



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química
División de Estudios Superiores

La Partición Celular del Espacio en Dispersión
Múltiple. Modelo de Atomo Renormalizado para
Simular Ferromagnetismo.

T E S I S

Que para obtener el título de:
DOCTOR EN QUIMICA (FISICOQUIMICA)

P r e s e n t a :

Andoni Garritz Ruiz

México, D. F.

1977



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

Jurado asignado:

PRESIDENTE DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS A.
PRIMER VOCAL DRA. CARMEN VAREA
SEGUNDO VOCAL DR. JAIME KELLER
TERCER VOCAL DR. GUILLERMO DEL CONDE
SECRETARIO DR. ALBERTO ROBLEDO
SUPLENTE DR. JOSE LUIS GAZQUEZ
SUPLENTE DR. AUSTER VALDERRAMA

Sitio donde se desarrolló el trabajo:

DEPARTAMENTO DE QUIMICA TEORICA.
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES.
FACULTAD DE QUIMICA.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

Sustentante:

ANDONI GARRITZ RUIZ

Asesor del tema:

JAIME KELLER TORRES

A JULIANIN, ANDONITXU Y DIANA

A TODA LA FAMILIA GARRITZ

Pero, para evitar narcisismos,
dado que el autocoulomb está
presente, me autocancelo, in-
cluyendo intercambio incluso
en la dedicatoria.

AL DEPARTAMENTO DE QUIMICA TEORICA

RECONOCIMIENTOS

Quisiera agradecer, principalmente, al Dr. Jaime Keller por la dirección de este trabajo y a la Dra. Carmen Varea por sus atinados comentarios al mismo.

Sobre todo, debo dejar patente mi agradecimiento a todos los que hacen posible la existencia de nuestro grupo de Química Teórica, a los estudiantes. Por la colaboración prestada, vaya un reconocimiento para Jorge Arango, Miguel Castro y José Luis Gázquez.

Por supuesto, agradezco profundamente los servicios prestados por el Centro de Servicios de Cómputo de la U.N.A.M..

Finalmente, a quienes se preocuparon por levantarme el ánimo y hacer más grato el arribo a esta meta, quienes me brindan su amor y amistad más allá de la ciencia. Gracias Diana. Gracias César. Gracias, a toda mi familia.

PREFACIO

A manera de resumen, incluyo en este prefacio los objetivos perseguidos por el presente trabajo:

1) Describir la forma que adquieren la energía total estadística y las ecuaciones monoeléctricas, derivables a partir de ésta, cuando la densidad electrónica se tiene definida por regiones ajenas que cubren el espacio (Capítulo I).

Del análisis anterior se desprenden algunas ideas para mejorar los códigos de computación actuales, a este respecto, para la partición celular de esferas truncadas:

- i) Usar el promedio esférico exacto de los factores de corte en cada esfera truncada, calculado en el apéndice V.
- ii) Incluir correcciones de mayor orden en la truncación para mejorar la descripción de la parte esféricamente simétrica de la densidad electrónica.
- iii) Estimar la contribución a la energía estadística (Apéndice VI) de los términos no esféricos de la densidad electrónica y los potenciales,
- iv) Emplear teoría de perturbaciones para modificar tanto eigenvalores como eigenfunciones, tratando de cancelar las aproximaciones incluídas actualmente (Apéndice IV).

2) Mostrar que el estudio de un solo átomo de fierro, imponiendo unas condiciones a la frontera adecuadas, puede

ser útil para entender el estado ferromagnético en alfa-fierro.

Para ello, se ha empleado la descripción de átomo re-normalizado y se ha incluido el efecto del promedio esférico del potencial de las primeras capas de vecinos de dicho átomo.

Se reportan resultados para la energía de cohesión, temperatura de Curie, integral de intercambio de Heisenberg, densidad de espín, campo hiperfino y densidad discreta de estados. De todos ellos se desprende que el modelo empleado conduce a conclusiones similares a los de otros cálculos más elaborados y reproduce adecuadamente algunos resultados experimentales. Se incluye, así mismo, una discusión acerca de las diferentes contribuciones al estado ferromagnético.

INDICE

	pág.
CAPITULO 1. EN TORNO A LA PARTICION CELULAR	
DEL ESPACIO	1
1.1 Introduccion	1
1.2 Energía total estadística y ecuaciones monoeléctricas	5
1.3 La partición del espacio	8
1.4 Partición muffin-tin del espacio	21
1.5 Particion celular del espacio	27
CAPITULO 2. SIMULACION DE LOS EFECTOS QUE SOBRE	
UN ATOMO DE FIERRO TIENE SU ENTORNO	
FERROMAGNETICO	34
2.1 Introducción	34
2.2 Descripción de los cálculos realizados	41
2.3 Resultados y análisis	91
CONCLUSIONES	111
APENDICES	
I. SPACE PARTITIONING IN MULTIPLE SCATTERING TECHNIQUES	I.1 - I.20
II. INTERPRETACION DEL ESPECTRO FOTOELECTRO- NICO DE HALOGENUROS DE METALES DE TRANSICION	II.1-II.21
III. POTENCIAL DE INTERCAMBIO Y CORRELACION	III.1-III.16
IV. INTEGRALES DE VOLUMEN QUE INVOLUCRAN LAS COMPONENTES ESFERICA Y NO ESFERICA LOCA- LES TRASLAPANTES DE FUNCIONES	IV.1-IV.8

V. FUNCIONES ESCALON UNIDAD PARA LA PARTICION CELULAR DE ESFERAS TRUNCADAS	V.1-V.10
VI. CONTRIBUCIONES A LA ENERGIA TOTAL ESTADIS- TICA DE LAS COMPONENTES ESFERICA Y NO ESFE- RICA LOCALES TRASLAPANTES DE LA DENSIDAD ELECTRONICA	VI.1-VI.5
BIBLIÓGRAFIA Y NOTAS	I-XIII.

CAPITULO 1

EN TORNO A LA PARTICION CELULAR DEL ESPACIO.

1.1 INTRODUCCION.

El método de dispersión múltiple usando intercambio estadístico¹ ha sido aplicado con éxito relativo, dentro de la aproximación de esferas tangentes (muffin-tin = MT), a un gran número de moléculas y cúmulos de átomos². En este método hay que reconocer dos diferentes tipos de aproximación:

- a) Aquella debida a suponer que el potencial y la densidad electrónica son esféricamente simétricos alrededor de cada núcleo atómico y en la región exterior al cúmulo, así como constantes en la región interatómica, quedando delimitadas las diferentes regiones por esferas tangentes.
- b) Aquella que nace de la inclusión de un potencial de intercambio local, funcionalmente similar al promedio de aquel de electrones libres.

El empleo de potenciales del tipo MT ha sido criticado de un tiempo a la fecha y, sin embargo, casi todas las aplicaciones previas del método han usado esta clase de aproximación. Las críticas son sumamente válidas en cuanto se refieren a los crudos resultados que se obtienen al aplicarlo a cúmulos de átomos no muy empaquetados, moléculas lineales o planares³.

En aquellos casos donde los resultados no han sido plausibles, ha sido difícil determinar a priori si ello se debe a la aproxima-

ción de esferas tangentes o al potencial de intercambio local, aunque ha existido cierto consenso respecto a que la primera de las aproximaciones es la determinante. De lo anterior es claro por qué la mayor parte del esfuerzo dedicado a mejorar el método ha incidido sobre la descripción del potencial. Tanto Williams y van W. Morgan⁴ como Evans y Keller⁵ han generalizado la teoría de dispersión múltiple para potenciales locales arbitrarios, independientemente de la partición del espacio.

Otro intento de ir más allá de la aproximación MT es el de Ellis y Painter^{6A} con el método variacional discreto, aplicado a moléculas por Baerends, Ellis y Ros^{6B}. Este último procedimiento usa un esquema de integración numérico de las ecuaciones y un conjunto base del tipo LCAO, con lo cual se elimina por completo la aproximación MT aunque, obviamente, tiene las desventajas de un ab-initio en cuanto al tiempo de computación que debe emplearse.

Otra alternativa similar al método variacional discreto ha sido propuesta por Sambe y Felton⁷, donde los puntos por átomo necesarios en el método de Ellis y Painter se evitan, al desarrollar el potencial en una combinación lineal finita de funciones auxiliares que se optimizan por mínimos cuadrados y cuyas integrales resultan simples de evaluar.

Keller⁸ ha mostrado que la región interatómica puede describirse más adecuadamente al incluir esferas huecas que llenen lo más posible dicha región y en las cuales se use un potencial promedio esféricamente.

Conservando la idea de partir el espacio físico de un cúmulo de átomos y definir un potencial como una sobreposición de potenciales diferentes de cero en cada región, han sido desarrollados dos métodos:

- a) Por una parte el mismo Keller⁹ ha ideado el empleo de celdas ajenas, del cual nos ocuparemos más adelante con cierto detalle.
- b) Por otra, Rosch, Klemperer y Johnson¹⁰ han propuesto el método de esferas traslapantes, el cual elimina parcial y aproximadamente los defectos de la descripción de esferas tangentes.

Aunque no existe en la literatura una derivación completamente rigurosa de las aproximaciones usadas en este modelo¹¹, la simplicidad de su aplicación y sus mejores resultados (comparados con aquellos MT) respecto a energía total y energías de transición, le ha hecho ganar un cierto número de adeptos.

En lo personal, he tratado de evaluar de una manera sistemática ambos modelos. Con la colaboración de José Luis Gázquez, Miguel Castro y Jaime Keller se ha llevado a cabo un estudio de la importancia de la partición del espacio¹² o, más bien, de la definición geométrica del potencial. Para ello fue necesario aislar el efecto del potencial de intercambio, lo cual puede lograrse en el cálculo del ión molecular H_2^+ y, por ejemplo, en uno de tipo Hartree para la molécula H_2 . En el Apéndice I se incluye el artículo enviado para su publicación al International Journal of Quantum Chemistry¹³ donde, además de proponerse una nueva manera de elegir los radios de alcance de las esferas y compararla con la propuesta por Norman¹⁴, se concluye que la partición celular del espacio lleva a mejores resultados que el uso de esferas traslapantes. En

este apéndice puede observarse que una redefinición de los orbitales, dentro del esquema de orbitales moleculares espaciales con espines no apareados, lleva al límite correcto los cálculos en H_2 para distancias interatómicas grandes.

No obstante que en lo que sigue se incluye una descripción de las adiciones y correcciones que, sobre el modelo MT, quedan incluidas al llevar a cabo una partición celular, se anexan en el apéndice II los resultados obtenidos para los estados basales y los potenciales de ionización de los dicloruros y dibromuros de fierro, cobalto y níquel¹⁵. Estos cálculos ejemplifican algunos de los resultados que pueden obtenerse como, por ejemplo, el empleo del llamado estado de transición¹⁶ para el cómputo de potenciales de ionización.

En las diferentes secciones de este capítulo desarrollo una discusión original respecto a las aproximaciones involucradas en los cálculos celulares de dispersión múltiple. Algunas de las ideas son nuevas ó, al menos, nunca antes expresadas formalmente. Sólo toco aquellos puntos del método donde creo haber contribuido a su esclarecimiento. Como es obvio, y por motivos de agilizar la discusión, he incluido muchos conceptos, sin duda los más importantes, que no me son atribuibles.

1.2 ENERGIA TOTAL ESTADISTICA Y ECUACIONES MONOELECTRONICAS.

El teorema de Hohenberg y Kohn¹⁷ garantiza que la energía total del estado basal de un átomo, molécula o sólido puede expresarse como un funcional único de la densidad electrónica. De él se ha derivado un esfuerzo persistente para encontrar funcionales de la densidad que puedan describir más adecuadamente la energía de los sistemas. Hasta la fecha es desconocida la forma exacta de dicho funcional, aunque se han hecho grandes avances en cuanto a aquellos que representan energía cinética y de intercambio-correlación¹⁸. Así, el contar con un conjunto de funciones espin-orbitales monoeléctricas $\{\phi_\mu\}$ y otro de ocupaciones $\{n_\mu\}$ lleva al cálculo de una densidad para sistemas con electrones independientes

$$\rho^\uparrow(r) = \sum_{\mu=\text{espin}\uparrow} n_\mu \phi_\mu^*(r) \phi_\mu(r) \quad , \quad \rho^\downarrow(r) = \sum_{\mu=\text{espin}\downarrow} n_\mu \phi_\mu^*(r) \phi_\mu(r) \quad \dots (1)$$

$$\rho(r) = \rho^\uparrow(r) + \rho^\downarrow(r) \quad \dots (2)$$

que puede substituirse en un funcional adecuado que permita conocer la energía total del sistema.

El funcional generalmente empleado en cálculos de dispersión múltiple para cúmulos de N átomos es (en Rydbergs)

$$\begin{aligned} \langle E_T \rangle = & \sum_{\alpha} n_{\alpha} \int \phi_{\alpha}^*(r) [\nabla^2 \phi_{\alpha}(r)] dr + \int \sum_{\alpha=1}^N \frac{-2Z_{\alpha}}{|r-R_{\alpha}|} \rho(r) dr \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{2\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \sum_{\delta=\uparrow, \downarrow} \int \rho^{\delta}(r) U_{xc}^{\delta}(r) dr + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{2Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad \dots (3) \end{aligned}$$

En esta fórmula, el primer término se refiere a la energía cinética¹⁹ y la suma incluye electrones de ambos espines. El segundo término representa la interacción coulombiana electrón-núcleo y la suma se extiende sobre los N núcleos del sistema. El tercero incluye la repulsión electrón-electrón. El cuarto término, donde $U_{xc}(\mathbb{F})$ representa un funcional de la densidad electrónica de un espín dado (\uparrow ó \downarrow)

$$U_{xc}^{\uparrow}(\mathbb{F}) = U_{xc}([\rho^{\uparrow}], \mathbb{F})$$

como aquellos descritos en el apéndice III, permite calcular la contribución de intercambio-correlación. Finalmente, el último término contiene la repulsión nuclear.

De este punto en adelante, nos referiremos a $\langle E_T \rangle$ como la expresión de la energía total estadística, la cual es un funcional de los espín-orbitales ocupados $\{\phi_{\mu}\}$.

El estado basal del sistema deberá ser aquel donde, ante variaciones arbitrarias de los espín-orbitales, la energía $\langle E_T \rangle$ permanezca estacionaria. Empleando pues el procedimiento variacional sobre la fórmula (3) pueden obtenerse²⁰ las ecuaciones que llevan al conjunto $\{\phi_{\mu}\}$ buscado. El resultado es, para espín \uparrow ó \downarrow

$$\left[-\nabla^2 + \sum_{\alpha=1}^N \frac{-2Z_{\alpha}}{|r-R_{\alpha}|} + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}([\rho^{\uparrow}], \mathbb{F}) \right] \phi_{\mu}(r) = \epsilon_{\mu} \phi_{\mu}(r) \dots (4)$$

La forma de V_{xc} se discute en el apéndice III.

Estas ecuaciones monoeléctricas son de pseudo valor propio.

Puede definirse un potencial efectivo

$$\begin{aligned}
 V^{\delta}([\rho], \mathbf{r}) &= \sum_{\alpha=1}^N \frac{-2Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\alpha}|} + \int \frac{2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}([\rho^{\delta}], \mathbf{r}) \\
 &= V_{en}(\mathbf{r}) + V_{ee}([\rho], \mathbf{r}) + V_{xc}([\rho^{\delta}], \mathbf{r}) \quad \dots(5)
 \end{aligned}$$

para reescribirlas como

$$[-\nabla^2 + V^{\delta}([\rho], \mathbf{r})] \phi_{\mu}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mu} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad \dots(6)$$

Estas ecuaciones, una para cada espín orbital, deben resolverse autoconsistentemente dado que V^{δ} depende de $\{\phi_{\mu}\}$ a través de $\rho(\mathbf{r})$ y $\rho^{\delta}(\mathbf{r})$ según se muestra en (1) y (2).

Hasta el momento, nada se ha supuesto respecto a la forma del potencial en (5) ó la densidad electrónica en (2), o sea que la ecuación (6) bien puede ser una ecuación diferencial parcial en tres variables que no acepte separación en un sistema conveniente de coordenadas y (3) puede contener integrales hasta sobre seis variables. De las complicaciones que nacen por estos hechos es donde surgen las aproximaciones a la densidad electrónica, al potencial y, por ende, a la energía total estadística de donde éste se deriva.

Una forma de atacar este problema es el definir el potencial V^{δ} de la ecuación (5) como una sobreposición de potenciales, cada uno de ellos definido con centro en una región del espacio. La solución de (6) cuando el potencial está definido como un conjunto de potenciales ajenos fué ideada por Leonard Eyges^{I1}. En la siguiente sección se discute la forma que adquieren V^{δ} y ρ^{δ} dada una partición del espacio.

1.3 LA PARTICION DEL ESPACIO.

Una forma general de llevar a cabo la partición del espacio para un cúmulo con N átomos, que sirva de punto de partida para definir una forma funcional para la densidad electrónica de las ecuaciones precedentes, podría ser la siguiente:

- i) Rodear cada núcleo atómico por una superficie cóncava cerrada, cuyo alcance, a partir del núcleo que encierra, nunca sea mayor al núcleo más próximo.

Estas regiones se denominarán atómicas y se usará el índice $i = 1, 2, \dots, N$ para referirse a cantidades en ellas.

Escogiendo un origen arbitrario para el cúmulo, desde el cual se midan las coordenadas r , aquellas de los núcleos del conjunto se representarán por R_i y servirán como origen de cada una de las regiones atómicas. Denominaremos

$$r_i = r - R_i \quad \dots (7)$$

a la coordenada relativa al centro de la región i -ésima.

- ii) Rodear todos los núcleos atómicos por otra superficie perforada para permitir que sobresalgan parcialmente las regiones atómicas descritas en i). La región externa a esta superficie, ilimitada al infinito y limitada por dicha superficie perforada y las porciones sobresalientes de las regiones atómicas, será denominada región exterior. El origen de esta región estará localizado en el centro de la carga positiva del cúmulo, de coordenadas R_0 . Se usará el subíndice 0 para las cantidades descritas en esta región. Por ejemplo, el radio vector a par-

tir de \mathbb{R}_0 será

$$v_0 = v - \mathbb{R}_0 \quad \dots (8)$$

iii) La región complementaria del espacio será denominada intersticial, interatómica o intersuperficial. Estará acotada por la superficie externa y por las porciones de las superficies atómicas que ésta engloba. Las cantidades referentes a esta región llevarán, indistintamente, los subíndices INT ó N+1 y se usará el origen de coordenadas del cúmulo como el centro de esta región

$$v_{N+1} = v \quad \dots (9)$$

Denotando a las regiones descritas por RA_i (regiones atómicas), RE (región exterior) y RI (región intersticial), en la figura 1 se ejemplifica un caso de partición del espacio para un cúmulo de dos átomos.

Cualquier función real con dominio en todo el espacio (\mathbb{R}^3) será expresada por regiones. Así, una función $f(v)$ de \mathbb{R}^3 a \mathbb{R} , cualquiera que esta sea, será expresada como

$$f(v) = \sum_{i=0}^{N+1} f_i(v_i) \Omega_i(v_i) = \sum_{i=0}^{N+1} F_i(v_i) \quad \dots (10)$$

donde $f_i(v_i)$ son funciones de \mathbb{R}^3 a \mathbb{R} con origen en \mathbb{R}_i y $\Omega_i(v_i)$ son funciones escalón unidad tales que

$$\Omega_i(v_i) = \begin{cases} 1 & \dots v_i \in \text{región } i \\ 0 & \dots v_i \notin \text{región } i \end{cases} \quad \dots (11)$$

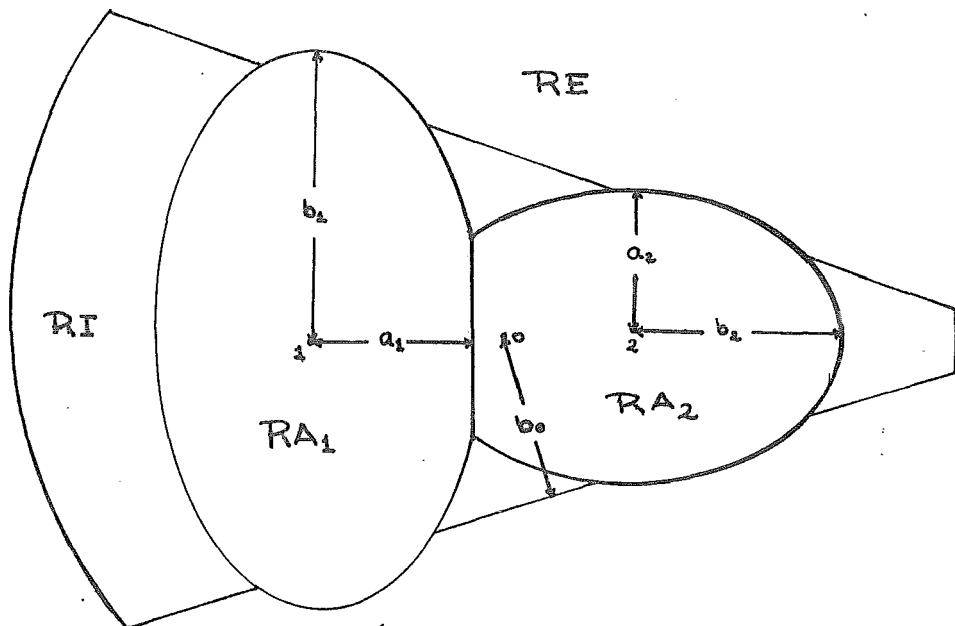


FIGURA 1. Partición del espacio.

Para $i > 0$, a_i son los alcances mínimos en cada región y b_i los alcances máximos. b_0 es el alcance mínimo de la región exterior.

Así, tendremos, para la densidad electrónica de un dado espín

$$\rho^{\delta}(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{N+1} \rho_i^{\delta}(\mathbf{r}_i) \Omega_i(\mathbf{r}_i) \quad \dots (12)$$

En este caso, analicemos la forma del potencial $V^{\delta}(\mathbf{r})$ de la ecuación (5). Para puntos \mathbf{r} situados dentro de la región i , dicho potencial toma la siguiente forma, al substituir (12) y usar $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i + \mathbf{R}_i$.

$$\text{Para } \mathbf{r} \in \text{región } i; \quad V^{\delta}(\mathbf{r}) = \\ (i = 1, 2, \dots, N)$$

$$V_i^{\delta}(\mathbf{r}_i) = -\frac{2Z_i}{|\mathbf{r}_i|} + \sum_{\alpha \neq i} \frac{-2Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha i}|} + \int_{\text{reg. } i} \frac{2\rho_i^{\delta}(\mathbf{r}'_i)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i|} d\mathbf{r}'_i + \\ + \sum_{j \neq i} \int_{\text{reg. } j} \frac{2\rho_j^{\delta}(\mathbf{r}'_j)}{|\mathbf{r}_i + \mathbf{R}_{ij} - \mathbf{r}'_j|} d\mathbf{r}'_j + V_{xc}([\rho_i^{\delta}], \mathbf{r}_i) \quad \dots (13)$$

donde

$$\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j \quad \dots (14)$$

Para $i = 0$ e $i = N+1$ (zonas intersticial y exterior), el primero y tercer términos de (13) desaparecen y la suma en el segundo abarcaría todos los núcleos y aquella del cuarto sería para toda j .

De la fórmula (13) resulta obvio que el potencial $V_i^{\delta}(\mathbf{r}_i)$ está definido sólo dentro de la región i . Por tanto, el potencial $V^{\delta}(\mathbf{r})$, para toda \mathbf{r} , puede escribirse, en forma similar a la densidad, como

$$V^{\delta}(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{N+1} V_i^{\delta}(\mathbf{r}_i) \Omega_i(\mathbf{r}_i) \quad \dots (15)$$

Como lo indica la ecuación (13), el potencial en cada región contiene la atracción nuclear y la repulsión electrónica inter-regiones e intraregión, además del potencial de intercambio-correlación local.

Hay que hacer notar que la substitución de un potencial como el de la ecuación (15), dentro de la ecuación (6) no supone haber hecho ningún tipo de aproximación, excepto aquella que nace de la inclusión de V_{xc} . Es decir, a excepción de la aproximación local para intercambio-correlación la ecuación monoeléctronica

$$\left[-\nabla^2 + \sum_{i=0}^{N+1} V_i^*(r_i) \Omega_i(r_i) \right] \phi_u(r) = \epsilon_u \phi_u(r) \quad \dots (16)$$

es exacta. La solución de esta última ecuación puede llevarse a cabo mediante la técnica de dispersión múltiple (TDM), cuyo objetivo central consiste en la obtención de la matriz de transición, T , que describe la dispersión de un conjunto de potenciales, en términos de la correspondiente matriz, t , de los potenciales dispersores individuales. Esta técnica puede consultarse, para potenciales esféricamente simétricos en las referencias 1C, 1I, 2B y 3, y para casos más generales en las referencias 4 y 5.

La esencia del método²⁶ implica el cálculo de la función de Green del espacio libre, G_0 , y las matrices t de los potenciales dispersores para obtener

$$T = (1 - \tau G_0)^{-1} \tau \quad \dots (17)$$

Para el cálculo de los estados estacionarios del sistema se buscan las singularidades de T, las cuales se obtienen de la ecuación formal

$$\tau^{-1} - G_0 = 0 \quad \dots (18)$$

La aplicación del formalismo de dispersión múltiple se simplifica enormemente si los dispersores no traslapan, como es el caso de la ecuación 15 (consúltese referencia 4C), pues en el desarrollo para alcanzar la ecuación 18 debe obtenerse la función

$$G_0(v_i - v_j' + R_{ij}) \quad \dots (19)$$

como desarrollo de productos de soluciones en espacio libre, lo cual es sólo válido si

$$\begin{aligned} & (|v_j'| < |R_{ij} + v_i| \quad \text{y} \quad |v_i| < |R_{ij}'|) \quad \text{o}' \\ & (|v_i| < |R_{ij} - v_j'| \quad \text{y} \quad |v_j'| < |R_{ij}'|) \quad \dots (20) \end{aligned}$$

La condición (20) no se satisface para potenciales traslapantes.

Para una partición adecuada del espacio, aunque las ecua-

ciones (16), para cada estado, pueden resultar de difícil solución, puede obtenerse, en principio, un conjunto de funciones de onda $\{\phi_u(\mathbf{r})\}$. Estas resultarían de la superposición de las soluciones en cada región, ϕ_u^i , obtenidas por el procedimiento de dispersión múltiple, es decir,

$$\phi_u(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{N+1} \phi_u^i(\mathbf{r}_i) \Omega_i(\mathbf{r}_i) \quad \dots (21)$$

Para introducir la autoconsistencia, sólo es necesario substituir (21) en (1) y (2) para obtener la densidad electrónica. Para un dado espín, \mathcal{Y} , se tendría

$$\rho^{\mathcal{Y}}(\mathbf{r}) = \sum_{u=\text{espín } \mathcal{Y}} \left(\sum_{i=0}^{N+1} \phi_u^i(\mathbf{r}_i) \Omega_i(\mathbf{r}_i) \right)^* \left(\sum_{i=0}^{N+1} \phi_u^i(\mathbf{r}_i) \Omega_i(\mathbf{r}_i) \right) \quad \dots (22)$$

Por definición de Ω_i , los términos cruzados (22) se cancelan. Aprovechando, además, que Ω_i es una función idempotente, se tiene

$$\rho^{\mathcal{Y}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{N+1} \left[\Omega_i(\mathbf{r}_i) \sum_{u=\text{espín } \mathcal{Y}} |\phi_u^i(\mathbf{r}_i)|^2 \right] \quad \dots (23)$$

Comparando con (12),

$$\rho_i^{\mathcal{Y}}(\mathbf{r}_i) = \sum_{u=\text{espín } \mathcal{Y}} |\phi_u^i(\mathbf{r}_i)|^2 \quad \dots (24)$$

La substitución de (24) en (12) cierra el círculo, habiéndose obtenido la autoconsistencia.

La solución de (16) para potenciales sin simetría esférica es absolutamente factible. Sin embargo, la eficiencia del método, desde el punto de vista de su aplicación práctica, disminuye notablemente. Debido a ello, es común trabajar únicamente con la componente esférica del potencial, calculada ésta a través del promedio esférico de la densidad.

A continuación, entramos en un interludio matemático que nos conducirá hacia la determinación de las componentes esférica y no esféricamente simétricas de los términos dentro de la suma de la ecuación (12).

En cada región, la densidad electrónica

$$P_i^{\delta}(r_i) = \rho_i^{\delta}(r_i) \Omega_i(r_i) \quad \dots (25)$$

puede desarrollarse en serie de esféricos armónicos ($L = \{l, m\}$)

$$P_i^{\delta}(r_i) = \sum_L P_L^{i\delta}(r_i) Y_L(\hat{r}_i) \quad \dots (26)$$

donde

$$P_L^{i\delta}(r_i) = \int P_i^{\delta}(r_i) Y_L^*(\hat{r}_i) d\hat{r}_i \quad \dots (27)$$

Desarrollando, a su vez, ρ_i^{δ} y la función corte Ω_i en esféricos armónicos

$$\rho_i^{\delta}(r_i) = \sum_{L'} \rho_{L'}^{i\delta}(r_i) Y_{L'}(\hat{r}_i) \quad \dots (28)$$

$$\Omega_{\lambda}^i(r_i) = \sum_{L''} \Omega_{L''}^i(r_i) Y_{L''}(\hat{r}_i) \quad \dots (29)$$

substituyéndolas en (25)

$$P_{\lambda}^{\delta}(r_i) = \sum_{L', L''} \rho_{L'}^{i\delta}(r_i) \Omega_{L''}^i(r_i) Y_{L'}(\hat{r}_i) Y_{L''}(\hat{r}_i) \quad \dots (30)$$

y ésta, posteriormente, en (27), se obtiene

$$P_L^{i\delta}(r_i) = \sum_{L', L''} \rho_{L'}^{i\delta}(r_i) \Omega_{L''}^i(r_i) C_{L', L''}^L \quad \dots (31)$$

donde se ha definido a los números de Gaunt como

$$C_{L', L''}^L = \int Y_{L'}(\hat{r}_i) Y_{L''}(\hat{r}_i) Y_L^*(\hat{r}_i) d\hat{r}_i \quad \dots (32)$$

Finalmente, substituyendo (32) en (26) y separando el término $L=0$, se tiene

$$P_{\lambda}^{\delta}(r_i) = \frac{1}{4\pi} \sum_L \rho_L^{i\delta}(r_i) \Omega_L^i(r_i) + \sum_{L \neq 0} \sum_{L', L''} \rho_{L'}^{i\delta}(r_i) \Omega_{L''}^i(r_i) C_{L', L''}^L Y_L(\hat{r}_i) \quad \dots (33)$$

El primer término en esta ecuación no es más que el promedio esférico del producto $\rho_i^{\delta}(r_i) \Omega_i(r_i)$.

El promedio esférico del cualquier función $f(r_i)$ se define por

$$\bar{f}(r) = \frac{1}{4\pi} \int f(r) d\hat{r} \quad \dots (34)$$

Substituyendo en (34) el desarrollo en esféricos armónicos para f

$$f(r) = \sum_L f_L(r) Y_L(\hat{r}) \quad \dots (35)$$

y multiplicando y dividiendo por $Y_{00}(\hat{r}) = (4\pi)^{-1/2}$, se tiene

$$\bar{f}(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_L f_L(r) \int Y_L(\hat{r}) Y_{00}(\hat{r}) d\hat{r} \quad \dots (36)$$

De esta manera, se ha demostrado que el promedio esférico de una función no es más que el primer término de su desarrollo en esféricos armónicos.

Cuando f sea el producto de dos funciones, como es el caso de $\rho_i^{\delta}(r_i) \Omega_i(r_i)$ tendremos

$$\overline{(\rho \Omega)_i^{\delta}(r_i)} = \frac{1}{4\pi} \int \rho_i^{\delta}(r_i) \Omega_i(r_i) d\hat{r}_i \quad \dots (37)$$

Substituyendo en (37) los desarrollos (28) y (29) se alcanza

$$\begin{aligned} \overline{(\rho \Omega)_i^{\delta}(r_i)} &= \frac{1}{4\pi} \sum_{L,L'} \rho_L^{i\delta}(r_i) \Omega_{L'}^i(r_i) \int Y_L(r_i) Y_{L'}(r_i) d\hat{r}_i = \\ &= \frac{1}{4\pi} \sum_L \rho_L^{i\delta}(r_i) \Omega_L^i(r_i) \quad \dots (38) \end{aligned}$$

de donde se demuestra la aseveración hecha inmediatamente después de la ecuación (33). De lo anterior, podemos escribir la ecuación (25) como

$$\rho_i^{\lambda}(r_i)\Omega_i(r_i) = (\overline{\rho\Omega})_i^{\lambda}(r_i) + (\Delta\rho\Omega)_i^{\lambda}(r_i) \dots (39)$$

donde se ha definido

$$\begin{aligned} (\Delta\rho\Omega)_i^{\lambda}(r_i) &= \rho_i^{\lambda}(r_i)\Omega_i(r_i) - (\overline{\rho\Omega})_i^{\lambda}(r_i) = \\ &= \sum_{L \neq 0} \sum_{L', L''} \rho_L^{i\lambda}(r_i)\Omega_{L'}^{\lambda}(r_i) C_{L, L''}^L \gamma_L(\hat{r}_i) \dots (40) \end{aligned}$$

Hay que hacer notar que los dos términos del lado derecho de (39) son diferentes de cero dentro de esferas de radio b_i (el máximo alcance de la región i), para $i > 0$, y en el complemento de la esfera de radio b_0 (el mínimo alcance de la región exterior), como consecuencia de haber sido tomado el promedio esférico de $\rho_i^{\lambda}(r_i)\Omega_i(r_i)$.

Entonces, al substituir la ecuación (39) para la densidad electrónica dentro de cada región, en la expresión (12), ésta se puede transformar en

$$\rho^{\lambda}(r) = \sum_{i=0}^{N+1} (\overline{\rho\Omega})_i^{\lambda}(r_i) + \sum_{i=0}^{N+1} (\Delta\rho\Omega)_i^{\lambda}(r_i) \dots (41)$$

El primer término en (41) incluye densidades electrónicas esféricamente simétricas para cada región, superpuestas en esferas traslapantes. A dicho término le denominaremos componente esférica local traslapante de la densidad de espín λ .

$$\bar{\rho}^{\delta}(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{N+1} (\rho\Omega)_i^{\delta}(\mathbf{r}_i) \quad \dots (42)$$

se ha incluido el símbolo "r" para denotar la naturaleza esféricamente simétrica de esta función dentro de cada región, aunque, obviamente, es una función sin simetría esférica para todo el espacio, tomando como origen el del cúmulo.

Similarmente

$$\Delta\rho^{\delta}(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{N+1} (\Delta\rho\Omega)_i^{\delta}(\mathbf{r}_i) \quad \dots (43)$$

será denominada componente no esférica local traslapante de ρ^{δ} . Así,

$$\rho^{\delta}(\mathbf{r}) = \bar{\rho}^{\delta}(\mathbf{r}) + \Delta\rho^{\delta}(\mathbf{r}) \quad \dots (44)$$

Haciendo uso de (38) y (40), podemos escribir

$$\bar{\rho}^{\delta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \sum_{i=0}^{N+1} \sum_L \rho_L^{i\delta}(\mathbf{r}_i) \Omega_L^i(\mathbf{r}_i) \quad \dots (45)$$

$$\Delta\rho^{\delta}(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{N+1} \sum_{L \neq 0} \sum_{L', L''} \rho_{L'}^{i\delta}(\mathbf{r}_i) \Omega_{L''}^i(\mathbf{r}_i) C_{L', L''}^L Y_L(\hat{\mathbf{v}}_i) \quad \dots (46)$$

donde las $\Omega_L^i(\mathbf{r}_i)$ se calcularían -ver (29)- como

$$\Omega_L^i(\mathbf{r}_i) = \int \Omega_i(\mathbf{r}_i) Y_L^*(\hat{\mathbf{v}}_i) d\hat{\mathbf{v}}_i \quad \dots (47)$$

y las $\rho_L^{iY}(r_i)$ -ver (28) y (24)- como

$$\rho_L^{iY}(r_i) = \int \left(\sum_{\substack{u= \\ \text{espín } Y}} |\phi_u^i(r_i)|^2 \right) Y_L^Y(\hat{r}_i) d\hat{r}_i \quad \dots (48)$$

El análisis matemático realizado a partir de la ecuación (25) es válido no sólo para la densidad, sino para cualquier función arbitraria, definida por regiones, como puede ser el caso del potencial electrón núcleo y electrón-electrón de la ecuación (5). Un análisis de este tipo de funciones y de las propiedades de sus integrales, las que serán útiles para el cálculo de la energía total y de las ecuaciones monoeléctricas, se da en el apéndice IV.

En las dos secciones finales de este capítulo se discuten dos particiones usuales del espacio, donde la condición (20) es respetada: las particiones de esferas tangentes y truncadas. En ambas, se acostumbra aproximar la densidad electrónica por su parte esféricamente simétrica dentro de las regiones atómicas, y por su promedio volumétrico en la zona intersticial.

1.4 PARTICION MUFFIN-TIN DEL ESPACIO.

En el caso MT, la partición se lleva a cabo mediante esferas tangentes. En la figura 2, esto se ejemplifica para un cúmulo de dos átomos.

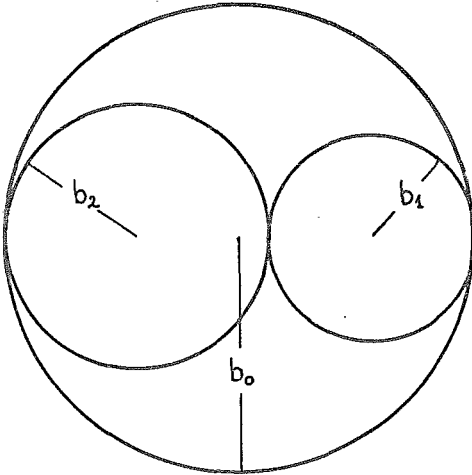


FIGURA 2. Partición muffin-tin.

En este caso, las funciones escalón unidad son esféricamente simétricas en las regiones atómicas y exterior.

$$(\text{ para } i=0, 1, \dots, N) \quad \Omega_i(r_i) = \bar{\Omega}_i(r_i) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \Omega_{\infty}(r_i) \quad \dots (49)$$

y los alcances máximos b_i ($i > 0$), coinciden con los radios de las esferas.

Una expresión analítica para las Ω_i puede obtenerse haciendo uso de la función escalón unitaria unidimensional de Heaviside

$$u(x) = \begin{cases} 0 & \dots x < 0 \\ 1 & \dots x > 0 \end{cases} \dots (50)$$

$$\Omega_i(r_i) = \begin{cases} u(b_i - r_i) & \dots i > 0 \\ u(r_0 - b_0) & \dots i = 0 \end{cases} \dots (51)$$

La forma complicada que puede asumir $\Omega_{INT}(r)$ introduciría serios problemas en el procedimiento de dispersión múltiple. Por ello, es común considerar que, en la región intersticial, el potencial y la densidad electrónica sean constantes. Esto no es aberrante desde el punto de vista físico, pues estas funciones no deben variar demasiado en dicha zona, algo alejada de los núcleos atómicos. Para la densidad, dicho valor constante se calcularía como su promedio volumétrico

$$\overline{\rho}_{INT}^{\delta} = \frac{1}{V_{INT}} \int_{INT} \rho_{INT}^{\delta}(r) dr \dots (52)$$

Para las regiones atómica y exterior, la densidad electrónica se aproxima por su parte esféricamente simétrica. -- Así, despreciando el último término en (39) se tiene

$$\rho_i^{\delta}(r_i) \Omega_i(r_i) \approx (\overline{\rho \Omega})_i^{\delta}(r_i) \dots (53)$$

Por la simetría esférica de Ω_i , la ecuación (38) se simplifica a

$$(\overline{\rho\Omega})_i^{\delta}(r_i) = \frac{1}{4\pi} \rho_{00}^{i\delta}(r_i) \Omega_{\infty}^i(r_i) = \overline{\rho}_i^{\delta}(r_i) \overline{\Omega}_i(r_i) = \overline{\rho}_i^{\delta}(r_i) \Omega_i(r_i) \dots (54)$$

donde se han usado las ecuaciones (36) y (49).

Substituyendo (54) en (53), se obtiene

$$\rho_i^{\delta}(r_i) \Omega_i(r_i) \simeq \overline{\rho}_i^{\delta}(r_i) \Omega_i(r_i) \dots (55)$$

De esta forma, el equivalente a la ecuación (41) para la densidad electrónica de espín δ en todo el espacio es, para el caso MT,

$$\rho_{MT}^{\delta}(r) \simeq \overline{\rho}_{MT}^{\delta}(r) = \sum_{i=0}^N \overline{\rho}_i^{\delta}(r_i) \Omega_i(r_i) + \overline{\rho}_{INT}^{\delta} \Omega_{INT}(r) \dots (56)$$

La parte no esférica de la densidad, que se ha despreciado desde (53) sería, de acuerdo a (46)

$$\Delta \rho_{MT}^{\delta} = \sum_{i=0}^N \Omega_i(r_i) \sum_{L \neq 0} \rho_L^{i\delta}(r_i) Y_L(\hat{r}_i) + [\rho_{INT}^{\delta}(r) - \overline{\rho}_{INT}^{\delta}] \Omega_{INT}(r) \dots (57)$$

Quando se substituye la densidad MT (56) en la expresión para la energía total estadística (3), las integrales para todo el espacio se tornan integrales radiales.

Definiendo los potenciales electrón-núcleo y electrón-electrón como en (5), y conservando sus componentes esféricas locales, se llega a la siguiente expresión para la energía total

$$\begin{aligned}
 \langle E_T \rangle_{MT} = & \sum_{\mu} n_{\mu} \int \phi_{\mu}^{MT*}(\mathbf{r}) [-\nabla^2 \phi_{\mu}^{MT}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \int \bar{P}_{MT}(\mathbf{r}) \bar{V}_{en}^{MT}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\
 & + \frac{1}{2} \int \bar{P}_{MT}(\mathbf{r}) \bar{V}_{ee}^{MT}([\bar{P}_{MT}], \mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{\gamma=\uparrow, \downarrow} \int \bar{P}_{MT}^{\gamma}(\mathbf{r}) U_{XC}([\bar{P}_{MT}^{\gamma}], \mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{2Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha/\beta}} \dots (58)
 \end{aligned}$$

Substituyendo \bar{P}_{MT}^{γ} de la ecuación (56), las correspondientes expresiones para V_{en} y V_{ee} (ver apéndice V) y haciendo las integrales por regiones esféricas, se alcanza, finalmente

$$\begin{aligned}
 \langle E_T \rangle_{MT} = & \sum_{\mu} n_{\mu} \int \phi_{\mu}^{MT*}(\mathbf{r}) [-\nabla^2 \phi_{\mu}^{MT}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \\
 & + \sum_{i=0}^N 4\pi \int_{r_i} \left\{ \bar{P}_i(r_i) \bar{V}_{en_i}(r_i) + \frac{1}{2} \bar{P}_i(r_i) \bar{V}_{ee_i}([\bar{P}_i], r_i) + \sum_{\gamma=\uparrow, \downarrow} \bar{P}_i(r_i) U_{XC}([\bar{P}_i^{\gamma}], r_i) \right\} r_i^2 dr_i \\
 & + \bar{V}_{MT} \left[\bar{P}_{INT} \bar{V}_{en_{INT}} + \frac{1}{2} \bar{P}_{INT} \bar{V}_{ee_{INT}}([\bar{P}_{INT}]) + \sum_{\gamma=\uparrow, \downarrow} \bar{P}_{INT}^{\gamma} U_{XC}([\bar{P}_{INT}^{\gamma}]) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{2Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha/\beta}} \dots (59)
 \end{aligned}$$

En (59) $\int_{r_i}^{b_i}$ significa $\int_{b_0}^{\infty}$, para la región exterior y $\int_0^{b_i}$, para las atómicas. El cálculo explícito de cada uno de los términos, tanto de la energía total como del potencial, puede consultarse de Connolly y Sabin²¹ o de Weinberger y Schwarz.^{2B}

Para obtener el equivalente a la ecuación monoeléctronica (6) en el caso MT, hay que aplicar a $\langle E_T \rangle_{MT}$ el proceso variacional usual, que puede consultarse de Danese y Connolly²⁰. El resultado es que las $\phi_{\mu}(\mathbf{r})$ que minimizan (59) son solución

de las ecuaciones

$$[-\nabla^2 + V_{MT}^{\delta}([\bar{\rho}_{MT}], r)] \phi_{\mu}^{MT}(r) = \epsilon_{\mu}^{MT} \phi_{\mu}^{MT}(r) \quad \dots (60)$$

dónde

$$V_{MT}^{\delta}([\bar{\rho}_{MT}], r) = \overline{V}_{en}^{MT}(r) + \overline{V}_{ec}([\bar{\rho}_{MT}], r) + V_{xc}([\bar{\rho}_{MT}], r) \quad \dots (61)$$

Es claro que la aproximación MT en la densidad lleva a un potencial del mismo tipo, es decir, que no se trata de dos aproximaciones diferentes, sino de la misma.

