LA EC. (4-10) SEA CORRECTA EN EL LÍMITE ASINTÓTICO $K \rightarrow \infty$. PARA ELLO NECESITAMOS LOS COMPORTAMIENTOS ASINTÓTICOS CORRECTOS EN $K \rightarrow \infty$ DE $E(K)$, $R(K)$, $\epsilon_0(K)$ LOS CUALES SON:

$$E(K) \rightarrow C_0 K^{7/3} \quad (4-11)$$

$$R(K) \rightarrow -7/3 C_0 K^{4/3} \quad (4-12)$$

$$\epsilon_0(K) \rightarrow A_{00} K^{1/3} \quad (4-13)$$

DONDE $C_0 = -0.768745$ Y $A_{00} = -(3/2)^{1/3}$. DE ACUERDO CON ESTO

$\beta_\infty = 0.946263$ (PERO SI SE CONSIDERA EL ORDENAMIENTO DADO POR LA REGLA "n+l" $\tilde{\epsilon}_0(K) \rightarrow \tilde{A}_{00} K^{1/3}$ Y $\tilde{A}_{00} = -2(1 - 1/2)6^{1/3}$ LO CUAL PRODUCE $\tilde{\beta}_\infty = 0.95873$). PODEMOS VER QUE, POR ESTE CAMINO LA FUNCIÓN β_K , QUE ASEGURA EL COMPORTAMIENTO ASINTÓTICO CORRECTO EN LOS LÍMITES $K=1$ Y $K \rightarrow \infty$ TAMBIÉN ES DE VARIACIÓN LENTA.

SI COMPARAMOS LA EC. (4-10) CON (4-1) Y SUPONEMOS QUE

$$(Z\beta_K - 1) / (Z-1) \approx 1,$$

SE OBTIENE QUE

$$E(K) = \frac{K}{K-1} E(K-1) + \beta_K K \epsilon_0(K) \quad (4-14A)$$

Y

$$R(K) = - (K\beta_K + 1) \epsilon_0(K) - E(K-1)/(K-1) \quad (4-14B)$$

USANDO LAS ECS. (4-14) JUNTO CON EL VALOR DE β_∞ DESCRITO ANTERIORMENTE SE PUEDEN GENERAR LOS VALORES DE $E(K)$ Y $R(K)$ PARA $1 \leq K \leq 86$ ESTO ES, PARA ÁTOMOS NEUTROS DE NÚMEROS ATÓMICOS $1 \leq Z \leq 86$ EXCLUSIVAMENTE EN TÉRMINOS DE LOS $\epsilon_0(K)$. LOS PE CON RESPECTO A LOS VALORES CORRESPONDIENTES DE HF SON 3.955% PARA $E(K)$ Y 4.333% PARA $R(K)$. PERO SI SE CONSIDERA UNA $\tilde{\beta}_\infty$ LOS PE CORRESPONDIENTES SON 4.625% PARA $E(K)$ Y 4.814% PARA $R(K)$. COMO SE PUEDE VER ESTE MODELO GENERA RESULTADOS NO MUY SATISFATORIOS AL TENER EL PE DEMASIADO GRANDE.

SIN EMBARGO, SABEMOS QUE β_K^2 ES UNA FUNCIÓN DE VARIACIÓN LENTA, CERCANA A UNO, POR LO CUAL CREEMOS QUE SI LA EC. (4-1) SE MODIFICA AL MULTIPLICAR POR β_K^2 EL TÉRMINO $\epsilon_0(K)$ (CON EL OBJETO DE INCLUIR EN FORMA APROXIMADA LOS TÉRMINOS DEL DESARROLLO Z^{-1} CON $J \geq 2$) SE TENDRÁ UNA MEJOR APROXIMACIÓN, ES DECIR PROPONEMOS:

$$E(K) = E(K-1) - \beta_K^2 \epsilon_0(K) - R(K) \quad (4-15)$$

COMBINANDO (4-15) Y (4-10) SE OBTIENE

$$E(K) = \frac{K}{K-1} E(K-1) + K\beta_K^2 \epsilon_0(K) \quad (4-16A)$$

Y

$$R(K) = - (K+1) \beta_K^2 \epsilon_0(K) - \frac{E(K-1)}{K-1} \quad (4-16B)$$

Y ASÍ, EL PE PARA E DISMINUYE A 0.982% PARA $\beta_K^2 \approx \beta_\infty^2 = 0.895414$ Y A 1.009% PARA $\tilde{\beta}_K^2 \approx \tilde{\beta}_\infty^2 = 0.919131$, MIENTRAS QUE PARA LOS $R(K)$ HIDROGENOIDE Y "n+l" EL PE DISMINUYE A 1.001% Y 1.037% RESPECTIVAMENTE.

AHORA BIEN, SI TRATAMOS A β_K COMO UN PARÁMETRO AJUSTABLE Y LO OPTIMIZAMOS (CON RESPECTO A LA ENERGÍA CALCULADA POR LA EC.(4-14A))

TABLA V , PORCENTAJES DE ERROR OBTENIDOS PARA DIFERENTES VALORES DE β

β	PE(E) ^(B)	PE(R) ^(C)
0.946263	3.955	4.333
0.895414	0.982	1.001
0.902607	0.569	0.809

$\tilde{\beta}$	$\tilde{PE}(E)$	$\tilde{PE}(R)$
0.958713	4.625	4.814
0.919131	1.009	1.037
0.908588	0.293	0.544

- (A) VER TEXTO PARA LOS DIFERENTES VALORES DE β Y $\tilde{\beta}$.
- (B) PORCENTAJE DE ERROR EN LA E(K)
- (C) PORCENTAJE DE ERROR EN R(K).