Con V_{MT}^{δ} y ρ_{MT}^{δ} , pueden resolverse autoconsistentemente las ecuaciones (60) y (2), partiendo, si se desea, de un potencial obtenido por superposición de potenciales coulómicos atómicos, añadiendo un potencial de intercambio a partir de una sobreposición paralela de densidades radiales atómicas²². El potencial coulombiano y la densidad en la región interferas pueden obtenerse mediante el promedio de volumen de aquellos calculados por sobreposición. Por ejemplo, para ρ ,

$$\bar{\rho}_{INT} = \frac{\int_0^{b_0} 4\pi r_0^2 \rho_0(r_0) dr_0 - \sum_{i=1}^N \int_0^{b_i} 4\pi r_i^2 \rho_i(r_i) dr_i}{\frac{4\pi}{3} (b_0^3 - \sum_{i=1}^N b_i^3)} \quad \dots (62)$$

En (53), (58) y (59) se ha despreciado la parte no esféricamente simétrica de la densidad, y, en estas últimas, aquellas de los potenciales electrón-núcleo y electrón-electrón. Esto puede remediarse, como se cita en el apéndice VI, calculan

do la contribución a la energía total proveniente de los términos no esféricos (57). Así mismo, la parte no esférica del potencial puede emplearse para mejorar la descripción de eigenfunciones y eigenvalores, empleando teoría de perturbaciones.

1.5 PARTICION CELULAR DEL ESPACIO.

En esta sección nos abocaremos al estudio de la forma que adquiere la densidad electrónica, el potencial y la energía total estadística, cuando la primera se describe por sobreposición de funciones definidas diferentes de cero dentro de esferas truncadas.

Tomando como base la partición MT del cúmulo (figura 2), puede ampliarse ahora el alcance de las esferas atómicas, evitando la interpenetración truncando, mediante planos, todo posible traslapamiento entre ellas⁹. El radio de la esfera exterior se mantiene igual al MT, pero todas las esferas atómicas se agrandan un cierto porcentaje, que denominaremos "de celularidad".

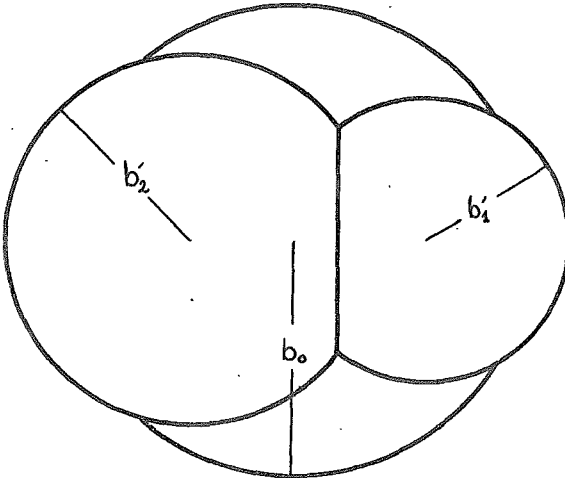


FIGURA 3. PARTICION CELULAR DEL ESPACIO. (40% de celularidad respecto a la figura 2) % Celularidad = $100 \frac{b_1' - b_1}{b_1} = \frac{b_2' - b_2}{b_2} 100$.

En la figura 3 se ejemplifica la partición del cúmulo de dos átomos presentado en la figura 2. El porcentaje de celularidad es de 40%.

Como se demuestra en el apéndice V, las funciones escalón unidad Ω_i , en esta partición, son expresables, para cada corte, en una forma cerrada (ecuaciones V.8 y V.11).

Para esferas con más de una truncación dicha expresión es menos manejable.

Para el cálculo del potencial, los códigos actuales de computadora emplean un promedio para ρ en la zona intersticial, al igual que en el caso MT, y una densidad esféricamente simétrica en las regiones atómicas y exterior. Sin embargo, sólo se ha incluido la corrección del corte a primer orden. Es decir, en lugar de emplear la parte esféricamente simétrica de la densidad en cada región, según la ecuación (38), ésta se ha reemplazado por su primer término

$$(\overline{\rho\Omega})_i^{\delta}(r_i) \simeq \frac{1}{4\pi} \rho_{00}^{i\delta}(r_i) \Omega_{\infty}^i(r_i) \quad \dots(63)$$

Empleando (36), es claro que la aproximación consiste en reemplazar el promedio esférico del producto $\rho_i^{\delta}(r_i) \Omega_i(r_i)$ por el producto de los promedios esféricos de $\rho_i^{\delta}(r_i)$ y $\Omega_i(r_i)$

$$(\overline{\rho\Omega})_i^{\delta}(r_i) \simeq \overline{\rho}_i^{\delta}(r_i) \overline{\Omega}_i(r_i) \quad \dots(64)$$

Como se cita en el mismo apéndice V, se planea mejorar

esta situación en el futuro, mediante el cálculo de los términos de corte para mayor momento angular.

Dentro de las aproximaciones (52) y (64), la componente esférica local traslapante de la densidad-ecuación (45)- se torna en

$$\bar{P}^M(r) = \sum_{i=0}^N \bar{P}_i^M(r_i) \bar{\Omega}_i(r_i) + \bar{P}_{INT} \Omega_{INT}(r) \quad \dots(65)$$

Una aproximación similar se lleva a cabo para aquellas componentes esféricas del potencial electrón-núcleo y electrón-electrón. Por ejemplo, para el primero

$$V_{en}(r) = \bar{V}_{en}(r) + \Delta V_{en}(r) \quad \dots(66)$$

donde

$$\bar{V}_{en}(r) \simeq \sum_{i=0}^N \bar{V}_{en,i}(r_i) \bar{\Omega}_i(r_i) + \bar{V}_{en,INT} \Omega_{INT}(r) \quad \dots(67)$$

La substitución de $\bar{P}^M(r)$, $\bar{P}(r)$, $\bar{V}_{en}(r)$ y $\bar{V}_{ee}(r)$ en la ecuación VI.19, haciendo uso de la aproximación IV.31, para las integrales, lleva a que la contribución a la energía total estadística proveniente de las partes esféricas sea

$$\begin{aligned} \langle E_T \rangle_{cel} = & \sum_{\mu} n_{\mu} \int \phi_{\mu}^*(r) [-\nabla^2 \phi_{\mu}(r)] dr + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha/\beta}} \\ & + \sum_{i=0}^N 4\pi \int_r \left\{ [\bar{P}_i(r_i) \bar{\Omega}_i(r_i)] [\bar{V}_{en,i}(r_i) \bar{\Omega}_i(r_i)] + \frac{1}{2} [\bar{P}_i(r_i) \bar{\Omega}_i(r_i)] [\bar{V}_{ee,i}([\bar{P}_i], r_i) \bar{\Omega}_i(r_i)] + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{x=y,z} [\bar{\rho}_i^x(r_i) \bar{n}_i(r_i)] [U_{xc}([\bar{\rho}_i^x], r_i)] \} r_i^2 dr_i + \\
 & + \bar{\rho}_{INT} [\bar{\rho}_{INT} \bar{V}_{en_{INT}} + \frac{1}{2} \bar{\rho}_{INT} \bar{V}_{ee_{INT}}([\bar{\rho}_{INT}])] + \sum_{x=y,z} \bar{\rho}_{INT}^x U_{xc}([\bar{\rho}_{INT}^x]) \quad \dots (68)
 \end{aligned}$$

Es notable que $\langle \bar{E}_T \rangle$ en (68) sea funcionalmente idéntica a la del caso MT (59), excepto que la densidad y los potenciales MT han sido reemplazados por las correspondientes cantidades calculadas con la densidad de la ecuación (64) y multiplicadas por el promedio esférico de la función de corte, calculado en el apéndice V..

A partir de (68) se obtienen ecuaciones monoeléctricas idénticas a las del caso MT. Lo anterior indica que, dentro de las aproximaciones (63) y IV.31, la energía total y las ecuaciones monoeléctricas son idénticas a las de esferas tan gentes. Sin embargo, hay que hacer notar que el potencial esféricamente simétrico que se alcanza para la partición celular está definido en regiones traslapantes, y por tanto, la solución tipo MT de las ecuaciones monoeléctricas sería sólo aproximada debido a la violación de la condición (20). A pesar de todo, lo anterior podría remediarse si se calcula la parte no esférica del potencial y se corrige el cálculo por teoría de perturbaciones.

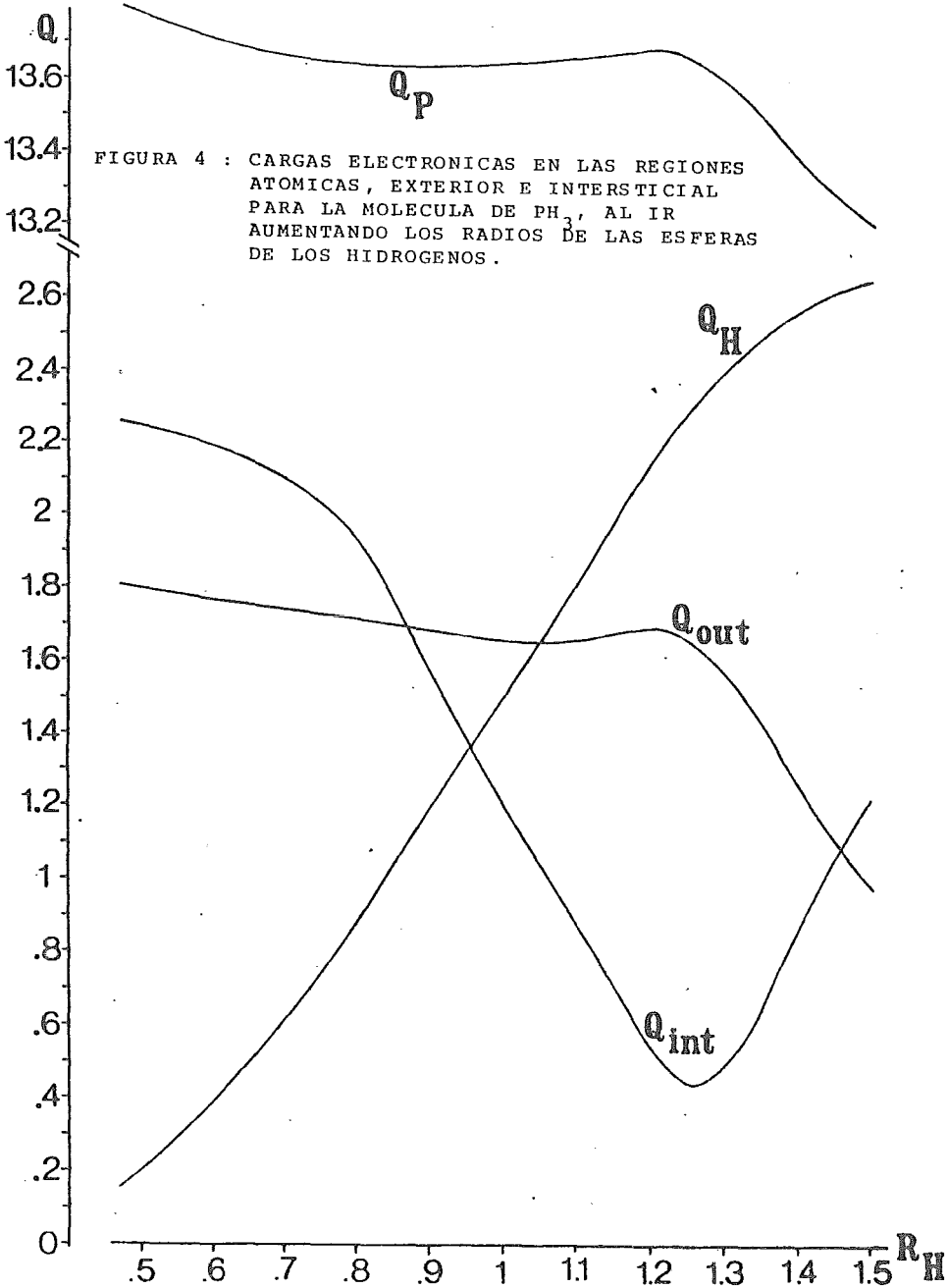
Como es claro, nuestras aproximaciones de cálculo para la partición celular incluyen la de la ecuación IV.31. Hay que hacer notar que, para altos traslapamientos, ella im-

plica una no óptima descripción de la zona del enlace, aunque para la región intersticial no hay aproximación. Posiblemente se debe a esto último el que, al aumentar la celularidad demasiado, la carga intersticial tienda a crecer a expensas de aquella en las regiones atómicas y exterior. Lo anterior resulta transparente al observar la figura 4, donde se grafican, para PH_3 , las cargas dentro de cada región, contra el radio de las esferas truncadas de los hidrógenos.

Al aumentar el alcance de las esferas, la región intersticial continúa con la misma descripción, sin aproximaciones adicionales, pero las funciones espín-orbitales para las regiones atómicas y exterior se obtienen a partir de un potencial esféricamente simétrico, con defectos en la descripción del enlace. Lo anterior lleva, comparativamente, a menores densidades electrónicas. De ser así, el criterio de minimizar la carga intersticial, propuesto en el apéndice I, lleva a conocer el traslapamiento para el cual el desprecio de las integrales del último término de IV.34 es crítico.

La ecuación aproximada IV.31 también se emplea dentro del procedimiento de esferas traslapantes, donde se ha demostrado un comportamiento similar respecto a la carga intersticial.

Se concluye, de todo lo anterior, que la fórmula IV.27 incluye una razonable aproximación, pero el despreciar, en la energía total, integrales como las del último término de IV.34 no es justificado, sobre todo para grandes celularidades. De



cualquier forma, el contar con el criterio de minimización de la carga intersticial es una garantía de que, para los traslapamientos empleados, las aproximaciones son razonables.

Como conclusión, para una partición celular de esferas truncadas, con las aproximaciones IV.31 y (64), puede emplearse el mismo procedimiento que en el caso MT (i.e. resolver las ecuaciones (60)):

i) Pesando la parte esféricamente simétrica del potencial y la densidad electrónica en cada región por el promedio esférico de las funciones escalón unidad $\Omega_i(r_i)$, descritas en el apéndice V.

ii) Haciendo modificaciones razonables al cálculo del potencial en la zona intersticial, que corrijan el MT.

iii) Renormalizando las funciones espín orbitales para que se reproduzca la carga total en (IV.26).

iv) Optimizando la celularidad con el criterio de minimización de la carga intersticial.

Con lo anterior se habrá obtenido la parte esférica de $\langle E_T \rangle$. Los resultados son, obviamente, mejores a los MT, por el hecho de haber ampliado el alcance de las esferas y, por tanto, haber descrito mejor la región del enlace. Además, éstos cálculos superan (ver apéndice I) a los de esferas traslapantes. Estos son equivalentes a suponer una forma para $\bar{\rho}^v(r)$ afectada por factores escalón unidad $\Omega_i(r_i)$ cuyo promedio esférico vale la unidad en cada esfera de radio b_i , lo

cual implica una definición de la densidad, a diferencia de (12), en regiones traslapantes. Con una densidad así definida se requiere también de la aproximación IV.31 para alcanzar la fórmula correspondiente a (68).

Sabiendo cuáles son las aproximaciones introducidas en el caso celular, lo que sigue es tratar de remediarlas. En primer lugar, habría que calcular los términos de mayor orden para la densidad esféricamente simétrica. En segundo lugar se podría, en principio, calcular $\Delta\langle E_T \rangle$ de VI.20, empleando la densidad electrónica calculada de las funciones orbitales obtenidas con el potencial esféricamente simétrico. En cierta forma esto es parecido a usar perturbación de Rayleigh-Schroedinger a primer orden, donde el valor esperado del hamiltoniano completo se obtiene de las funciones de onda de orden cero. De la misma forma, los eigenvalores pueden mejorarse mediante teoría de perturbaciones a primer orden, pudiéndose obtener, por ejemplo, razonables potenciales de ionización para moléculas planares, con enlaces pi, como el benceno, donde los resultados no son muy satisfactorios para los niveles más altos²⁵.

CAPITULO 2

SIMULACION DE LOS EFECTOS QUE SOBRE UN ATOMO DE FIERRO

TIENE SU ENTORNO FERROMAGNETICO

(In ferromagnetism) "we find
that it still remains somewhat
mysterious"

J.M. Ziman²⁷

2.1 INTRODUCCION.

El ferromagnetismo es un t3pico muy importante dentro de la teor3a del estado s3lido y es obvia su gran trascendencia tecnol3gica. En el presente cap3tulo se incluye una muy breve descripci3n hist3rica de los avances realizados en este campo y que de alguna manera est3n relacionados con los c3lculos del presente trabajo. Inmediatamente se describen estos 3ltimos y se incluyen los resultados obtenidos, compar3ndoseles con los de otros estudios y con los experimentales.

Inmediatamente despu3s del advenimiento de la mec3nica cu3ntica se reconoci3 que el origen del ferromagnetismo era la interacci3n de intercambio. Dicha interacci3n ser3a la responsable del alineamiento paralelo de los momentos magn3ticos at3micos en los materiales ferromagn3ticos, y ha servido para justificar la introducci3n, por P. Weiss²⁸, del "campo molecular", el cual result3 3til como una descripci3n puramente fenomenol3gica de la magnetizaci3n espont3nea.

El intercambio es un efecto difícil de tratar matemáticamente y esta es la razón por la cual algunas de las descripciones del ferromagnetismo tienen, en general, un carácter fenomenológico. En los estudios del magnetismo, como en los de la descripción de moléculas, se han empleado dos enfoques distintos: i) El primero de ellos, consiste en reemplazar la interacción electrón-electrón en el hamiltoniano por un potencial y un término ficticio²⁹ dependiente del espín. La teoría de Heisenberg³⁰ y Dirac³¹, que es de este tipo, ha sido extremadamente útil, pero no es directamente derivable de las ecuaciones fundamentales; ii) el segundo, donde se emplea la aproximación de Hartree-Fock dentro de la teoría de bandas, ha sido empleado inicialmente por Stoner³² y Slater³³. A continuación, señalamos brevemente las aportaciones básicas dentro de ambos enfoques.

Dentro de la teoría de Heisenberg, el hamiltoniano de espín empleado para discutir interacciones ferro y antiferromagnéticas, toma la forma

$$H_S = - \sum_{i < j} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad \dots (69)$$

donde S_i es el operador de espín total para el átomo en el sitio i y J_{ij} , la llamada integral de intercambio, que dependería esencialmente de las posiciones relativas de los sitios i y j . La proposición de este hamiltoniano de espín nació del análisis de Heisenberg respecto a la teoría de Heitler y London para la molécula de hidrógeno. Heisenberg concluyó que el hamiltoniano

$$H = Q - \frac{J_e}{2} [1 + 4 S_1 \cdot S_2] \quad \dots (70)$$

donde Q sería la energía de repulsión coulombiana y J_e la de intercambio, tendría valores esperados coincidentes con los del hamiltoniano real, para los estados de singulete y triplete de Heitler y London, ignorando el traslapamiento. De la controvertida generalización de un problema de dos electrones a uno de n electrones nació el hamiltoniano (69). Dirac³¹ y Van Vleck³⁴ han justificado el uso de la expresión (69) con ciertas condiciones limitantes que corresponden, según algunos autores^{33,35,36}, a una situación que, por simplista, llega al punto de no ser física.

De cualquier forma, el argumento central de la teoría de Heisenberg es el posible signo de la integral de intercambio. Si la suma en (69) es para cada electrón y los estados i y j de interés son los de un átomo libre, J tiende a ser positiva. Entonces, los espines tienden a alinearse como lo indica la regla de Hund. Si la interacción es entre dos electrones de diferentes átomos, J tiende a ser negativa. Esto corresponde al hecho de que en los estados moleculares de enlace se tienen electrones con espines antiparalelos. Así, para estado sólido, el signo de J podría servir para determinar ferromagnetismo (J mayor que cero) o antiferromagnetismo (J menor que cero). A continuación se incluye una breve recopilación de la discusión que existió sobre el signo de J en sólidos.

En los trabajos de los pioneros en el campo, se supuso que la J_{ij} de (69) coincidía con la integral de intercambio J_e . Heisenberg sugirió que, aunque J_e es negativa en el H_2 ,

a partir de cierta razón de distancia internuclear a extensión radial de los orbitales atómicos, J_e debiera cambiar de signo. Bethe³⁷, a partir de argumentos muy generales, graficó la razón citada contra J_e , y concluyó que ésta última resultaba positiva para los materiales ferromagnéticos conocidos. Hoy, dicha curva es considerada errónea. Posteriormente, Slater³³, Van Vleck³⁸ y Zener³⁹ concluyeron, por argumentos teóricos, que J_e nunca es positiva.

Durante los años de 1949 a 1961 se hicieron cuatro intentos de calcular explícitamente J_{ij} :

- i) Wohlfarth⁴⁰ encontró siempre valores negativos para J .
- ii) Kaplan⁴¹ obtuvo valores positivos para pequeñas separaciones internucleares.
- iii) Stuart y Marshall⁴² encontraron valores positivos para toda separación internuclear, aunque setenta veces menores que los requeridos para explicar las constantes de intercambio obtenidas a partir del experimento para fierro, cobalto y níquel.
- iv) Freeman y Watson⁴³, quienes refutaron los cálculos de Stuart y Marshall, calcularon J_{ij} para orbitales σ, π y δ de una molécula ficticia de Co_2 . En sus cálculos $J_{\sigma\sigma}$ resultó positiva pero muy pequeña y $J_{\pi\pi}$ y $J_{\delta\delta}$ resultaron negativas.

A pesar de todos estos resultados contradictorios, es reconocido generalmente que, en los tratamientos de antiferromagnetismo, ondas de espín y procesos de dispersión por iones magnéticos, el intercambio de Heisenberg ha resultado ser un formalismo muy conveniente y efectivo.

La controversia respecto a este punto persiste hasta el momento. Curiosa es la opinión de McWeeny^{29B}, a nuestro gusto un poco radical, respecto a la teoría de Heisenberg: "Dicho hamiltoniano proporciona una prescripción formal para absorber las complejidades de un detallado cálculo energético dentro de unos cuantos parámetros numéricos. No existe un acoplamiento físico entre espines (ignorando pequeños efectos magnéticos) y, sin embargo, la forma del hamiltoniano así lo hace parecer. El empleo del hamiltoniano de espín en variadas áreas de la fisicoquímica es común, pero debemos recordar siempre que sólo da los medios para casar resultados observados e identificar valores paramétricos dentro de un cierto esquema teórico. No proporciona un método a primeros principios para calcular nada."

Nesbet⁴⁴ apuntó que un hamiltoniano como (69) es la expresión escalar más simple que puede construirse para describir interacciones entre espines, y ha propuesto incluir términos de mayor orden.

Concluimos aquí la breve digresión acerca de la teoría del hamiltoniano de espín con la opinión de Ziman²⁷ acerca de su justificación como una suposición básica: "En el hecho de que existan opiniones contradictorias radica el meollo del misterio del ferromagnetismo como un fenómeno físico."

Por otra parte, otros investigadores han basado la existencia del ferromagnetismo haciendo uso de la teoría de bandas. Stoner³² lo hizo a través de su modelo colectivo de electrones o de electrones errantes. Dicho autor supone que los electrones en un ferromagneto son del tipo de electrones libres, y concluye que

un sistema a baja temperatura y con fuertes interacciones de intercambio tendría un estado basal ferromagnético. De lo contrario, la magnetización se perdería.

Stoner supone que el magnetismo, y con él los espines localizados, desaparecen a la temperatura de Curie. Los cálculos más sofisticados⁴⁵, empleando la mecánica estadística de ondas de espín, toman en cuenta la existencia de cierto orden de corto alcance a temperaturas mayores a la de Curie; es decir, que las ondas de espín logran destruir el orden de largo alcance sin afectar notablemente el momento magnético de los átomos⁴⁶. Lo anterior fue verificado, posteriormente a la aparición de la teoría de Stoner, mediante experimentos de difracción de neutrones⁴⁷.

Slater^{33,48}, quien ha criticado acervamente a Heisenberg, ha sido otro de los defensores del empleo de la teoría de bandas. Para este autor la distancia internuclear es un parámetro básico en la determinación del ferromagnetismo, pues de ella dependería la anchura de las bandas para ambos espines, y con ello, la existencia o ausencia de una mayoría de electrones con un espín dado.

Los recientes cálculos de Hattox⁴⁹ y colaboradores, empleando intercambio estadístico, tienden a confirmar esta hipótesis. Concluyen, por ejemplo, que a distancias ligeramente mayores a la experimental (a partir de 1.2 veces ésta) el vanadio resultaría también ser un material magnético. A la separación internuclear obtenida experimentalmente para Níquel y Hierro, Connolly⁵⁰, Wakoh-Yamashita⁵¹ y Duff-Das⁵² concluyen,

mediante un procedimiento autoconsistente, que dichos metales convergen a un estado ferromagnético. En la tercera sección de este capítulo volveremos a retomar estos cálculos.

Aún quedan por resolverse varios problemas sobresalientes relativos a la termodinámica del ferromagnetismo aplicando la teoría de bandas. Estos problemas surgen de la descripción de los electrones por estados de Bloch. Sin embargo, aunque en los trabajos de este tipo es común aproximar el intercambio, éstos representan un intento de cálculo a primeros principios del ferromagnetismo.

No es claro que una teoría colectiva para los electrones sea superior a una de electrones localizados²⁷. Actualmente, existe gran divergencia de opiniones a este respecto, aunque el sentir general es que el entendimiento del ferromagnetismo deberá darse dentro de una teoría que reúna ambas posibilidades.

Mucho del entendimiento futuro del fenómeno se concretará con los resultados de los refinados experimentos actuales. Las técnicas que se desarrollan en el momento, tales como la de dispersión de neutrones polarizados⁵³, precesión de muones⁵⁴ y dispersión de electrones lentos de espín polarizado⁵⁵, proporcionan datos importantes, contrastables con las teorías existentes, que permitirán ratificar o negar parcialmente su validez.

2.2 DESCRIPCION DE LOS CALCULOS REALIZADOS.

En esta sección se describe el estudio realizado dirigido a interpretar el estado ferromagnético de algunos materiales.

La tesis consiste en evaluar hasta qué punto el estudio de un solo átomo, dentro de la malla cristalina de un material ferromagnético, lleva a alguna conclusión respecto a la naturaleza del ferromagnetismo.

Para el estudio se escogió el α -Fierro, de estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo. Dicha forma es ferromagnética hasta $T_c = 1043^\circ\text{K}$, a la cual ocurre la transición a la forma β , paramagnética. A mayores temperaturas (de 1201°K hasta 1803°K) la fase estable resulta ser de estructura cúbica centrada en las caras (γ -Fierro), pero también paramagnética.

Las razones para la elección mencionada son :

- i) el fierro constituye el caso más clásico de ferromagnetismo.
- ii) es un material que contiene un único elemento químico, donde los efectos relativistas son poco importantes.
- iii) tiene un momento magnético relativamente alto -2.22 espines por átomo (epa) - de donde sus propiedades no son fuertemente dependientes de la estructura.
- iv) ha sido motivo de estudios profundos de estructura de bandas ^{51,52,56,57}.

El modelo empleado permite estimar el efecto que tiene el entorno polarizado de un átomo sobre la estructura electrónica del mismo.

A continuación se incluye una descripción, paso a paso, del procedimiento que ha permitido reducir el estudio de algunas facetas de un fenómeno cooperativo, como lo es el ferromagnetismo, al de un solo átomo. Se han incluido ciertas condiciones a la frontera que toman en cuenta que éste se encuentra inmerso en materia condensada con una densidad de espín definida. La materia condensada se simula mediante un cúmulo de átomos.

1) Se hace el cálculo de espín polarizado para un sólo átomo de hierro aislado, escogiendo una dada ocupación de los niveles $3d^{\uparrow}$, $3d^{\downarrow}$, $4s^{\uparrow}$ y $4s^{\downarrow}$ con la restricción única

$$n_{3d^{\uparrow}} + n_{3d^{\downarrow}} + n_{4s^{\uparrow}} + n_{4s^{\downarrow}} = 8 \quad \dots (71)$$

En la mayoría de nuestros cálculos hemos seguido la indicación de Snow y Waber⁵⁹ respecto a iniciar los cálculos con una ocupación $d^7 s^1$ en lugar de la del estado basal del átomo aislado: $d^6 s^2$. Estos autores encuentran mucho más consistente el empleo de la primera ocupación al calcular el carácter de las bandas en un APW y compararlo con la ocupación atómica inicial. Una conclusión equivalente ha sido encontrada en nuestro laboratorio respecto a tierras raras⁶⁰. Por tanto, en varios cálculos, hemos usado la restricción adicional

$$n_{3d^{\uparrow}} + n_{3d^{\downarrow}} = 7 \quad \dots (72)$$

Por otra parte, en la mayoría de los cálculos se ha partido de una ocupación atómica congruente con la magnetización experimental.

$$M = M_s + M_d = (n_{4s^{\uparrow}} - n_{4s^{\downarrow}}) + (n_{3d^{\uparrow}} - n_{3d^{\downarrow}}) = 2.22 \text{ e.p.a.} \dots (73)$$

Cuando se han empleado las ecuaciones (71), (72) y (73), el problema se ha restringido a un solo grado de libertad, de tal forma que las posibles ocupaciones de los niveles de valencia son

$$(3d^{\uparrow})^{2.89-x} (3d^{\downarrow})^{4.11+x} (4s^{\uparrow})^{1-x} (4s^{\downarrow})^x \dots (74)$$

(0.89 > x > 0)

Variando x, puede obtenerse diferente Polarización s y d, entre los límites

$$-0.78 < M_s < 1.0 \dots (75)$$

$$3.0 > M_d > 1.22 \dots (76)$$

En algunos casos, se ha evitado alguna de las ecuaciones restrictivas (72) y (73) para calcular el efecto del cambio en la polarización de los electrones de una ℓ dada, (s ó d) manteniendo la otra constante .

Las configuraciones empleadas se citan en la tabla 1.

La configuración A, que corresponde a $x = 0.5$ (74), es la empleada por Tawil y Callaway⁵⁷ en su cálculo de estructura de bandas y por Dempsey⁶¹ et al para las bandas de películas delgadas de hierro. En este caso no existe magnetización s.

TABLA 1: CONFIGURACIONES

A:	$x=0.5$;	$(3d\downarrow)^{2.39}$	$(3d\uparrow)^{4.61}$	$(4s\uparrow)^{0.5}$	$(4s\downarrow)^{0.5}$
B:	Duff-Das ;	$(3d\downarrow)^{2.4}$	$(3d\uparrow)^{4.7}$	$(4s\uparrow)^{0.4}$	$(4s\downarrow)^{0.5}$
C:	$x=0.89$;	$(3d\downarrow)^2$	$(3d\uparrow)^5$	$(4s\uparrow)^{0.11}$	$(4s\downarrow)^{0.89}$
D:	M_s mínima				
	M_d máxima;	$(3d\downarrow)^2$	$(3d\uparrow)^5$	$(4s\uparrow)^0$	$(4s\downarrow)^1$

La ocupación B es la inicial del cálculo de Duff y Das⁵².

De los resultados de las configuraciones A y B puede analizarse el resultado de transferir 0.1 electrones del orbital s mayoritario al d mayoritario.

A partir de los cálculos para las configuraciones A y B, se estimó que una mejor elección inicial sería aquella donde la magnetización d fuera completa ($M_d=3$), escogiéndose $M_s=-0.78$, para compensar. La configuración C (FEPOLS), que corresponde a $x=0.89$, en (74), es de este tipo.

El empleo de la ocupación D nació al buscar la mayor estabilidad (mínima energía total) para el átomo central. Desgraciadamente este caso corresponde a una magnetización total de 2.0 epa.

Conviene hacer notar en este punto que la magnetización s decrece continuamente de la configuración A a la D. Los valores de M_s son de 0.0, -0.1, -0.78 y -1.0 para A, B, C y D, respectivamente

El resultado del cálculo atómico que se empleó posteriormente fue la densidad electrónica (ρ_{at}).

Para el caso C , se grafica en la figura 5 la diferencia de las densidades electrónicas de ambos espines en contra de la distancia al núcleo. La forma que se observa en la densidad radial de espín se debe, fundamentalmente , a que el orbital d de espín mayoritario, además de tener mayor ocupación, es más contraído que el correspondiente de espín minoritario. Lo anterior produce que, a distancias del núcleo a partir de 2.4 u.a., la densidad de espín cambie de signo. En la fase sólida del hierro un efecto similar provoca la polarización negativa de los electrones del core en la vecindad del núcleo.

2) Se escoge un cierto número (I) de capas de vecinos de un átomo central. Para el caso I= 2 se refiere al lector a la figura 6 , donde se presenta un esquema de un átomo central con sus primeras dos capas de vecinos. Los cálculos realizados incluyen , en unos casos, I=2 y en otros I= 6 . Las distancias y número de vecinos para cada capa se dan en la tabla 2.

TABLA 2

n°capa	n°vecinos	distancia (u.a.)
1	8	4.6911
2	6	5.4168
3	12	7.6605
4	24	8.9828
5	8	9.3822
6	6	10.8366

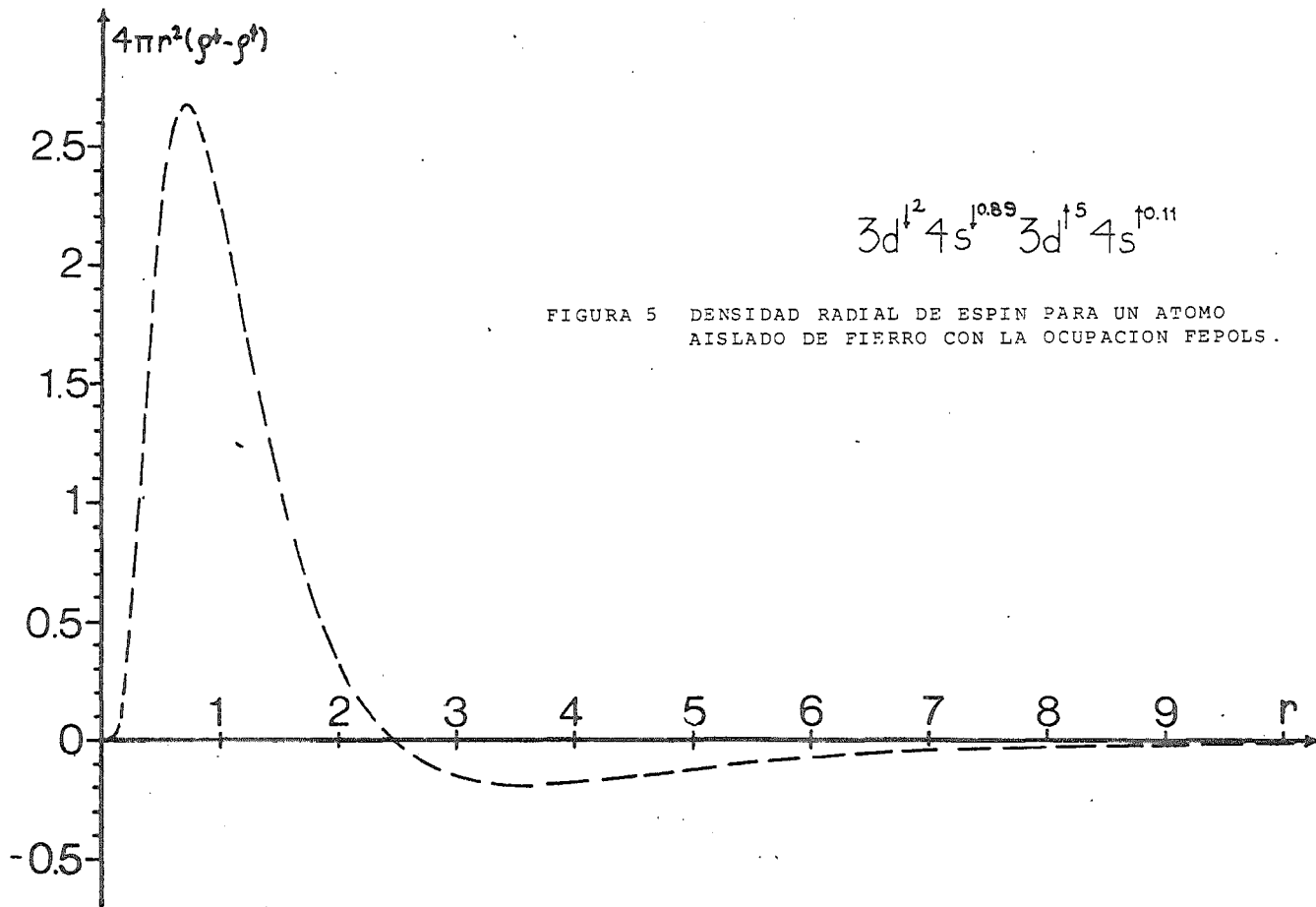
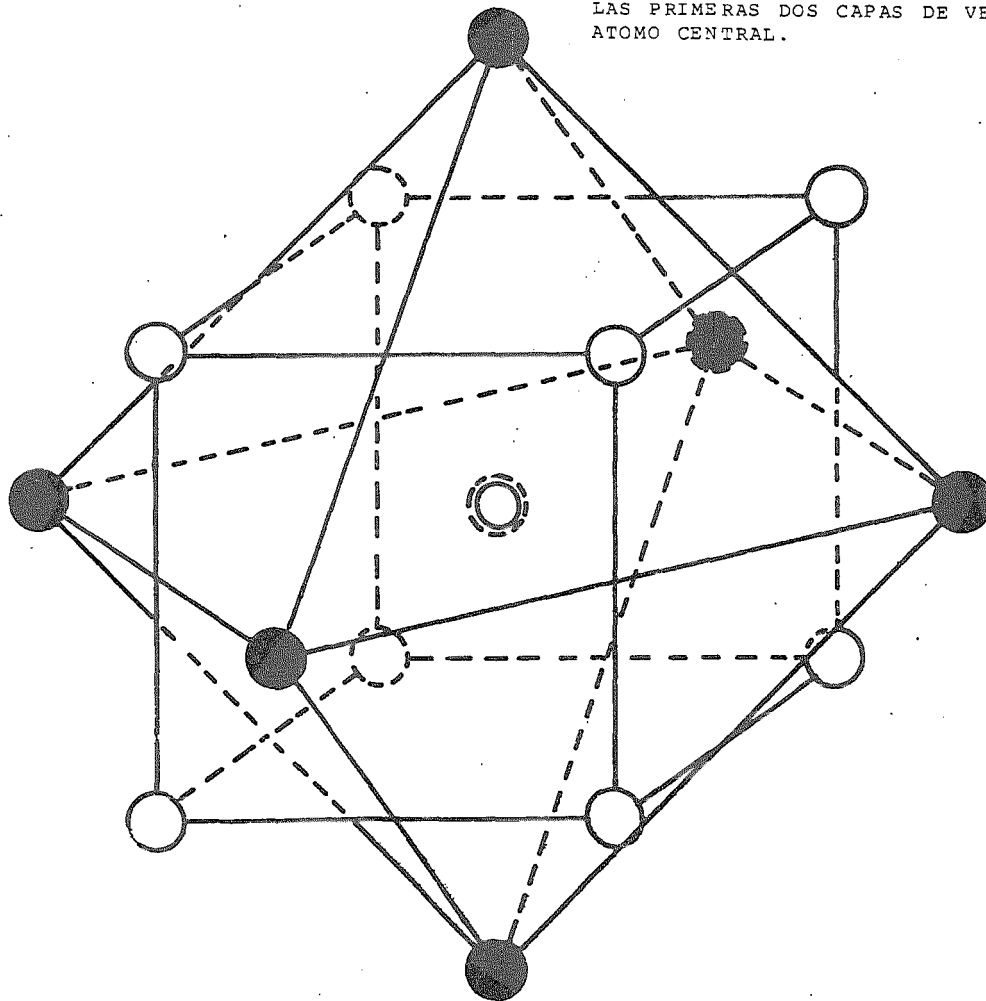


FIGURA 6 CUMULO DE 15 ATOMOS DE FIERRO QUE INCLUYE LAS PRIMERAS DOS CAPAS DE VECINOS DEL ATOMO CENTRAL.



3) Se resuelve la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 V_{at} = 4\pi \rho_{at} \quad \dots(77)$$

empleando la densidad electrónica atómica obtenida en 1). Se lleva a cabo una sobreposición de las funciones $V_{at}(r)$, $\rho_{at}^{\uparrow}(r)$ y $\rho_{at}^{\downarrow}(r)$, colocándolas sobre cada punto del cúmulo escogido. En dicha sobreposición se conserva la componente esférica del desarrollo de estas funciones en esféricos armónicos alrededor del hierro central. De la superposición de $V_{at}(r)$ se obtiene un potencial coulombico $V_{ee}([\rho_{at}], r)$, esféricamente simétrico, y de aquella de las densidades se computa un potencial de intercambio y correlación $V_{xc}^{\downarrow}([\rho_{at}^{\downarrow}], r)$. En nuestro caso se empleó la aproximación $X_{\alpha\beta}$ (ver apéndice III). Con ambos, se construye un potencial esféricamente simétrico para cada espín

$$V^{\downarrow}(r) = V_{ee}([\rho_{at}], r) + V_{xc}^{\downarrow}([\rho_{at}^{\downarrow}], r) \quad \dots(78)$$

como aquel de la figura 7, construido para seis capas de vecinos con la ocupación C (FEPOLS) de la tabla 1. En dicha figura se muestra el potencial para el espín minoritario.

4) Dado que el potencial en (78) incluye aproximadamente las interacciones entre N núcleos y NZ electrones, y ser nuestro interés el analizar únicamente el átomo central, con un núcleo y 26 electrones, en este punto se inicia la modelización.