SE PUEDE REDUCIR TODAVÍA MAS EL ERROR. EL MEJOR VALOR SE OBTIENE PARA $\beta = 0.902607$ CON 0.569% DE ERROR EN LA ENERGÍA Y 0.809% DE ERROR EN $R(K)$. PARA EL CASO DADO POR LA REGLA "n + 1" $\tilde{\beta} = 0.908598$ CON 0.293% DE ERROR EN $\tilde{E}(K)$ Y 0.544% DE ERROR EN $\tilde{R}(K)$.

MOTIVADOS POR ESTOS ÚLTIMOS RESULTADOS DECIDIMOS GENERALIZAR EL MODELO DE LA SIGUIENTE FORMA; LA EC. (4-10) LA REESCRIBIMOS COMO

$$E(K) = -K^2 \beta_K^2 \epsilon_0(K) - K \eta_K R(K) \quad (4-17)$$

Y LAS ECUACIONES (4-1) ó (4-15) LAS REESCRIBIMOS DE LA FORMA

$$E(K) = E(K-1) - \tau_K^2 \epsilon_0(K) - R(K) \quad (4-18)$$

DONDE β_K, η_K, τ_K SON FUNCIONES QUE VARÍAN MUY LENTAMENTE CON K ENTRE $K=1$ Y $K \rightarrow \infty$. COMBINANDO ESTAS DOS ÚLTIMAS ECUACIONES SE

OBTIENE

$$E(K) = \frac{K \eta_K}{K \eta_K^{-1}} E(K-1) + \frac{K \beta_K^2 - \eta_K \tau_K^2}{K \eta_K^{-1}} K \epsilon_0(K) \quad (4-19A)$$

$$R(K) = \frac{E(K-1) + (K^2 \beta_K^2 - \tau_K^2) \epsilon_0(K)}{(1 - K \eta_K)} \quad (4-19B)$$

LOS RESULTADOS PARA DIVERSAS COMBINACIONES DE β_K, η_K, τ_K , ESTAN REPORTADOS EN LAS TABLAS VI Y VII. EN TODOS LOS CASOS LOS VALORES DE LOS PARÁMETROS SE MANTUVIERON CONSTANTES, ES DECIR, SE DESPRECIÓ LA VARIACIÓN CON K Y SE LES ASIGNÓ EL VALOR CORRESPONDIENTE AL LÍMITE $K \rightarrow \infty$. EN LOS MODELOS DE DOS PARÁMETROS SE LES ASIGNARON VALORES DE FORMA QUE LA EC. (4-19A) SE REDUJERA AL RESULTADO EXACTO PARA $K = 1$ Y $K \rightarrow \infty$. TAMBIÉN SE LLEVÓ A CABO LA ASIGNACIÓN DE VALORES POR MEDIO DE LA OPTIMIZACIÓN CON RESPECTO A LA ENERGÍA. PODEMOS VER QUE EN GENERAL SE OBTIENEN ERRORES PEQUEÑOS EN LA ENERGÍA. EN PARTICULAR, COMO ERA DE ESPERARSE, LOS MODELOS DE DOS PARÁMETROS CUYOS VALORES SE FIJAN POR OPTIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA PRODUCEN LOS MEJORES RESULTADOS, 0.223% PARA LA $E(K)$ Y 0.688% PARA

TABLA VI PORCENTAJES DE ERROR OBTENIDOS PARA DIFERENTES VALORES DE β, η Y τ PARA EL ORDENAMIENTO HIDROGENOIDE

β	τ	η	PE(E) ^(A)	PE(R) ^(B)
0.895414	0.895414	1.00	0.982	1.101
0.946263	0.946263	1.00	4.468	4.522
0.895414	1.00	1.00	2.300	1.602
0.946263	1.00	1.00	3.955	4.333
0.902607 ^(A)	0.902607	1.00	0.569	0.809
0.909390	1.00	1.00	1.234	1.188
1.00	1.00	1.066744	2.074	1.440
1.00 ^(A)	1.00	1.05814	1.240	1.183
0.516952	0.516952	0.758476	7.234	3.121
0.516955	1.00	0.758476	3.933	3.088
0.821004 ^(A)	0.821004	0.952514	0.284	0.7816
3.383066 ^(A)	1.00	2.58755	1.209	1.094
0.839481 ^(A)	0.839481	0.962697	0.223	0.688
0.941445	1.00	1.02057	1.236	1.187

A) VALOR OBTENIDO MEDIANTE LA OPTIMIZACIÓN CON RESPECTO AL -
PORCENTAJE DE ERROR DE LA ENERGÍA.

B) PORCENTAJE DE ERROR OBTENIDO PARA R(K)

TABLA VII PORCENTAJES DE ERROR OBTENIDO PARA DIFERENTES VALORES DE $\tilde{\beta}$, $\tilde{\eta}$ Y $\tilde{\tau}$ EN EL ORDENAMIENTO DADO POR LA REGLA " $n + 1$ "

$\tilde{\beta}$	$\tilde{\eta}$	$\tilde{\tau}$	PE(E) ^(A)	PE(R) ^(B)
0.919131	0.919131	1.00	1.009	1.037
0.958713	0.958713	1.00	5.118	5.003
0.919131	1.00	1.00	1.0268	1.028
0.958713	1.00	1.00	4.625	4.814
0.908588 ^(A)	0.908588	1.00	0.2931	.544
0.914359 ^(A)	1.00	1.00	0.899	.794
1.00	1.00	1.050277	1.090	1.102
1.00 ^(A)	1.00	1.05460	0.900	.793
0.586897	0.586897	0.793448	7.182	3.751
0.586897	1.00	0.793448	1.182	.814
0.954068 ^(A)	0.954068	1.021721	0.948	1.034
0.719778 ^(A)	1.00	0.876062	0.883	.792
0.871976 ^(A)	0.871976	0.978223	0.097	.507
0.966628 ^(A)	1.00	1.03332	0.899	.793

VER PIE DE LA TABLA VI

R(K) EN EL CASO HIDROGENOIDE Y SOLO 0.097% PARA $\tilde{E}(K)$ Y 0.507 PARA $\tilde{R}(K)$ EN EL ORDENAMIENTO DADO POR LA REGLA $\eta + \lambda$.