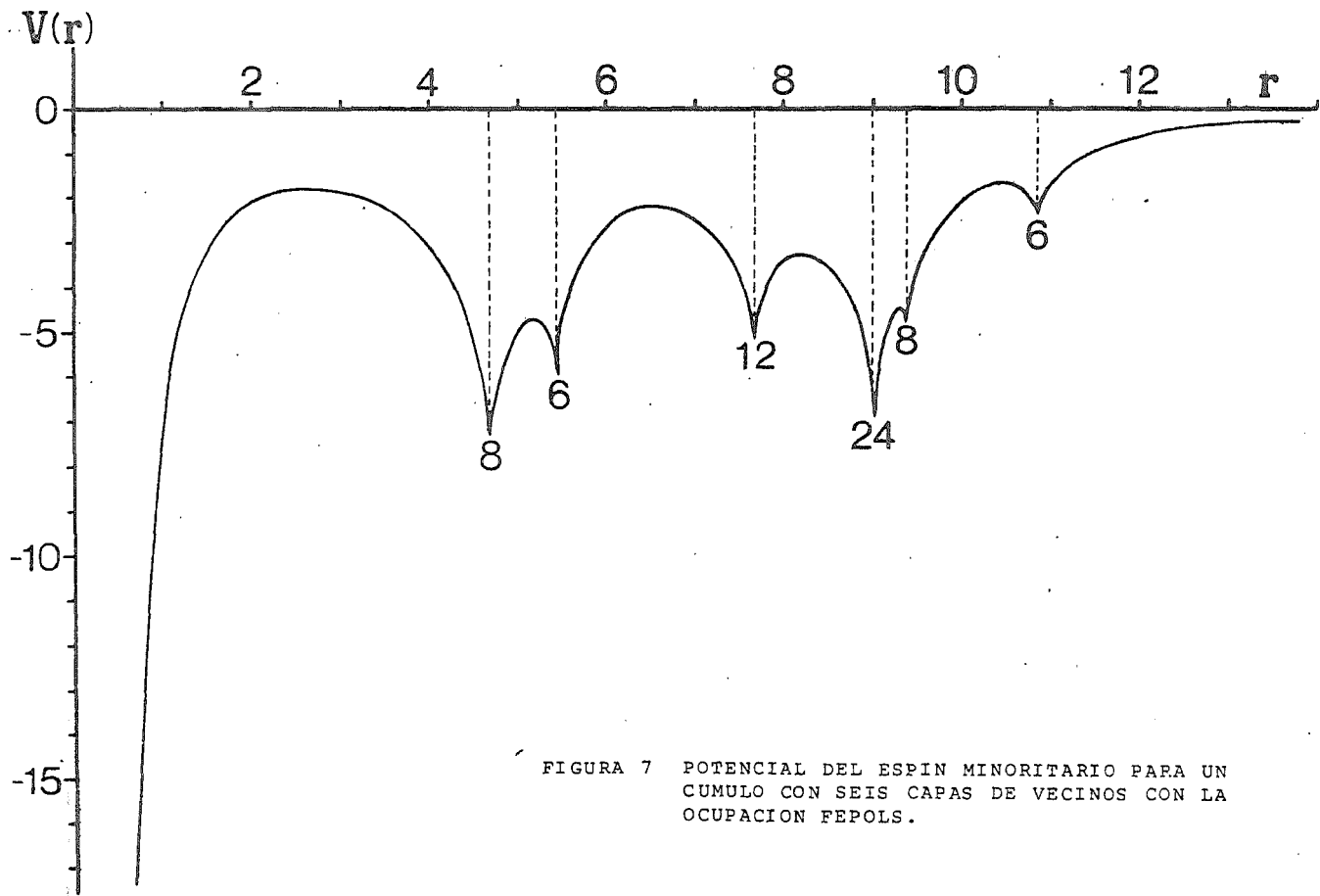


FIGURA 7 POTENCIAL DEL ESPIN MINORITARIO PARA UN CUMULO CON SEIS CAPAS DE VECINOS CON LA OCUPACION FEPOLS.

Como el material es eléctricamente neutro, puede rodearse cada núcleo por una celda de Wigner-Seitz⁶², que encierre justamente 26 electrones. Por motivos de cálculo, dada la simetría esférica del potencial, se ha reemplazado la celda de Wigner-Seitz por una esfera con el mismo volumen, que llamaremos de Wigner-Seitz (S_{WS}), de radio r_{WS} .

En los cálculos, se ha empleado el programa celular de dispersión múltiple⁹. Por ello fue necesario definir una zona del espacio con un potencial constante. La partición del espacio empleada se da en la figura 8, donde $r_{WS}=2.68$ u.a. y $b_1=2.6$ u.a. es tal que dentro de la capa esférica, donde se promedia el potencial, existan tres puntos de la malla radial, por motivos de interpolación.

De esta forma, el potencial de la ecuación (78) se divide en tres porciones

$$V^{\delta}(r) = V_1^{\delta}(r) u(b_1 - r) + V_0^{\delta}(r) u(r - r_{WS}) + \bar{V}_{INT}^{\delta} u(r - b_1) u(r_{WS} - r) \quad \dots (79)$$

donde $u(x)$ es la función de Heaviside dada en (50). $V_1^{\delta}(r)$ y $V_0^{\delta}(r)$ son esféricamente simétricos, y \bar{V}_{INT}^{δ} se obtiene de

$$\bar{V}_{INT}^{\delta} = \frac{\int_{b_1}^{r_{WS}} 4\pi r^2 V^{\delta}(r) dr}{\frac{4\pi}{3} (r_{WS}^3 - b_1^3)} \quad \dots (80)$$

En la figura 9 se grafica $V^{\delta}(r)$, partido en sus tres contribuciones, para un cúmulo con dos capas de vecinos con la ocupación C. En esta figura, el potencial producido por la esfera de Watson, a la que se hace referencia en lo que sigue,

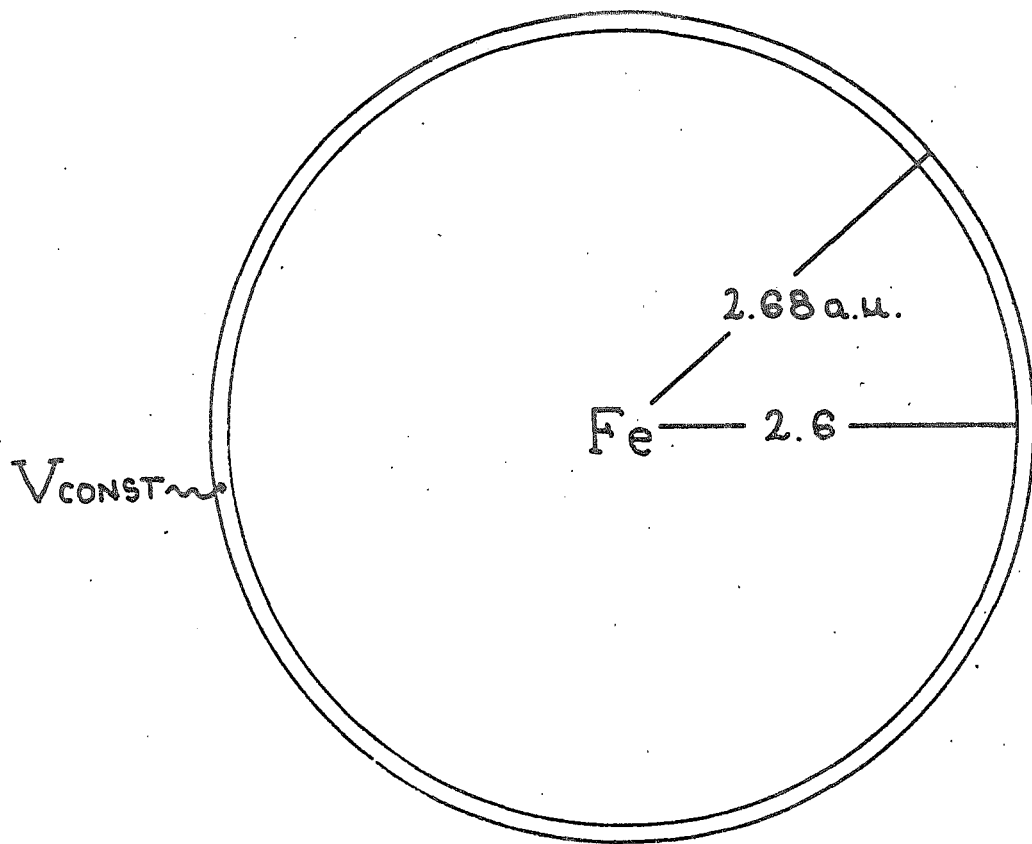


FIGURA 3: PARTICION DEL ESPACIO EMPLEADA.
 $R_{WS} = 2.68$, $b_1 = 2.6$.

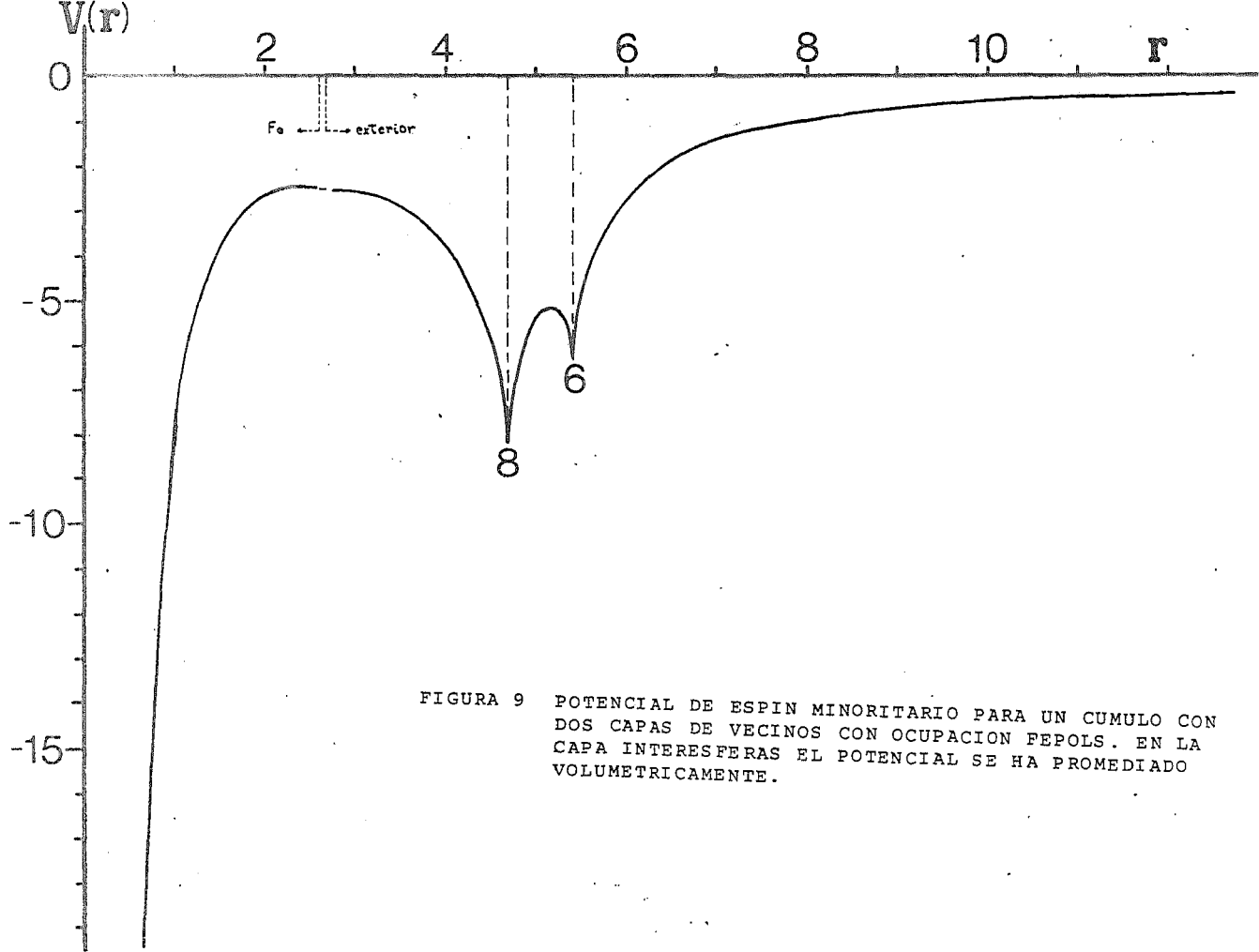


FIGURA 9 POTENCIAL DE ESPIN MINORITARIO PARA UN CUMULO CON DOS CAPAS DE VECINOS CON OCUPACION FEPOLS. EN LA CAPA INTERESFERAS EL POTENCIAL SE HA PROMEDIADO VOLUMETRICAMENTE.

viene ya incluido.

Otro tanto se hace con la densidad electrónica, es decir,

$$\rho^{\mu}(r) = \rho_{i}^{\mu}(r)u(b_{i}-r) + \rho_{o}^{\mu}(r)u(r-r_{ws}) + \overline{\rho}_{int}^{\mu}(r-b_{i})u(r_{ws}-r) \dots (81)$$

5) Con el potencial (79) se resuelve la ecuación de Schrodinger monoeléctronica (6), obteniéndose las funciones espín-orbitales $\phi_{\mu}(r)$ en todo el espacio.

Como ejemplo, en las figuras 10 a 37, se tienen las densidades radiales

$$\rho_{\mu}(r) = \frac{1}{4\pi} \int \phi_{\mu}^{*}(r) \phi_{\mu}(r) d\hat{r} \dots (82)$$

para los espín-orbitales con eigenvalor menor a -1.0 Ry y $l < 5$, para el potencial de la figura 7 y el correspondiente de espín mayoritario.

Para cada gráfica de densidad radial se cita el eigenvalor del orbital, su espín y su integral fuera de S_{ws} multiplicada por 100.

Las figuras 10 a 14 corresponden a los estados del core del potencial central. En las siguientes figuras se ha incluido un conjunto de flechas que marcan r_{ws} y la posición de las primeras seis capas. Las densidades radiales de las figuras 15 a 19, que se extienden en el intervalo de -4.935 a -3.98 Ry , parecen corresponder a los estados del core de la primera y

segunda capas, que han resultado a mayores energías por la superposición esférica. Aquellas de las figuras 20 a 24 (de -4.127 a -3.74 Ry) son, fundamentalmente, similares a las cinco densidades previas, excepto que ahora las capas que contribuyen son la tercera, cuarta y quinta.

A partir de la figura 25, se tienen algunos estados con una contribución no despreciable dentro de S_{WS} . Las figuras 25 a 29 representan estados con densidades radiales semejantes, con dos nodos fuera de S_{WS} , aunque en todos ellos la contribución central es menor. Los estados con la más alta contribución para el átomo central corresponden a los de las figuras 30 (tipo s), 32 (tipo d), 33 (tipo d) y 35 (tipo s), con integrales dentro de S_{WS} de 0.1982 y 0.2162 : 0.5142 y 0.3511 : 0.4734 y 0.6066 : 0.2959 y 0.2666, respectivamente. Hay que hacer notar que los estados de las figuras 30 y 32 corresponden a estados enlazantes entre el átomo central y su entorno, mientras que aquellos de 35 y 33 son de anti-enlace (obsérvese el nodo existente entre el átomo central y su primera capa). De lo anterior puede decirse, en un lenguaje simplista, que los estados 30 y 32 corresponden al inicio de la banda s y d, respectivamente, y aquellos de 35 y 33 al final de dichas bandas.

6) Para hacer autoconsistente el cálculo, debe construirse un nuevo potencial a partir del conjunto de espín-orbitales

$\{\phi_{\mu}(r)\}$. Pero dado que se desea convertir el problema en uno con 26 electrones y un núcleo, todos ellos dentro de S_{WS} , se ha optado por mantener invariable (congelado) el potencial $V_0(r)$ a lo largo del proceso iterativo. El potencial $V_1(r)$ se ha calculado a partir de las densidades radiales (82) hasta r_{WS} . Para ésto último, es necesario suponer una dada ocupación de los niveles electrónicos obtenidos. Obviamente, en los niveles del core se incluirían nueve electrones para cada espín, pero habría que declarar una ocupación para los restantes ocho electrones de valencia. Para ello hemos empleado dos criterios:

6.1) Descripción atómica (DA).

Para preservar la naturaleza s y d presente en los orbitales atómicos originales , los ocho electrones de valencia se incluyen en los orbitales s y d, del cúmulo, con la mayor contribución dentro de S_{WS} . Con ello se estaría simulando la presencia de un átomo inmerso en su entorno con una polarización fija. Las funciones escogidas serían, para el caso de las graficadas en las figuras 10 a 37, las de 32 (parte superior), 33 (parte inferior) y 35, como allí se indica. Estas densidades radiales se renormalizarían para contener los 26 electrones dentro de la celda de Wigner-Seitz.

Llamando $\bar{p}_{\mu}(r)$ a las densidades radiales renormalizadas, se tendría, para $p_i^{\uparrow}(r)$, de la ecuación (81),

$$(\mu = \text{orbital con espín } \uparrow) \quad p_i^{\uparrow}(r) = \sum_{\mu=1}^m n_{\mu} \bar{p}_{\mu}(r) \quad \dots (83)$$

donde las n_{μ} serían las ocupaciones escogidas y, en este caso, $m=7$, correspondiente a 5 niveles de core y dos de valencia.

Similarmente, en la capa esférica se substituiría la densidad constante $\bar{\rho}_{INT}^{\mu}$ de (81) por

$$\bar{\rho}_{INT}^{\mu} = \frac{\int_{b_1}^{r_{ws}} 4\pi r^2 \left(\sum_{\mu=1}^m n_{\mu} \bar{\rho}_{\mu}(r) \right) dr}{\frac{4\pi}{3} (r_{ws}^3 - b_1^3)} \quad (\text{con } \mu = \text{orbital de espín } \mu) \quad \dots (84)$$

Así, con la densidad electrónica (81) con las substituciones (83) y (84), se construye un nuevo potencial dentro de S_{WS} , como se discute en 7).

6.2) Descripción tipo bandas (DB).

En este caso los ocho electrones de valencia se repartirían de acuerdo a la contribución, dentro de S_{WS} , de cada uno de los estados. Se calcularía la densidad local discreta de estados dentro de dicha esfera (densidad integrada de estados)

$$N_{WS}(E) = \int_0^E \left[\sum_{\mu} k_{\mu} \int_{S_{WS}} \phi_{\mu}^*(r) \phi_{\mu}(r) \delta(E - E_{\mu}) dr \right] dE \quad \dots (85)$$

donde k_{μ} sería la degeneración del nivel μ , y se ocuparían los m niveles, hasta la energía E_f , donde

$$N_{WS}(E_f) = Z \quad \dots (86)$$

Es decir, se colocarían n_{μ} electrones, donde

$$n_{\mu} = k_{\mu} \int_{S_{WS}} \phi_{\mu}^*(r) \phi_{\mu}(r) dr \quad \dots (87)$$

en los $m-1$ niveles hasta el inmediatamente anterior a aquel de eigenvalor E_f , y n_m electrones, donde

$$n_m = Z - \sum_{u=1}^{m-1} n_u \leq k_m \int_{S_{WS}} \phi_m^*(r) \phi_m(r) dr \quad \dots (88)$$

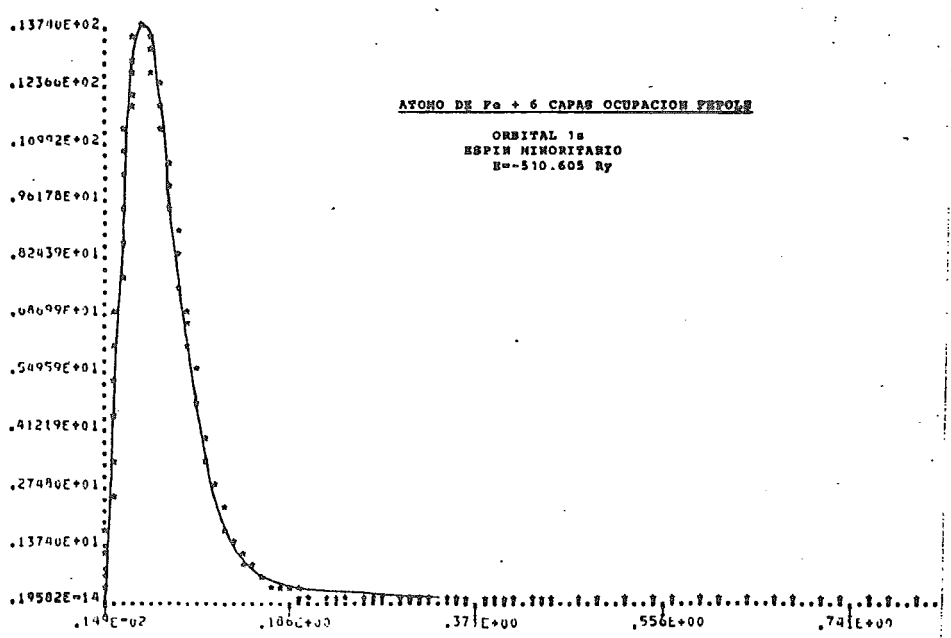
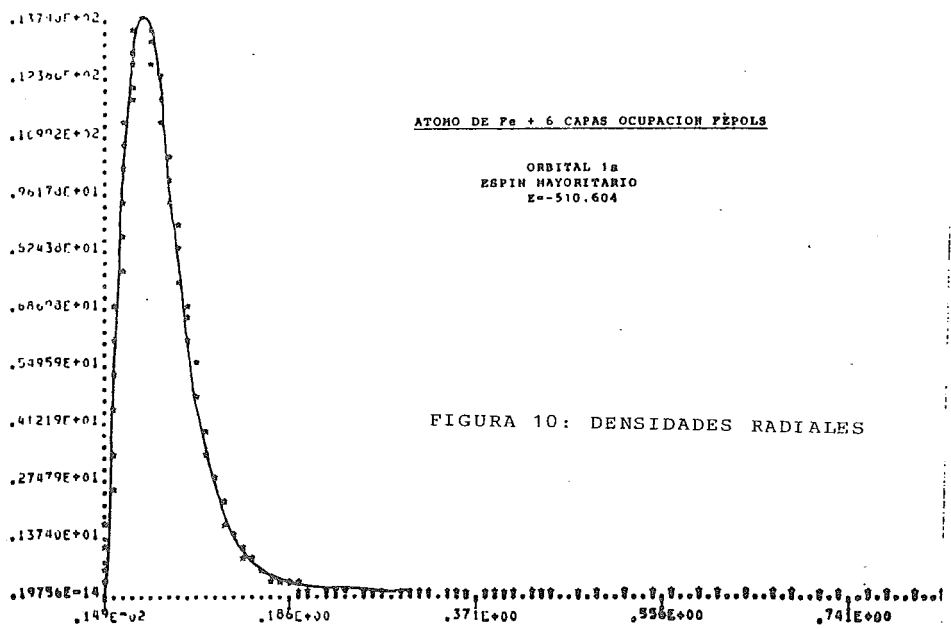
en el último nivel, de energía E_f .

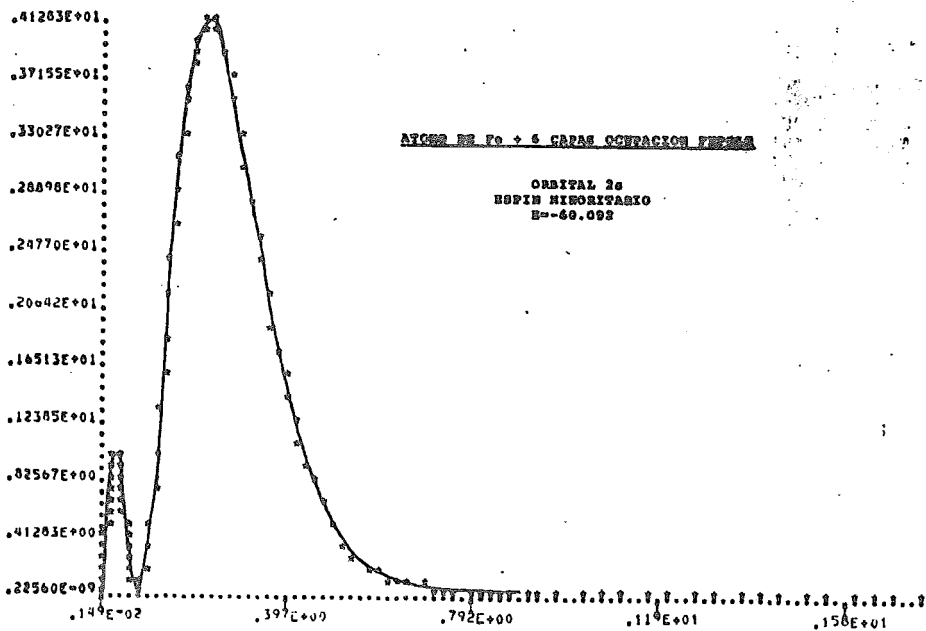
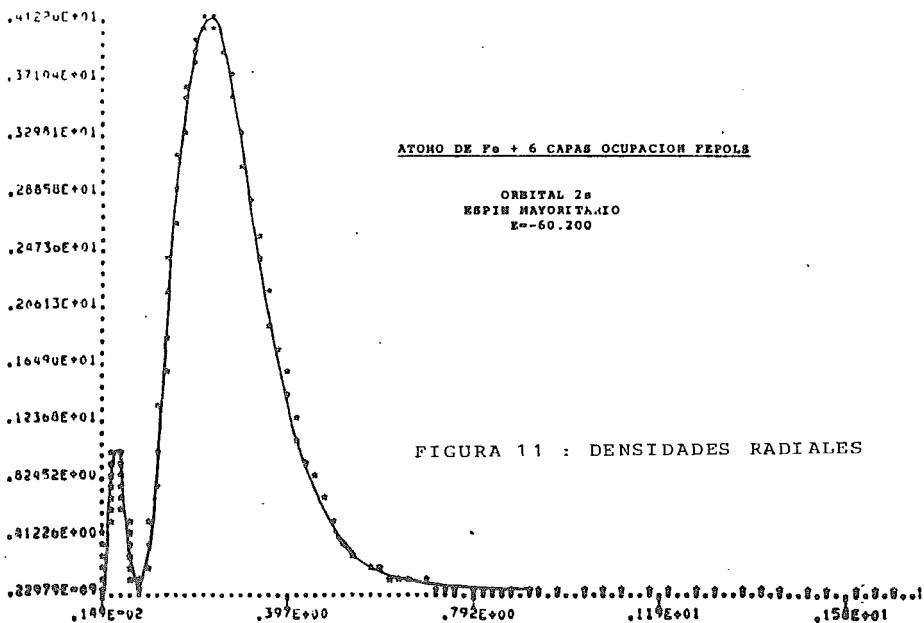
Para ejemplificar las relaciones precedentes, se presentan, en la tabla 3, los resultados para las densidades radiales de las figuras 10 a 37. En esta tabla, para cada espín-orbital se especifica su eigenvalor, la integral de su densidad radial hasta r_{WS} y la suma acumulada de densidad de estados para cada espín y la densidad local integrada de estados. Es claro que la contribución de los primeros veinte estados es casi nula. En los siguientes diez estados (21 al 30) la contribución dentro de S_{WS} aumenta, pero es aún pequeña. En los siguientes estados la contribución es ya apreciable.

De acuerdo a (87), se ocuparían los estados del 1 al 36 con las ocupaciones de la quinta columna en la tabla 3. La ocupación del estado 37, con energía E_f completaría los ocho electrones necesarios. O sea, de acuerdo a (88) su ocupación sería de $8-5.846734=2.153266$.

En la tabla 4 se presentan desglosadas las ocupaciones electrónicas para cada momento angular y cada espín.

Considerando a los electrones d como "localizados" y a los demás como "de conducción", se tendrían las ocupaciones y magnetizaciones de la tabla 5.





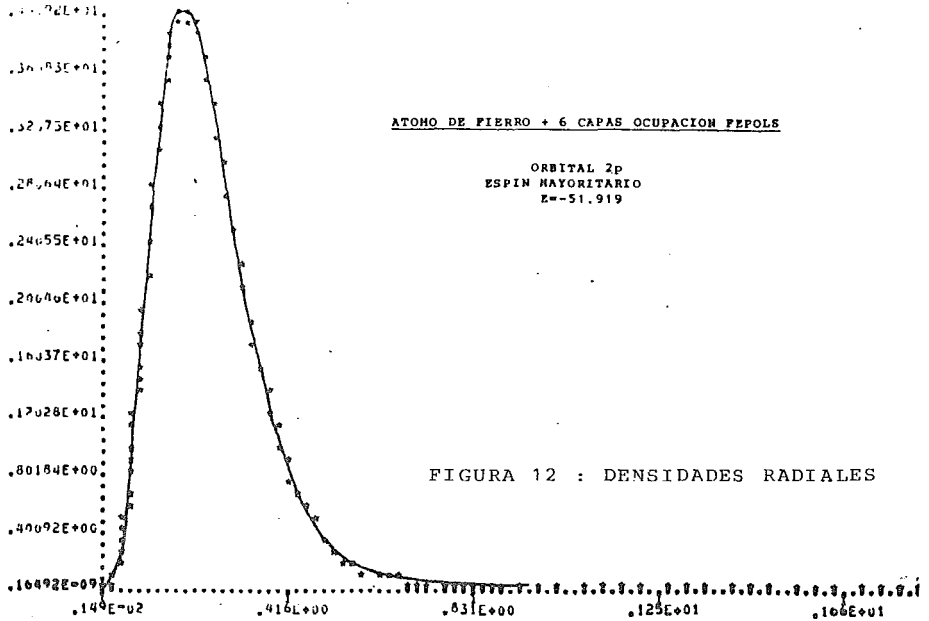


FIGURA 12 : DENSIDADES RADIALES

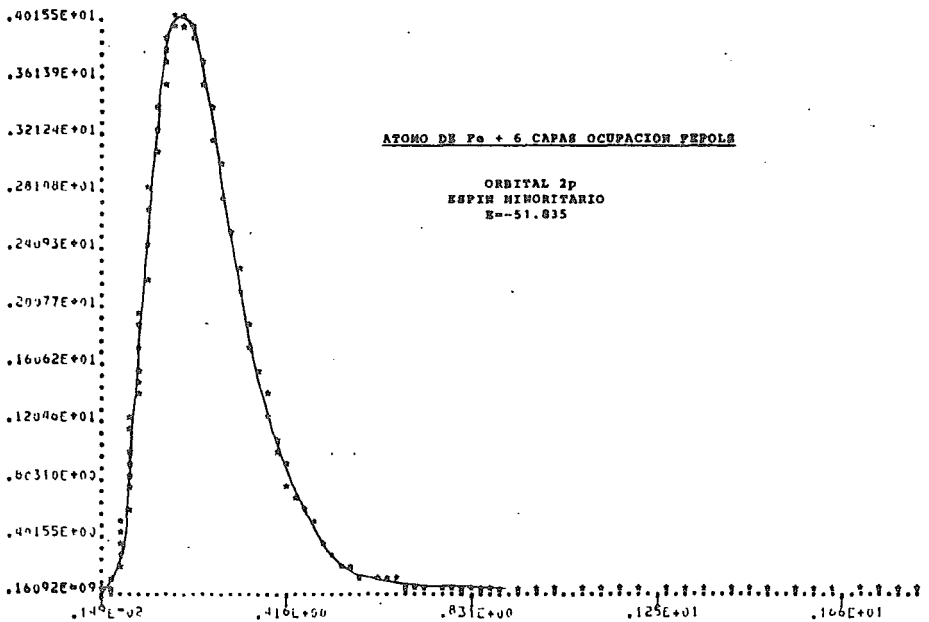


FIGURA 13 : DENSIDADES RADIALES

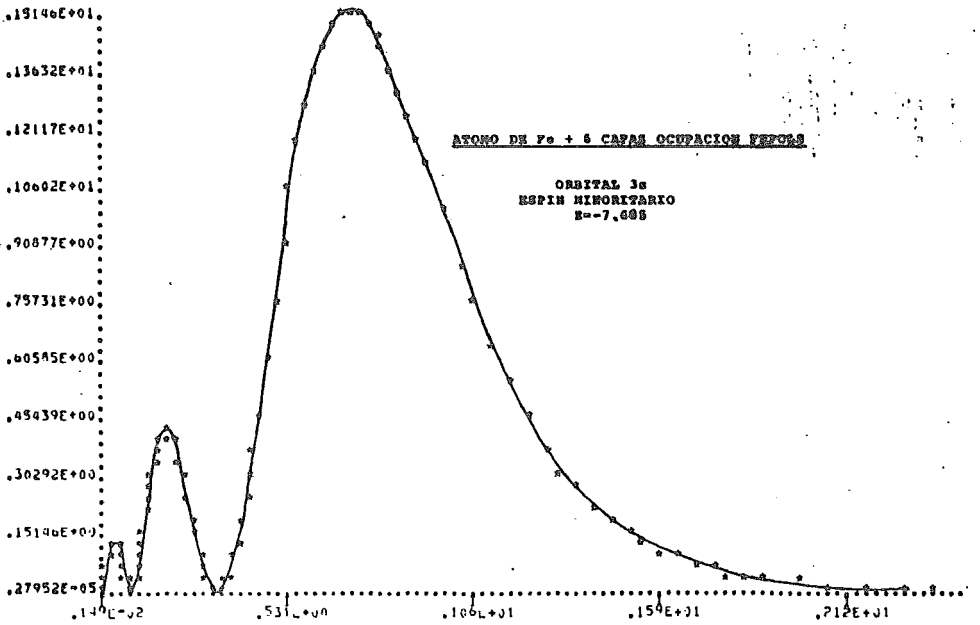
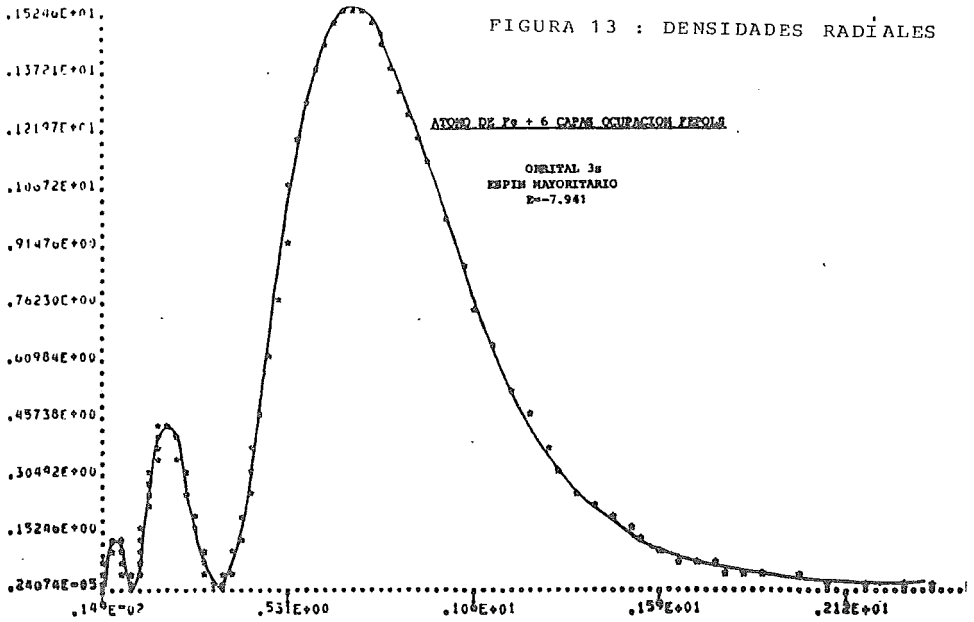


FIGURA 14 : DENSIDADES RADIALES

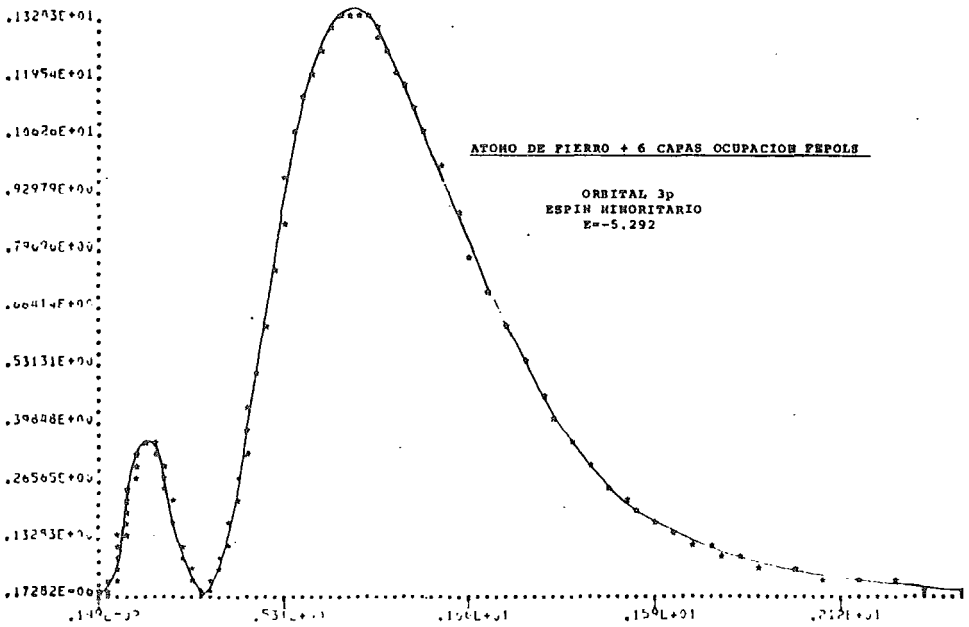
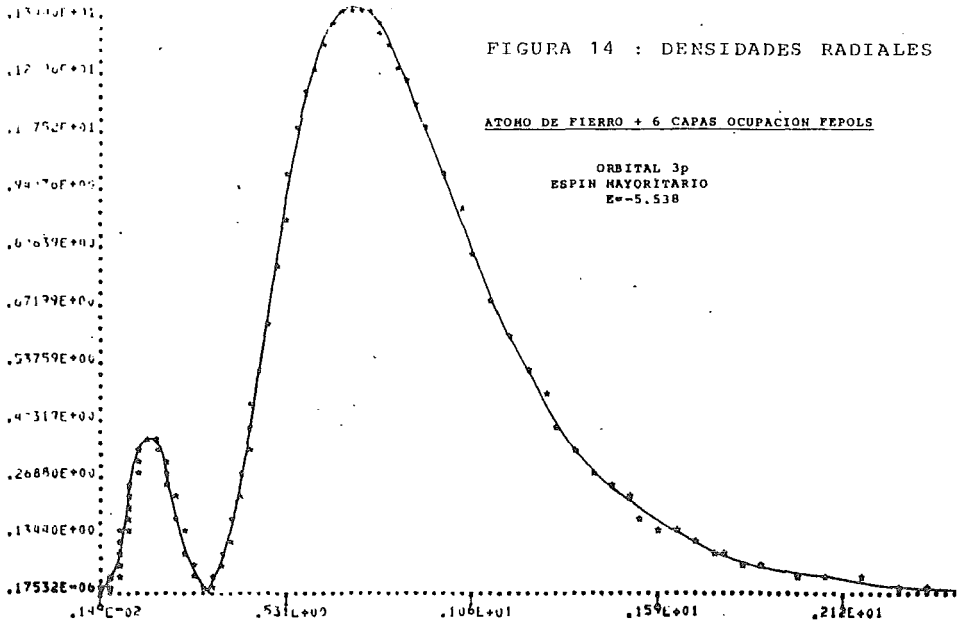


FIGURA 15 : DENSIDADES RADIALES

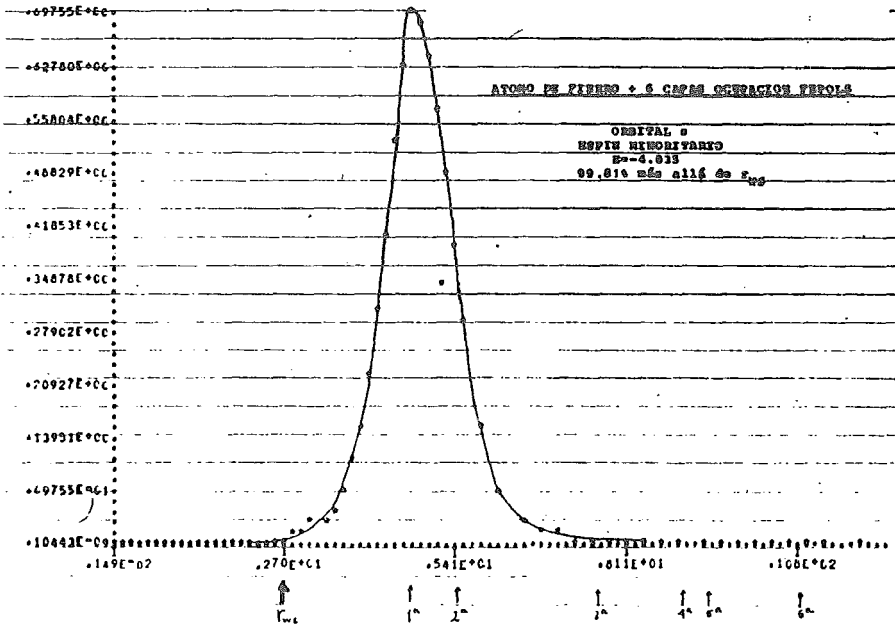
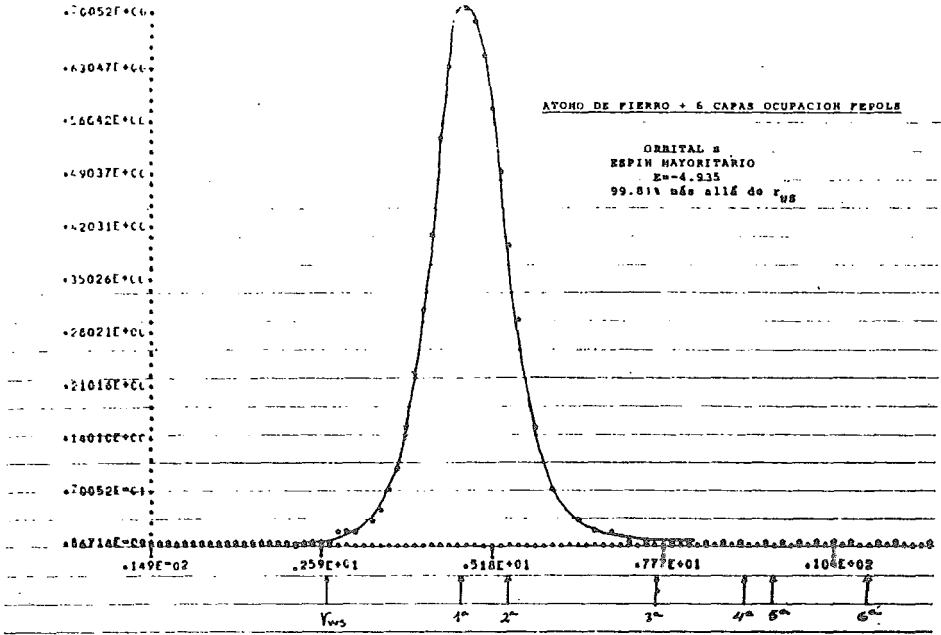