EL HECHO DE QUE EL MODELO GENERAL PRODUZCA RESULTADOS SIMILARES A LOS DEL MODELO $\beta \infty^2$, INDICA QUE TAL VEZ SERÍA MÁS CONVENIENTE ANALIZAR LA VARIACIÓN DE β CON K, EN LUGAR DE INCLUIR MÁS PARÁMETROS CONSTANTES. ESTE ANÁLISIS SE LLEVA A CABO EN LAS SIGUIENTES SECCIONES.

C.- ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN β_K .

SABEMOS QUE LA ENERGÍA TF PRODUCE ERRORES CERCANOS AL 20% CUANDO SE LE COMPARA CON LOS VALORES HF, SIN EMBARGO, SE PUEDE OBTENER UNA MEJORÍA SI LE AÑADIMOS A LA EC. (4-11) TÉRMINOS CON POTENCIAS INFERIORES A Z.

RECIENTEMENTE ¹³⁻¹⁷ SE HA SUGERIDO BASÁNDOSE EN ARGUMENTOS FÍSICOS, QUE EL VALOR DEL COEFICIENTE DEL SIGUIENTE TÉRMINO $C_1 K^{6/3}$ ES $C_1 = 1/2$ AÚN CUANDO NO ES OBVIO QUE ESTE SEA EL VALOR MÁS EXACTO (VER REF[13]) RESULTA INTERESANTE ANALIZAR LA PREDICCIÓN DEL VALOR DE C_1 DENTRO DEL CONTEXTO AQUÍ DESCRITO. PARA ELLO, LLEVAMOS A CABO LA SUMA IMPLÍCITA DE LA EC. (4-16A)

OBTENIENDO

$$E(K) = \beta \infty^2 K \sum_{i=0}^{\infty} \epsilon_0(i) \quad (4-20)$$

SI INTRODUCIMOS LA FORMA ASINTÓTICA DE $\epsilon_0(K)$ ^{25,19} (VER APÉNDICE) EN LA EC. (4-20) Y REEMPLAZAMOS LA SUMA SOBRE i POR UNA INTEGRAL (PUESTO QUE $K \rightarrow \infty$) SE LLEGA A

$$E(K) \approx C_0 K^{7/3} + C_1 K^{6/3} + \dots \quad (4-21)$$

DONDE

$$C_1 = - (2/3)^{4/3} C_0 = 0.44707 \quad (4-22)$$

EL PRIMER TÉRMINO DE LA ECUACIÓN (4-21) ES LA ENERGÍA DE TF Y SE DEBE A HABER INCORPORADO EL VALOR APROPIADO DE β_{∞} . EL SEGUNDO TÉRMINO ES LA CORRECCIÓN DE PRIMER ORDEN A TF PERO DIFIERE UN POCO DE $C_1 = \frac{1}{2}$.

POR OTRO LADO, LA FORMA ASINTÓTICA DEL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO QUE CORRESPONDE A LA Ec. (4-21) ES

$$-R(K) = \frac{7}{3} C_0 K^{4/3} + 2 C_1 K + \dots \quad (4-23)$$

POR LO TANTO, PODEMOS REEMPLAZAR LAS Ecs. (4-21) Y (4-23) EN (4-10) CON LO QUE SE DEDUCE QUE

$$\beta_K = \beta_{\infty} + \gamma K^{-1/3} + \delta K^{-2/3} \quad (4-24)$$

SI C_1 SE MANTIENE IGUAL EL VALOR DADO POR LA Ec. (4-22) RESULTA QUE $\gamma=0$ Y LA PRIMERA CORRECCIÓN A β_K SE PUEDE APROXIMAR POR MEDIO DE LA INTERPOLACIÓN LINEAL

$$\beta_K = \beta_{\infty} + (1-\beta_{\infty}) K^{-2/3} \quad (4-25)$$

QUE DA LOS VALORES CORRECTOS TANTO EN $K=1$ COMO EN $K \rightarrow \infty$. CUANDO SE UTILIZA EL VALOR DE β_K DADO POR LA Ec. (4-25) EN LA Ec. (4-20) SE OBTIENE 0.230% DE ERROR MIENTRAS QUE SI SE UTILIZA EN LA Ec. (4-16A) SE OBTIENE 0.386% DE ERROR.

ESTOS RESULTADOS SON BASTANTE BUENOS PARA UN MODELO LIBRE DE PARÁMETROS, DE HECHO, COMPARABLES CON LOS OBTENIDOS POR LT, AÚN CUANDO SÓLO SE HAYAN CONSIDERADO LOS DOS PRIMEROS TÉRMINOS DEL DESARROLLO Z^{-1} . EN LA TABLA VIII SE PRESENTAN ALGUNOS RESULTADOS PARA LOS $E(K)$ (Ec. 4-20).

POR OTRO LADO ES IMPORTANTE HACER NOTAR QUE SI HUBIERAMOS SELECCIONADO EL VALOR DE $C_1 = 0.5$, γ EN LA Ec. (4-24) SERÍA NEGATIVA LO QUE SIGNIFICARÍA QUE $\beta_{\infty} + \gamma K^{-2/3} + \delta K^{-2/3}$ SERÍA MENOS EXACTO PARA $K=1$ QUE β_{∞} (YA QUE $\beta_1=1$). ESTA CONCLUSIÓN PODRÍA IMPLICAR QUE LA SERIE EN LA Ec. (4-25) NO ES CONVERGENTE PARA VALORES

TABLA VIII ENERGÍAS CALCULADAS PARA EL MODELO DE β VARIABLE.^(A)

Z	$-E_{\text{CALC.}}$	$-E_{\text{HF}}$
2	2.8819	2.8617
5	24.426	24.529
10	128.44	128.55
15	339.80	340.72
18	524.32	526.82
20	673.87	676.76
25	1149.3	1149.9
30	1782.8	1777.8
35	2577.4	2572.4
36	2576.4	2752.1
40	3541.9	3539.0
45	4686.9	4685.8
50	6022.8	6022.9
54	7236.0	7232.1
55	7560.1	7553.9
60	9309.3	9283.9
65	11271.	11227.
70	13446.	13391.
75	15842.	15785.
80	18465.	18409.
85	21321.	21267.
86	21921.	21867.