FIGURA 16 : DENSIDADES RADIALES

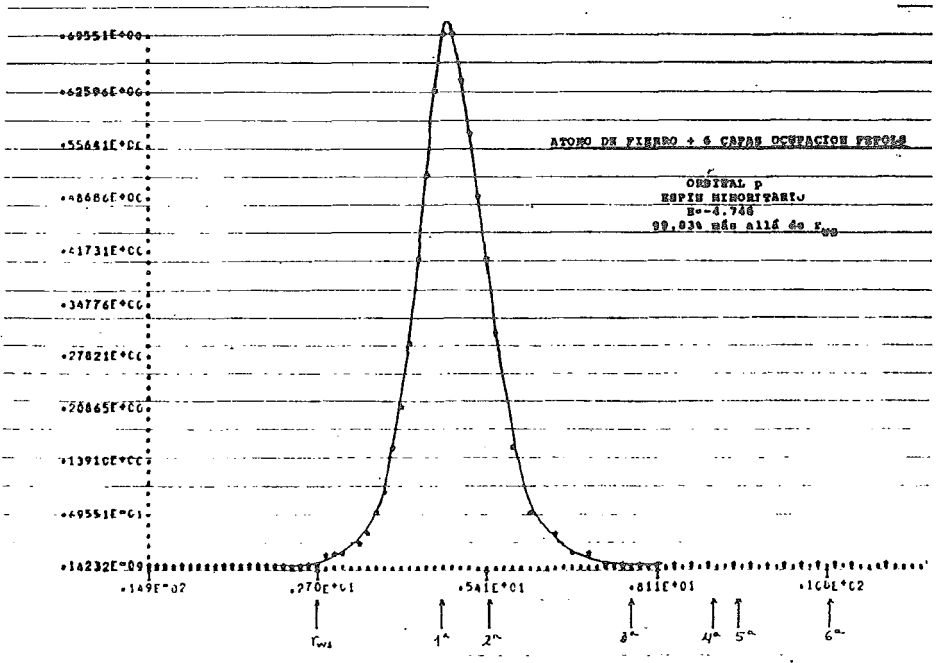
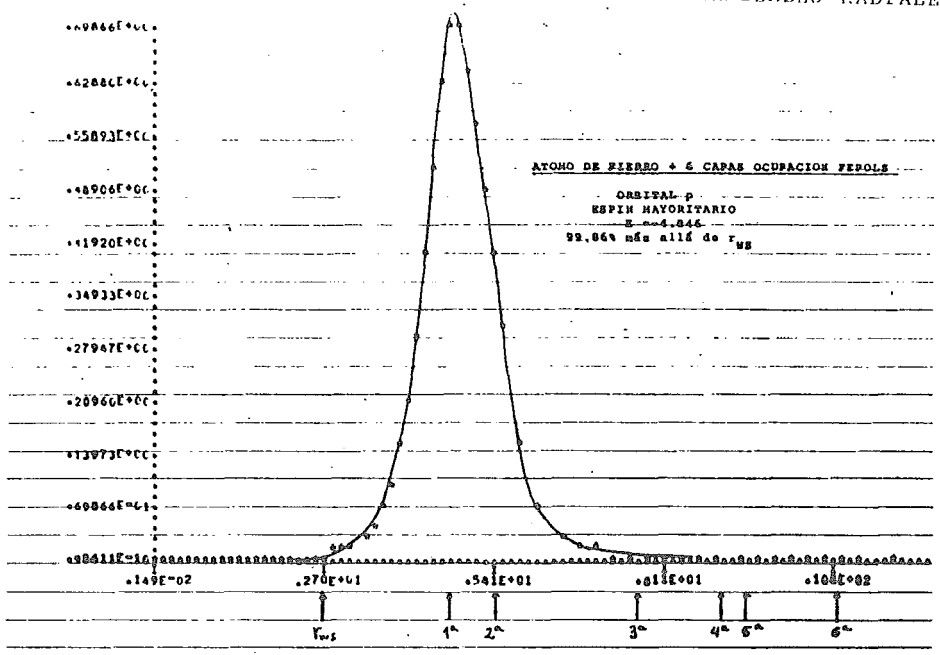


FIGURA 17 : DENSIDADES RADIALES

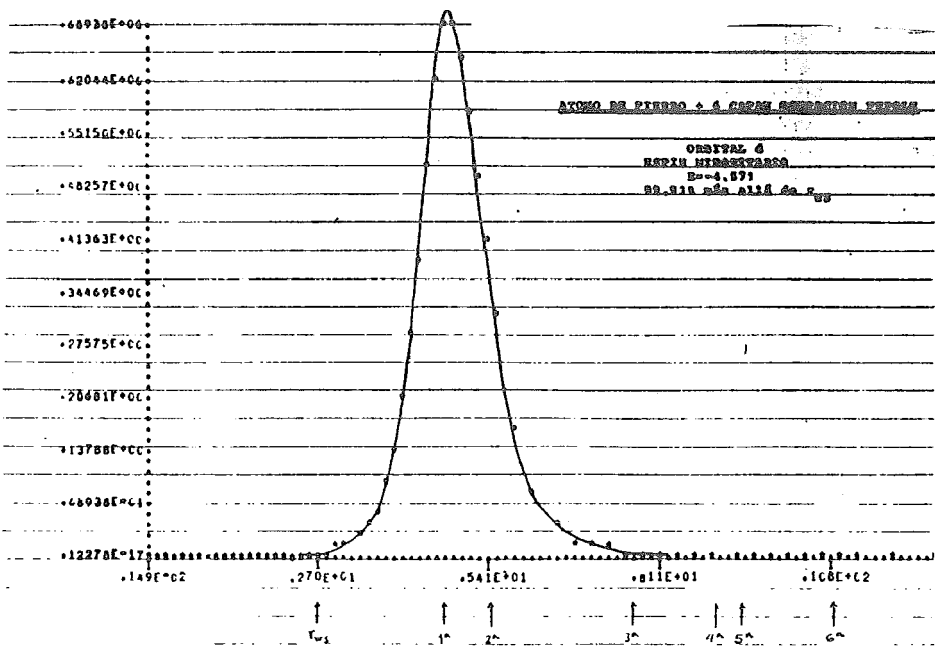
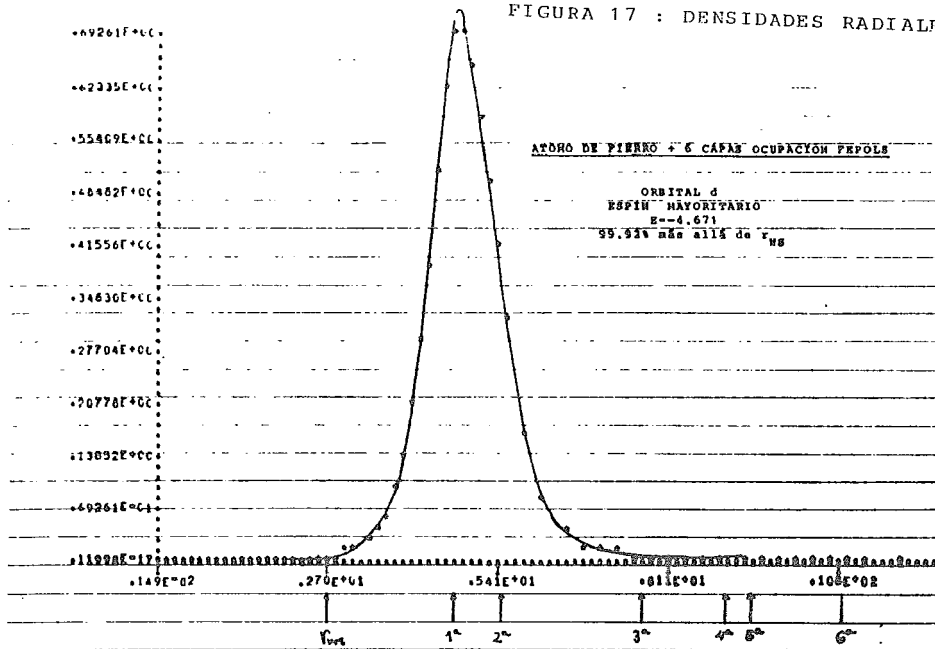


FIGURA 18. : DENSIDADES RADIALES

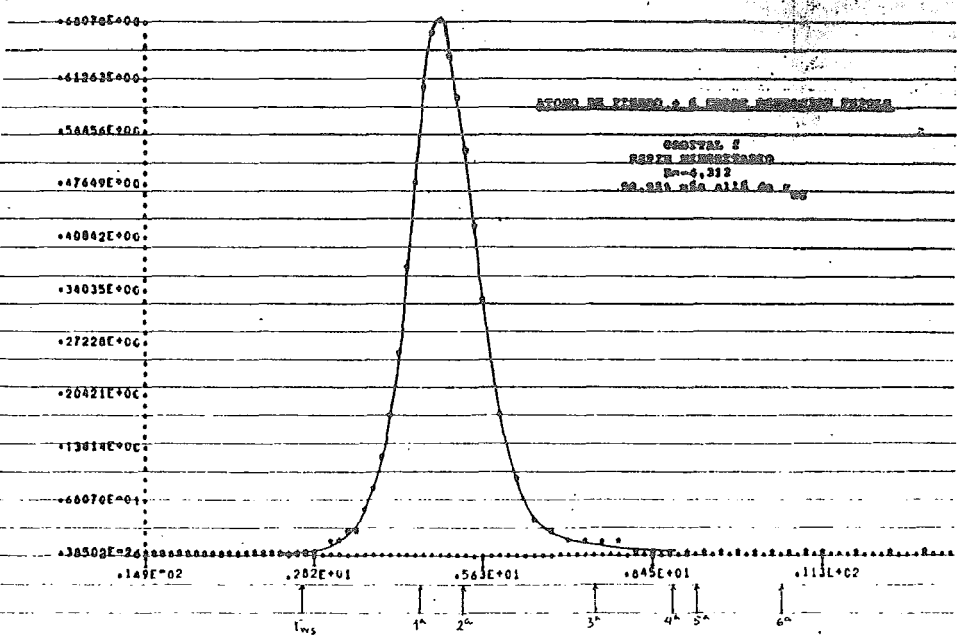
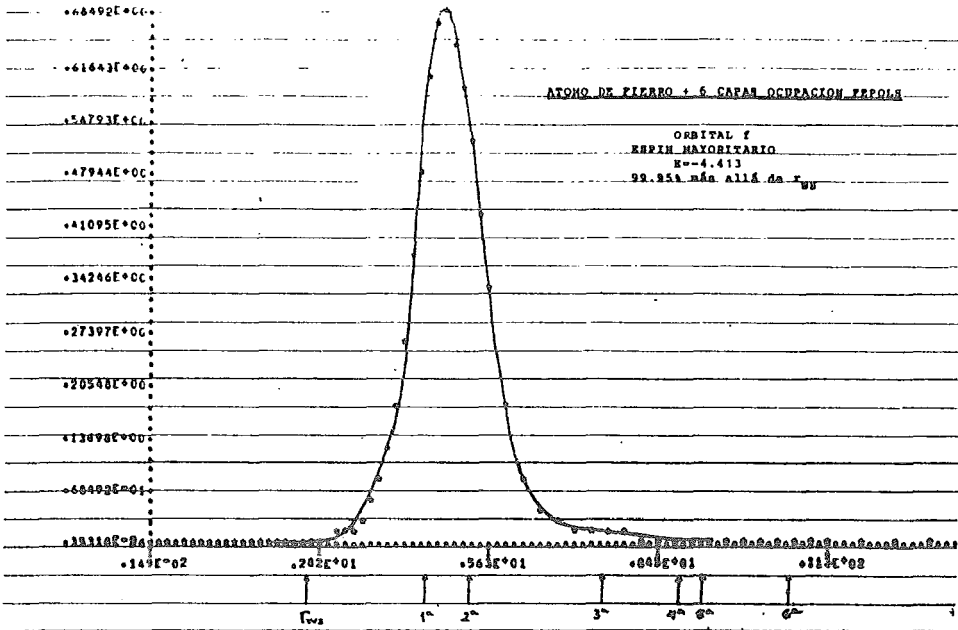


FIGURA 19 : DENSIDADES RADIALES

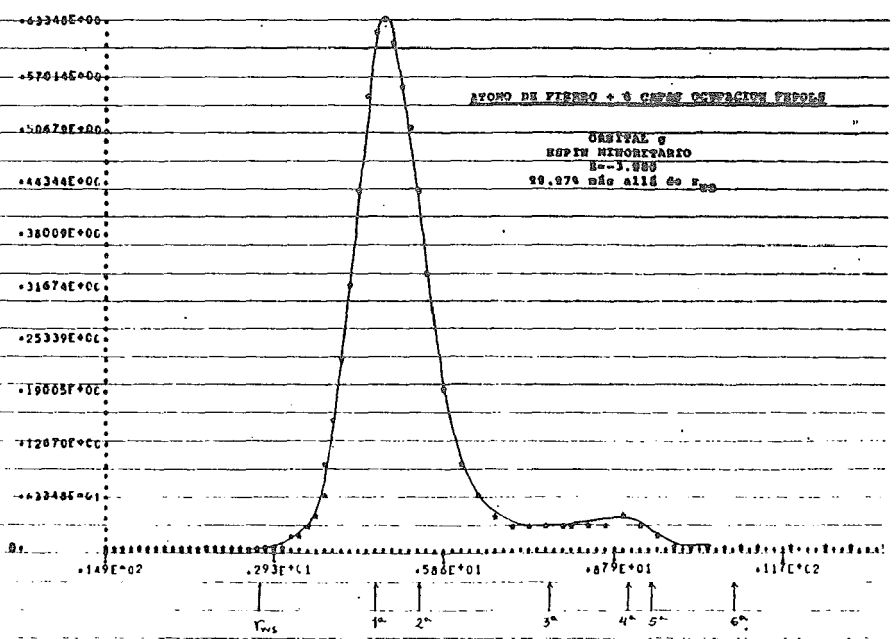
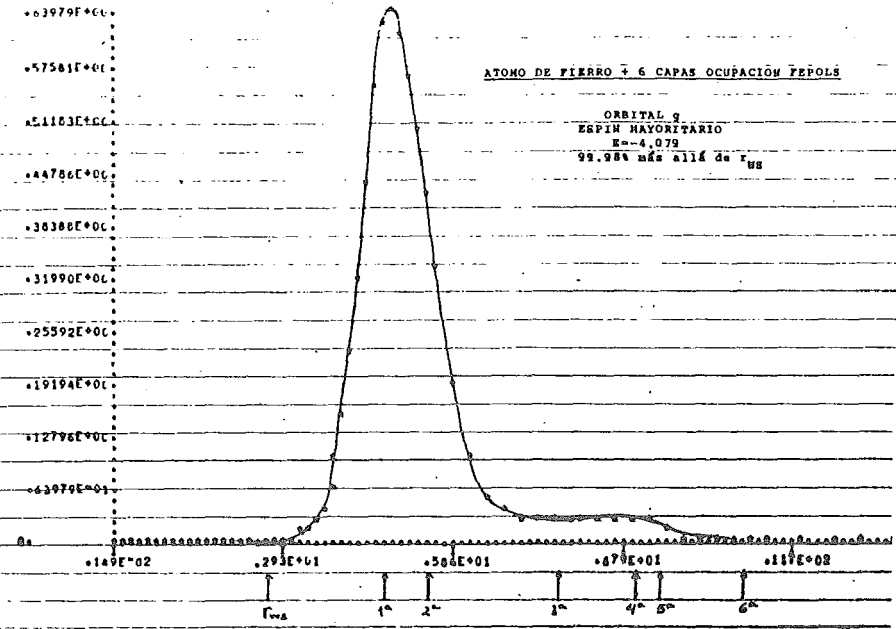


FIGURA 20 : DENSIDADES RADIALFS

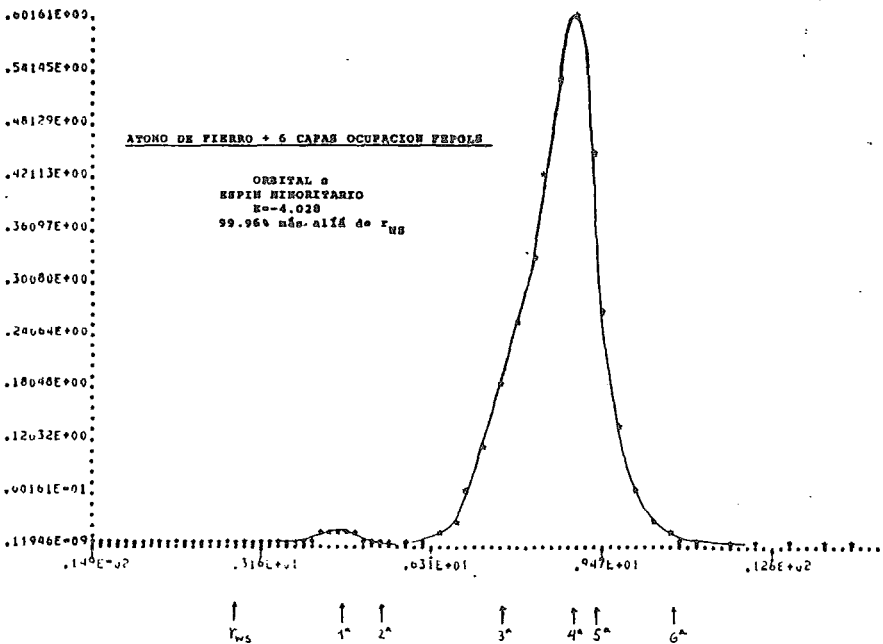
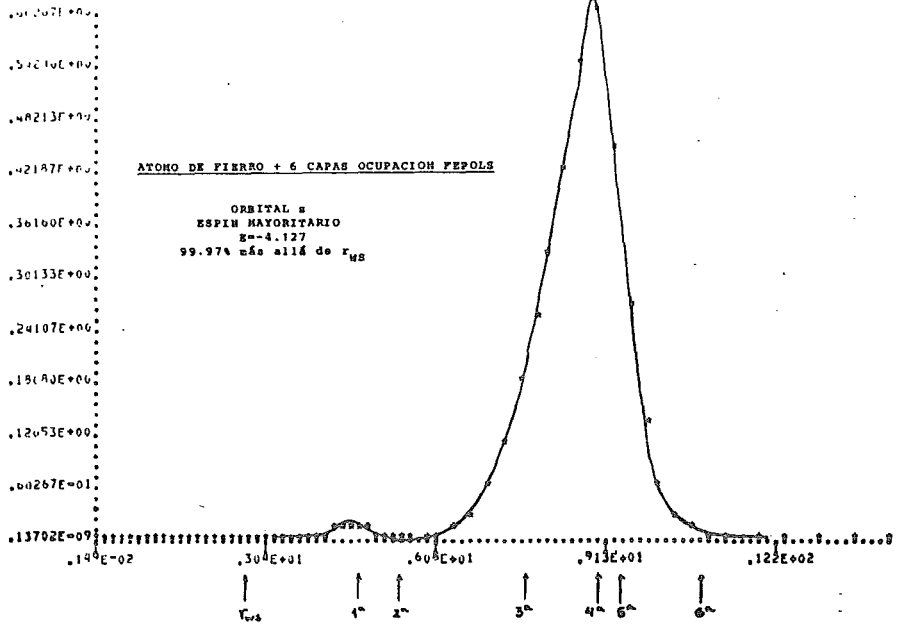


FIGURA 21 : DENSIDADES RADIALES

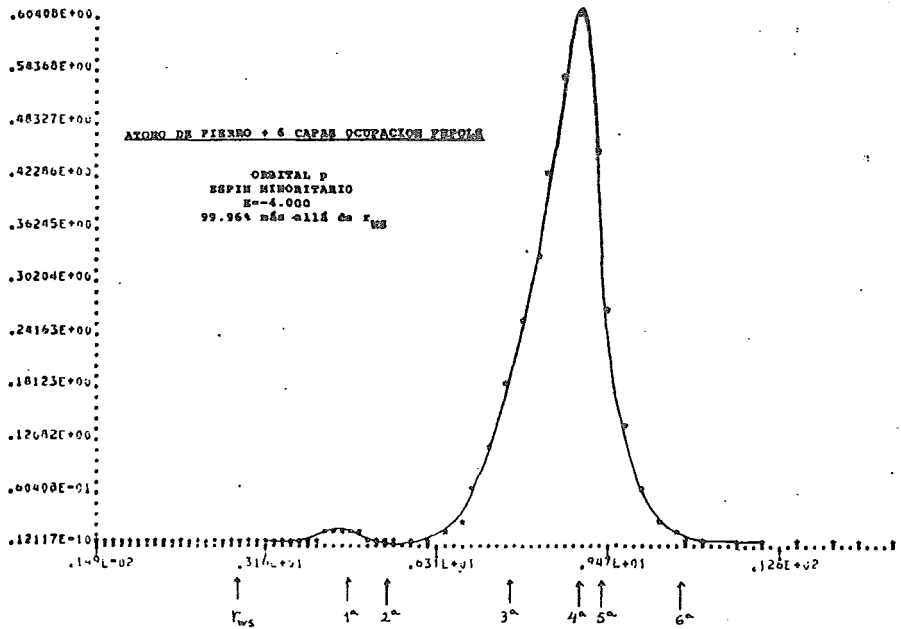
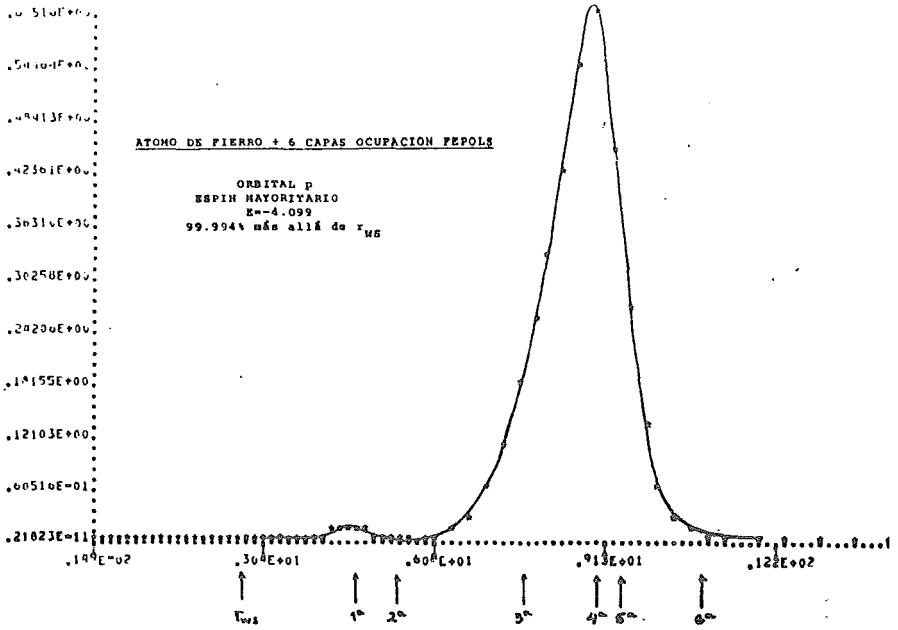


FIGURA 22 : DENSIDADES RADIALES

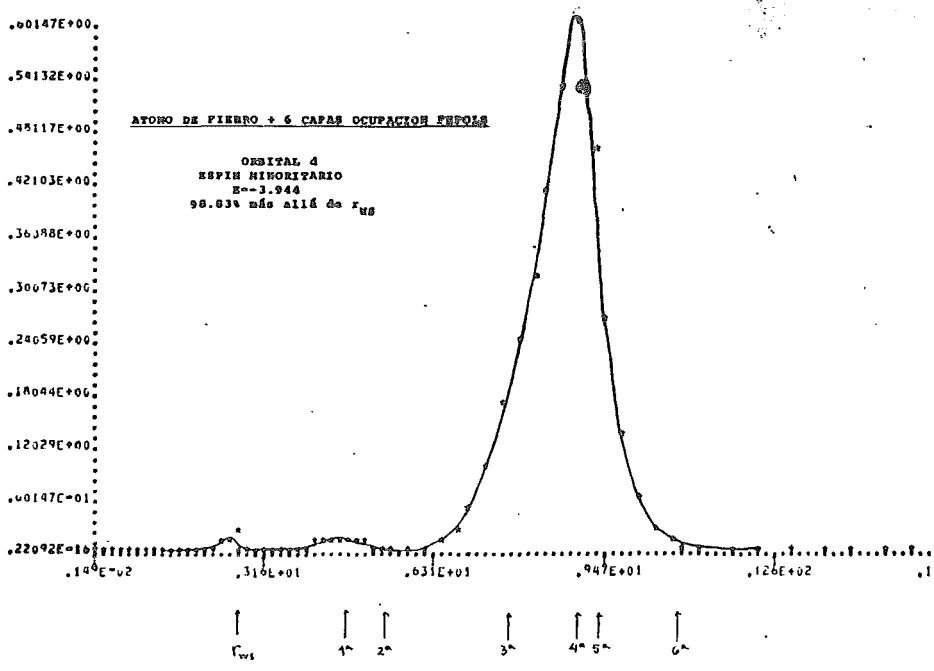
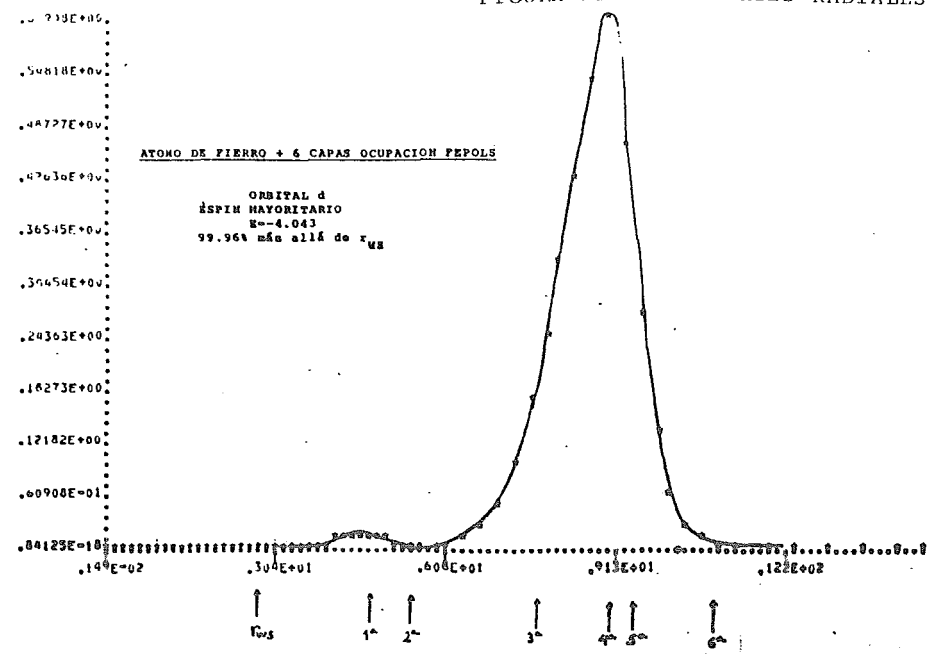


FIGURA 23 : DENSIDADES RADIALES

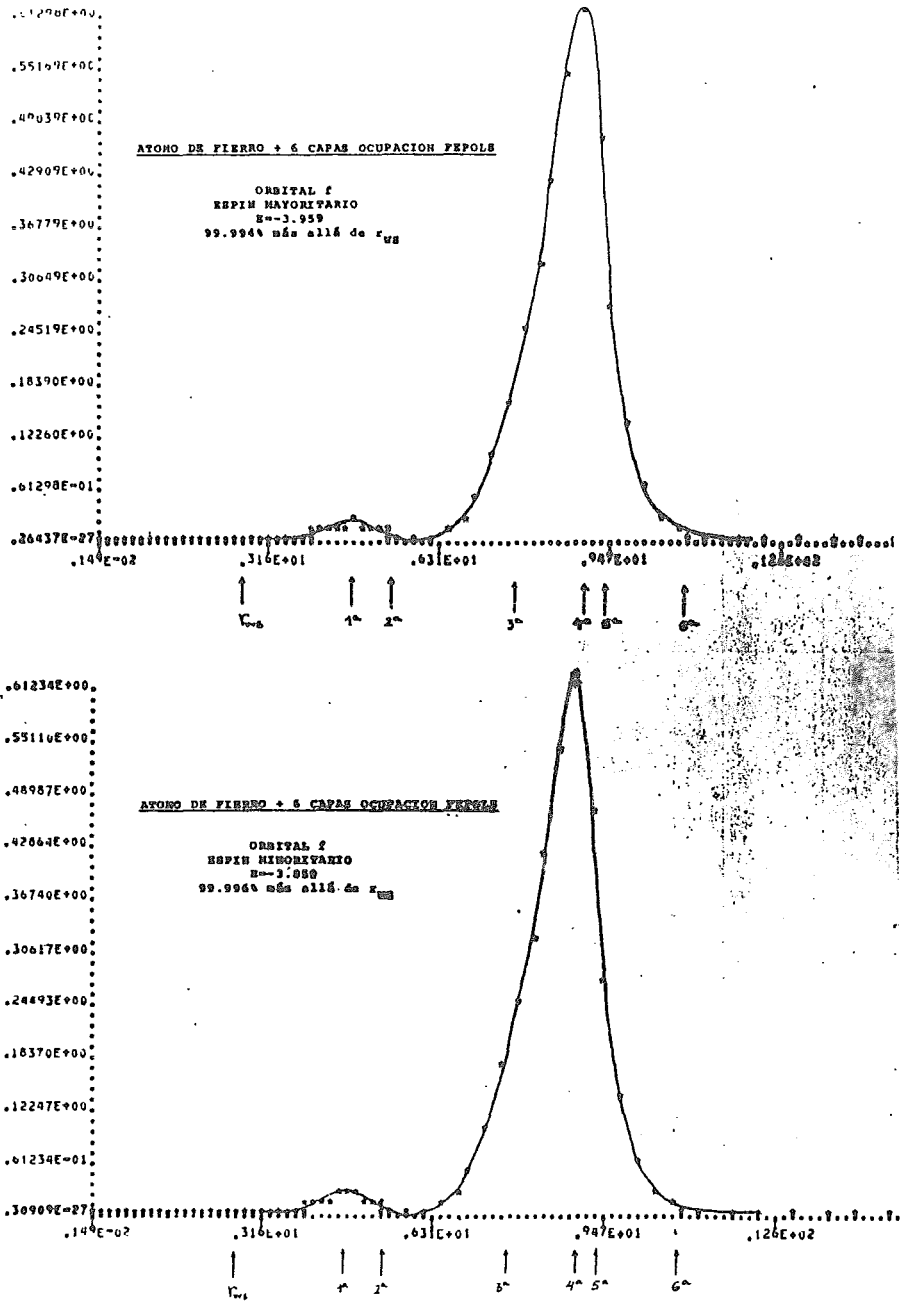


FIGURA 24 : DENSIDADES RADIALES

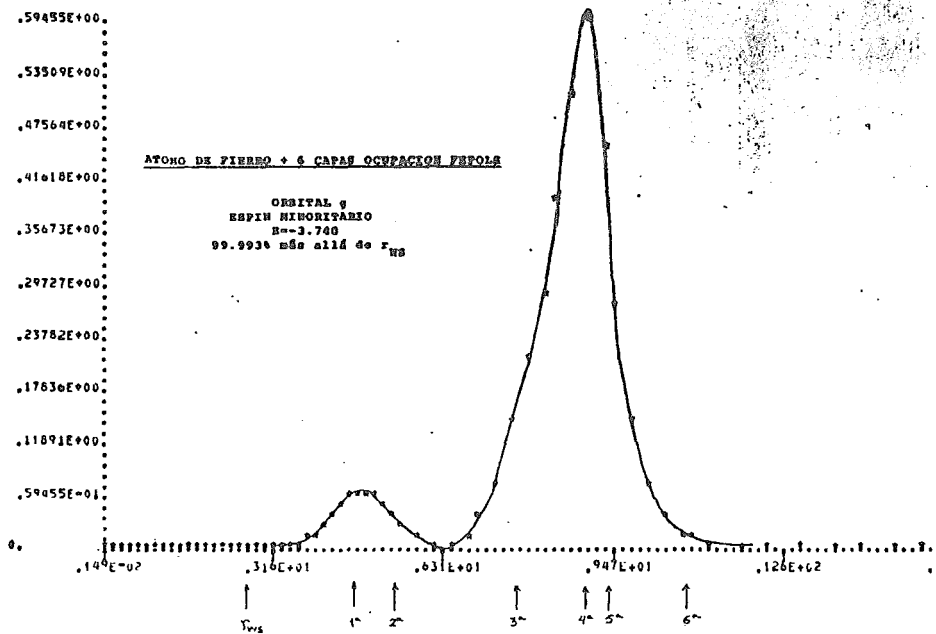
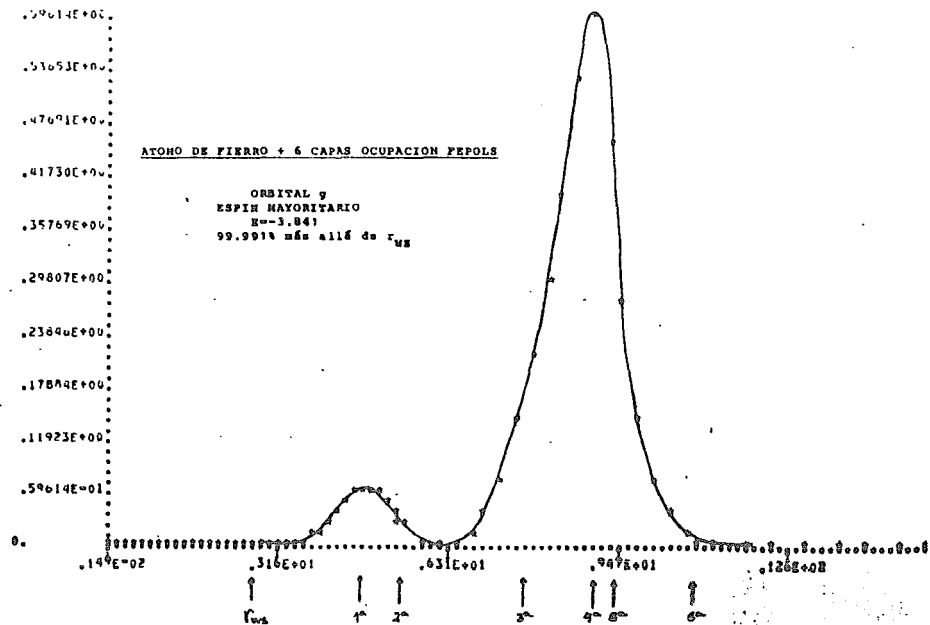


FIGURA 25 : DENSIDADES RADIALES.

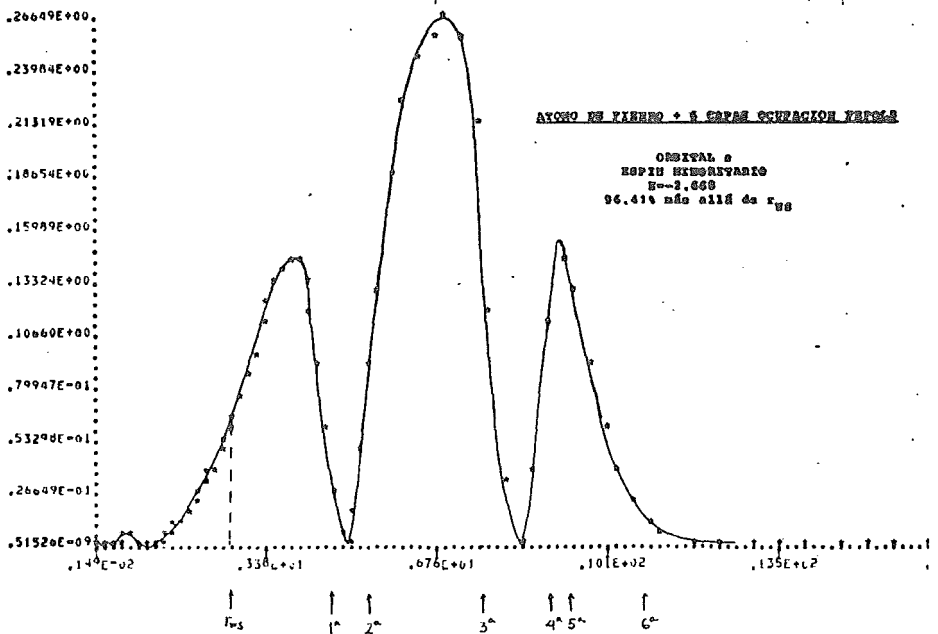
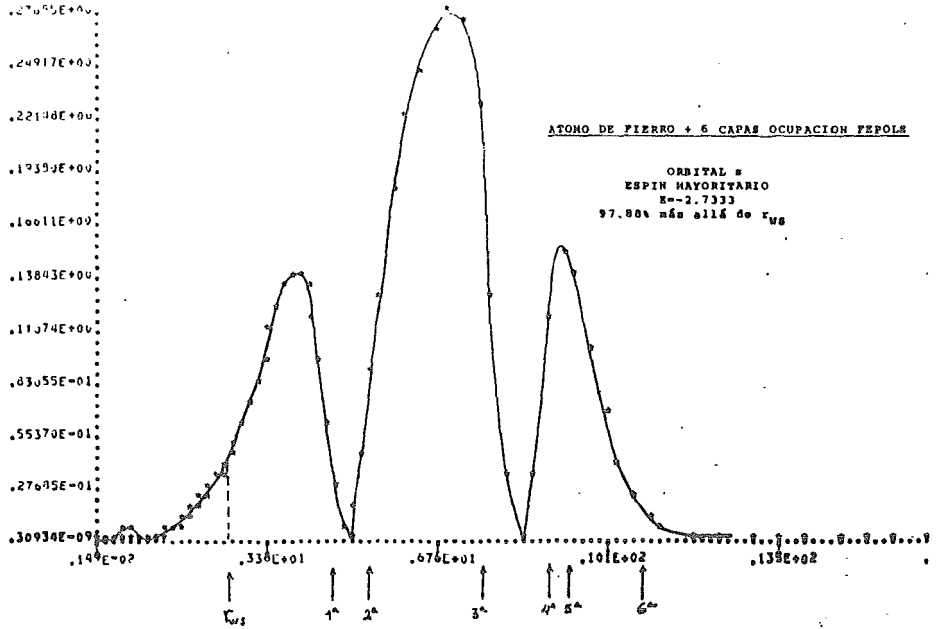


FIGURA 26 : DENSIDADES RADIALES

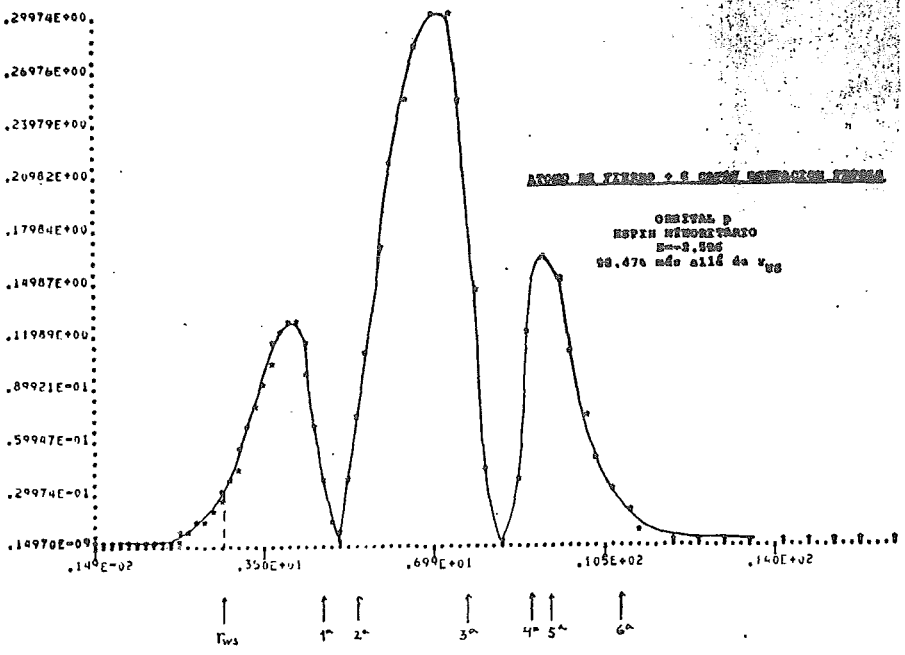
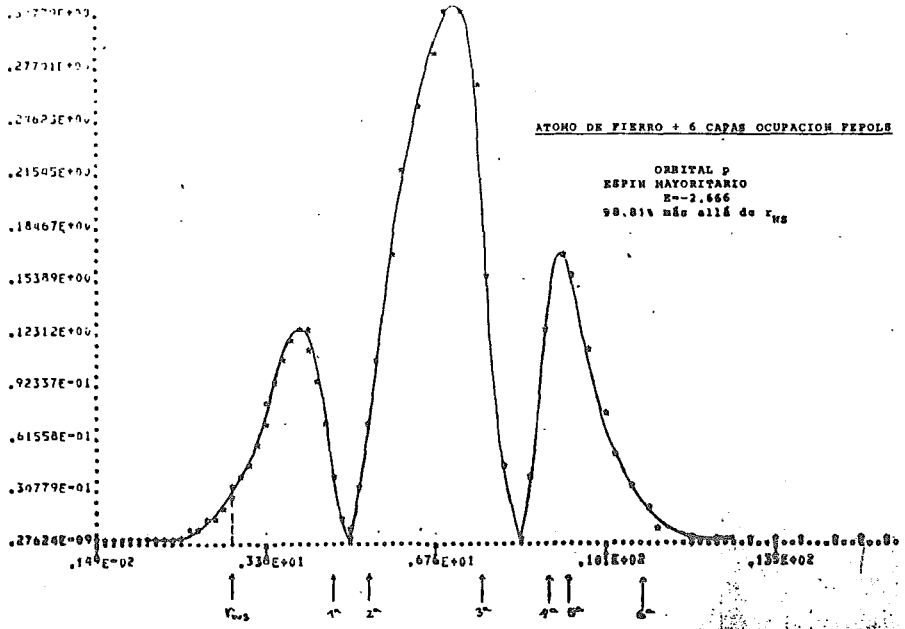


FIGURA 27 : DENSIDADES RADIALES

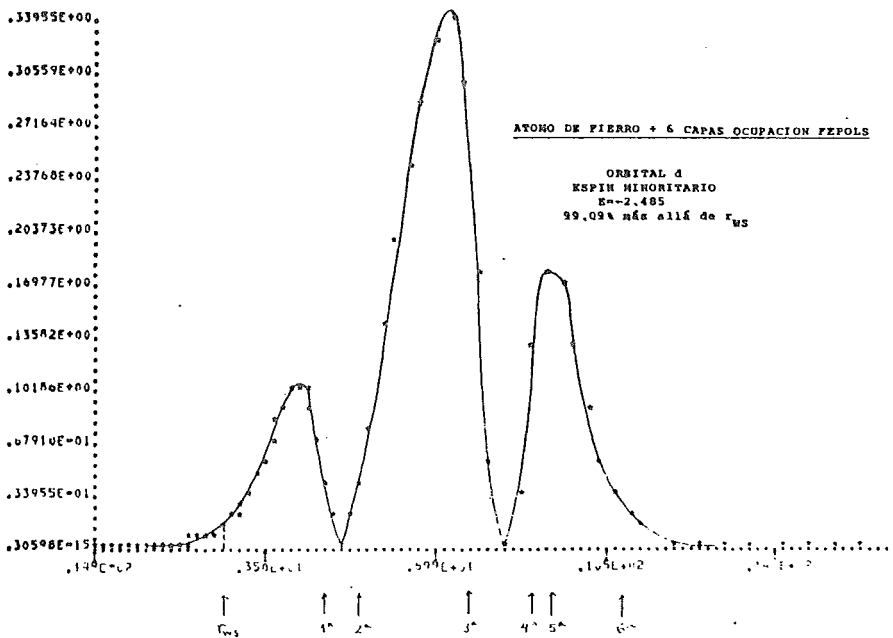
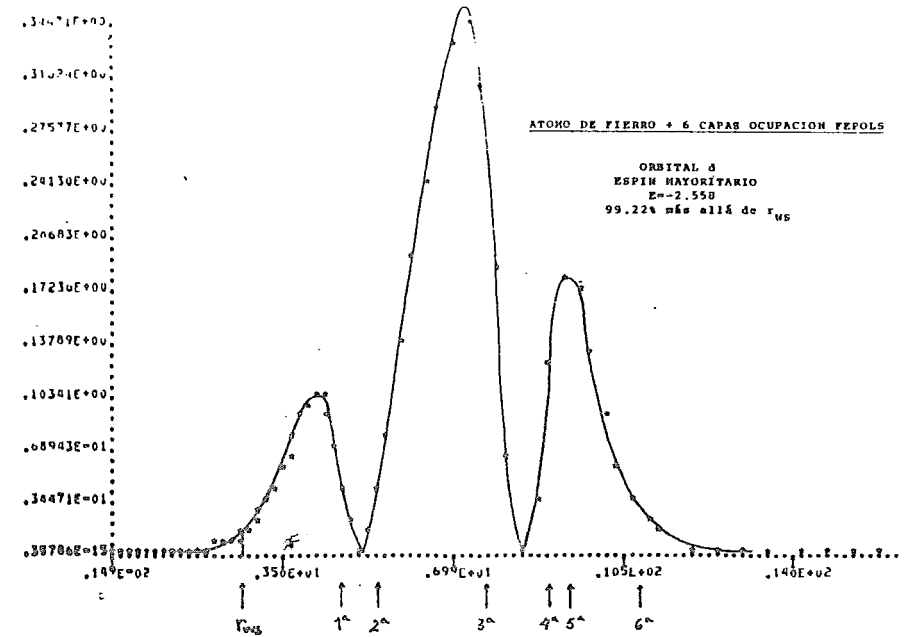


FIGURA 28 : DENSIDADES RADIALES

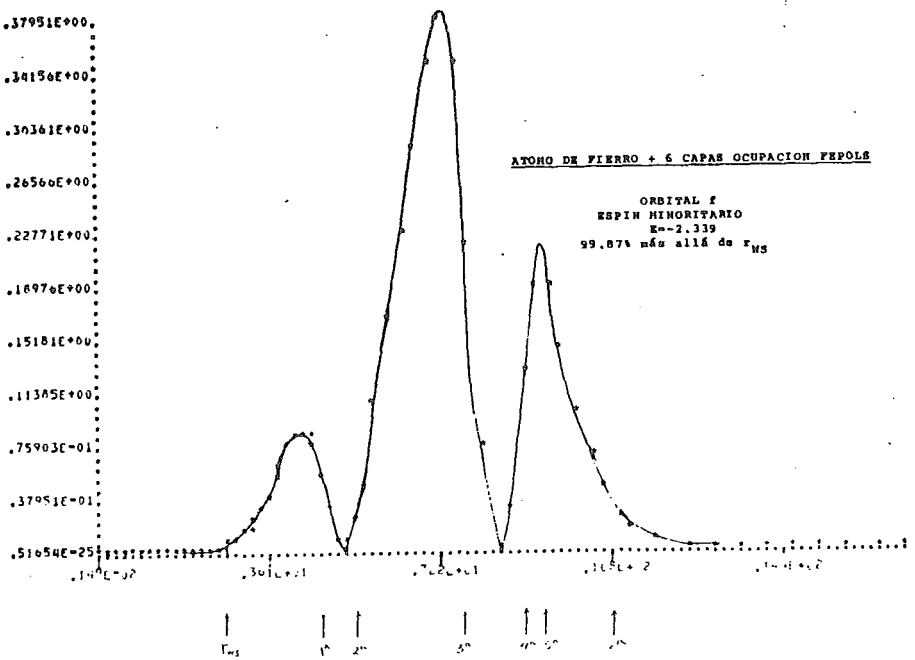
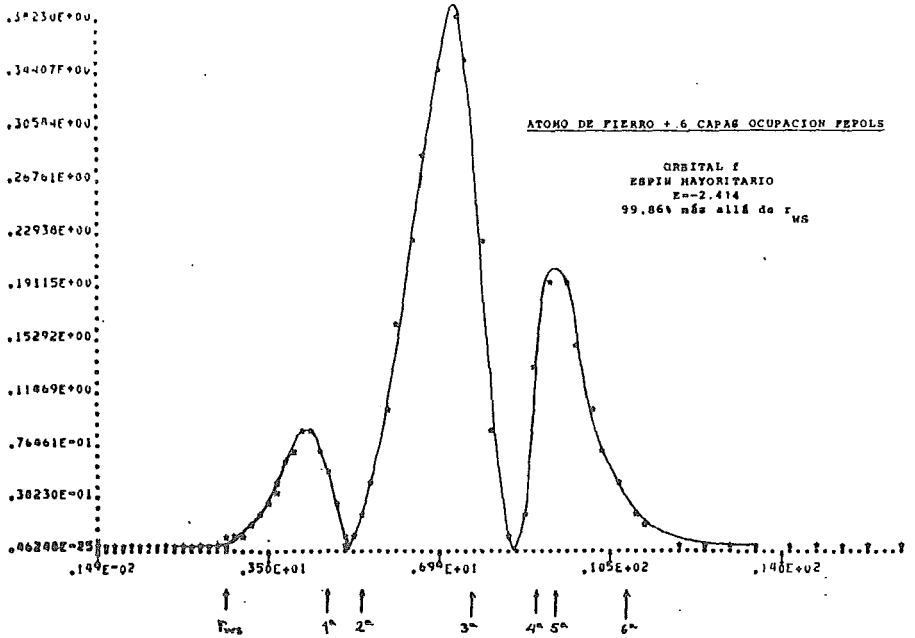


FIGURA 29 : DENSIDADES RADIALES

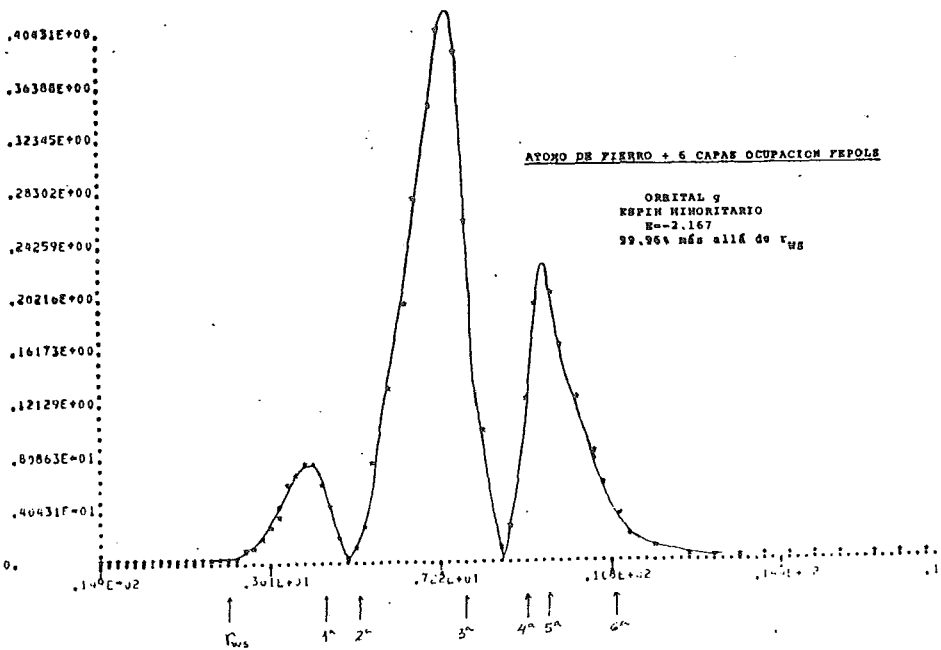
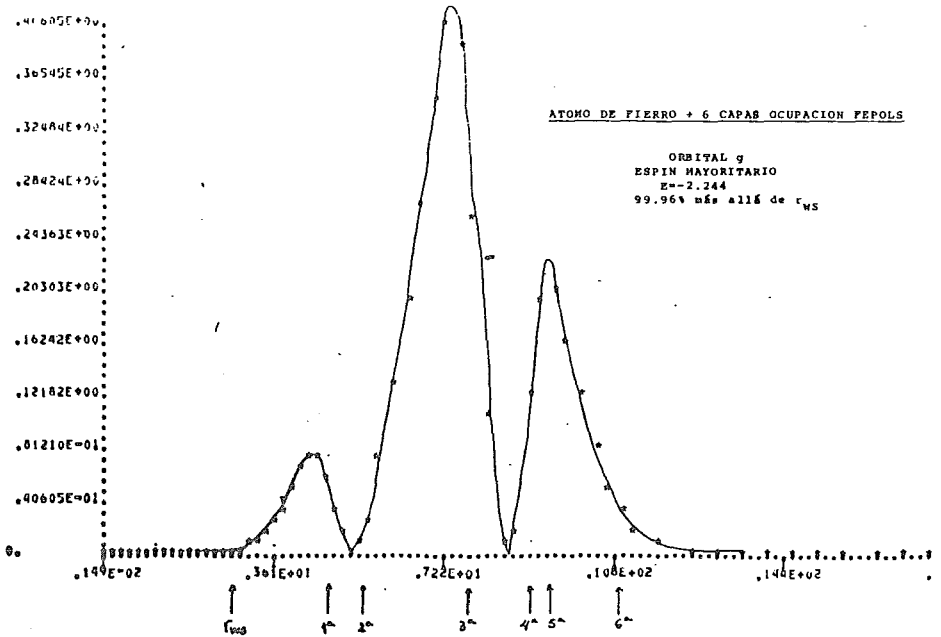


FIGURA 30 : DENSIDADES RADIALES

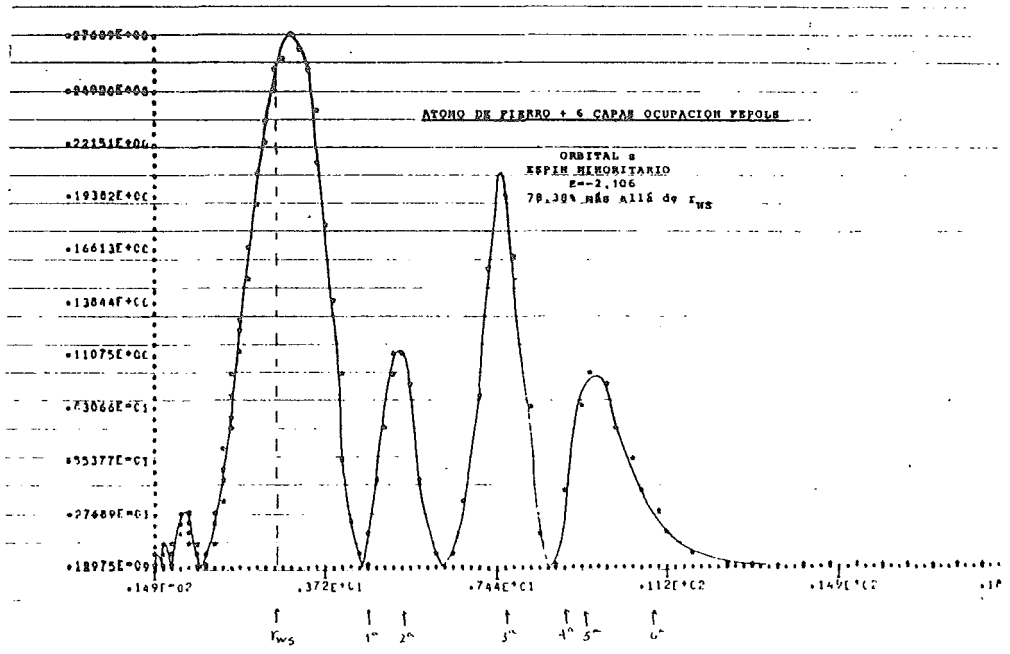
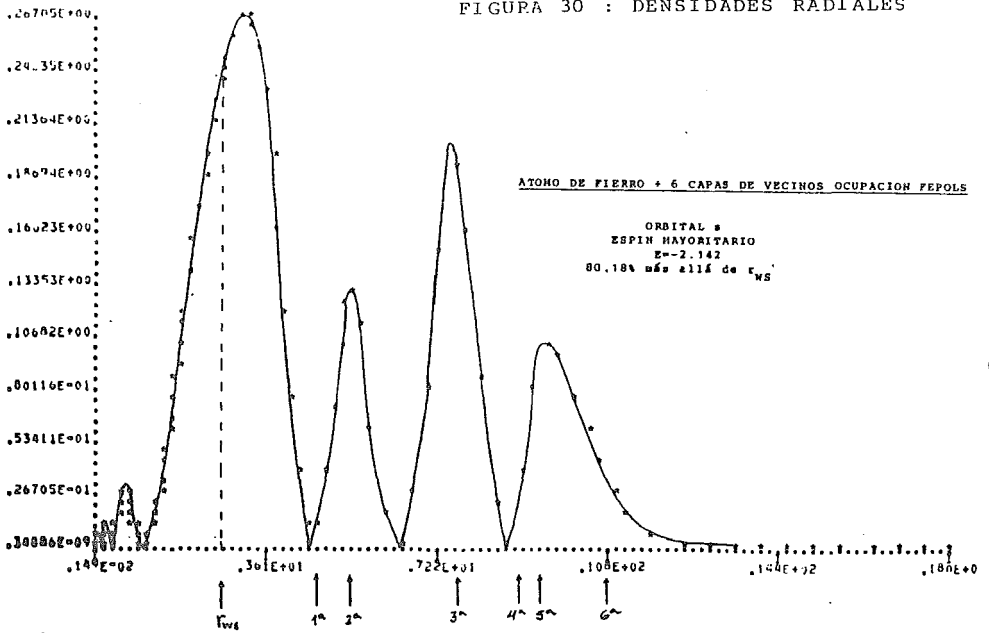


FIGURA 31 : DENSIDADES RADIALES

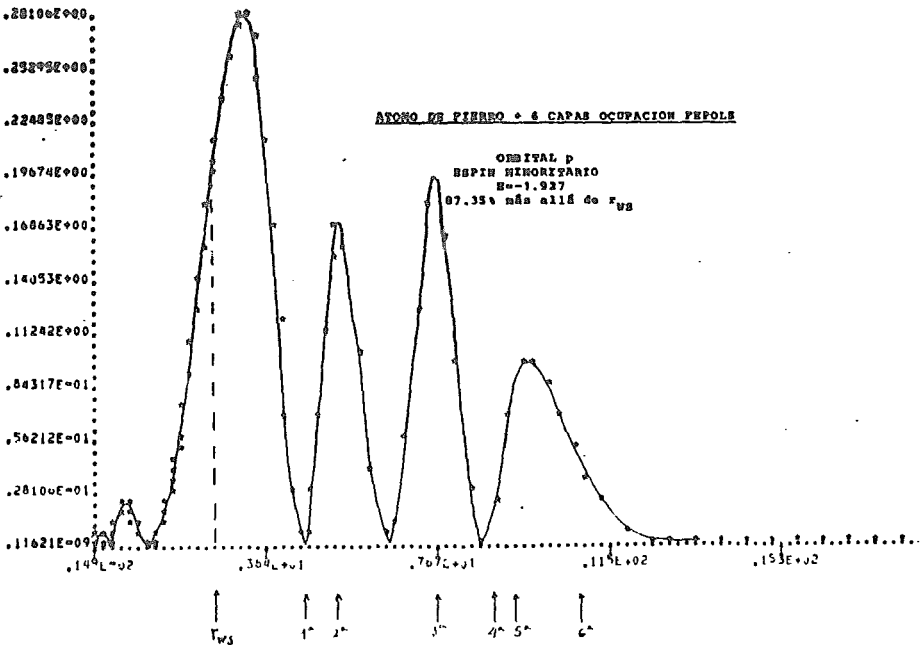
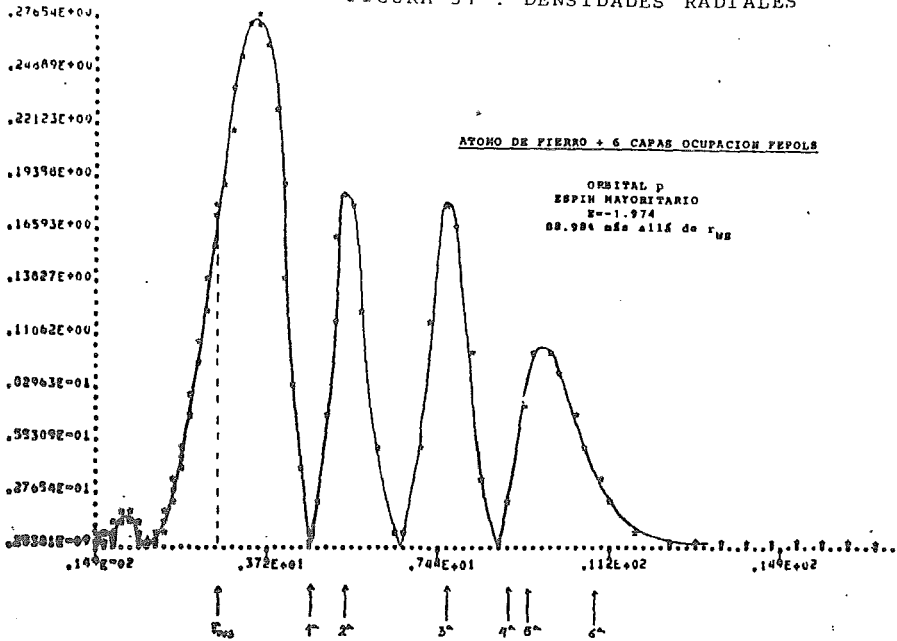


FIGURA 32 : DENSIDADES RADIALES

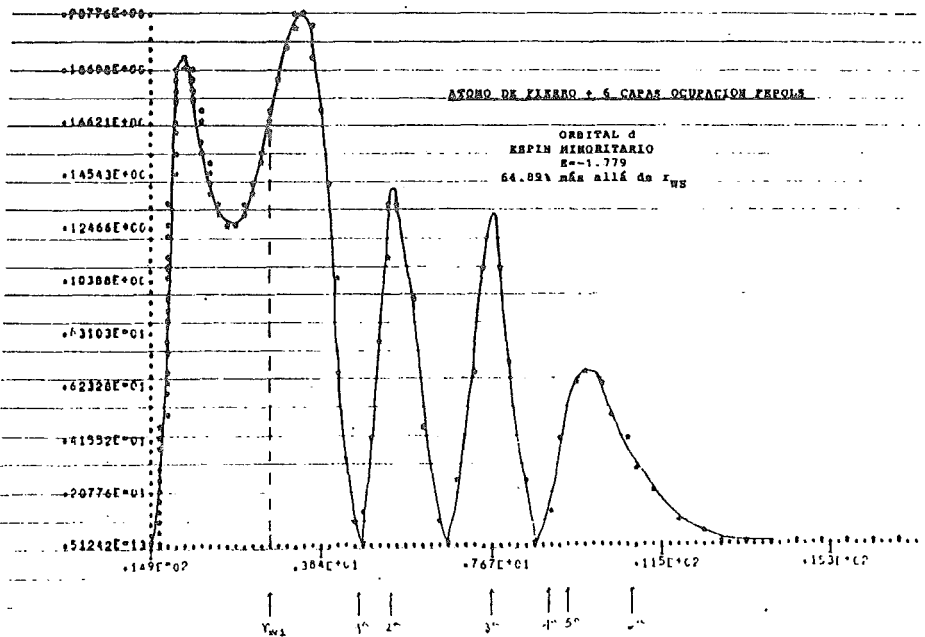
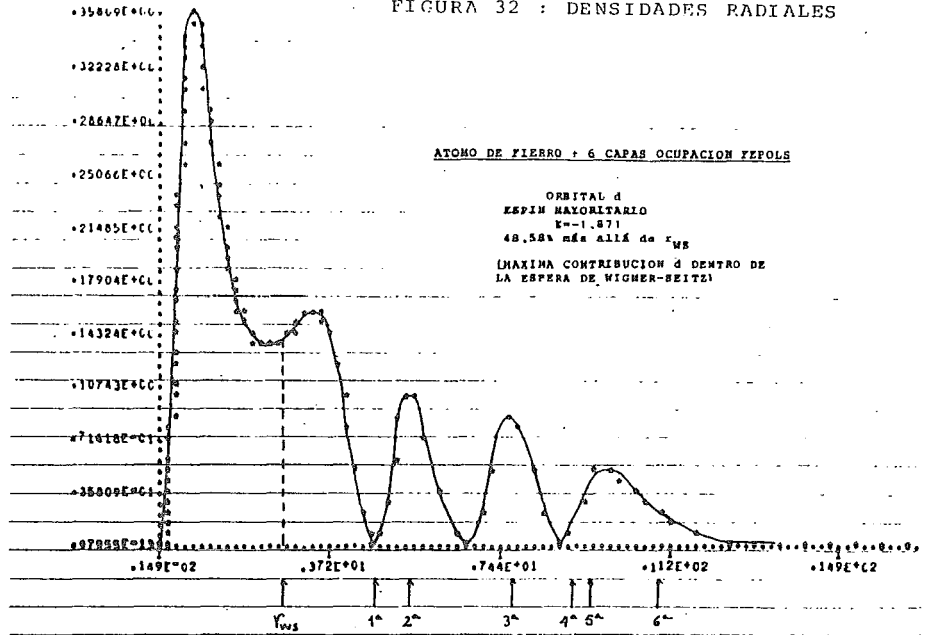


FIGURA 33 : DENSIDADES RADIALES

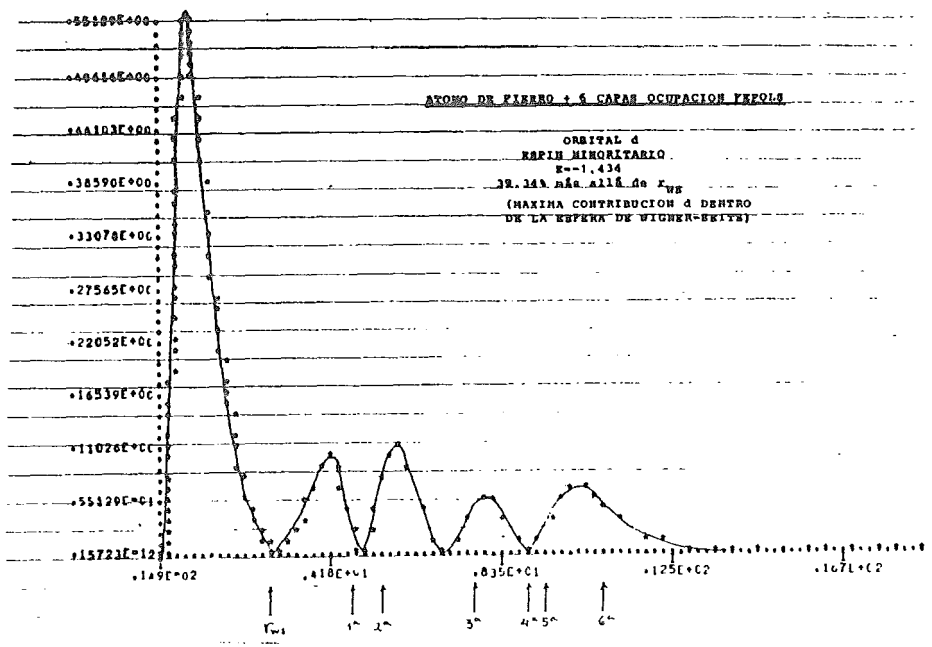
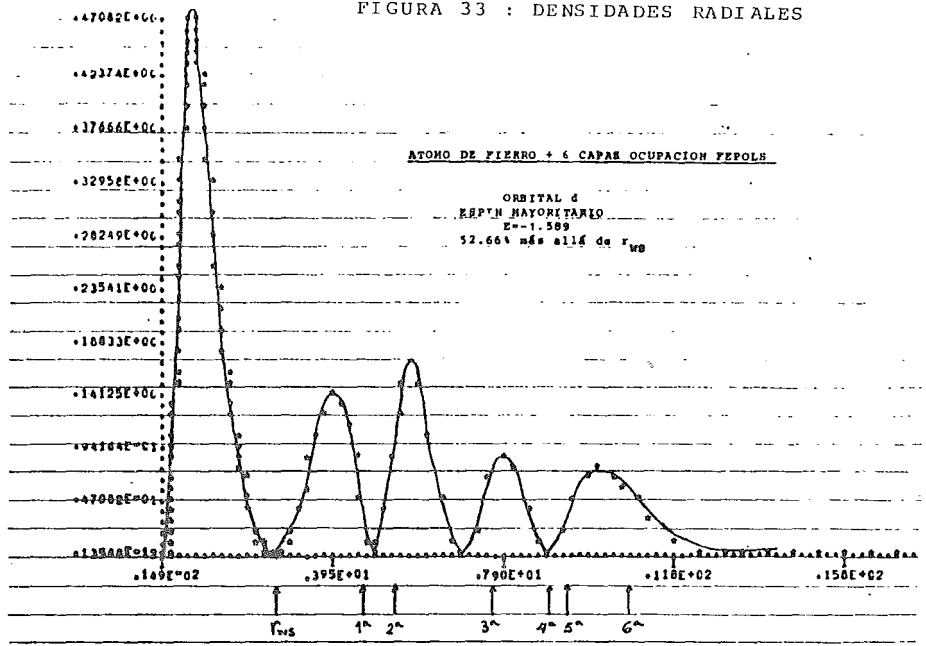


FIGURA 34 : DENSIDADES RADIALES

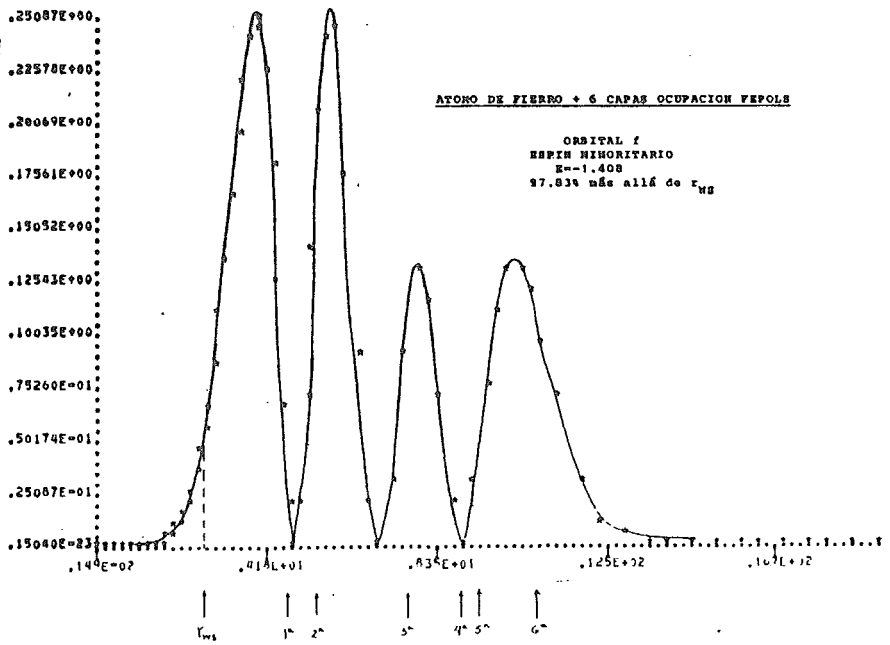
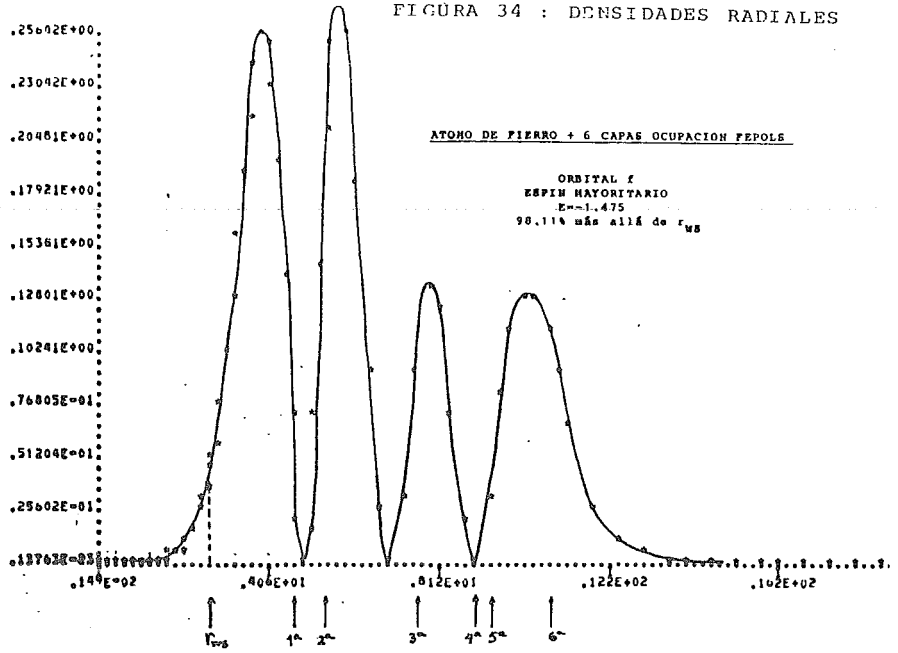


FIGURA 35 : DENSIDADES RADIALES

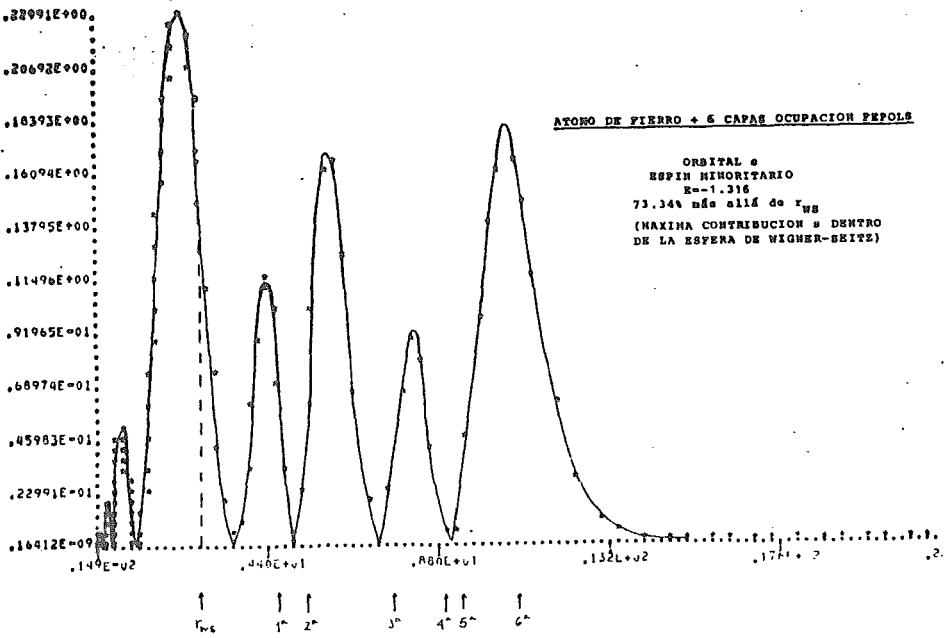
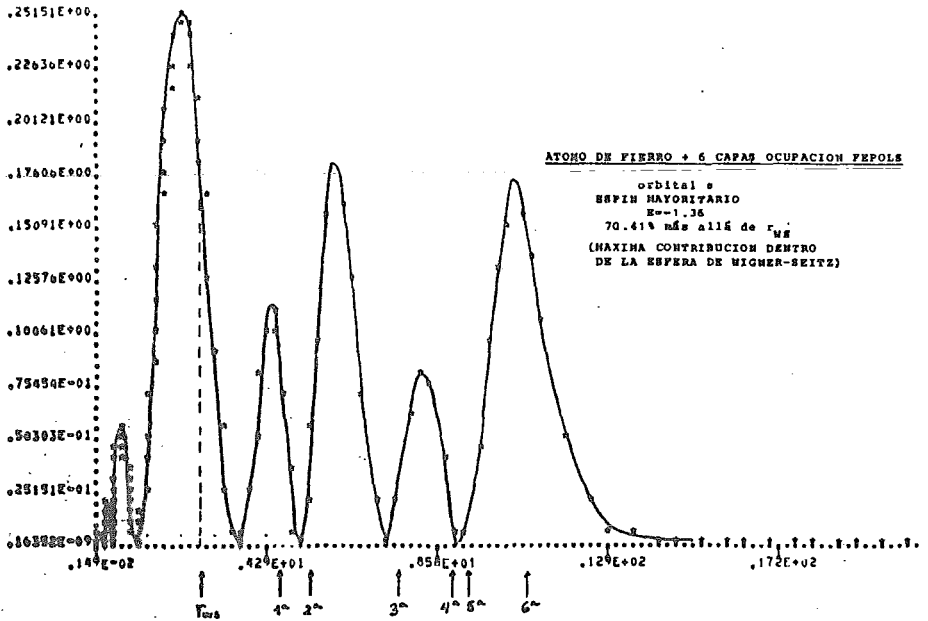


FIGURA 36 : DENSIDADES RADIALES

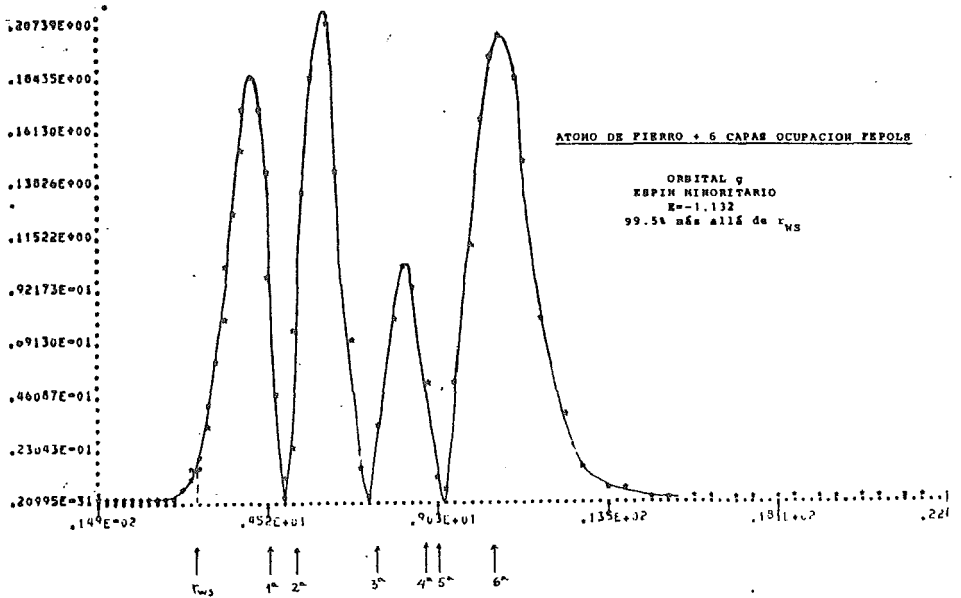
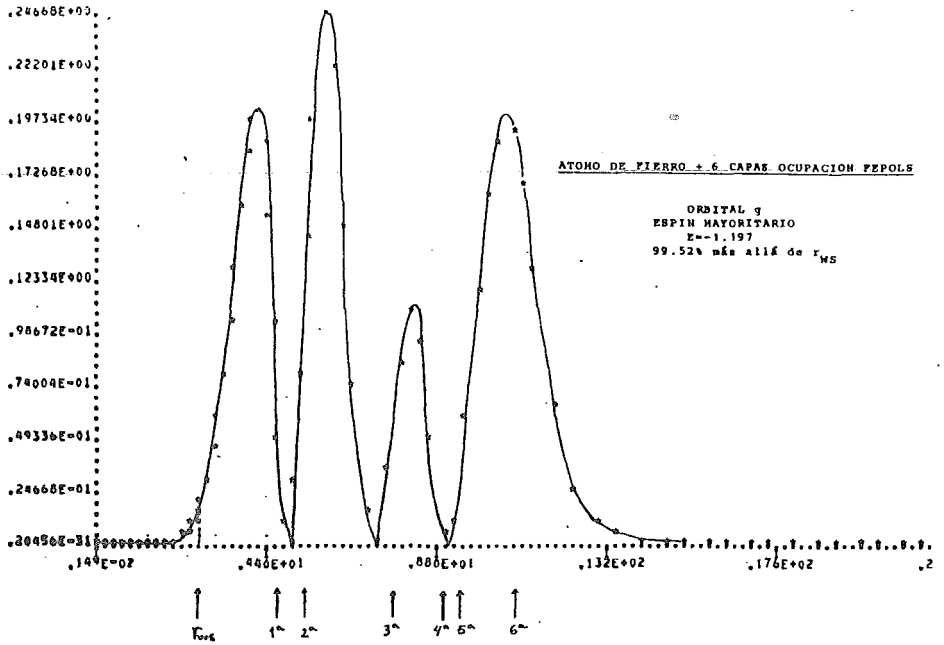


FIGURA 37 : DENSIDADES RADIALES

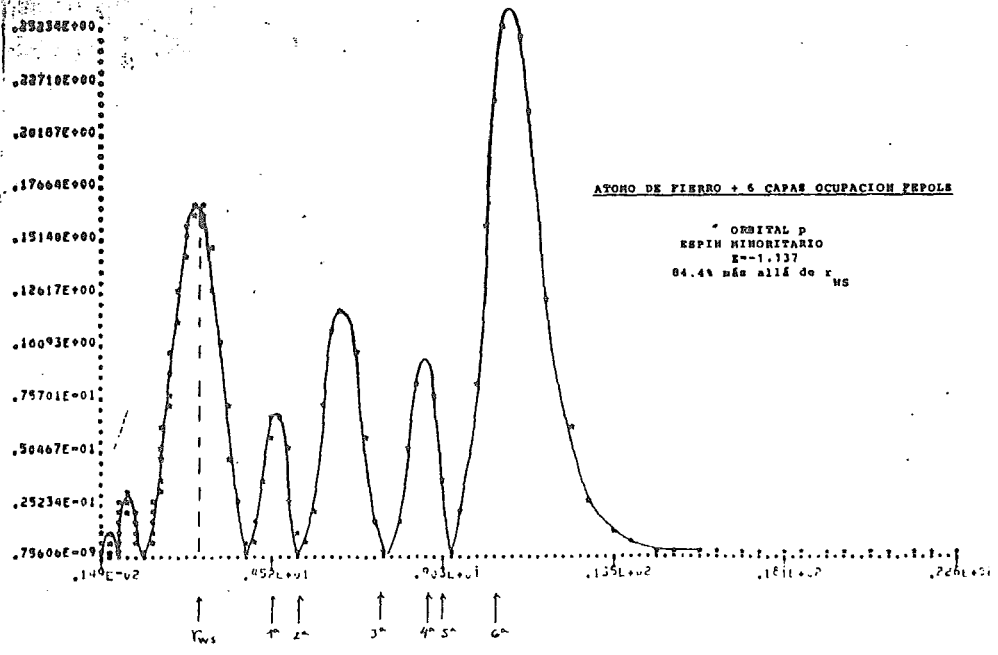
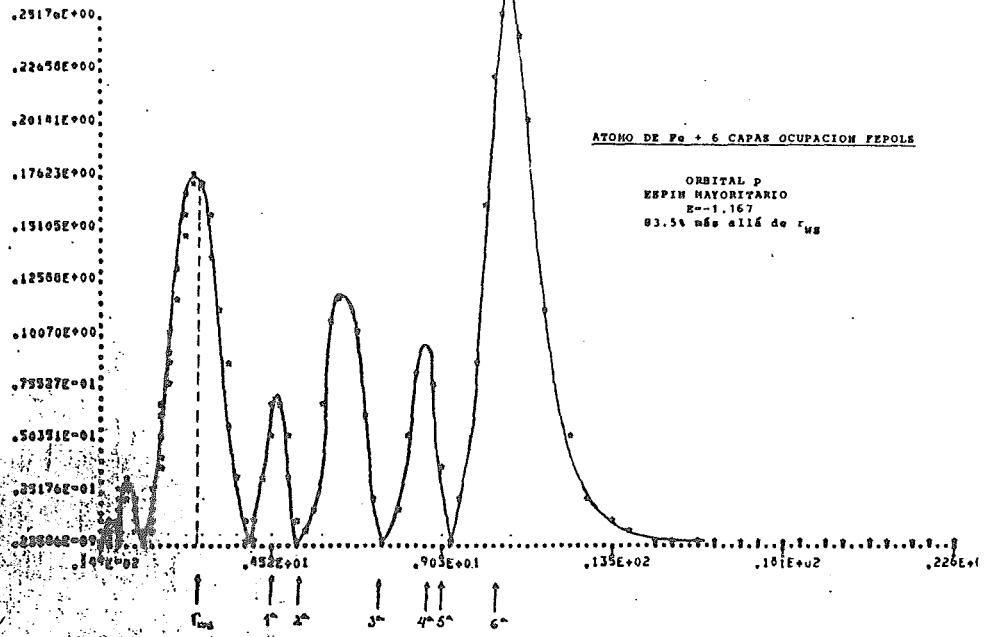


TABLA 3

DENSIDAD LOCAL INTEGRADA DE ESTADOS

# orbital	espín	$-\epsilon_{\mu}$	$\int \rho_{\mu}(r) dr$	Densidad integrada(estados de valencia)			
				S_{WS}	↓	↑	TOTAL
1	s	↑	4.9354	0.001393	-----	0.001393	0.001393
2	p	↑	4.8465	0.004023	-----	0.005416	0.005416
3	s	↓	4.8353	0.00192	0.00192	-----	0.007336
4	p	↓	4.7462	0.00528	0.00720	-----	0.012616
5	d	↑	4.6713	0.003995	-----	0.009411	0.016611
6	d	↓	4.5710	0.00431	0.01151	-----	0.20921
7	f	↑	4.4142	0.003108	-----	0.012519	0.024029
8	f	↓	4.3124	0.003556	0.015066	-----	0.027585
9	s	↑	4.1274	0.00189	-----	0.014409	0.029475
10	p	↑	4.0993	0.00141	-----	0.015819	0.030885
11	g	↑	4.0794	0.003393	-----	0.019212	0.034278
12	d	↑	4.0432	0.002595	-----	0.021807	0.036873
13	s	↓	4.0281	0.000361	0.015427	-----	0.037234
14	p	↓	4.0000	0.001113	0.016540	-----	0.038347
15	g	↓	3.9799	0.002295	0.018835	-----	0.041642
16	f	↑	3.9586	0.000973	-----	0.022780	0.041615
17	d	↓	3.9438	0.05831	0.077145	-----	0.099925
18	f	↓	3.8588	0.000273	0.077418	-----	0.100198
19	g	↑	3.8408	0.000378	-----	0.023158	0.100576
20	g	↓	3.7404	0.000324	0.077742	-----	0.100900
21	s	↑	2.7333	0.028139	-----	0.051279	0.129039
22	s	↓	2.6677	0.03586	0.113602	-----	0.164899
23	p	↑	2.6658	0.035821	-----	0.087117	0.200720
24	p	↓	2.5956	0.04658	0.160182	-----	0.247300
25	d	↑	2.5583	0.075105	-----	0.162222	0.322415
26	d	↓	2.4852	0.04531	0.205492	-----	0.367715
27	f	↑	2.4143	0.009186	-----	0.171308	0.376801
28	f	↓	2.3390	0.012240	0.217733	-----	0.389041

CONTINUA→

# orbital	espín	$-\epsilon_{ll}$	$\int_{S_{WS}} \rho_{ll}(r) dr$	Densidad integrada(estados de valencia)			
				\uparrow	\downarrow	TOTAL	
29	g	\uparrow	2.2444	0.002745	-----	0.174053	0.391786
30	g	\downarrow	2.1669	0.003906	0.221639	-----	0.395692
31	s	\uparrow	2.1421	0.198167	-----	0.372220	0.593859
32	s	\downarrow	2.1057	0.21622	0.437859	-----	0.810079
33	p	\uparrow	1.9742	0.33057	-----	0.70297	1.140649
34	p	\downarrow	1.9271	0.37934	0.817199	-----	1.519989
35	d	\uparrow	1.8709	2.571025	-----	3.273815	4.091014
36	d	\downarrow	1.7788	1.75572	2.572919	-----	5.846734
37	d	\uparrow	1.5985	2.367275	-----	5.64109	8.214009
38	f	\uparrow	1.4751	0.13200	-----	5.773089	8.346009
39	d	\downarrow	1.4331	3.03278	5.605699	-----	11.378789
40	f	\downarrow	1.4084	0.152171	5.75787	-----	11.53096
41	s	\uparrow	1.3601	0.295925	-----	6.069014	11.826885
42	s	\downarrow	1.3161	0.266572	6.024442	-----	12.093457
43	g	\uparrow	1.1968	0.042867	-----	6.111881	12.136324
44	p	\uparrow	1.1672	0.494991	-----	6.606872	12.631315
45	p	\downarrow	1.1370	0.468091	6.492533	-----	13.099406
46	g	\downarrow	1.1321	0.045382	6.537915	-----	13.144788

TABLA 4

NUMERO DE ELECTRONES Y MAGNETIZACION PARA CADA l

	s	p	d	f	g	TOTAL
$n\uparrow$	0.229589	0.371823	4.805985	0.013167	0.006516	5.42708
$n\downarrow$	0.254361	0.432313	1.863652	0.016069	0.006525	2.57292
$n\uparrow + n\downarrow$	0.483950	0.804136	6.669637	0.029236	0.013041	8.00000
$M=n\uparrow-n\downarrow$	-0.024772	-0.060490	+2.942333	-0.002902	-0.000009	2.85416

TABLA 5

	electrones localizados (d)	electrones de conducción
$n\uparrow$	4.805985	0.621095
$n\downarrow$	1.863652	0.709268
$n\uparrow + n\downarrow$	6.669637	1.330363
$M = n\uparrow - n\downarrow$	2.94233	-0.08817

Cabe hacer notar que, aunque los datos de las tablas 3, 4 y 5 son extraídos directamente a partir del potencial obtenido por superposición, son semejantes a los de los cálculos autoconsistentes más elaborados de teoría de bandas. Por ejemplo:

- i) La banda d mayoritaria no está llena. El valor de 4.8 electrones está dentro de un 2% respecto al de Tawill y Callaway, Wakoh y Yamashita y Duff y Dass.
- ii) El segundo pico de la densidad de estados d minoritaria está por encima de la energía de Fermi.
- iii) La magnetización de los electrones de conducción es contraria a la de los electrones d. El resultado de Wakoh y Yamashita es de -0.073 epa, comparable al -0.08817 de la tabla 5.
- iv) Es importante la contribución p.
- v) Existen más de seis electrones d por átomo de hierro.