(A) PE= 0.230 %

$$E(K) = (\beta_{\infty} + (1 - \beta_{\infty})K^{-2/3})^2 K \sum_{i=0}^{\infty} \epsilon_0(i)$$

$$\beta_{\infty} = 0.946263$$

PEQUEÑOS DE K , QUE NO CREEMOS SEA EL CASO.

D.-RELACIÓN DIRECTA ENTRE $E(K)$ Y $\epsilon_0(K)$

UNA RELACIÓN INTERESANTE APARECE AL COMPARAR LA EC. (4-10) CON LA EC. PARA LA ENERGÍA PROPUESTA POR LT (4-5) PUESTO QUE AL ELIMINAR $R(K)$ SE OBTIENE UNA EXPRESIÓN DIRECTA (NO RECURSIVA) PARA LA ENERGÍA, ESTO ES

$$E(K) = \sigma_K K^2 \epsilon_0(K) \quad (4-26)$$

EN DONDE σ_K ES UN NUEVO PARÁMETRO QUE INVOLUCRA A LAS DOS β_∞^2 DE LAS RELACIONES (4-10) Y (4-5), Y QUE EN EL LÍMITE $K \rightarrow \infty$ TOMA EL VALOR $\sigma_\infty = 0.671560$ PARA EL CASO HIDROGENOIDE (PE=3.43%) Y $\tilde{\sigma}_\infty = 0.671560$ PARA EL ORDENAMIENTO DADO POR LA REGLA " $n+l$ " (PE=4.82%).

CUANDO APLICAMOS LA RELACIÓN (4-26) AL CÁLCULO DE ENERGÍAS OPTIMIZANDO EL VALOR DE σ (VALOR QUE PRODUCE EL MENOR PE CON RESPECTO A LA ENERGÍA SUPONIENDO A σ COMO UN PARÁMETRO LIBRE) SE ENCUENTRA QUE $\sigma = 0.653399$ CON UN PE = 1.555% PARA EL CASO HIDROGENOIDE Y $\tilde{\sigma} = 0.659677$ CON PE = 1.608% PARA EL CASO " $n+l$ ".

AHORA BIEN, CUANDO $K \rightarrow \infty$, LA EC. (4-26) TOMA LA FORMA

$$E(K) = C_0 K^{7/3} + \frac{1}{2} C_1 K^2 + \dots \quad (4-27)$$

$$\text{EN DONDE } C_1 = \frac{1}{2} \sigma_\infty = 0.33578 \quad (4-28)$$

RECORDEMOS QUE σ_∞ SE OBTUVO SUPONIENDO ÚNICAMENTE EL TÉRMINO TF - PARA $E(K)$. SI EN LUGAR DE ESTO USAMOS LA EC. (4-27) Y

$$\epsilon_0(K) = A_0 K^{1/3} + \frac{1}{2} \quad (4-29)$$

σ TOMA LA FORMA

$$\sigma = \sigma_\infty + \gamma K^{-1/3} + \delta K^{-2/3} \quad (4-30)$$

SI SE UTILIZA EL VALOR DE C_1 DADO POR (4-28) $\gamma=0$, ESTO SIGNIFICA QUE LA PRIMERA CORRECCIÓN A σ_K ES PROPORCIONAL A $K^{-2/3}$, ESTA CONCLUSIÓN TAMBIÉN PUEDE SER JUSTIFICADA AL USAR LA INTERPOLACIÓN

LINEAL

$$\sigma_K = \sigma_\infty + (1 - \sigma_\infty) K^{-2/3} \quad (4-31)$$

LO QUE PRODUCE VALORES CORRECTOS DE σ EN $K=1$ Y $K \rightarrow \infty$.

EN LA TABLA IX SE PRESENTAN RESULTADOS PARA DIVERSAS σ Y PUEDE VERSE QUE LOS RESULTADOS SON, EN GENERAL, MUCHO PEORES QUE EN EL CASO DE LAS FÓRMULAS RECURSIVAS, DEBIDO A QUE EN ESTE CASO SÍ SE ESTA DESPRECIANDO TOTALMENTE A $\epsilon_J(N)$, $J \geq 2$.

E.- DISCUSIÓN SOBRE EL TÉRMINO $C_1 Z^2$

A LO LARGO DE ESTE CAPÍTULO HEMOS ENCONTRADO DIVERSAS ECS. QUE DESCRIBEN LA ENERGÍA ATÓMICA EN TÉRMINOS DE $\epsilon_0(K)$. TAMBIÉN, HEMOS DETERMINADO LA ENERGÍA TOTAL EN EL LÍMITE $K \rightarrow \infty$. ASÍ, PARA EL MODELO NO RECURSIVO ENCONTRAMOS QUE

$$E(K) = \sigma K^2 \epsilon_0(K) \quad \text{Y} \quad C_1 = 0.33578 \quad (4-32)$$

MIENTRAS QUE PARA EL MODELO DE ENERGÍA RECURSIVA UTILIZANDO EL DESARROLLO Z^{-1} A PRIMER ORDEN OBTUVIMOS

$$E(K) = \beta_\infty^2 K \sum_{j=1}^K \epsilon_0(j) \quad \text{Y} \quad C_1 = 0.44707 \quad (4-33)$$