Una vez definidas las descripciones de ocupación DA y DB, la construcción del potencial dentro de S_{WS} es como sigue.

7) El potencial dentro de S_{WS} se calcula a partir de la siguiente ecuación

$$V_1^y(r) = V_{en_1}(r) + V_{ee_1}([P], r) + V_{xc_1}^y([P_1^y], r) \quad \dots(89)$$

$$\bar{V}_{INT}^y = \bar{V}_{en_{INT}} + \bar{V}_{ee_{INT}}([P], r) + V_{xc_{INT}}^y([\bar{P}_{INT}^y], r) \quad \dots(90)$$

donde, para (89), las componentes del potencial $V_1(r)$ se obtienen de

$$V_{en_1}(r) = \frac{2Z}{r} + 2 \sum_{\substack{\alpha \\ \alpha = \text{vecino}}} \frac{Z_\alpha}{R_\alpha} \quad \dots(91)$$

$$V_{ee_1}([P], r) = \frac{2}{r} \int_0^r 4\pi r'^2 \rho_2(r') dr' + 2 \int_r^{b_1} 4\pi r' \rho_1(r') dr' +$$

$$+ 4\pi \bar{\rho}_{INT} (r_{WS}^2 - b_1^2) + 2 \int_{r_{WS}}^{\infty} 4\pi r' \rho_0(r') dr' \quad \dots(92)$$

$$V_{xc_1}^y([P_1^y], r) = -6 \left[\frac{3}{8\pi} \rho_1^y(r) \right]^{1/3} [\alpha' + \beta' G_1(\rho_1^y)] \quad \dots(93)$$

Para una mayor descripción de las variables en (93), véase el apéndice III.

Las correspondientes componentes en la zona intersticial, en (90), no serían más que promedios de volumen de las cantidades en (91), (92) y (93), dentro de dicha capa esférica.

Como en el procedimiento de autoconsistencia sólo varía en potencial dentro de S_{WS} , hemos procedido, en la práctica, cancelando la densidad electrónica fuera de dicha esfera y reemplazando su efecto sobre $V_1^y(r)$ y \bar{V}_{INT}^y colocando una esfera de carga (esfera de Watson) a la distancia de los primeros vecinos ($R_{WATSON} = 4.6911$ u.a.) con una carga tal que el potencial

constante que produzca en su interior sea equivalente a los términos subrayados en las fórmulas (91) y (92). La carga de la esfera de Watson resultó ser, $Q_{\text{WATSON}}=1.9176$, para la configuración A, de la tabla 1. Este mismo valor se utilizó en todos los demás cálculos. La esfera de Watson introducida resultó ser una buena aproximación a la parte coulombiana electrón-electrón y electrón-núcleo provenientes de la distribución de carga en el entorno.

2.3 RESULTADOS Y ANALISIS

A) DESCRIPCION ATOMICA

Para esta descripción se obtuvieron abundantes resultados con dos capas de vecinos⁶⁴.

Para cada una de las ocupaciones iniciales (tabla 1), se escogieron varias ocupaciones dentro de S_{WS} , según la fórmula (83).

En primer lugar, analizaremos los resultados autoconsistentes cuando la ocupación escogida para los orbitales s y d, con la mayor contribución en el fierro central, se hizo coincidir con la ocupación atómica inicial. Para ello, se presentan los resultados de la tabla 6

TABLA 6

Eigenvalores y energías totales . Ocupación WS=inicial atómica

CONFIG. M_s	3d↓	3d↑	4s↓	4s↑	E_C (Ry)	E_A (Ry)	ΔE^* cohesión
A 0.0	-0.6869	-0.8030	-0.8997	-0.9523	-2524.7397	-2524.3649	-.2021
B -0.1	-0.7097	-0.8267	-0.9320	-0.9787	-2524.8303	-2524.3556	-.2927
C -0.78	-0.7220	-0.8234	-0.9674	-0.9510	-2524.8735	-2524.8735	-.3359
D -1.0	-0.7664	-0.8552	-1.0207	-0.9939	-2524.9813	-2524.4285	-.4437

E_C = energía total para el átomo central inmerso en su entorno polarizado.

E_A = energía total para el átomo aislado con la misma configuración.

* Calculada como $E_C - E_{\text{edo. basal átomo aislado}} = E_C + 2524.5376 \text{ Ry}$

Cabe hacer notar que conforme la magnetización s aumenta (en valor negativo), no sólo los eigenvalores son más profundos, sino también la energía total E_C , no siendo el mismo caso el de las energías totales de los átomos aislados E_A . Por lo tanto, dentro de este enfoque, la configuración más estable del fierro central es una con 2 epa, con un 10% de error respecto a la magnetización experimental. Los cálculos de energía de cohesión son comparables con el experimental⁶³ (0.3173 Ry), y, en algunos casos, mejores a los de otros cálculos para cúmulos y átomos re-normalizados⁶⁵. El hecho de que la configuración más estable se dé con una magnetización s negativa está de acuerdo con la interpretación de Shull y Mook del espectro de dispersión de neutrones⁶⁵ para el estado ferromagnético del fierro.

Cuando se permite que el átomo central adquiera una configuración diferente a la de su entorno congelado, la descripción estática de éste pierde un poco de validez. Es obvio que la carga electrónica fuera de S_{WS} sufriría un reacomodo por el hecho de haber redistribuido la carga dentro de la misma. A pesar de ello, dentro de esta cruda aproximación, se buscó la configuración atómica que minimizase la energía total dentro de S_{WS} para cada una de las configuraciones del entorno. Para el caso A de la tabla 1 (Ocupación Tawil-Callaway) los resultados de energía total se dan en la figura 38. La curva superior se obtuvo para la configuración $3d^6 4s^2$, manteniendo $M_S = 0$ y variando la magnetización d entre -4 epa y 4 epa (de $3d^{\uparrow 5} 3d^{\uparrow 1}$ a $3d^{\uparrow 1} 3d^{\uparrow 5}$). En la figura P representa la magnetización total.

La curva por debajo de la anterior corresponde a la configuración $3d^7 4s^1$, manteniendo también $M_S = 0$ y variando M_d de -3 a +3 ($3d^{\uparrow 5} 3d^{\uparrow 2}$ a $3d^{\uparrow 2} 3d^{\uparrow 5}$).

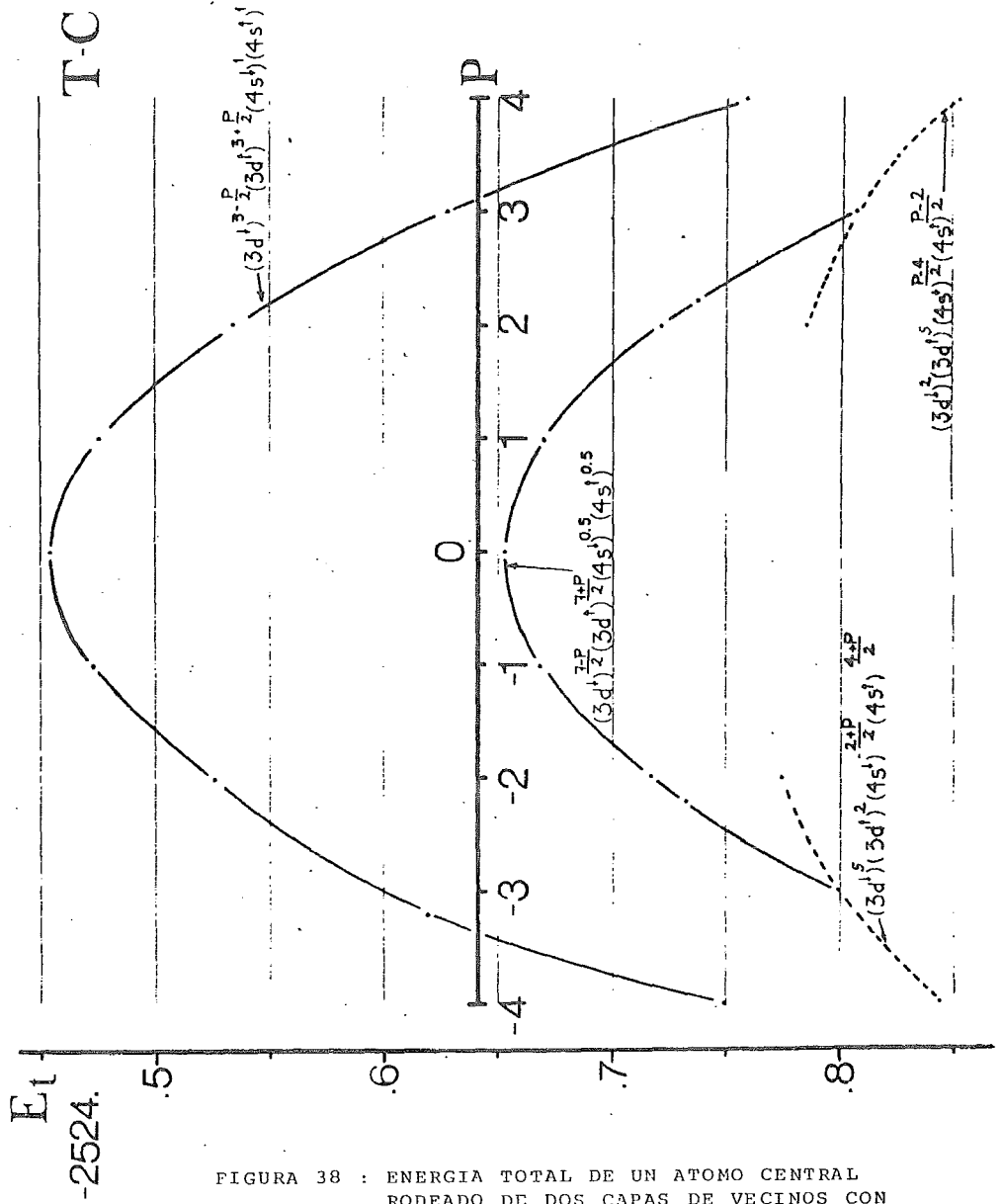


FIGURA 38 : ENERGIA TOTAL DE UN ATOMO CENTRAL RODEADO DE DOS CAPAS DE VECINOS CON OCUPACION "TAWIL-CALLAWAY". DESCRIPCION ATOMICA.

Finalmente, en los extremos de esta curva, nacen otras dos curvas punteadas, donde la magnetización d es máxima (+3 epa) o mínima (-3 epa), y se varía M_g .

Las conclusiones que pueden obtenerse son:

- i) La configuración basal atómica $3d^6 4s^2$, no es la más estable para el átomo de hierro inmerso en un cúmulo polarizado.
- ii) La mínima energía se tiene para una configuración: $3d^7 4s^1$, de acuerdo con los resultados experimentales y teóricos previos, pero para un momento magnético por átomo máximo.
- iii) La diferencia energética entre estados de magnetización +M y -M es del orden de energías térmicas (≈ 0.01 Ry)
- iv) El estado diamagnético del átomo central ($P=0$) difiere del más estable en varias veces la energía térmica (≈ 0.3 Ry).
- v) En el estado más estable las magnetizaciones del átomo central y del entorno toman la misma dirección (ferromagnetismo)
- vi) A altas temperaturas (≈ 1000 °K), existiría una cierta magnetización en cada átomo, oscilando ésta entre valores extremos. Lo anterior, llevaría al rompimiento del ordenamiento de espines de largo alcance.

La existencia de los máximos, en la figura 38, puede

explicarse a través de la tabla 7, que contiene todos los eigenvalores para los cálculos de la curva superior de dicha figura.

TABLA 7

Eigenvalores y energías totales para los cálculos de la curva superior de la figura 38

Ocupación	OCUPACIONES				T	-V _{ex}	-V _{INT}	-V _{INT}	
	3d [↓]	4s [↓]	3d [↑]	4s [↑]					
I		5	1	1	1				
II		4	1	2	1				
III		3	1	3	1				
IV		2	1	4	1				
V		1	1	5	1				
	-Eigenvalores (Ry)				-2524.				
	3d [↓]	4s [↓]	3d [↑]	4s [↑]	-E _T	-2526.			
I	.9491	.9355	.7164	.9432	.7499	.5812	.6631	1.43420	1.43521
II	.9082	.9304	.7923	.9529	.5263	.2544	.3666	1.43214	1.43769
III	.8519	.9245	.8610	.9603	.4542	.1207	.2604	1.43112	1.43880
IV	.7835	.9173	.9175	.9664	.5337	.2137	.3559	1.43071	1.43941
V	.7098	.9073	.9548	.9719	.7600	.5318	.6510	1.42600	1.44268

Como ya se ha discutido⁶⁷, ignorando el relajamiento de los orbitales, una condición suficiente para la existencia de un punto crítico en la energía total estadística ante la transferencia de electrones entre

los estados i y j , es que

$$\epsilon_i - \epsilon_j = 0 \quad \dots (94)$$

En la tabla 7, la transferencia ocurre entre $3d^{\uparrow}$ y $3d^{\downarrow}$, así es que donde los eigenvalores de ambos sean coincidentes (cerca de la ocupación III), existirá un punto crítico. Curiosamente, en los casos que hemos analizado previamente^{67,68} se habían encontrado, sistemáticamente, mínimos en $\langle E_T \rangle$. En este caso, la condición (94) lleva a un máximo, lo cual es congruente con el carácter magnético del fierro.

Es curioso hacer notar que, en la tabla 7, la contribución del intercambio en la energía total favorece a la configuración cuya magnetización d se opone al campo externo. Sin embargo, la energía cinética compensa este efecto, y lleva a que la ocupación más estable sea la V.

El fenómeno mencionado parece tener su origen en la distribución de carga para los orbitales $3d$ de ambos espines. Puede observarse en la figura 33, con seis capas de vecinos, que para el espín minoritario la máxima densidad de carga supera a la del mayoritario (0.55129 - contra 0.47082). Esto produce menor energía de intercambio en esta zona cercana al núcleo, donde $\langle T \rangle$ sería a su vez mayor.

A continuación, se describen los resultados para las ocupaciones B, C y D de la tabla 1. Dado que aquí las tendencias son similares a las del caso A, no se incluyen gráficas y tablas de todos los resultados. En general, al igual que en la figura 38, cualquiera que sea la ocupación escogida para los orbitales de valencia, el cálculo D converge a menores energías que el C y éste a su vez que el B. En los tres ca-

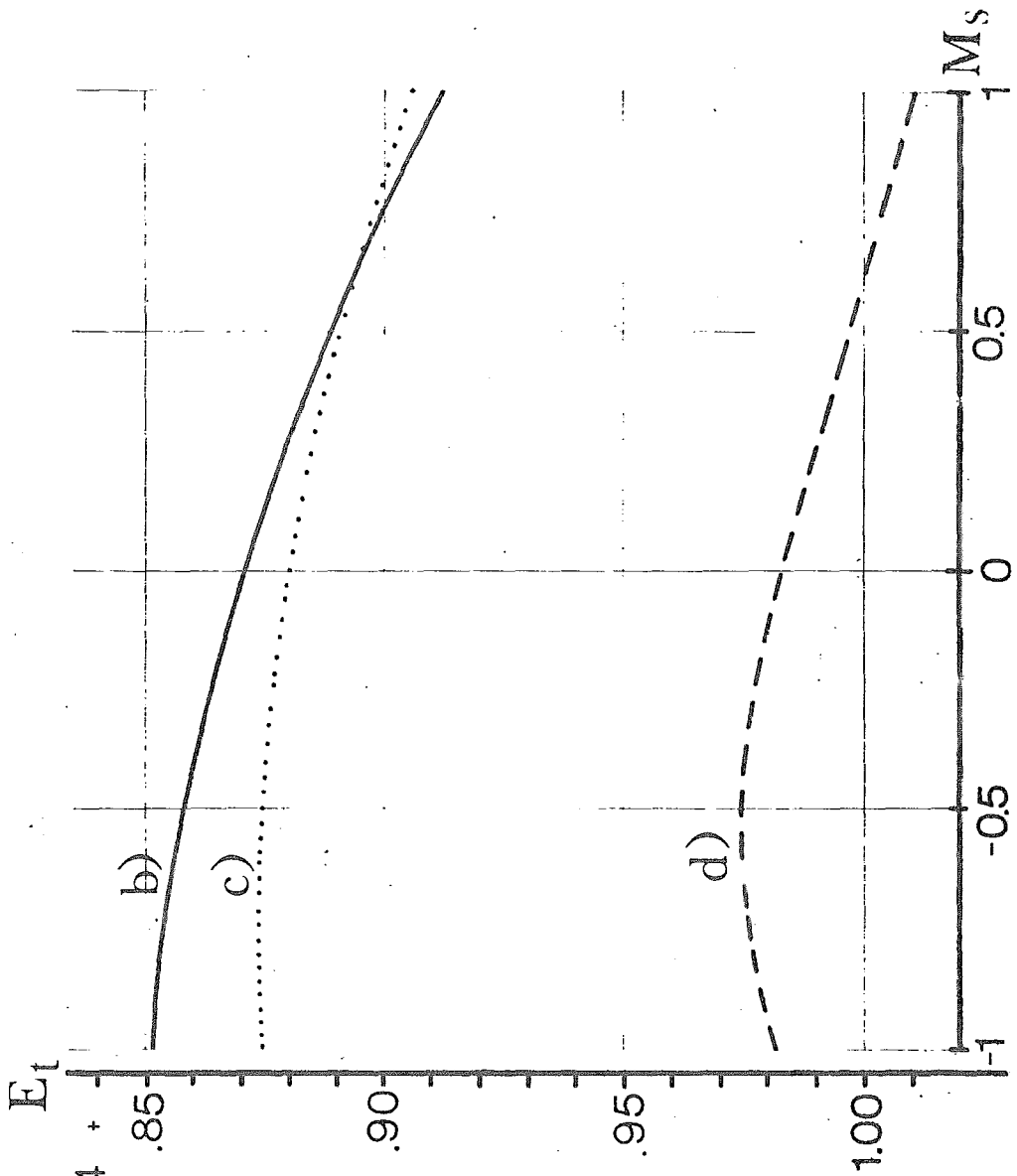


FIGURA 39 : ENERGIA TOTAL DEL ATOMO CENTRAL
RODEADO DE DOS CAPAS DE VECINOS CON
LAS OCUPACIONES B, C Y D DE LA TABLA
1. LA MAGNETIZACION μ DEL ATOMO
CENTRAL ES DE +3.

sos, la configuración más estable para el átomo central fue la $3d^7 4s^1$, con total polarización del espín. Sin embargo, es conveniente analizar la energía total en dicha zona, cuando M_d es igual a tres y se varía M_s entre los límites uno y menos uno. En la figura 39, se presenta la mencionada zona para los tres cálculos. La pendiente de $\langle E_T \rangle$ disminuye al aumentar, en valor absoluto, la polarización s en el entorno. Para las configuraciones C y D, la energía total se minimiza para una cierta ocupación dentro de S_{WS} . La diferencia en energía total entre las configuraciones extremas de la figura 39 tiende a cancelarse. Mediante extrapolación, se encontró que sería necesaria una polarización s de -1.28 epa para llevar el mínimo valor de $\langle E_T \rangle$ hacia el lado izquierdo. Con ello se lograría la máxima estabilidad para una polarización total de $+2.0$ epa, muy cercana a la experimental. Sin embargo, lo anterior correspondería a una ocupación atómica virtual $d^{\downarrow 1.72} d^{\uparrow 5} s^{\downarrow 1.28} s^{\uparrow 0}$, con más de un electrón s de un dado espín.

Aunque, en todos los casos, la polarización más estable del átomo central no coincidió numéricamente con la de su entorno, al menos, apuntó en la dirección adecuada y con la polarización s contra la d^{66} .

En lo que sigue, nos ocuparemos de nuestras predicciones para la integral de intercambio de Heisenberg y la temperatura de Curie.

Slater^{69,84} ha propuesto, aunque sin dar detalles de como ello es realizable, la estimación directa de la J de Heisenberg mediante el cálculo de la energía necesaria para invertir el espín de un átomo dentro de la malla cristalina. Ello permitiría, por primera vez, la evaluación de J sin emplear parámetros determinables empíricamente.

En efecto, tomando en cuenta sólo la interacción con los primeros

vecinos, dicha energía está relacionada con S , el espín total, Z , el número de primeros vecinos y J , por

$$\Delta \epsilon = 2JZS \quad \dots (95)$$

El valor de J , obtenido de esta fórmula, puede emplearse para estimar la temperatura de Curie por la expresión de Weiss-Heisenberg³⁶

$$kT_c = \frac{2JZ}{3} S(S+1) \quad \dots (96)$$

Existe un cierto número de métodos más sofisticados^{45,46} de derivar T_c a partir de la interacción entre átomos usando el hamiltoniano de Heisenberg. Para diferentes modelos de este tipo las variaciones de kT_c/J son relativamente pequeñas⁸⁴, de 0.66 a 0.97 para ocho vecinos y $S = 1/2$. Por lo tanto, emplearemos directamente (95) y (96) para estimar J y T_c a partir del valor de $\Delta \epsilon$ de nuestros cálculos.

$\Delta \epsilon$ puede obtenerse directamente por diferencia de energías totales entre una dada ocupación atómica y aquella con el espín contrario, o bien, como lo sugiere Slater⁶⁹, a partir del estado de transición, donde la magnetización del átomo es nula. Los resultados se incluyen en la tabla 8.

La conclusión, después de reconsiderar el apogeo causado por los contradictorios valores de J , discutido en la sección 2.1, es que nuestro modelo, con descripción atómica, reproduce adecuadamente tanto el valor de J como el signo que le corresponde.

TABLA 8

Integrales de intercambio de Heisenberg, J, y temperaturas de Curie.

CONFIGURACION	DIF. DE ENERGIAS TOTALES		ESTADO DE TRANSICION	
	J(Ry)	T _c (°K)	J(Ry)	T _c (°K)
A	0.000413	1302.6	0.000378	1193.4
B	0.000450	1421.0	0.000377	1192.1
D	0.000513	863.1	0.000459	773.7

Temperatura de Curie experimental = 1043°K.

A partir de T_c experimental y (96), J=0.000529 Ry

B) DESCRIPCION TIPO BANDAS

En esta sección, reportamos algunos resultados preliminares para la DB, ya que ésta está siendo objeto de un estudio aparte. En este caso sólo se tienen resultados para la ocupación C de la tabla 1, incluyendo seis capas de vecinos. De los 46 estados que se reportan en la tabla 3 fueron eliminados:

- i) Los primeros 20, por considerarse estados del core de los vecinos y por tener una mínima contribución en el átomo central.
- ii) Los últimos cuatro (estados 43 a 46 de la tabla 3), por

encontrarse situados encima de la energía de Fermi

iii) Aquellos con una contribución, dentro de S_{WS} , menor a 0.015 electrones (estados 29 a 30 de la tabla 3).

Los restantes 20 estados fueron ocupados de acuerdo a su contribución a la densidad de estados hasta E_f , y el cálculo se llevó a la autoconsistencia. Cabe indicar que este cómputo puede mejorarse cambiando, en cada iteración, la ocupación de los niveles de acuerdo a las nuevas funciones espín-orbitales obtenidas. A continuación, se discuten los resultados para la densidad de estados, densidad de espín y c. hiperfino obtenidos de dicho cálculo autoconsistente.

Densidad de estados

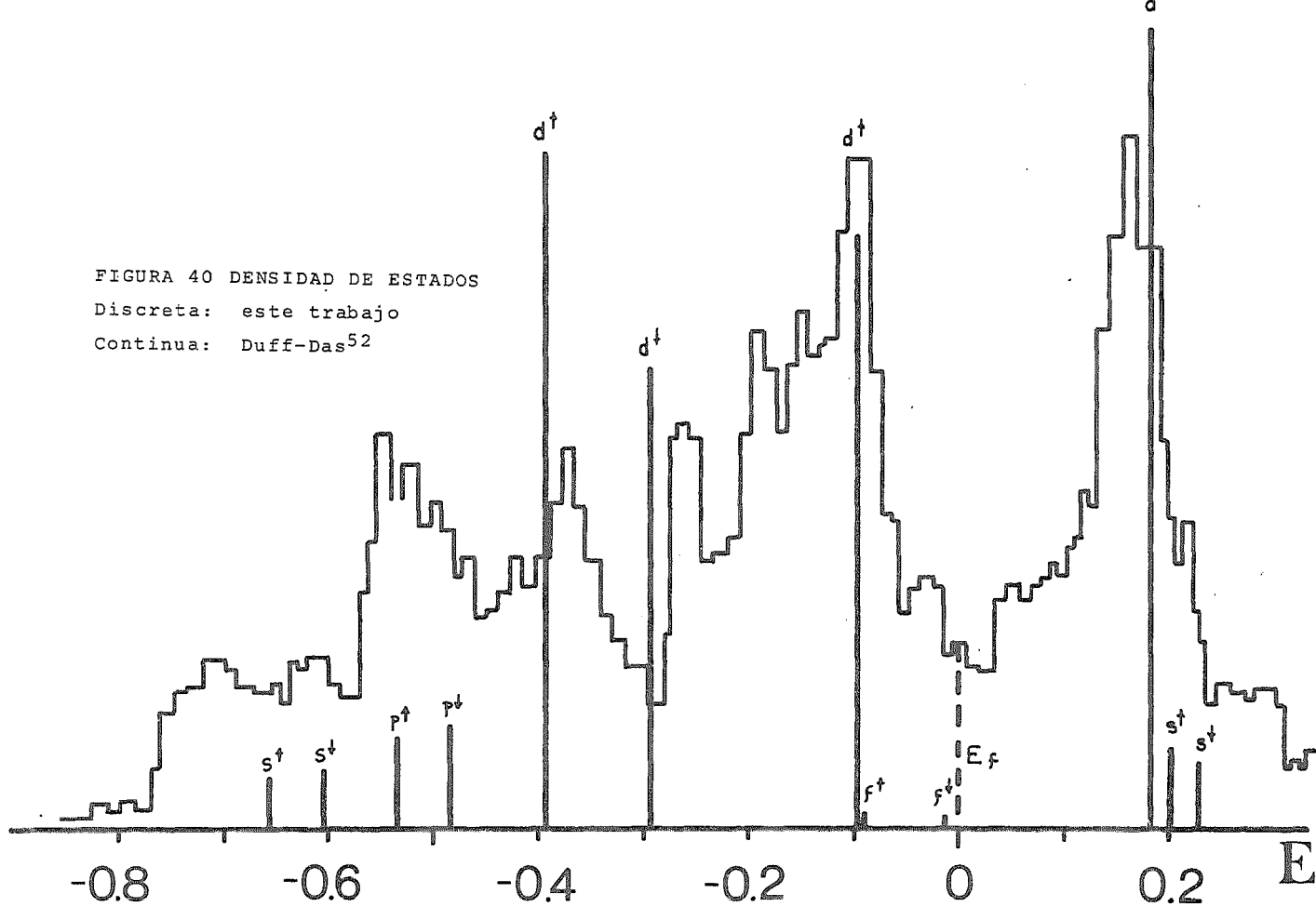
En la figura 40, se esquematizan los resultados obtenidos en cuanto a densidad discreta de estados para los orbitales de mayor contribución. Se ha incluido, con línea punteada, la densidad total de estados obtenida por Duff y Das⁵², haciendo coincidir el mayor pico por debajo de E_f .

En nuestros cálculos preliminares es ya visible la gran anchura de la banda de conducción y los picos producidos por los estados d. El pico por encima de la energía de Fermi es, fundamentalmente, atribuible a electrones de espín minoritario. Lo anterior aparece, sistemáticamente, en las densidades de estados de Wakoh y Yamashita⁵¹ (WY), Tawil y Callaway⁵⁷ (TC) y Dempsey, Kleiman y Caruthers⁶¹ (DKC). Los máximos desdoblamientos de las bandas producidos por la polarización del espín son: de 0.45 Ry para Duff y Das, 0.2 Ry para TC y ---

FIGURA 40 DENSIDAD DE ESTADOS

Discreta: este trabajo

Continua: Duff-Das⁵²



0.14 Ry para WY. En nuestro caso, el máximo desdoblamiento es de 0.28 Ry.

Para nuestro cálculo, la separación entre los estados d del mismo espín es de 0.478 Ry, para espín minoritario, y 0.287 Ry para espín mayoritario. Como se discutió en la sección 2.2 dicha separación puede interpretarse como la anchura de la banda d de un dado espín. Nuestros valores son razonablemente cercanos a los de WY, aunque difieren de los de -- Duff y Das, quienes encuentran anchuras semejantes para las bandas de ambos espines. Del espectro de emisión de rayos X, Tombouliau y Bedo⁷⁰ concluyen que el ancho de la banda d minoritaria es aproximadamente de 5 eV (0.37 Ry). Sin embargo, los resultados de estudios de reflectancia y emisión de fotoelectrones⁷¹ encuentran anchuras de bandas mayores que las reportadas por las referencias previamente mencionadas, al respecto.

Concluimos, en cuanto a densidad de estados, que nuestros cálculos preliminares concuerdan satisfactoriamente con los de otros métodos más elaborados, pero sentimos que sería deseable una mayor aclaración y congruencia de los resultados experimentales.

Densidad de espín.

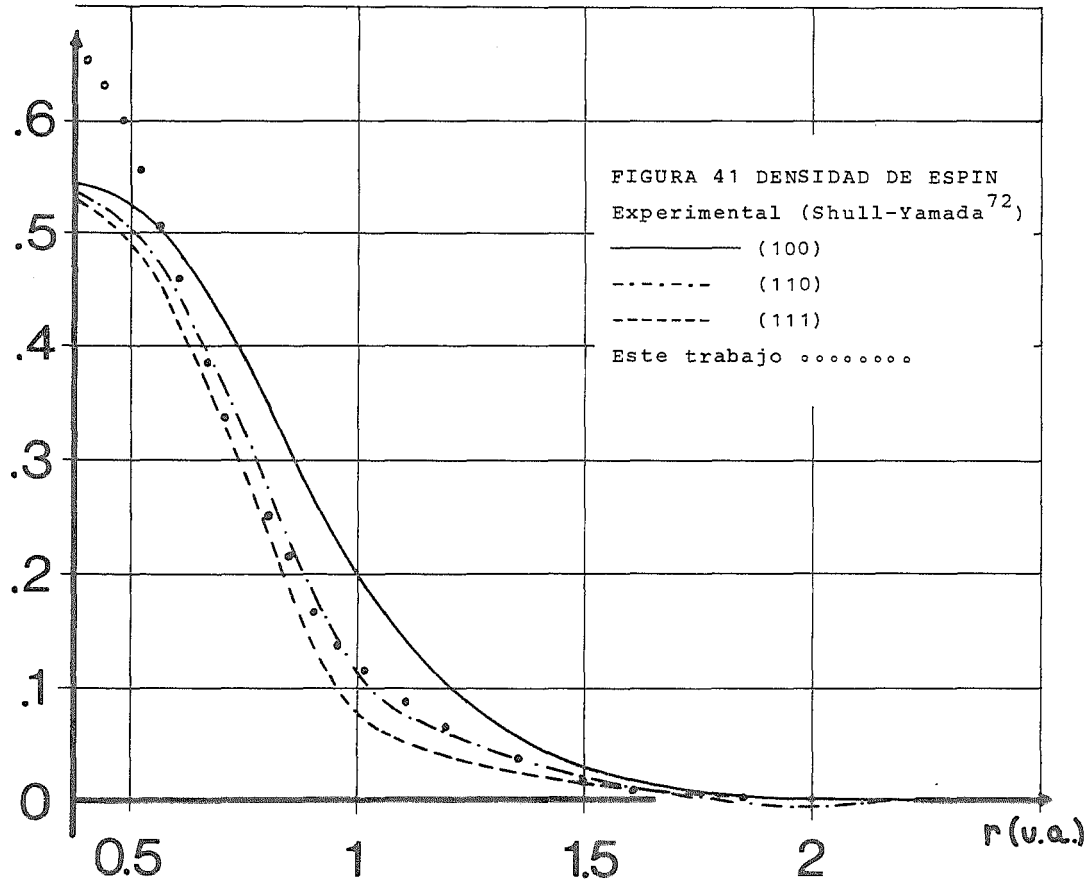
Mediante una transformación inversa de Fourier de las amplitudes de dispersión obtenidas de experimentos de difrac-

ción de neutrones, es posible obtener la densidad de momento magnético en diversas direcciones de la malla cristalina. Para las direcciones (100), (110) y (111), los resultados de Shull y Yamada⁷² se dan en la figura 41, haciendo notar que la resolución experimental es razonable sólo a partir de $r=0.5$ u.a. En dicha figura se han incluido, para comparar, algunos puntos obtenidos por nosotros, cuyos valores correspondientes se indican en la tabla 9, junto con los de Duff y Das⁵².

TABLA 9: DENSIDADES DE ESPIN ((r) - (r))

r(u.a.)	este trabajo.	D u f f (100)	y (110)	D a s (111)
0.1	0.0165	0.0974	0.0668	0.0576
0.2	0.3717	0.4215	0.2954	0.2578
0.24	0.4964	0.5335	0.3738	0.3263
0.28	0.5846	0.6164	0.4316	0.3768
0.32	0.6369	0.6688	0.4680	0.4084
0.36	0.6573	0.6936	0.4851	0.4232
0.40	0.6541	0.6956	0.4862	0.4240
0.44	0.6323	0.6800	0.4749	0.4240
0.48	0.5984	0.6516	0.4546	0.3961
0.52	0.5564	0.6146	0.4284	0.3731
0.56	0.5097	0.5725	0.3987	0.3469
0.60	0.4616	0.5281	0.3673	0.3194
0.68	0.3681	0.4395	0.3049	0.2646
0.80	0.2527	0.3228	0.2228	0.1927
1.20	0.0369	0.1096	0.0739	0.0627
1.6	0.0165	0.0393	0.0258	0.0218
2.0	0.0045	0.0137	0.0081	0.0083
2.1	0.0033	0.0090	0.0056	0.0069
2.2	0.0024	0.0061	0.0036	0.0060
2.3	0.0018	0.0038	0.0020	0.0055
2.4	0.0014	0.0021	0.0007	0.0056
2.5	0.0011	0.0009	-0.0003	0.0061
2.6	0.0009	0.0002	-0.0010	0.0071
2.7	0.0007	0.0000	-0.0014	0.0086
2.8	0.0006	0.0003	-0.0017	0.0108

Densidad de espín ($\mu_B/u.a.^3$)



Aunque nuestros resultados son isotrópicos, se encuentran, en general, entre los de las direcciones (100) y (110) de Duff y Das y, dentro del error experimental, son también comparables, como es claro de la figura 41.. Aunque, obviamente, no se ha reproducido el valor negativo de la densidad de espín para la dirección (110), debido al potencial esféricamente simétrico con el cual se ha trabajado.

El grupo experimental indica que la polarización negativa proviene de una magnetización $4s$ de -0.21 e.p.a. WY lo atribuyen también a este efecto con $M_s = -0.073$ e.p.a, mientras que Duff y Das arguyen que las suposiciones realizadas en estos cálculos son infundadas. Conforme avancen nuestros cálculos dentro de la descripción tipo bandas, se analizará la posible existencia de una polarización negativa para los electrones de conducción. Para ello, se planea hacer un cálculo donde intervengan en la autoconsistencia tanto el átomo central como su primera capa de vecinos. En nuestros cálculos preliminares citados en las tablas 4 y 5 nuestro resultado es semejante al de WY.

Campo hiperfino.

Como es sabido, los electrones d no contribuyen directamente a la densidad electrónica sobre el núcleo atómico y, por ende, al término de contacto de Fermi, responsable, en gran medida, del campo hiperfino. Sin embargo, las capas d semillenas tienen un momento magnético que contribuye a po-

larizar los electrones s del core. El orbital d mayoritario, al ser más localizado que el minoritario, provoca que cerca del núcleo aumente la densidad electrónica de los electrones s de espín minoritario, debido a un efecto de intercambio. El campo hiperfino es negativo pues

$$\rho^\uparrow(0) - \rho^\downarrow(0) < 0 \quad \dots(97)$$

En general, la contribucion de los electrones 1s y 2s es negativa, pero la de los 3s, más extendidos que los 3d, resulta positiva.

El campo hiperfino por magnetón de Bohr puede calcularse⁷³ (en Kilogauss) de

$$h_{\text{HF}} = \frac{4\pi}{n^\uparrow - n^\downarrow} [\rho^\uparrow(0) - \rho^\downarrow(0)] 4.21 \times 10^4 \quad \dots(98)$$

Para nuestro cálculo (ver tabla 4) $n^\uparrow - n^\downarrow = 2.85416$. Para los primeros puntos de la malla radial, nuestros cálculos de $\rho^\uparrow(r) - \rho^\downarrow(r)$ se indican en la tabla 10, donde también se da el valor extrapolado para $r=0$

TABLA 10

DENSIDAD TOTAL DE ESPIN EN EL ORIGEN

r(u.a.)	$\rho^\downarrow(r)$	$\rho^\uparrow(r)$	$\rho^\uparrow(r) - \rho^\downarrow(r)$
0.00149425	5515.036	5514.180	-0.856
0.00298850	5102.444	5101.653	-0.791
0.00448275	4720.851	4720.119	-0.732
extrapolado para r=0			-0.927

En las tablas 11 a 13, se citan datos similares para los orbitales 1s, 2s y 3s.

TABLA 11

DENSIDAD 1s DE ESPIN EN EL ORIGEN

r(u.a.)	$\rho^{\downarrow}(r)$	$\rho^{\uparrow}(r)$	$\rho^{\uparrow}(r) - \rho^{\downarrow}(r)$
0.00149425	4993.5309	4993.5202	-0.0107
0.00298850	4619.9860	4619.9762	-0.00976
0.00448275	4274.4998	4274.4918	-0.00794
extrapolada para r=0			-0.01076

TABLA 12

DENSIDAD 2s DE ESPIN EN EL ORIGEN

r(u.a.)	$\rho^{\downarrow}(r)$	$\rho^{\uparrow}(r)$	$\rho^{\uparrow}(r) - \rho^{\downarrow}(r)$
0.00149425	455.18378	453.40104	-1.78204
0.00298850	420.69684	419.04936	-1.64748
0.00448275	388.55123	387.02985	-1.52138
extrapolada para r=0			-1.92716

TABLA 13

DENSIDADES 3s DE ESPIN EN EL ORIGEN

r(u.a.)	$\rho^{\downarrow}(r)$	$\rho^{\uparrow}(r)$	$\rho^{\uparrow}(r) - \rho^{\downarrow}(r)$
0.00149425	66.05367	67.00295	+0.94928
0.00298850	61.04175	61.91905	+0.87730
0.00448275	56.36586	57.17605	+0.81019
extrapolada al origen			+1.02613

Con los datos de las cuatro tablas previas se reportan, en la tabla 14, las diversas contribuciones al campo hiperfino.

TABLA 14

CONTRIBUCIONES AL CAMPO HIPERFINO (KG)

Campo hiper-	1s	2s	3s	CORE	COND.	TOTAL
fino por mag netón de Bohr	-1.99	-357.22	190.20	-169.01	-2.82	-171.83
Campo hiper- fino total.	-5.68	-1019.56	542.86	-482.38	-8.05	-490.43

Nuestro cálculo del campo hiperfino en el núcleo ha resultado mayor que el experimental⁷⁴ de -333 KG. Sin embargo, como $n - n = 2.22$, el campo hiperfino experimental dividido entre la magnetización experimental resultaría de 150 KG por magnetón de Bohr, comparable a nuestro resultado de 173.81KG.

Por motivos de comparación, algunas de las contribuciones calculadas para el campo hiperfino se citan en la tabla 15

TABLA 15

OTROS CALCULOS DE CAMPO HIPERFINO

	CORE	CONDUCCION	TOTAL
Goodings y Heine ⁷⁵	-420	+70 a +250	-350 a -170
Freeman y Watson ⁷⁶	-350	+200	-120
Muto, Kobayasi y Hayakawa ⁷⁷	-1145	+806	-339
Wakoh y Yamashita ⁵¹	-356	-52	-408
Duff y Das ⁵²	-400	+33	-367
Este trabajo	-482	-8	-490

Como es claro de esta última tabla, aún existen discrepancias respecto a la contribución de los electrones de conducción.

Para finalizar, es importante hacer notar que todos nuestros resultados fueron obtenidos con un potencial esféricamente simétrico y, portanto, dependen sólo del número de vecinos y sus distancias al átomo central, y no de su distribución espacial. De aquí que las conclusiones obtenidas sean también válidas para el material amorfo, siempre que se conservaran las distancias y el número de coordinación similares al del alfa-fierro.⁶⁴

CONCLUSIONES

En el capítulo 1 se han considerado algunas formas de mejorar la descripción de las celdas en el modelo de esferas truncadas, mediante la introducción de correcciones a mayor orden en la truncación. Así mismo, se indica cómo corregir, tanto la energía total estadística por las contribuciones no esféricas de la densidad electrónica, como los eigenvalores y espín-orbitales usando teoría de perturbaciones. Lo anterior está complementado por la discusión, en los apéndices V y VI, respecto al cálculo exacto de los factores de corte y la división de la energía total en sus contribuciones.

El apéndice III sólo intenta integrar las posibilidades prácticas de cálculo existentes en cuanto a intercambio y correlación.

Las aplicaciones del método reportadas en los apéndices I y II demuestran la ya conocida aplicabilidad del método a sistemas moleculares, habiéndose propuesto el criterio de minimizar la carga intersticial, fundamentado en la sección 1.5 por las aproximaciones citadas en el apéndice IV.. En los primeros apéndices también se muestra cómo la introducción de orbitales espaciales con espines no apareados lleva, en H_2 , al límite energético correcto para grandes separaciones internucleares, y se concluye que la segregación del espín encontrada puede conducir al entendimiento de fenómenos tan importantes como los cata-

líticos.

En cuanto al capítulo 2, aunque los resultados de la descripción tipo bandas sean aún preliminares, puede concluirse que ésta es más completa que la descripción atómica. Ambas contienen elementos que combinan los modelos de electrón errante y localizado. De la correspondencia de los resultados con el experimento y con otros cálculos más elaborados, se confirma el que las condiciones a la frontera impuestas conducen a una razonable modelización del efecto del entorno ferromagnético sobre un átomo de fierro.

Hasta ahora, el método empleado ha resultado útil en el cálculo de energías de cohesión, densidades de espín, campo hiperfino y densidad de estados y en el entendimiento elemental de los estado para y ferromagnéticos.

Parece ser conclusiva la importancia de la contribución de los electrones de conducción al momento magnético, así como el grado de "deslocalización" de los electrones d. De hecho, sin la injerencia de los electrones deslocalizados, poco puede entenderse el mecanismo por el cual los espines atómicos se acoplan de átomo a átomo.

Estos resultados preliminares permiten ser optimistas respecto a estudios más profundos, que deben realizarse, acerca, por ejemplo, de la importancia de otros parámetros, no analizados aquí, en el ferromagnetismo, del anti-ferromagnetismo, o bien, de quemisorción, defectos en mallas cristalinas y momentos locales en aleaciones diluídas, és-

tos últimos hasta ahora poco atacados debido a la ausencia de periodicidad.

ANDONI GARRITZ RUIZ

AGOSTO DE 1977

APENDICE I 13

SPACE PARTITIONING IN MULTIPLE SCATTERING TECHNIQUES.

I. The Hydrogen Molecular Ion and the Hydrogen
Molecule.

by

Andoni Garritz, José Luis Gázquez, Miguel Castro and
Jaime Keller.

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de
México, México 20, D.F.

Short title: Space Partitioning in Multiple Scattering.

ABSTRACT

The use of multiple scattering techniques combined with a statistical exchange potential for the description of the electronic structure of atoms, molecules and solids depends strongly on the geometry (muffin-tin, overlapping spheres or cellular) and on the form of the electron gas exchange. In this work we compare only the effects of using different geometries. For that purpose we have done calculations on the hydrogen molecular ion and Hartree type calculations on the hydrogen molecule so that no exchange effects are involved.

To avoid arbitrariness in the choice of the sphere sizes we propose a non empirical criterion which consists of using the set of radii that will minimize the charge in the interstitial region of the molecule or cluster. It is found that the cellular geometry gives a very good description around the equilibrium internuclear distance. However for most of the systems exchange will be present, then we have done, for comparison, the calculation on H_2 using $X_{\alpha\beta}$ statistical exchange. It is shown through this calculation that some of the correlation energy may be obtained by redefining the molecular orbitals in terms of non-paired-spins spatial orbitals, this formulation being required to obtain the correct free atom limit.

I. INTRODUCTION.

The multiple scattering approach for the calculation of the electronic properties of molecules in the one electron approximation has become a valuable tool in Quantum Chemistry.

The use of a statistical exchange as suggested by Slater¹ combined with multiple scattering techniques^{2,3}, allows one to calculate medium or large molecules with relatively small computing effort, the results obtained^{4,5} (these references contain an extensive bibliography of molecular calculations with this model) compare satisfactorily with other ab-initio calculations and with experiment.

It is clear, that the results obtained from this model will depend strongly on the form of the exchange potential used and on the form in which the real space of the molecule is divided.

The aim of the present work is to study numerically the effects of using different geometries. For that purpose, we have chosen the hydrogen molecular ion where exchange is not present and the hydrogen molecule because for this system the ground state Hartree and Hartree-Fock problems are identical and therefore if one solves the Hartree problem, there will be no exchange terms present. Thus these systems allow to compare directly the different partitionings of real space, with no exchange effects mixed in.

A calculation on H_2 using the $X_{\alpha\beta}$ statistical exchange⁶ is included in order to show that some of the correlation energy may be obtained by redefining the molecular orbitals within the framework of the non-paired-spins spatial orbitals, and that this

formulation is required to obtain the correct separated atom limit, regardless of the geometry or exchange used.

II. GEOMETRY AND CRITERIA FOR SPHERES SIZES.

The early applications of the multiple scattering method were constrained to the tangent spheres case (muffin-tin). However, it is now known that going beyond the muffin-tin approximation leads to improved results, mainly because some of the interstitial charge is taken into the atomic spheres as the spheres size is increased; a better description of the bond region is obtained, and the results compare better with experiment. Two examples of extending the atomic regions which have resulted successful in practical applications are the use of overlapping spheres⁷ (OVS) and truncated spheres⁸ (Cellular).

The OVS method, where regions are not disjoint, uses in practice the same program as that for muffin-tins and a theoretical justification for it has been mentioned by Herman et. al.⁹. The cellular method, in which each region is disjoint from the others and all the atomic cells are constructed from spheres, with the possible overlapping avoided by terminating the cells with flat surfaces containing the spheres intersections, includes a correction to take into account the portions of the spheres that have been cut. This is done, without any significant sacrifice of the computational advantages of the method, by means of a modulating function (see appendix A of Ref. 8) defined as the fraction of volume of a spherical shell of radius r and thickness dr that remains in the cell. In both space partitionings the potentials used in atomic

and outer regions are spherically averaged, and that of the inter-atomic regions is volume averaged, these being the crudest approximation involved in the methods. In figure 1, we show the space partitioning of a diatomic molecule for the OVS and cellular geometries.

In principle, the enlargement of the spheres has to be such that, if r_{ij} are the distances between centers i and j with sphere radii R_i and R_j then

$$r_{ij} \geq \max (R_i, R_j) \quad (i, j) > 0, \quad (1)$$

$$r_{i0} \leq R_o \quad o = \text{outer region}, \quad (2)$$

however, the increased sphere radii have a lower practical limiting value, because further enlargement produces unsuitable results for OVS because the muffin-tin program is used not accounting for overlapping and for cellular because the actual program corrects only to first order in the truncations. Then, at this point, it is necessary to introduce a theoretical criterion to calculate the optimum set of sphere radii to avoid arbitrariness and preserve the first principle character of the method. Norman has proposed the following procedure¹⁰.

- 1) To fix the spheres radii ratio R_a/R_b to be used for every two adjacent atoms A and B: compute, from the first electron density of the molecule (before starting the SCF calculation), the ratio R'_a/R'_b of spheres centered at nuclei A and B with radii that contain Z_a and Z_b electrons respectively and equate $(R_a/R_b) = (R'_a/R'_b)$. The outer sphere radius will be that of

the tangent spheres geometry corresponding to the set of (R_a/R_b) , and will be kept constant afterwards.

- ii) All atomic spheres are enlarged from their muffin-tin values (keeping R_a/R_b fixed) to the point where the virial theorem is satisfied.

We propose as an alternative to the second step to enlarge the atomic spheres from their muffin-tin values (keeping R_a/R_b fixed) to the point where the charge in the interatomic region is a minimum. (This minimum has been found in all of the calculations we have performed so far). This procedure should in principle be repeated at each internuclear distance, but in practice it is enough to do it only near the equilibrium geometry.

I. H_2^+ AND H_2 MOLECULES.

In the multiple scattering method, the potential is expanded in spherical harmonics around each atomic site, and with respect to the center of the molecule

$$V^\alpha(\underline{r}) = \sum_{\ell} V_{\ell 0}^\alpha(r) Y_{\ell 0}(\underline{r}); \quad \underline{r} \equiv \underline{r}' - \underline{R}_\alpha \quad (3)$$

in a diatomic molecule $\alpha = I$ or III (see figure 1).

For the hydrogen molecular ion, it is found¹¹

$$V_{\ell 0}^I(r) = -8 \left\{ \frac{\delta_{\ell 0}}{r} + \frac{1}{2\ell+1} \frac{r^\ell}{R^{(\ell+1)}} \right\} Y_{\ell 0}^*(\underline{+R}) \quad (4)$$

and

$$V_{\ell 0}^{III}(r) = \begin{cases} -\frac{32\pi}{2\ell+1} \frac{R^\ell}{(2r)^{\ell+1}} Y_{\ell 0}^*(\underline{R}) & \text{for } \ell \text{ even} \\ 0 & \text{for } \ell \text{ odd} \end{cases} \quad (5)$$

\underline{R} is the vector connecting the atomic nuclei. The intersphere potential V^{II} is taken to be constant and it is approximated by its average value, thus, for a muffin tin geometry.

$$V^{II}(r) = - 14/3R. \quad (6)$$

Eqs. (3)-(6) give the H_2^+ potential, and are exact everywhere except in the interstitial region II. It may be seen that the severe approximation of V^{II} is partially lifted by the use of an OVS or a cellular geometry, since the volume of this region is considerably reduced by enlarging the atomic spheres.

For large or medium size molecules, an accurate calculation of the real self consistent potential in each region that would contain the non-spherical terms of Eq.(3), will increase the length of the program and the computing time, making the method unpractical for large molecules. Thus, it seems reasonable to keep only the spherical-ly symmetric contributions to the potentials $V^\alpha(\underline{r})$ in Eqs. (4) and (5) so

$$V^I(r) = - \frac{2}{r} - \frac{2}{R} \quad (7)$$

and

$$V^{III}(r) = - \frac{4}{r}. \quad (8)$$

It is clear that a solution of the molecular eigenvalue problem involving the potentials of Eqs.(7) and (8) would be "exact" within the framework of a multiple scattering technique (non-spherical terms being neglected). The OVS method assumes Eqs.(7) and (8) to be true even if the sphere radii are increased over the muffin-tin

value, whereas the cellular method applies the modulating function mentioned before.

In Table I, we compare the results obtained by this calculation with the exact values of Bates et. al.¹² for several internuclear distances. For the OVS geometry, the optimization of spheres radii was carried out using the virial ratio and the minimization of interstitial charge, the results are practically the same. It may be seen that the cellular geometry reproduces quite well the potential energy curve around the equilibrium distance, the OVS values are slightly higher at this separation of the nuclei, but become very accurate at large distances.

In figure 2 we have plotted the potential energy curve obtained from different approximations to the model and from the exact calculation of reference 12.

For the hydrogen molecule, we have solved the Hartree problem, that for the $1\sigma_g^2$ state will be identical to the Hartree-Fock problem and therefore it may be solved without including exchange terms. The results obtained are compared in Table II with the very accurate SCF-calculation of Kolos and Roothaan¹³. It was found that for the OVS geometry, the minimal interstitial charge and the virial ratio were satisfied practically for the same set of radii, and that the cellular description was better around the equilibrium distance as in H_2^+ .

In light of the results obtained, it may be concluded that OVS and cellular geometries combined with a criterion to determine the spheres sizes, provide a great improvement over the muffin-tin geometry. In particular, the cellular method seems to be quite accurate

around the equilibrium bond length. In general we find that the method used in a systematic way has predictive value.

IV. NON-PAIRED-SPIN SPATIAL MOLECULAR ORBITALS.

It has been known for a long time that the paired spins scheme will fail in the limit of large internuclear distances, when the free atom limit includes spin segregation. A possible way out of the limitations of the spin restricted scheme has been discussed by Coulson and Fischer¹⁴ and by Muller and Eyring¹⁵ in a calculation which they called semilocalized orbitals. Their results were strongly dependent on the basis used to construct the molecular orbitals, and they found a very large spin segregation at the experimental distance, however the calculation showed a correct way of improving over the paired spins molecular orbitals.

In the multiple scattering technique, the possibility of different orbitals for different spins presents no particular problem, one has to declare that the atoms are not equivalent¹⁶, and to start the self consistent calculation with the limiting case in which each atom is fully polarized, each one with different spin. The result was, that a self consistent final state was reached with spin segregation depending on the internuclear distance, figures 3a and 3b. In any case, the charge density was completely symmetrical on the interchange of the H atoms. In figure 4, we compare the total energies obtained for the paired spin and the non-paired-spin calculations, with the accurate calculation of reference 13. It may be seen that the non-paired-spin calculation has the correct free atom limit, but because spin segregation cannot be properly

accounted in the outer region¹⁷ it makes almost no difference near the experimental equilibrium distance (in our case, the computed equilibrium distance is 1.45 a.u. instead of 1.4 a.u.), and gives lower total energies than the paired spins at internuclear distances greater than 3.0 a.u.

The physical interpretation of these results, should be that even if we have spin segregation all of the time, the system is fluctuating from one configuration to the symmetric one, where the spins are interchanged, at a rate proportional to the probability of tunneling from one spin configuration to the other one, since if the atoms were observed at any internuclear distance, there is no reason why one atom should be spin up and the other spin down. This tunneling probability should be small, possibly decreasing as $e^{-\Delta E}$, where ΔE is the energy barrier from one spin segregated state to the spin restricted state, (and back into the symmetrical spin segregated state). At internuclear distances up to the order of 3.0 a.u. this energy barrier is so small that the frequency at which the system will be fluctuating between the two configurations will be large enough to be undetected by any practical measuring device, whereas in the limit of separated atoms, the energy barrier should be large so that the frequency to fluctuate from one configuration to the other will be low enough to allow the experimental determination of the spin polarized free atom.

Thus, an even better description of the system would be the linear combination of the right and left spin segregated states, however, the right or left descriptions are better than the spin

restricted one, as far as they correspond to a lower total energy.

The difference between the exact Kolos-Roothaan calculation and ours is then due to coulombic correlation. It may be seen from figure 4, that near the equilibrium distance where the spin restricted and spin segregated are identical, the difference is large, however, as the hydrogen atoms separate, this difference should become smaller, as shown by the spin segregated calculation.

References.

1. J.C. Slater, J. Chem. Phys., 43, S228 (1965).
2. L. Eyges, Phys. Rev., 111, 683 (1958).
L. Eyges, J. Phys. C: Solid State Phys., 6, L298 (1973).
3. K.H. Johnson, J. Chem. Phys. 45, 3085 (1966).
K.H. Johnson, Int. J. Quantum Chem., 15, 361 (1967).
4. P. Weinberger and K. Schwarz, Institut für Technische
Ekelthrochemie der Technischen Hochschule Wien, Report No. 4
March 22, (1974).
5. J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4
(McGraw-Hill, New York, 1974), Chapter 1.
6. F. Herman, J.P. van Dyke and I.B. Ortenburger, Phys. Rev.
Lett. 22, 807 (1969).
F. Herman, I.B. Ortenburger and J.P. van Dyke, Int. J.
Quantum Chem., 3S, 827 (1970).
K. Schwarz and F. Herman, J. Phys. (France) 33, C3-277 (1972).
7. F.C. Smith Jr. and K.H. Johnson, Phys. Rev. Letters 22, 1168
(1969).
N. Rosch, W.G. Klemperer and K.H. Johnson, Chem. Phys. Lett.
23, 149 (1973).
8. J. Keller, Sanibel Symp. (1973). Int. J. Quantum Chem. 9,
583 (1975).
9. F. Herman, A.R. Williams and K.H. Johnson, J. Chem. Phys.,
61, 3508 (1974).
10. J.G. Norman Jr., J. Chem. Phys., 61, 4630 (1974).
11. D.G. Pettifor, J. Chem. Phys., 59, 4320 (1973).
12. D.R. Bates, K. Ledsham and A.L. Stewart, Phil. Trans. Roy.

- Soc. (London) A246, 215 (1953).
13. W. Kolos and C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 32, 205 (1960).
 14. C.A. Coulson and I. Fisher, Phil. Mag., 40, 386 (1949).
 15. C.R. Mueller and H. Eyring, J. Chem. Phys., 19, 1495 (1951).
 16. After this work was presented in the Sanibel Island Symposia (January, 1977) a paper by Niemczyk and Melius appeared in which this idea was used to discuss the correct free atom limit. S.J. Niemczyk and C.F. Melius. Chem. Phys. Lett., 46, 236 (1977). The idea was also presented in J. Keller, "III International Conference on Computers in Chemical Research, Education and Technology", Venezuela, 1976, E.V. Ludeña, N. Sabelli and A.C. Wahl, editors.
 17. Our present computer codes do not allow the inclusion of the spin segregation in the interstitial and outer regions, which should be important at short interatomic distances, we estimate that spin segregation should start at shorter distances than those shown in our calculations.

Table 1. Total Energies for H_2^+ at Several Internuclear Distances Using the "exact" Potential in Regions I and III^a.

d_{H-H} (a.u.)	$-E_T$ (Ry)				
	Muffin-Tin	OVS ^b (39.46%)	OVS ^b (41.71%)	Cellular ^b (41.47%)	Bates et al.
1.025	0.821581	0.902634	0.883241	0.922872	0.924188 ^c
1.28	0.978666	1.071379	1.062585	1.089210	1.095633 ^c
1.6	1.058616	1.158888	1.152067	1.177446	1.18186
1.8	1.079937	1.180261	1.173453	1.197192	1.200509
2.0	1.087677	1.187310	1.181841	1.202955	1.20525
2.1	1.088954	1.187742	1.182838	1.202745	1.204293 ^c
2.2	1.088626	1.186111	1.181103	1.200474	1.20167
2.5	1.083546	1.175444	1.171157	1.188439	1.187963 ^c
3.0	1.068591	1.147924	1.143722	1.158233	1.155113
3.6	1.050783	1.113179	1.108425	1.121351	1.115414
4.32	1.035017	1.078397	1.072559	1.084282	1.075999 ^c

^aFor a description of the different regions see figure 1.

^bValues in parenthesis represent the percentage of relative enlargement of the atomic spheres radii with respect to the muffin-tin value. 39.46% and 41.47% were obtained from the minimal interstitial charge criterion. 41.71% was obtained from the virial ratio criterion.

^cInterpolated values.

Table II. Hartree-Fock Energies for H_2 at Several Internuclear Distances.

d_{H-H} (a.u.)	$-E_T$ (Ry)		
	OVS ^a (47.74%) ^b	Cellular ^a (47.4%) ^b	Kolos-Roothaan
0.8	1.962023	1.911678	1.961476
1.0	2.180829	2.144269	2.170276
1.2	2.269072	2.247285	2.250058
1.3	2.286582	2.271667	2.264048
1.375	2.291794	2.282257	2.267284
1.4	2.292378	2.283610	2.267220
1.425	2.292493	2.284168	2.266758
1.43	2.292454	2.284184	2.266608 ^c
1.45	2.292201	2.283925	2.265816
1.5	2.290642	2.281066	2.262750
1.6	2.283847	2.267651	2.252704
1.8	2.259996	2.231783	2.221934
2.0	2.229064	2.189751	2.183296
2.4	2.159940	2.104839	2.098662
2.8	2.100454	2.026677	2.016752
3.2	2.016295	1.956411	1.943024

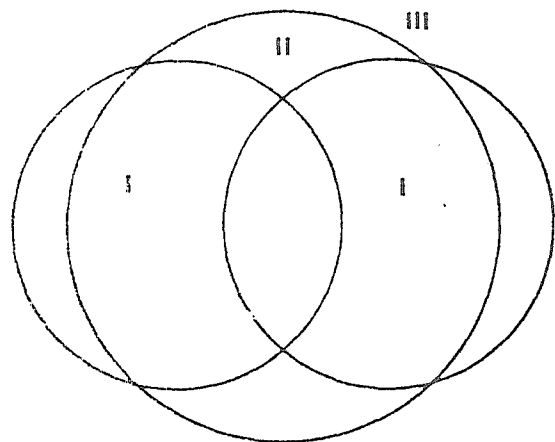
^aHartree type calculation.

^bSee footnote of Table I. For OVS the virial ratio, and the minimal interstitial charge were satisfied at the same overlapping, 47.74%. For cellular, 47.4% corresponds to the minimal interstitial charge.

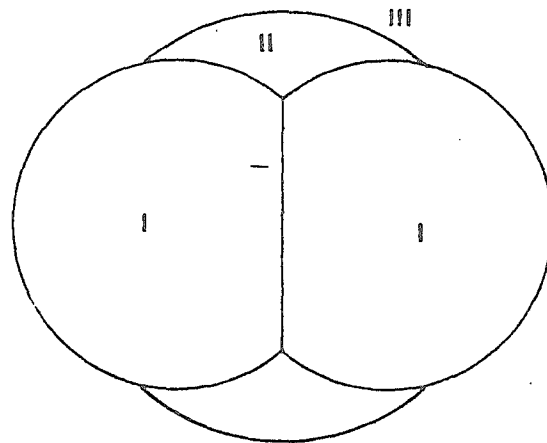
^cInterpolated value.

FIGURE CAPTIONS.

- Figure 1. Partitioning of the space for homonuclear diatomic molecules. a) Overlapping spheres (50%), b) Cellular (50%). I atomic region, II interstitial region, III outer region.
- Figure 2. Total energies for H_2^+ using the "exact" potential in regions I and III (see figure 1). (+) Smith and Johnson muffin-tin calculation. (----) Muffin-tin calculation. (0) Noodleman's overlapping spheres. (----) Overlapping spheres (39.46%, see Table 1). (—) Cellular (41.47%, see Table 1). (xxx) Bates, Ledsham and Stewart calculation.
- Figure 3. a) Spin up charge densities for H_2 obtained by the SC-Cellular multiple scattering method with NPSSMO, showing the spin segregation for the internuclear distances 4.0, 3.0 and 2.5 a.u. The peaks correspond to the nuclear positions, the scale is fixed by assigning a relative value of 100 to the largest peak. b) Spin segregation, $SEG = (Q^{\uparrow}a - Q^{\downarrow}a)/(Q^{\uparrow}a + Q^{\downarrow}a)$ (Q_a^{α} is the amount of charge of a given spin α in atomic cell a), as a function of the internuclear distance for H_2 .
- Figure 4. Total energies for H_2 . (.....) Kolos Roothaan SCF. (----) Cellular spin restricted. (- - - -) Cellular spin segregated. (—) Kolos-Roothaan SCF plus correlation.



OVS



Cellular

FIG.1

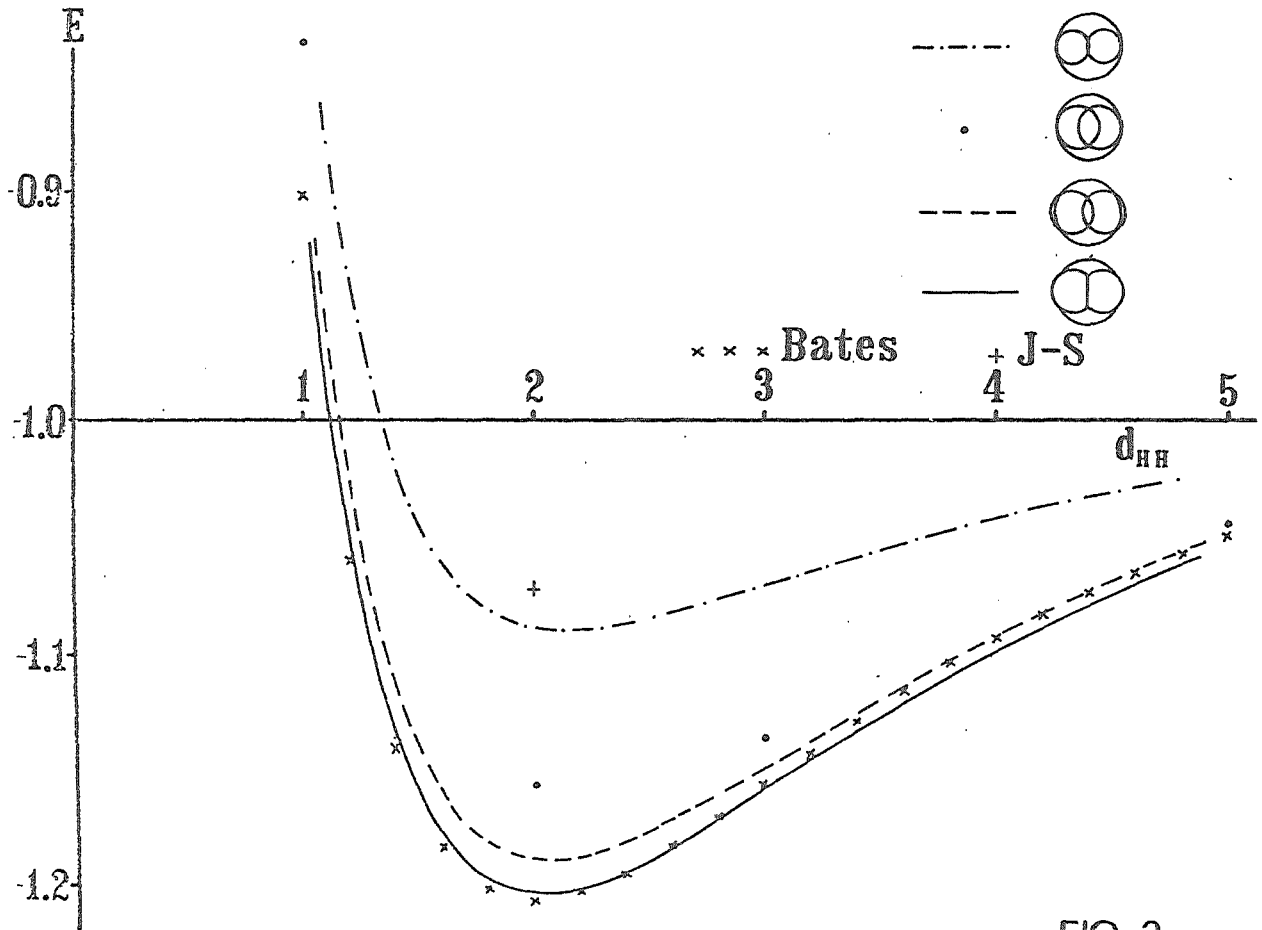


FIG. 2

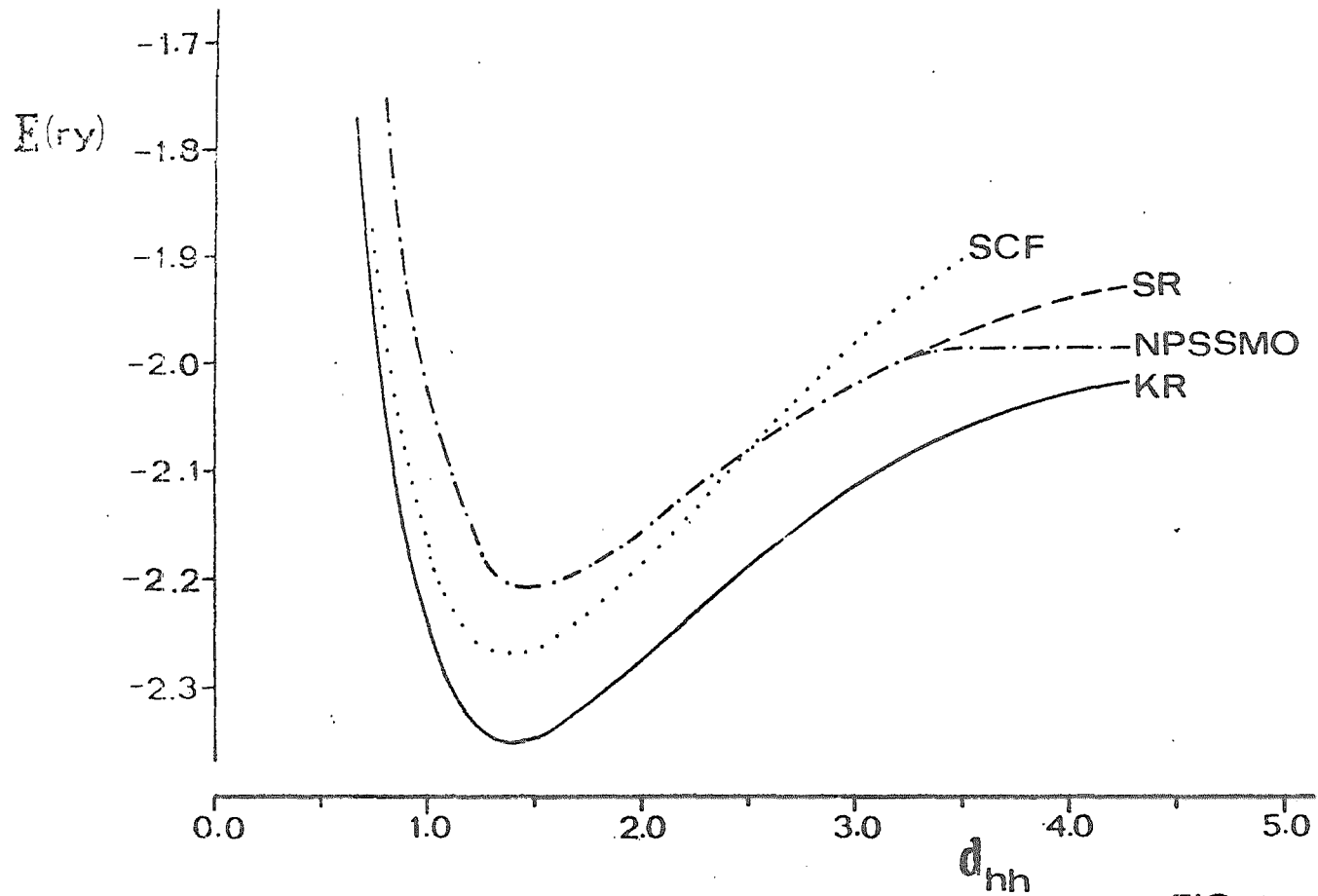


FIG. 4

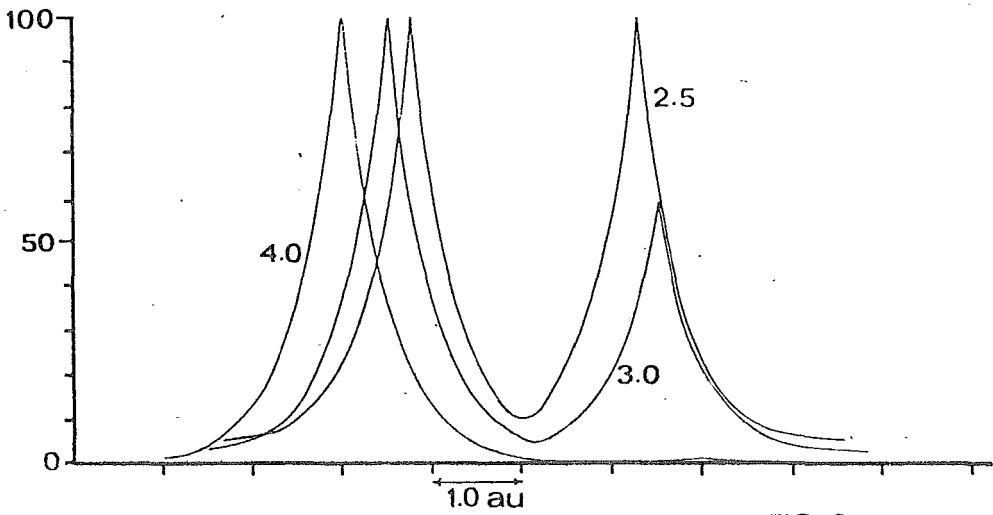


FIG. 3a

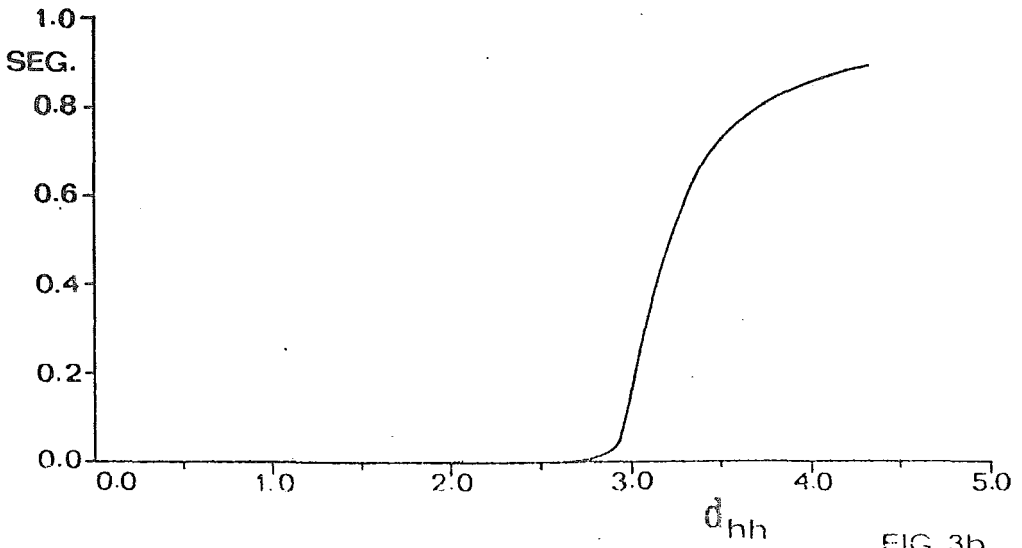


FIG. 3b

APENDICE IIINTERPRETACION DEL ESPECTRO FOTOELECTRÓNICO DE HALOGENOS DE METALES DE TRANSICION.

Como un ejemplo de aplicación del método celular (partición de esferas truncadas) de dispersión múltiple, incluimos en este apéndice los cálculos desarrollados, sobre dicloruros y dibromuros de fierro, cobalto y níquel, tendientes a interpretar su espectro fotoelectrónico experimental.

1) Descripción de los cálculos y resultados.

i) En todos los casos se hizo la aproximación espín restringido. Como se verá, será útil llevar a cabo un cálculo con polarización del espín para no dejar duda respecto a la interpretación de los picos del espectro a baja energía.

ii) Para el intercambio se empleó la aproximación $X_{\alpha\beta}$, con $\alpha=2/3$ y $\beta=0.0025$.

iii) La geometría experimental de estas moléculas, reportada por Krasnov⁹⁹, se incluye en la tabla II.1.

TABLA II.1

DISTANCIAS EXPERIMENTALES METAL-HALOGENO⁹⁹ .(Å)

FeCl ₂2.17 ± 0.01	FeBr ₂2.32
CoCl ₂2.17	CoBr ₂2.32
NiCl ₂2.17	NiBr ₂2.32

En nuestro caso, empleamos las de la tabla II.2.

TABLA II.2 DISTANCIAS HALOGENO-METAL (u.a.)

Cloruros: 4.102

Bromuros: 4.3846

La simetría lineal de estas moléculas ha sido repetidamente confirmada¹⁰⁰ por el experimento.

iv) Se declararon como de core (la ecuación de Schrodinger se resolvió empleando, exclusivamente, el potencial dentro de la celda atómica correspondiente) los estados 1s, 2s y 2p para cloro, 1s, 2s, 2p, 3s, 3p y 3d para bromo, y 1s, 2s, 2p, 3s y 3p para el metal de transición.

Los m+14 electrones restantes (m=9,8,10 para Fe, Co y Ni, respectivamente) se incluyeron en estados de valencia pertenecientes a alguna representación irreducible del grupo $D_{\infty h}$.

Todos los orbitales, ya sea de core o de valencia, se incluyeron en el procedimiento autoconsistente.

v) Se obtuvo la celularidad óptima mediante el criterio de minimización de la carga intersticial (ver apéndice I). La partición resultante se describe en la tabla II.3.

TABLA II.3 DESCRIPCION DE LA CELULARIDAD OPTIMA

Criterio Q_{int} mínima.

	$FeCl_2$	$CoCl_2$	$NiCl_2$	$FeBr_2$	$CoBr_2$	$NiBr_2$
R_O	6.1935	6.1891	6.2373	6.6699	6.6892	6.6960
R_M	2.6136	2.5994	2.5290	2.7291	2.7039	2.6909
R_H	2.7188	2.6925	2.7458	2.9708	2.996	3.0026
Cel. %	30%	29%	28.5%	30.2%	29.9%	29.8%
Q_{int}	1.465	1.452	1.389	1.548	1.499	1.487
-V/2T	.9999984	.9999566	.9999567	1.0000010	1.0000042	1.0000036

En esta tabla es claro, en general, que, al aumentar el número atómico del metal, la descripción óptima se tiene para mayores alcances de las celdas, lo cual habla del efecto de contracción debido al apantallamiento provocado por los electrones 3d. En la misma tabla se ha incluido la razón virial $-V/2T$. En este caso, como ha venido siendo frecuente, las celularidades óptimas, obtenidas por el criterio virial o de carga intersticial, son idénticas.

vi) Los estados basales resultaron ser los de la tabla II.4, con los eigenvalores de II.5, para cloruros, y II.6, para bromuros.

TABLA II.4 ESTADO BASAL

Cloruros (CORE)	38	$(7\sigma_g)^2$	$(6\sigma_u)^2$	$(8\sigma_g)^2$	$(7\sigma_u)^2$	$(2\pi_g)^4$	$(4\pi_u)^4$	$(1\delta_g)^4$	$(3\pi_g)^n$	$(9\sigma_g)^0$
Bromuros (CORE)	74	$(10\sigma_g)^2$	$(9\sigma_u)^2$	$(11\sigma_g)^2$	$(10\sigma_u)^2$	$(4\pi_g)^4$	$(6\pi_u)^4$	$(2\delta_g)^4$	$(5\pi_g)^n$	$(12\sigma_g)^0$
	2 Fe									
n =	3 Co									
	4 Ni									

De II.5 y II.6, pueden extraerse varias observaciones. Existen dos estados profundos (σ_g y σ_u), alrededor de 20 eV; un estado (σ_g) cerca de los 10 eV; dos tripletes de estados bastante cercanos (σ_u , π_g , π_u y δ_g , π_g , σ_g). La separación

TABLA II.5 EIGENVALORES PARA CLORUROS (eV).

	FeCl ₂	CoCl ₂	NiCl ₂
7σ _g	20.278	20.071	19.938
6σ _u	20.041	19.855	19.739
8σ _g	10.034	9.965	10.109
7σ _u	8.562	8.446	8.389
2π _g	8.332	8.219	8.367
4π _u	8.091	7.916	7.864
1δ _g	5.146	5.918	7.033
3π _g	4.872	5.553	6.461
9σ _g	4.538	5.197	6.084

TABLA II.6

EIGENVALORES PARA BROMUROS (eV)

	FeBr ₂	CoBr ₂	NiBr ₂
10σ _g	19.209	19.187	19.137
9σ _u	19.010	19.006	18.961
11σ _g	9.475	9.583	9.848
10σ _u	8.033	8.072	8.099
4π _g	7.697	7.780	8.065
6π _u	7.463	7.474	7.436
2δ _g	5.149	5.981	7.198
5π _g	4.877	5.625	6.504
12σ _g	4.608	5.323	6.294

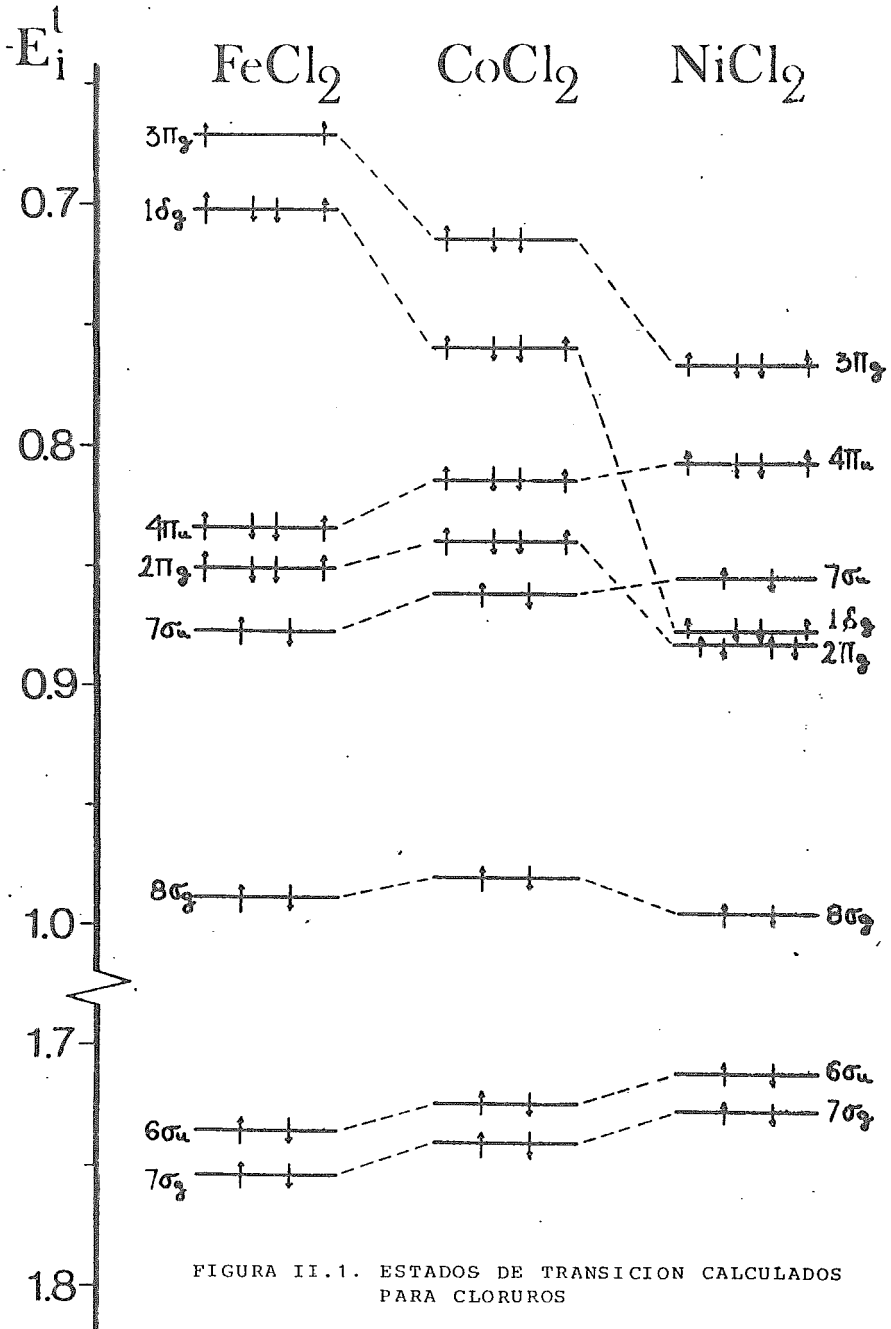
entre ambos tripletes disminuye hacia el níquel. La energía del segundo triplete es casi invariante ante el cambio de halógeno, lo cual hace pensar que estos estados contienen una mayor contribución del metal. (Ver tabla II.7)

vii) Para los estados basales, citados en la tabla II.4, se llevó a cabo el cálculo de los potenciales de ionización vía el estado de transición¹⁶.