Y EN EL MODELO DE LT, A SEGUNDO ORDEN EN EL DESARROLLO Z^{-1} , SE OBTIENE

$$E(K) = \beta_\infty^2 \left(\sum_{j=1}^K |\epsilon_0(j)|^{1/2} \right)^2 \quad \text{Y} \quad C_1 = 0.47009 \quad (4-34)$$

LO ANTERIOR SUGIERE, APARENTEMENTE, QUE A MEDIDA QUE EL MODELO ES MAS SOFISTICADO, EL VALOR DE C_1 OBTENIDO SE ACERCA MAS AL PROPUESTO TEORICAMENTE ($C_1 = \frac{1}{2}$). SIN EMBARGO, COMO HEMOS ANALIZADO ANTERIORMENTE, NO ES POSIBLE SUSTITUIR DIRECTAMENTE EL VALOR DE $C_1 = \frac{1}{2}$ EN NINGUNO DE ESTOS 3 MODELOS, Y ESTO ES DEBIDO A QUE SE PRODUCIRÍAN VALORES DE γ MENORES QUE CERO QUE IMPLICARÍAN QUE NO ESTAMOS DESCRIBIENDO CORRECTAMENTE AQUELLOS ÁTOMOS CON Z PEQUEÑA.

TABLA IX PORCENTAJES DE ERROR OBTENIDOS PARA DIFERENTES VALORES DE σ

σ	PE	$\tilde{\sigma}$	\tilde{PE}
0.67156 ^(A)	3.4262	0.68935 ^(A)	4.8194
0.65335 ^(C)	1.555	0.65970 ^(C)	1.608
0.67156 ^(B)	7.8785	0.68935 ^(B)	9.2781

A) E DADA POR LA FÓRMULA (4-27)

B) E DADA POR LA FÓRMULA(4-27) Y σ DADA POR (4-31)

C) VALORES OBTENIDOS POR OPTIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA (VER TEXTO).

ADEMÁS, PODEMOS OBSERVAR LA GRAN SEMEJANZA ESTRUCTURAL QUE EXISTE ENTRE NUESTRA RELACIÓN (EC. 4-33) Y LA PROPUESTA POR LT (EC. 4-34)

DE TAL MANERA QUE PODEMOS PROPONER UNA GENERALIZACIÓN DE LA FORMA

$$E(K) = -\beta_{\infty}^2 K^{\xi} \left(\sum_{j=1}^k |\epsilon_0(j)| / \Lambda \right)^{\Lambda} \quad (4-35)$$

EN DONDE Λ Y ξ SON NUEVOS PARÁMETROS QUE SE PUEDEN DETERMINAR, POR EJEMPLO, EXIGIENDO QUE LA EC. (4-35) SE REDUZCA EN EL LÍMITE DE $K \rightarrow \infty$ A LA EC. (4-28). ASÍ, TENDREMOS:

$$C_1 = \frac{(1/2) C_0}{A_{00}} \frac{(1 + 3\Lambda)}{(1 + 2\Lambda)} \quad (4-36)$$

AHORA BIEN, SI $C_1 = 1/2$ $\Lambda = 45$ O BIEN $\tilde{\Lambda} = 9$,. ESTO SIGNIFICA QUE SI QUEREMOS ACERCARNOS AL VALOR TEÓRICO DE $C_1 = 1/2$ DEBERÍAMOS ELEVAR LA EC. (4-35) A UNA POTENCIA MUY GRANDE, LO CUAL CREEMOS QUE NO TIENE GRAN SIGNIFICADO FÍSICO. EN LA TABLA X SE PRESENTAN LOS PE OBTENIDOS PARA DIVERSOS VALORES DE Λ , SE PUEDE OBSERVAR QUE EL PE AUMENTA AL AUMENTAR EL VALOR DE Λ Y SIEMPRE ES MENOR EL PE OBTENIDO CUANDO SE UTILIZA EL ORDENAMIENTO "n + l". ADEMÁS, PODEMOS VER QUE LOS MEJORES RESULTADOS CORRESPONDEN A $\Lambda = 1$ Y $\Lambda = 2$ QUE SON PRECISAMENTE LOS CASOS EN LOS QUE LA EC. (4-35) SE REDUCE A NUESTRA FÓRMULA Y A LA DE LT.

POR TODO LO ANTERIOR, CREEMOS QUE ESTE ANÁLISIS PLANTEA UNA INCÓGNITA SOBRE EL VALOR DE C_1 . ES DECIR, NO CREEMOS QUE EL VALOR DE $C_1 = 1/2$ ESTÉ PERFECTAMENTE ESTABLECIDO, AUNQUE TAMPOCO PODEMOS ASEGURAR QUE EL VALOR DE LT SEA EL CORRECTO.

TABLA X PORCENTAJE DE ERROR EN LA ENERGÍA PARA DIVERSAS Λ

Λ	PE	\bar{PE}
1.0	1.300	1.140
2.0	1.994	0.665
3.0	2.265	0.556
4.0	2.410	0.525
5.0	2.499	0.554
9.0	2.664	0.652

CONCLUSIONES

EN ESTE TRABAJO SE HA HECHO UN ANÁLISIS DE VARIAS RELACIONES RECURSIVAS QUE SE PUEDEN DERIVAR A PARTIR DE LA EXPRESIÓN DE LA ENERGÍA EN LA TEORÍA DE PERTURBACIONES Z^{-1} . POR UN LADO HEMOS VISTO CÓMO SE PUEDEN GENERAR VALORES DE LA ENERGÍA MAS PRECISOS QUE LOS DE HF, UTILIZANDO LOS VALORES DEL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO DE HF. ESTA SITUACIÓN NOS PERMITE ESTIMAR CON BASTANTE PRECISIÓN LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN DE ÁTOMOS EN EL INTERVALO $1 \leq Z \leq 86$.

POR OTRO LADO, HEMOS DESARROLLADO FÓRMULAS RECURSIVAS SIMPLES, EN TÉRMINOS EXCLUSIVAMENTE DE LA CARGA NUCLEAR Z , LOS COEFICIENTES $\epsilon_0(K)$ Y PARÁMETROS CUYO VALOR SE DETERMINA PARA QUE LAS ECS. SEAN CORRECTAS EN EL LÍMITE ASINTÓTICO $K \rightarrow \infty$. ESTAS FÓRMULAS PROPORCIONAN ESTIMACIONES BASTANTE BUENAS DE LOS VALORES E_{HF} Y R_{HF} CON UN ERROR PROMEDIO MENOR AL 1% EN VARIOS CASOS

NO OBSTANTE, A TRAVÉS DE LA GENERALIZACIÓN DEL MODELO RECURSIVO SE OBSERVA QUE ES NECESARIO CREAR UN MODELO MUY SOFISTICADO (Λ EN (4-36) SERÍA MUY GRANDE) PARA PODER OBTENER EL VALOR DE $C_1 = \frac{1}{2}$ PROPUESTO TEORICAMENTE, LO CUAL NO TENDRÍA MUCHO SIGNIFICADO FÍSICO.

ES INTERESANTE COMPARAR LOS RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE LAS RELACIONES RECURSIVAS CON LOS QUE SE OBTIENEN POR MEDIO DEL DESARROLLO $Z^{-1/3}$ (TABLA XI). PUEDE VERSE QUE NUESTROS RESULTADOS (SIN PARÁMETROS) SON MEJORES EN CASI UN ORDEN DE MAGNITUD QUE LOS CORRESPONDIENTES A LOS DOS PRIMEROS TÉRMINOS DEL DESARROLLO $Z^{-1/3}$ Y SIMILARES A LOS DE LT.

ASÍ, CONCLUIMOS QUE LA INCLUSIÓN DE LOS DOS PRIMEROS TÉRMINOS DEL DESARROLLO Z^{-1} , COMBINADOS CON LAS DIFERENCIAS DE ENERGÍA

APROPIADAS, ES SUFICIENTE PARA OBTENER UNA BUENA DESCRIPCIÓN DE LA ENERGÍA TOTAL DE UN ÁTOMO.

FINALMENTE, QUISIERAMOS INDICAR QUE TAL VEZ LA IDEA DE CONSTRUIR UN ÁTOMO GRADUALMENTE, PUDIERA SER UN CAMINO APROPIADO PARA LA BUSQUEDA DEL FUNCIONAL $E [\rho]$.

TABLA XI COMPARACIÓN DE LA EXACTITUD EN LA ENERGÍA OBTENIDA
CON DIVERSAS EXPRESIONES SIN PARAMETRIZAR.

FÓRMULA	PE
THOMAS-FERMI ^(A)	20.6
TF + $\frac{1}{2} Z^2$	5.76
LEVY-TAL ^(B)	0.60
ESTE TRABAJO ^(C)	0.23

(A) Ec. (A-17)

(B) Ec. 12A DE LA REF. [9] (β VARIABLE)

(C) Ec. (4-25) CON β VARIABLE.

APENDICE

MODELO DE TF

BASICAMENTE LA TEORÍA DE TF ESTABLECE UNA RELACIÓN FUNCIONAL ENTRE LA ENERGÍA TOTAL ELECTRÓNICA E DE UN SISTEMA Y SU DENSIDAD DE CARGA $\rho(r)$, ES DECIR

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (A-1)$$

EN DONDE

$$T[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr, \quad (A-2)$$

$$V_{ne}[\rho] = -Z \int \rho(r) / r dr, \quad (A-3)$$

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2}{r_{12}}, \quad (A-4)$$

$T[\rho]$ ES EL FUNCIONAL DE LA ENERGÍA CINÉTICA CORRESPONDIENTE A UN GAS DE ELECTRONES LIBRES HOMOGÉNEO, V_{ne} REPRESENTA LA ENERGÍA POTENCIAL ELECTRÓN-NÚCLEO Y V_{ee} LA ENERGÍA ELECTRÓN-ELECTRÓN. LA MINIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA CON RESPECTO A $\rho(r)$ SUJETA A LA CONDICIÓN DE NORMALIZACIÓN $[\int \rho(r) dr = N]$ PRODUCE

$$\rho(r) = \frac{2^{5/2}}{3\pi^2} [\mu - V(r)]^{3/2} \quad (A-5)$$

DONDE μ ES UN MULTIPLICADOR INDETERMINADO DE LAGRANGE Y $V(r)$ ES EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO Y ESTÁ DADO POR

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int \rho(r_2) / r_{12} dr \quad (A-6)$$

AL SUSTITUIR (A-5) EN LA EC. DE POISSON SE OBTIENE LA EC. DIFERENCIAL DE TF

$$\Phi''(X) = X^{-1/2} \Phi^{3/2}(X) \quad (A-7)$$

AQUÍ SE HA REALIZADO EL CAMBIO DE VARIABLE

$$r = \alpha X, \text{ DONDE } \alpha = \frac{1}{4} (9\pi^2 / 2Z)^{1/3} \quad (A-8)$$

Y SE HA DEFINIDO LA FUNCIÓN DE APANTALLAMIENTO Φ COMO

$$V(r) - \mu = \frac{Z}{r} \Phi \quad (A-10)$$

LA EC. (A-7) SE RESUELVE NUMÉRICAMENTE, PARA ÁTOMOS NEUTROS

BAJO LAS CONDICIONES A LA FRONTERA $\Phi(0) = 1$ Y $\Phi(\infty) = 0$

A) CÁLCULO DE LA ENERGÍA TF

UNA FORMA DE CALCULAR LA ENERGÍA DE TF ES LA SIGUIENTE: SI CONSIDERAMOS A N/Z CONSTANTE

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta E}{\delta Z}\right)_{N/Z} &= \left(\frac{\delta E}{\delta N}\right) \frac{dN}{dZ} + \frac{\delta E}{\delta Z} \\ &= \left(\frac{\delta E}{\delta N}\right) \frac{N}{Z} - \int \rho(r)/r dr \end{aligned} \quad (A-11)$$

DE LA MINIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA SE TIENE QUE

$$\delta[E + \mu N] = 0 \quad (A-12)$$

POR LO QUE

$$\left(\frac{\delta E}{\delta N}\right) = -\mu = \left[\frac{Z-N}{r_0}\right], \quad (A-13)$$

POR LO TANTO,

$$\left(\frac{\delta E}{\delta Z}\right)_{N/Z} = -\frac{N}{Z} \left(\frac{Z-N}{r_0}\right) - \int \rho(r)/r dr \quad (A-14)$$

QUE SE PUEDE INTEGRAR EN TÉRMINOS DE $\Phi(x)$, EL RESULTADO FINAL ES

$$E(Z) = 3/7 \left(\frac{128}{9\pi^2}\right)^{1/3} Z^{7/3} \left[\Phi'(0) + \left(\frac{Z-N}{Z}\right)^{1/2} \chi_0^2\right] \quad (A-15)$$

PARA UN ÁTOMO NEUTRO, $\chi_0 \rightarrow \infty$ Y DE LA SOLUCIÓN NUMÉRICA DE TF SE OBTIENE QUE

$$\Phi'(0) = -1.58805 \quad (A-16)$$

POR LO QUE (A-15) SE REDUCE A

$$E(Z) = C_0 Z^{7/3} \quad (A-17)$$

DONDE

$$C_0 = -0.7687 \quad (A-18)$$

LAS ENERGÍAS CALCULADAS POR MEDIO DE ESTA RELACIÓN DIFIEREN DE LOS VALORES DE HF EN UN 20-30%. SIN EMBARGO, LA SENCILLEZ DE LA

Ec. (A-17) NOS PERMITE DETERMINAR DE UNA MANERA GENERAL, AUNQUE NO MUY PRECISA, LA DEPENDENCIA DE LA E CON Z .

B) RELACIONES ENTRE DIFERENTES TÉRMINOS DE LA ENERGÍA.

CUANDO SUSTITUIMOS (A-10) EN LA EXPRESIÓN PARA LA ENERGÍA CINÉTICA (A-2), SE OBTIENE QUE

$$T = \frac{3}{5} \int (V(r) - \mu) \rho(r) dr = -\frac{3}{5} V_{ne} - \frac{6}{5} V_{ee} - \frac{3}{5} \mu N \quad (A-19)$$

PARA LOS ÁTOMOS NEUTROS $\mu = 0$ Y ESTA ECUACIÓN SE REDUCE A

$$5T = 3 V_{ne} - 6 V_{ee} \quad (A-20)$$

Y AL COMBINARLA CON EL TEOREMA VIRIAL SE LLEGA A QUE

$$T = -E \quad (A-21)$$

$$V_{ee} = -\frac{1}{3} E \quad (A-22)$$

$$V_{ne} = \frac{7}{3} E \quad (A-23)$$

LA VALIDEZ APROXIMADA DE ESTAS RELACIONES FUÉ CONFIRMADA NUMÉRICAMENTE POR FRAGA²⁹ UTILIZANDO LOS VALORES ESPERADOS DE HF PARA ÁTOMOS EN EL ESTADO BASAL.

C) COMPORTAMIENTO ASINTÓTICO DE $\epsilon_0(N)$ HIDROGENOIDE PARA N GRANDE.

CONSIDERE EL ESTADO BASAL DE UN ÁTOMO CON N ELECTRONES. LOS COEFICIENTES DE ORDEN CERO EN EL DESARROLLO Z^{-1} (BASADOS EN ORBITALES HIDROGENOIDES) SON DESCRITOS POR UN CONJUNTO DE 4 NÚMEROS CUÁNTICOS (n, l, m_l, m_s) Y LAS ENERGÍAS ORBITALES-CORRESPONDIENTES SON $-\frac{1}{2}n^2$.

ASÍ, $\epsilon_0(N)$ ESTA DADO POR

$$\epsilon_0(N) = -\sum_{i=1}^M \frac{N_i}{i^2} \quad (A-24)$$

DONDE N_i ES EL NÚMERO DE ELECTRONES OCUPANDO LA i -ÉSIMA CAPA TAL QUE $N_i = 2i^2$ PARA $i < M$ Y $N_i \leq 2i^2$ PARA $i = M$

SABEMOS QUE EN CADA CAPA DE NÚMERO CUÁNTICO PRINCIPAL n HAY $2n^2$ ELECTRONES POR LO QUE

$$\sum_{n=1}^M 2n^2 = M \quad (A-25)$$

ó

$$M(M+1)(2M+1) = N \quad (A-26)$$

PUESTO QUE ESTAMOS INTERESADOS EN EL CASO EN EL QUE $N \rightarrow \infty$ DESARROLLAREMOS UNA EXPRESIÓN ASINTÓTICA PARA M , DE (A-26) SE OBTIENE QUE

$$M = (3/2)^{1/3} N^{1/3} - \frac{1}{2} + 1/8 (3/2)^{2/3} N^{-1/3} + O(N^{-5/3}) \quad (A-27)$$

AHORA BIEN, SI REALIZAMOS LA SUMA EN (A-24) CONSIDERANDO M CAPAS LLENAS (ESTA SUPOSICIÓN ES CONSISTENTE CON EL HECHO DE QUE BUSCAMOS EL LÍMITE ASINTÓTICO CUANDO $N \rightarrow \infty$), Y SUSTITUÍMOS (A-27) SE LLEGA A

$$\epsilon_0(N) = (3/2)^{1/3} N^{1/3} - \frac{1}{2} + 1/18 (3/2)^{2/3} N^{-1/3} + O(N^{-5/3}) \quad (A-28)$$

BIBLIOGRAFIA

- 1.- P. HOHENBERG, Y W. KOHN, PHYS. REV. 136, B864 (1964).
W. KOHN Y L. SHAM, PHYS. REV. 140 A 1133, (1965)
UNA REVISIÓN RECIENTE PUEDE ENCONTRARSE EN: " DENSITY
FUNCTIONAL THEORY" EDITADO POR J. KELLER Y J. L. GÁZQUEZ
SPRINGER VERLAG, BERLIN (1983)
- 2.- L. H. THOMAS, PROC. CAMB. PHIL. SOC. 23 542 (1927)
E. FERMI, Z. FUR. PHYS. 48, 73 (1928)
- 3.- N. H. MARCH, "SELF CONSISTENT FIELDS IN ATOMS" PERGAMON
PRESS, OXFORD (1975).
P. GOMBAS, DIE STATISTICHE THEORIE DES ATOMS UND IHRE
ANDENDUNGEN SPRINGER VERLAG, VIENA 1949.
- 4.- P. POLITZER, J CHEM. PHYS. 64, 4239 (1976)
- 5.- E. H. LIEB Y B. SIMON, PHYS. REV. LETT., 31, 681 (1973).
- 6.- M. LEVY Y Y. TAL, J. CHEM. PHYS., 72, 3416 (1980).
- 7.- M. LEVY, J. CHEM. PHYS, 68, 5298 (1978).
- 8.- M. LEVY Y Y. TAL, J. CHEM. PHYS., 73, 5168 (1980)
- 9.- Y. TAL. Y M. LEVY, PHYS. REV. A, 25, 1838 (1982).
- 10.- M. LEVY, S.C. CLEMENT Y Y TAL, "CHEMICAL APPLICATIONS
OF ATOMIC MOLECULAR ELECTROSTATIC POTENTIALS" 29-50, -
EDITADO POR P. POLITZER Y D. TRUHLAR, PLENUM, NEW YORK
(1981).
- 11.- E.A. HYLLERAAS, Z. PHYS. 65, 209 (1930).
- 12.- P.O. LÖWDIN, J. MOL. SPECTROSC., 3 , 46, (1959).
- 13.- J. SCHWINGER, PHYS. REV. A 22, 1827 (1980).
- 14.- R. SHAKESHAFT, L. SPRUCH Y J.B. MANN, J. PHYS. B 14,
L 121, (1981); R. SHAKESHAFT Y L. SPRUCH PHYS. REV'
A 23, 2118 (1981).

- 15.- J.M.C. SCOTT PHILOS. MAG. 43, 859 (1952).
- 16.- R.A. BALLINGER AND N.H. MARCH PHILOS. MAG. 46, 246 (1955).
- 17.- E.H. LIEB, REV. MOD. PHYS. 48, 553 (1976).
- 18.- E.A. MILNE, PROC. CAMB. PHIL. SOC. 23, 794 (1927).
- 19.- N.H. MARCH Y R.J. WHITE, J. PHYS B 5, 466 (1972).
- 20.- Y TAL Y L.J. BARTOLOTTI, J CHEM. PHYS, 76 4056 (1982).
- 21.- J. LINDERBERG Y H SHULL, J. MOL. SPRECTROSC, 5, 1, _
(1960).
- 22.- E.R. DAVIDSON "REDUCED DENSITY MATRICES IN QUANTUM -
CHEMISTRY " ACADEMIC, NEW YORK, 1976.
- 23.- J.K. PERCUS, INT. J. QUANTUM. CHEM., 13, 89 (1978).
- 24.- E.B. PRIESTLY Y S. FRAGA, CAN. J. PHYS., 44 1933 (1966).
- 25.- I.K. DIMITRIEVA Y G.I. PLINDOV, PHYS. LETT. 55A, 3, --
(1975).
- 26.- C.F. FISHER, "THE HARTREE-FOCK METHOD POR ATOMS" (WILEY,
NEW YORK, 1977).
- 27.- E. CLEMENTI Y C. ROETTI, AT. DATA NUCL. DATA TABLES 14,
177, (1974).
- 28.- P. POLITZER Y R.G. PARR, J. CHEM PHYS 64, 4634 (1976)
K. RUEDENBERG J. CHEM. PHYS. 66 375 (1977)
M. LEVY, J. CHEM. PHYS. 67 724 (1977)
S. FLISZAR Y H. HENRY, J. CHEM. PHYS. 67 2345 (1977)
R.G. PARR, R.A. DONNELLY, ML LEVY Y W.E RALKE
J. CHEM. PHYS. 68 3801 (1978)
M. LEVY, J. CHEM. PHYS. 68 5298 (1978)
S. FLISZAR Y D. SALAHUB J. CHEM. PHYS. 69 237 (1978)
T. ANNO J. CHEM. PHYS. 69 2935 (1978)

- R.J. BOYD J. PHYS. B 11 L655 (1978)
J. SUCHER J. PHYS. B 11 1515 (1978)
J. BENTLEY, J. PHYS. 70 159 (1979)
P. POLITZER J. CHEM PHYS. 70 1067 (1979)
M. LEVY J. CHEM. PHYS. 70, 1573 (1979)
K.D. SEN, J. CHEM. PHYS. 70 5334 (1979), 71, 3551 (1979)
R.G. PARR, S.R. GRADE, AND L. J. BARTOLOTTI, PROC. NATL.
ACAD. SCI. USA 76 2522 (1979)
M: COHEN, J. PHYS. B 12 L 219 (1979).
29.- S.FRAGA, THEOR CHIM ACTA, 2, 406 (1964).