Los resultados para los cloruros se han esquematizado en la figura II.1, y aquellos de los bromuros en la figura II.2. Las unidades de energía en ambas figuras son los Rydbergs.

TABLA II.7
EIGENVALORES HALOGENUROS DE Fe (eV)

	FeCl ₂	FeBr ₂
σ_g	20.278	19.209
σ_u	20.041	19.010
σ_g	10.034	9.745
σ_u	8.562	8.033
π_g	8.332	7.697
π_u	8.091	7.463
δ_g	5.146	5.149
π_g	4.872	4.877
σ_g	4.538	4.608



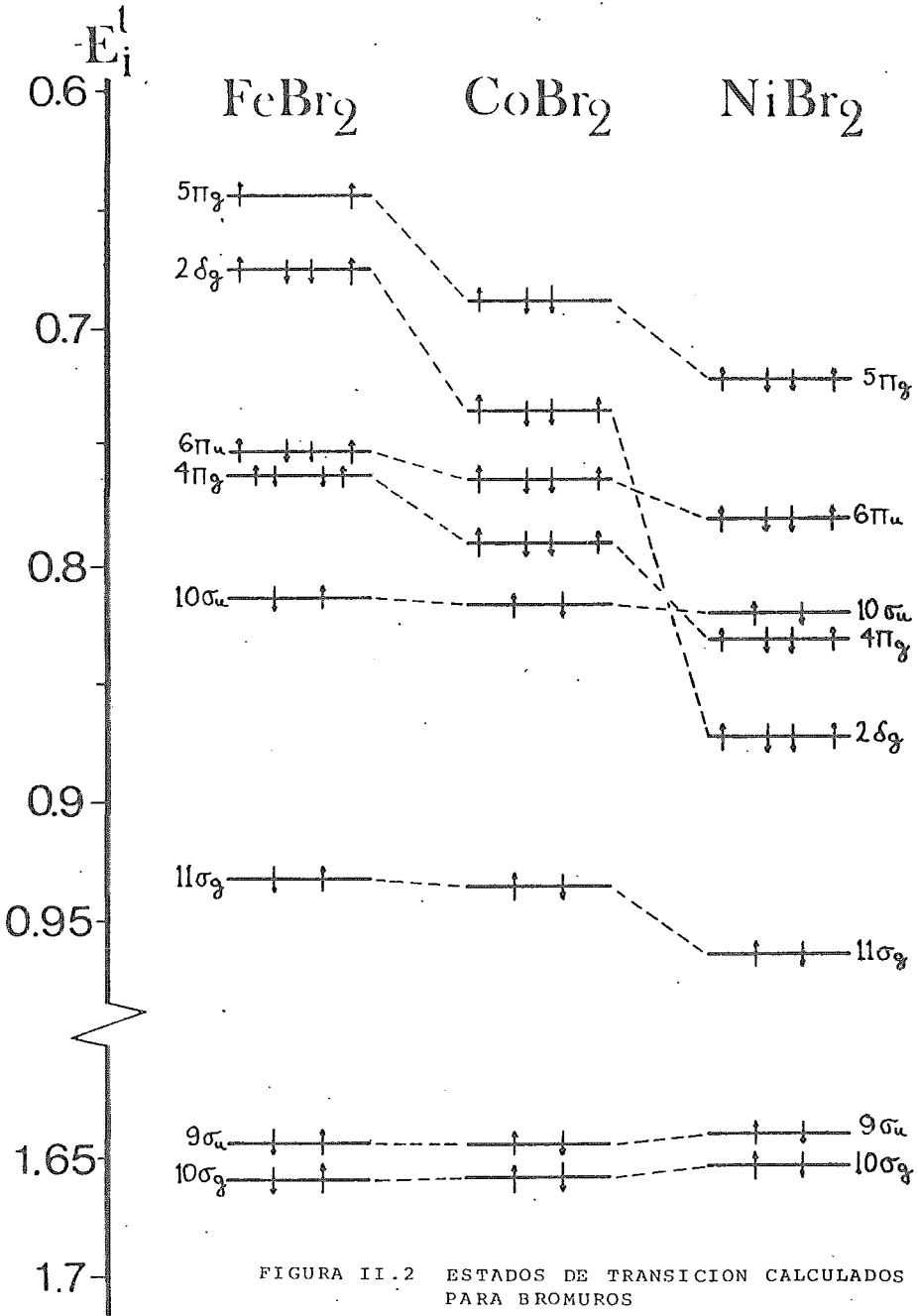


FIGURA II.2 ESTADOS DE TRANSICION CALCULADOS PARA BROMUROS

TABLA II.8

COMPARACION DE EIGENVALORES DEL ESTADO BASAL Y DEL ESTADO DE TRANSICION.

	<u>CoCl₂</u>		Δ
	BASAL	E.T.	
$7\sigma_g$	20.071	23.669	3.598
$6\sigma_u$	19.855	23.444	3.589
$8\sigma_g$	9.965	13.332	3.367
$7\sigma_u$	8.446	11.719	3.273
$2\pi_g$	8.219	11.425	3.206
$4\pi_u$	7.916	11.073	3.157
$1\delta_g$	5.918	10.336	4.418
$3\pi_g$	5.553	9.712	4.159

En fierro y Cobalto, aunque los estados del segundo triplete ($\delta_g, \pi_g, \sigma_g$) se relajan en mayor proporción que el resto, se conserva el mismo orden que en el estado basal. En la tabla II.8 se incluye la relajación para el CoCl_2 . Sin embargo, en níquel, el estado δ_g penetra por debajo ó entre el primer triplete. Es notable la estabilización que adquiere dicho estado al aumentar la carga nuclear en el metal. Una explicación de este hecho puede obtenerse analizando la carga electrónica dentro de cada región, para cada estado y cada momento angular. En las tablas II.9 a II.17 se incluyen dichas cargas, para los cloruros, expresadas en %. Los subíndices empleados se refieren a: O=exterior, H=halógeno y M=metal.

TABLA II.9
 CARGA DENTRO DE CADA REGION (%)

		ORBITAL $7\sigma_g$				
		s	p	d	total	
FeCl ₂	Q _O	0.35	-	0.88	1.23	
	Q _H	88.27	0.58	0.20	88.65	Q _{int} = 3.20
	Q _M	2.68	-	3.84	6.52	
CoCl ₂	Q _O	0.35	-	0.89	1.24	
	Q _H	89.00	0.56	0.18	89.74	Q _{int} = 2.57
	Q _M	2.75	-	3.70	6.45	
NiCl ₂	Q _O	0.28	-	0.71	0.99	
	Q _H	90.67	0.50	0.20	91.37	Q _{int} = 1.84
	Q _M	2.54	-	3.26	5.80	

TABLA II.10
 CARGA DENTRO DE CADA REGION (%)

		ORBITAL $6\sigma_u$				
		s	p	d	total	
FeCl ₂	Q _O	-	0.96	-	0.96	
	Q _H	94.84	0.12	0.04	95.00	Q _{int} = 0.33
	Q _M	-	3.71	-	3.71	
CoCl ₂	Q _O	-	0.96	-	0.96	
	Q _H	95.11	0.13	0.04	95.28	Q _{int} = 0.35
	Q _M	-	3.41	-	3.41	
NiCl ₂	Q _O	-	0.75	-	0.75	
	Q _H	95.51	0.12	0.04	95.67	Q _{int} = 0.38
	Q _M	-	3.20	-	3.20	

TABLA II.11
CARGA DENTRO DE CADA REGION (%)

		<u>ORBITAL $8\sigma_g$</u>				
		s	p	d	total	
FeCl ₂	Q _O	0.56	-	2.04	2.60	Q _{int} = 11.74
	Q _H	1.40	55.90	1.00	59.30	
	Q _M	7.66	-	18.68	26.36	
CoCl ₂	Q _O	0.54	-	1.99	2.53	Q _{int} = 10.68
	Q _H	1.54	54.11	2.02	57.67	
	Q _M	8.02	-	21.10	29.12	
NiCl ₂	Q _O	0.43	-	1.51	1.94	Q _{int} = 10.02
	Q _H	1.62	50.32	2.32	54.26	
	Q _M	7.23	-	26.55	33.78	

TABLA II.12 CARGA DENTRO DE CADA REGION (%)

		<u>ORBITAL $7\sigma_u$</u>				
		s	o	d	Total	
FeCl ₂	Q _O	-	2.31	-	2.31	Q _{int} = 4.20
	Q _H	0.22	80.27	0.26	80.75	
	Q _M	-	12.74	-	12.74	
CoCl ₂	Q _O	-	2.32	-	2.32	Q _{int} = 3.47
	Q _H	0.26	80.54	0.32	81.12	
	Q _M	-	13.09	-	13.09	
NiCl ₂	Q _O	-	2.04	-	2.04	Q _{int} = 2.70
	Q _H	0.26	82.36	0.34	82.96	
	Q _M	-	12.30	-	12.30	

TABLA II.13: CARGA DENTRO DE CADA REGION (%)

		ORBITAL $2\pi_g$				
		s	p	d	total	
FeCl ₂	Q _O		-	1.21	1.21	
	Q _H		78.47	0.22	78.69	Q _{int} = 9.25
	Q _M		-	10.85	10.85	
<hr/>						
CoCl ₂	Q _O		-	1.14	1.14	
	Q _H		72.81	0.18	73.09	Q _{int} = 9.41
	Q _M		-	16.36	16.36	
<hr/>						
NiCl ₂	Q _O		-	0.76	0.76	
	Q _H		58.78	0.5	59.28	Q _{int} = 7.68
	Q _M		-	32.28	32.28	
<hr/>						

TABLA II.14
CARGA DENTRO DE CADA REGION (%)

		ORBITAL $4\pi_u$			
		p	d	Total	
FeCl ₂	Q _O	0.64	-	0.64	
	Q _H	85.68	0.01	85.69	Q _{int} = 12.55
	Q _M	1.12	-	1.12	
<hr/>					
CoCl ₂	Q _O	0.67	-	0.67	
	Q _H	84.79	0.01	84.80	Q _{int} = 13.34
	Q _M	1.19	-	1.19	
<hr/>					
NiCl ₂	Q _O	0.60	-	0.60	
	Q _H	85.29	0.01	85.30	Q _{int} = 12.99
	Q _M	1.11	-	1.11	
<hr/>					

TABLA II.15: CARGA DENTRO DE CADA REGION (%)

		ORBITAL $1\delta_g$	
		d	
FeCl ₂	Q _O	0.04	Q _{int} = 3.90
	Q _H	0.13	
	Q _M	95.93	
CoCl ₂	Q _O	0.03	Q _{int} = 3.12
	Q _H	0.09	
	Q _M	96.76	
NiCl ₂	Q _O	0.01	Q _{int} = 2.58
	Q _H	0.07	
	Q _M	97.34	

TABLA II.16
CARGA DENTRO DE CADA REGION (%)

		ORBITAL $3\pi_g$			
		s	p	d	total
FeCl ₂	Q _O	-	0.31	0.31	Q _{int} = 2.39
	Q _H	9.41	2.48	11.89	
	Q _M	-	85.41	85.41	
CoCl ₂	Q _O	-	0.40	0.40	Q _{int} = 2.71
	Q _H	14.28	1.70	15.98	
	Q _M	-	80.91	80.91	
NiCl ₂	Q _O	-	0.59	0.59	Q _{int} = 4.00
	Q _H	28.79	1.12	29.91	
	Q _M	-	65.50	65.50	

TABLA II.17
CARGA DENTRO DE CADA REGION (%)

		ORBITAL $9\sigma_g$ (no ocupado)				
		s	p	d	total	
FeCl ₂	Q_O	0.09	-	0.98	1.07	
	Q_H	-	6.78	2.49	9.27	$Q_{int} = 14.24$
	Q_M	8.88	-	66.54	75.42	
CoCl ₂	Q_O	0.01	-	0.95	0.96	
	Q_H	-	8.80	1.60	10.40	$Q_{int} = 12.42$
	Q_M	9.78	-	66.44	76.22	
NiCl ₂	Q_O	0.01	-	0.98	0.99	
	Q_H	-	14.42	1.06	15.48	$Q_{int} = 11.02$
	Q_M	10.41	-	62.10	72.51	

De las tablas para los estados $7\sigma_g$ y $6\sigma_u$, es claro que en éstos existe una gran contribución 3s del cloro. De hecho, estos estados son de no-enlace, dada la pequeña contribución d del metal central. Su baja energía es acorde con la del orbital 3s del átomo de cloro aislado.

El siguiente orbital ($8\sigma_g$), es de unión, entre el d_{z^2} del metal y la diferencia de los p_z de los halógenos. La participación d del metal crece en la dirección del niquel.

De los tres estados siguientes ($7\sigma_u$, $2\pi_g$ y $4\pi_u$), aquellos de simetría ungerade son, casi exclusivamente, de carácter p del halógeno. Son orbitales de no-enlace. Por el contrario, en el $2\pi_g$, la contribución d metálica crece hacia

el níquel, lo que lo convierte en otro orbital de enlace. Su estabilidad, para Ni, es clara en la figura II.1.

Los tres estados finales son, fundamentalmente, de carácter d en el metal aunque, nuevamente en níquel, el $3\pi_g$ vuelve a tener una contribución mixta. Este orbital es el de antienlace correspondiente al $2\pi_g$.

Del análisis anterior se explica el orden de los potenciales de ionización para los halogenuros de níquel. El hecho de que un cierto número de electrones d estén involucrados en el enlace con los halógenos, estabiliza a los orbitales d del níquel cuyos lóbulos son perpendiculares al enlace (d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$), los que forman el orbital $1\delta_g$, y los torna en orbitales más contraídos.

El acercamiento entre aquellos orbitales con mayor contribución p del halógeno y aquellos con máxima contribución d del metal, tiene lugar debido a que su carácter, aunque está perfectamente bien definido en fierro, tiende a ser mixto hacia el níquel.

A partir de los resultados del estado basal, se concluye, por el análisis de carga en cada esfera, que la polaridad de estos compuestos es casi independiente del metal, aunque, obviamente, son más polares los cloruros, lo que está de acuerdo con los datos de Sanderson¹⁰¹.

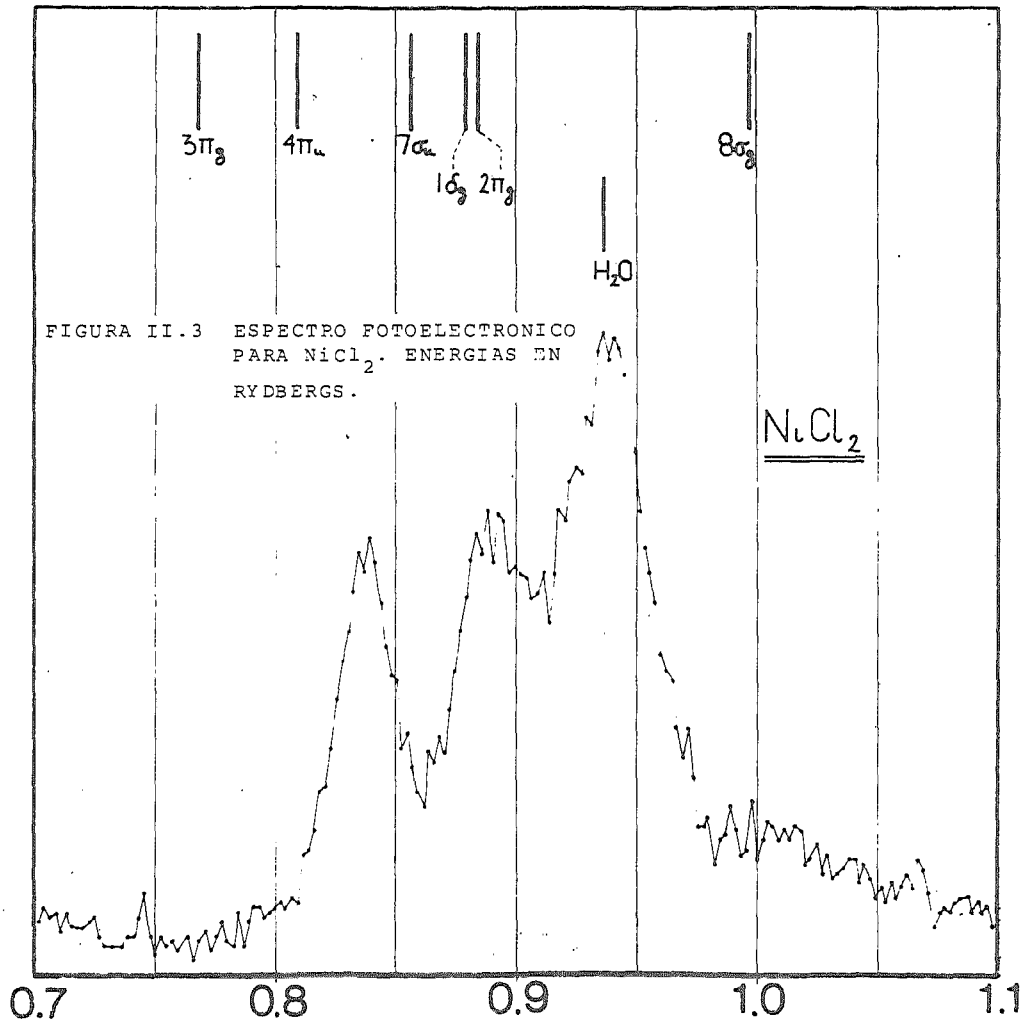
2) Comparación con el experimento.

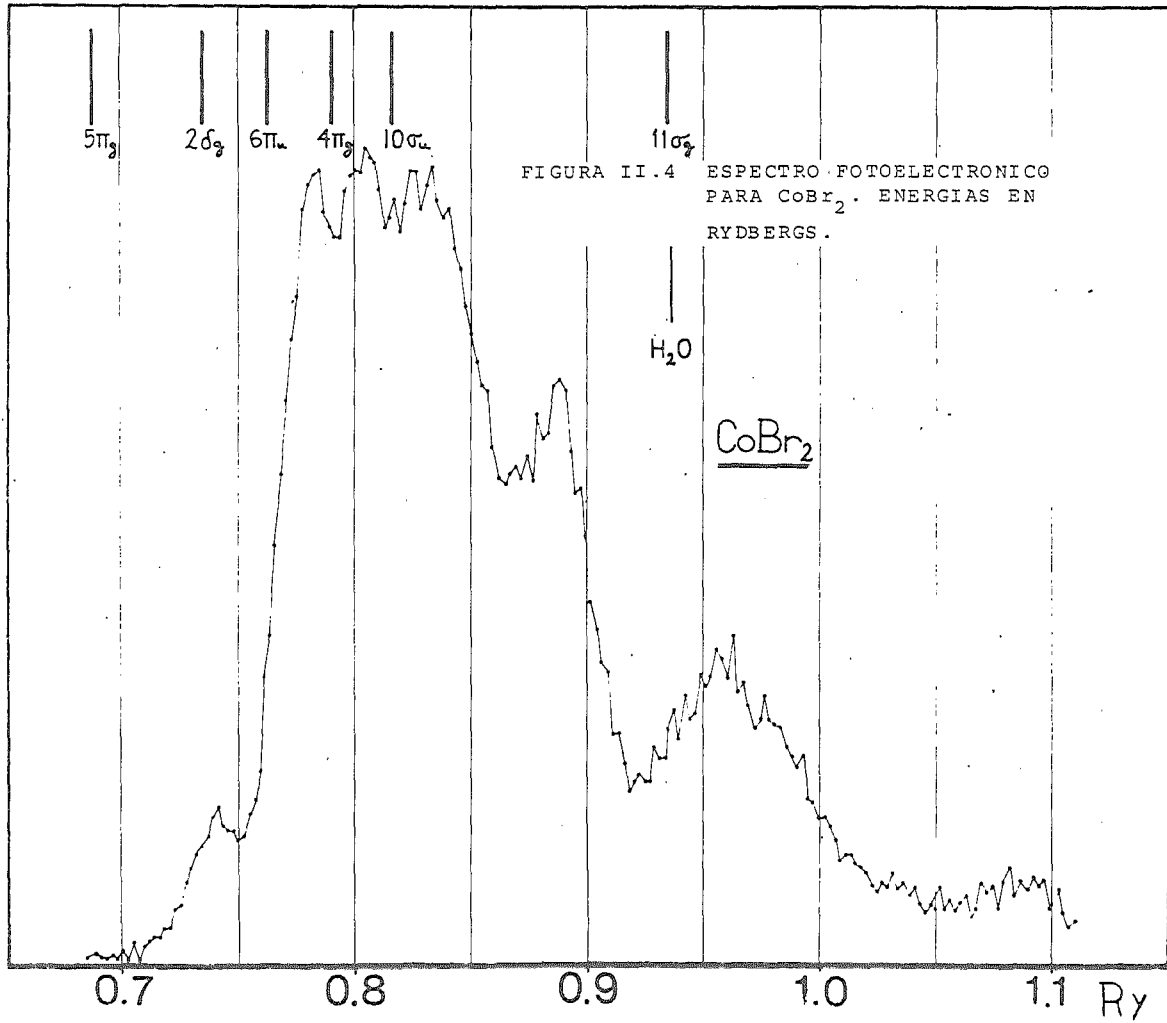
La interpretación del espectro de estas sustancias se vuelve difícil debido a varias razones.

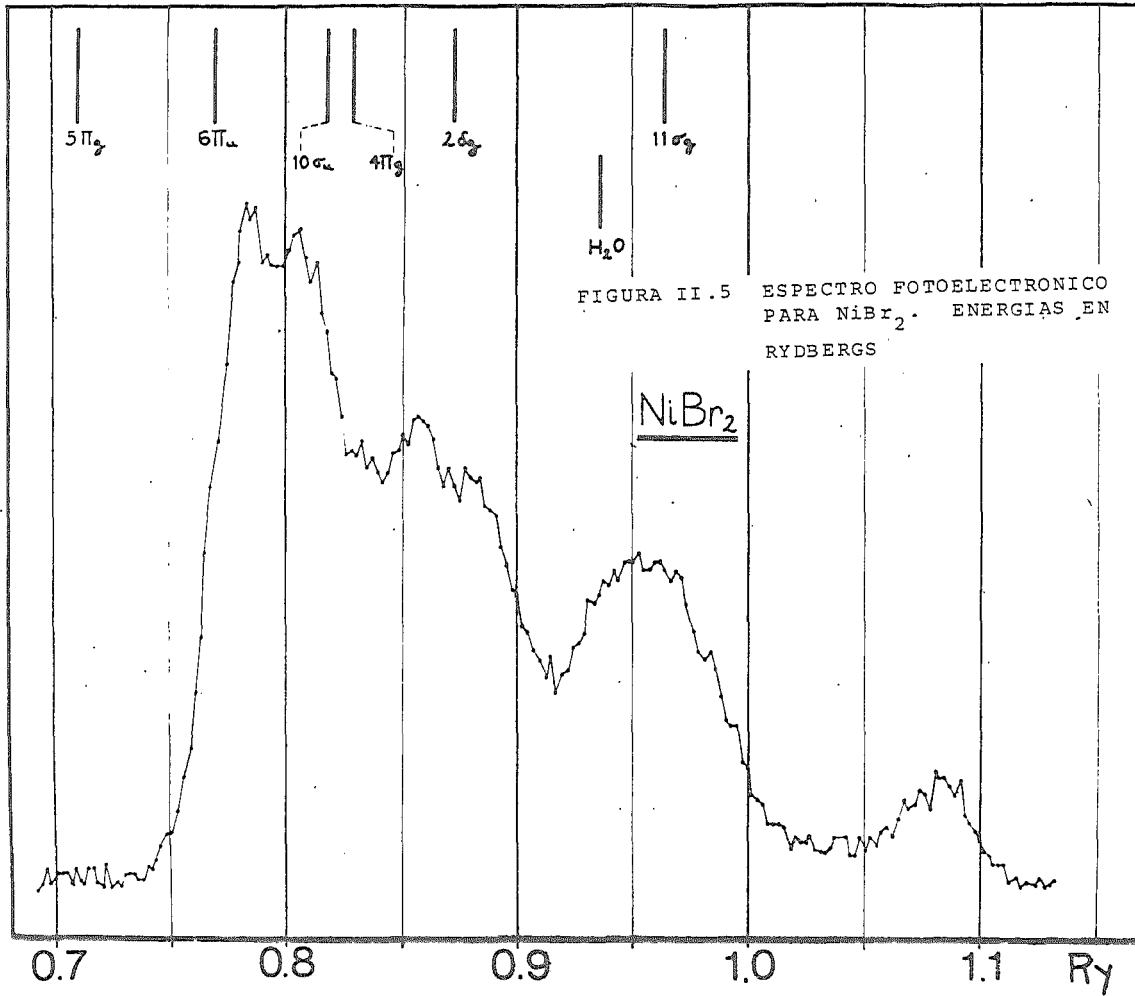
- i) No existen cálculos teóricos de las mismas.
- ii) El espectro debe llevarse a cabo en fase gaseosa, lo cual implica su realización a temperaturas superiores a los 1000°K . Por lo tanto, algún posible estado excitado, que difiriera respecto al estado basal en unos 0.3 eV , podría estar poblado a estas temperaturas, y aparecer débilmente en el espectro, entorpeciendo su interpretación. También es cierto que los grados de libertad internos de la molécula pueden estar acoplados con los electrónicos, lo que lleva a una pobre resolución.
- iii) Las interacciones entre espines pueden llevar a fuertes desdoblamientos de los orbitales, ensanchándose con ello los picos.
- iv) Estas sustancias son higroscópicas y la fotoemisión de moléculas de agua (en 12.6 eV .) puede sobreponerse a la de las moléculas por analizar .

En las figuras II.3 a II.5 se incluyen tres de los seis espectros, junto con nuestras estimaciones de las figuras II.1 y II.2. Debido a que se emplearon fotones con energía menor a 20 eV ., los estados que en las figuras II.1 y II.2 tienen energía alrededor de 23 eV , no aparecen en el espectro.

Como es frecuente, los resultados teóricos aparecen a







menores energías que los espectrales. La razón fundamental es el no haber incluido ningún efecto de la correlación electrónica. Sin embargo, es común ajustar los resultados teóricos para alguno de los picos y analizar la separación entre ionizaciones sucesivas. En la tabla II.18 se han ajustado los cálculos teóricos para hacer coincidir el menor potencial de ionización para CoBr_2 y NiBr_2 . El factor de corrección se incluye al final de la tabla. Los resultados hablan por sí mismos, pues en un intervalo de 3 eV la máxima diferencia es de, aproximadamente, un 10 por ciento.

TABLA II.18
COMPARACION CON LOS ESPECTROS FOTOELECTRONICOS PARA
BROMUROS

CoBr_2			NiBr_2		
Exp.	Teóricos		Exp.	Teóricos	
13.00	13.40	$11\sigma_g$	13.82	13.96	$11\sigma_g$
12.03	11.79	$10\sigma_u$	13.05	12.72	$2\delta_g$
11.34	11.43	$4\pi_g$	12.08	12.13	$4\pi_g$
11.00	11.06	$6\pi_u$	11.74	11.98	$10\sigma_u$
10.58	10.68	$2\delta_g$	10.98	11.17	$6\pi_u$
10.04	10.04	$5\pi_g$	10.65	10.65	$5\pi_g$

$\Delta = 0.69$

$\Delta = 0.85$

TABLA II.19
COMPARACION CON LOS ESPECTROS FOTOELECTRONICOS PARA
CLORUROS.

Teóricos				Espectros
	FeCl ₂	CoCl ₂	NiCl ₂	
7σ _g	23.85	23.67	23.49	1) Pico más profundo de poca intensidad ≈ 13.5 eV
6σ _u	23.60	23.44	23.28	2) Triplete entre 12.6 y 11.9 eV que incluye agua (12.6 eV) como impureza.
8σ _g	13.44	13.33	13.54	
7σ _u	11.93	11.72	11.63	3) Picos adicionales
2π _g	11.59	11.42	12.01	Fe: 11.26 eV 10.45 eV (baja intensidad)
4π _u	11.34	11.07	10.98	Co: 11.34 eV 10.51 eV (baja intensidad pero > Fe)
1δ _g	9.55	10.34	11.94	
3π _g	9.13	9.71	10.43	Ni: 11.34 eV

En la tabla II.19 se comparan los resultados teóricos, sin ajuste, con los picos de los espectros de los cloruros.

El primer contacto con el experimento es la correspondencia entre el pico del espectro en 13.5 eV. y el nivel 8σ_g. Para Hierro y Cobalto, el triplete que aparece en el espectro, aunque con el agua superpuesta, parece corresponder a los estados 7σ_u, 2π_g y 4π_u, tanto por su energía como por su anchura de 0.7 eV. Para fierro y cobalto aparecen dos picos adicionales, y sólo uno en níquel. Lo anterior resultaría, de acuerdo a nuestros cálculos, debido a la penetra-

ción del orbital 16_g dentro del precedente triplete, que en el espectro resultaría de difícil predicción debido al agua presente.

El único punto de discrepancia es que, el último pico en fierro y cobalto, parece contener uno y dos electrones, respectivamente, lo que contradice la ocupación de 2 y 3 electrones para el último nivel ocupado en el estado basal de la tabla II.4. Aún más, para $MnCl_2$, tampoco aparece dicho pico, lo cual hablaría de una ocupación nula en este último orbital.

La conclusión final es que se ha adelantado bastante en la interpretación de los espectros de estas substancias, aunque existen ciertas dudas sobre los picos a baja energía.

En el futuro se pretende hacer un cálculo de espín polarizado para concluir si este efecto modifica la estructura y orden de los orbitales superiores. Para estos cálculos se esperan mayores diferencias, respecto a los de espín restringido, para manganeso y fierro, donde podría esperarse un mayor número de espines desapareados.

APENDICE III.

POTENCIAL DE INTERCAMBIO Y CORRELACION.

La descripción de $U_{xc}([\rho], \psi)$ y $V_{xc}([\rho], \psi)$, varias veces incluidos en el texto, se lleva a cabo en este apéndice.

En primer lugar se trata el caso espín-restricto (ó paramagnético) y, posteriormente, el espín-polarizado. En ambos casos se dividirá a U_{xc} y V_{xc} en sus contribuciones de intercambio y correlación. Por ejemplo, para el caso paramagnético

$$U_{xc}^P([\rho], \psi) = U_x^P([\rho], \psi) + U_c^P([\rho], \psi) \quad \dots(\text{III.1})$$

$$V_{xc}^P([\rho], \psi) = V_x^P([\rho], \psi) + V_c^P([\rho], \psi) \quad \dots(\text{III.2})$$

y para el espín-polarizado, con

$$U_{xc}([\rho^\uparrow, \rho^\downarrow], \psi) = U_x([\rho^\uparrow, \rho^\downarrow], \psi) + U_c([\rho^\uparrow, \rho^\downarrow], \psi) \quad \dots(\text{III.3})$$

$$V_{xc}([\rho^\uparrow, \rho^\downarrow], \psi) = V_x([\rho^\uparrow, \rho^\downarrow], \psi) + V_c([\rho^\uparrow, \rho^\downarrow], \psi) \quad \dots(\text{III.4})$$

I) Espín Restringido.

A) Intercambio.

A partir de la proposición de Slater^{1A, 1b, 78} de emplear, para cálculos de estado sólido, atómicos o moleculares, la energía potencial de intercambio por electrón (U_{xc} de la ecuación (3)) como aquella obtenida por Bloch⁷⁹ y Dirac^{18C},

$$U_{xc}^P([\rho], \psi) = -6 \left(\frac{3}{4}\right) \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\psi)\right]^{1/3} \quad \dots(\text{III.5})$$

ha sido común trasladar resultados de electrones libres a cálculos de materia condensada, átomos y moléculas.

Gaspar⁸⁰, seguido de Kohn y Sham⁸¹, aplicaron el método variacional al átomo de Thomas^{18A}-Fermi^{18B}-Dirac^{18C} y obtuvieron una expresión similar a III.5 excepto por un factor 2/3.

$$U_{X_{GKS}}^P([\rho], r) = \frac{2}{3} U_{X_S}^P([\rho], r) \quad \dots(\text{III.6})$$

Ni el potencial de Slater, ni el de Gaspar-Kohn-Sham llevan a resultados idénticos a los de Hartree Fock, y mucho menos a los experimentales. Para ello se ha propuesto el potencial de Slater escalado

$$U_{X_\alpha}^P([\rho], r) = \alpha U_{X_S}^P([\rho], r) = -6\alpha \left(\frac{3}{4}\right) \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r)\right]^{1/3} \quad \dots(\text{III.7})$$

donde α es un parámetro ajustable.

Los criterios empleados para la optimización de α son:

- i) Minimizar el valor esperado de la energía Hartree Fock empleando los orbitales X_α ⁸².
- ii) Igualar la energía total estadística a aquella de un cálculo exacto Hartree Fock para el mismo átomo⁸³.
- iii) Satisfacer el teorema virial⁸⁴.

Schwarz⁸⁵ ha llevado a cabo el cálculo de α óptima por los criterios i) e iii) para los primeros 41 átomos de la tabla periódica. El resultado global es que ambos criterios llevan a valores similares de α para cada átomo, entre $\alpha = 0.978$ para hidrógeno y $\alpha = 0.703$ para neobio.

La dependencia del valor óptimo de α con el número atómico ha sido analizada por Lindgreen y Schwarz⁸⁶ y, recientemente,

reinterpretada por Gázquez y Keller⁸⁷ en función de la finitud de la carga electrónica atómica.

En la TDM, que nos ocupa, el hecho de que el factor α dependa del número atómico trae ciertos problemas en cuanto se deseen calcular moléculas poliatómicas o materia condensada con dos o más diferentes tipos de átomos. En estos casos no queda perfectamente definido el valor que debe emplearse en las regiones interatómica y exterior.

El potencial de intercambio de la ecuación (5) puede obtenerse variacionalmente a partir de la expresión para la contribución del intercambio a la energía total estadística

$$\langle E_{x_\alpha} \rangle^P = \int \rho(r) U_{x_\alpha}^P([\rho], r) dr \quad \dots(\text{III.8})$$

obteniéndose

$$V_{x_\alpha}^P([\rho], r) = \frac{d}{d\rho} [\rho(r) U_{x_\alpha}^P([\rho], r)] \quad \dots(\text{III.9})$$

$$V_{x_\alpha}^P([\rho], r) = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3} = \frac{4}{3} U_{x_\alpha}^P([\rho], r) \quad \dots(\text{III.10})$$

Herman, Van Dyke y Ortenburger⁸⁸ han propuesto una alternativa para el cálculo de U_{xc}^P donde se evita la parametrización dependiente de la carga nuclear. Parten de una expresión estadística para la energía total que contiene un término, que corrige la homogeneidad del intercambio tipo electrón-libre, parecido al de Weizsacker^{18E} para la energía cinética

$$\langle E_T \rangle^P = \int \left\{ C_\kappa \rho^{5/3} + V_{ee} \rho + C_\alpha \rho^{1/3} + C_1 \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^{4/3}} + C_2 \frac{\nabla^2 \rho}{\rho^{1/3}} \right\} dr \quad \dots(\text{III.11})$$

y determinan variacionalmente, valiéndose de la igualdad

$$\int \frac{\nabla^2 \rho}{\rho^{1/3}} d\tau = \frac{1}{3} \int \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^{4/3}} d\tau, \quad \dots(\text{III.12})$$

la cual se demuestra por integración por partes, un potencial de intercambio

$$V_{x_{\alpha\beta}}^P([\rho], \tau) = \left[1 + \frac{\beta}{\alpha} G(\rho)\right] V_{x_{\alpha}}^P([\rho], \tau) \quad \dots(\text{III.13})$$

donde

$$G(\rho) = \frac{1}{\rho^{2/3}} \left[\frac{4}{3} \left(\frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \right) - \frac{2 \nabla^2 \rho}{\rho} \right] \quad \dots(\text{III.14})$$

Por claridad, incluimos ahora la derivación de $V_{x_{\alpha\beta}}^P$ a partir de la energía de intercambio en (III.11), la que puede escribirse como

$$\langle E_{x_{\alpha\beta}} \rangle^P = \int \rho(\tau) U_{x_{\alpha\beta}}^P([\rho], \tau) d\tau = \int \rho(\tau) \left[V_{x_{\alpha}}^P([\rho], \tau) \frac{3}{4} + \frac{3\beta}{2\alpha} G(\rho) V_{x_{\alpha}}^P([\rho], \tau) \right] d\tau \quad \dots(\text{III.15})$$

Definiendo

$$C = -6 \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \quad \dots(\text{III.16})$$

y substituyendo $V_{x_{\alpha}}^P([\rho], \tau)$ de (III.10) y $G(\rho)$ de (III.14) en (III.15).

$$\langle E_{x_{\alpha\beta}} \rangle^P = \int \left\{ \frac{3c\alpha}{4} \rho^{1/3} + \frac{3c\beta}{2} \left[\frac{4}{3} \left(\frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \right) - 2 \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} \right] \rho^{2/3} \right\} d\tau \quad \dots(\text{III.17})$$

El método de cálculo de variaciones⁸⁹ aplicado a la integral de una función f que depende de las coordenadas x, y, z , a través de una función ρ , sus primeras derivadas ρ_x, ρ_y, ρ_z y sus segundas derivadas $\rho_{xx}, \rho_{yy}, \rho_{zz}$.

$$\langle E_x \rangle^P = \int f([p, p_x, p_y, p_z, p_{xx}, p_{yy}, p_{zz}], x, y, z) dV \quad \dots (III.18)$$

con

$$f = \frac{3C}{2} \left\{ \frac{\alpha}{2} \rho^{1/3} + \frac{1/3}{3} \rho^{-1/3} |\nabla \rho|^2 - 2/3 \rho^{-1/3} \nabla \rho \right\} \quad \dots (III.19)$$

indica que ρ debe obtenerse relacionada al parámetro de Lagrange (en este caso el potencial de intercambio), introducido para mantener constante la carga electrónica, por la ecuación

$$V_{x_{d\beta}}^P = \frac{\partial f}{\partial \rho} + \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial p_x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial p_y} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial f}{\partial p_z} \right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial f}{\partial p_{xx}} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \frac{\partial f}{\partial p_{yy}} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \frac{\partial f}{\partial p_{zz}} \right) \quad \dots (III.20)$$

Aplicando (III.20) sobre (III.19) se alcanza la expresión (III.13) para el potencial $x_{d\beta}$, después de un álgebra no poco tediosa, que se evita.

El parámetro α , contenido (en III.11) en C_α , y β , relacionada a C_1 y C_2 por

$$\beta = \frac{3}{4} C_1 = -\frac{1}{2} C_2 \quad \dots (III.21)$$

han complicado aparentemente el problema, pues ahora existen dos parámetros por optimizar. Sin embargo, los autores⁸⁸ optan por conservar el valor de α como el de Gaspar-Kohn-Sham, $\left(\frac{2}{3}\right)$, y optimizar solamente β . De esta manera, el primer término en (III.13) y (III.15) contendrá únicamente la contribución tipo electrón libre y el segundo será una corrección a éste debida a la inhomogeneidad de la densidad electrónica en el sistema. La optimización para β arroja un resultado casi constante para todos los átomos. Schwarz y Herman⁹⁰ obtienen que los valores de β oscilan levemente alrededor de 0.003 empleando el criterio ii) citado

más arriba y de 0.0025 por i) e iii) para los átomos del hidrógeno al kriptón.

Los inconvenientes de emplear las ecuaciones (III.13) y (III.15) respecto a las correspondientes X_α ((III.10) y (III.8)) son:

- a) El teorema virial es rigurosamente válido^{84D} empleando el intercambio X_α si se usa una misma α para todo el espacio. Una derivación teórica similar para el caso $\alpha\beta$ no puede darse. Sin embargo, Schwarz⁹¹ ha mostrado numéricamente que el empleo de la β optimizada minimizando la energía de Hartree Fock da lugar a ligeras desviaciones del cociente virial respecto a su valor teórico. Obviamente, la desviación es nula empleando la β optimizada para satisfacer el teorema virial.
- b) La justificación de la teoría del estado de transición¹⁶ puede darse teóricamente^{16F} para el potencial X_α . Nuevamente, la presencia de términos con derivadas de la densidad complica una derivación similar en el caso $X_{\alpha\beta}$. Sin embargo, una demostración numérica de su validez ha sido hecha por el mismo Schwarz⁹².
- c) La inclusión de funciones peso para dominar la divergencia de $G(\rho)$ en (III.14) rompe con todo el desarrollo variacional citado arriba.

Estos argumentos en contra del intercambio $\alpha\beta$ compiten con una razón poderosa para emplearlo; la universalidad de su parametrización.

B) Correlación.

Aunque es la opinión de Slater^{84D} que el empleo del potencial X_{cl} implica la automática inclusión de correlación, empieza a ser común la idea de que los estudios de la correlación para electrones libres⁹³ pueden también ser trasplantados al caso de átomos, moléculas y materia condensada.

Por nuestra parte, hemos incluido en los programas de computadora las ecuaciones parametrizadas de Hedin y Lundqvist⁹⁴ para el caso espín-restricto, que se describen a continuación, y las de von Barth y Hedin⁹⁵, corregidas por Gunnarsson, B.I. Lundqvist y S. Lundqvist⁹⁶ para espín-polarizado.

Hedin y Lundqvist encuentran la siguiente ecuación parametrizada para el potencial de correlación local paramagnético.

$$V_C^P([P], \sigma) = -c_p \ln \left(1 + \frac{r_p}{r_B} \right) \quad \dots (III.22)$$

donde

$$r_B = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} P(\sigma)^{-1/3} \quad \dots (III.23)$$

siendo $c_p = 0.03861$ y $r_p = 24.3$, parámetros que fueron optimizados para reproducir los resultados de la teoría de Vashishta y Singwi, donde se obtiene una función de correlación de pares razonablemente buena. En este caso, dado que lo que se tiene es el potencial V_C^P de la ecuación (III.2), habrá que echar marcha atrás para obtener la U_C^P de (III.1), de la cual éste puede obtenerse variacionalmente.

De la energía de correlación

$$\langle E_c \rangle^P = \int \rho(r) U_c^P([r], r) dr \quad \dots (III.24)$$

se deriva el potencial

$$V_c^P([r], r) = \frac{d}{d\rho} [\rho(r) U_c^P([r], r)] = U_c^P([r], r) + \rho(r) \frac{d U_c^P([r], r)}{d\rho} \quad \dots (III.25)$$

Mediante el cambio de variable (III.23), la ecuación (III.25) puede escribirse como

$$V_c^P = U_c^P - \frac{r_s}{3} \frac{d U_c^P}{d r_s} \quad \dots (III.26)$$

Substituyendo (III.22) en (III.26) es claro que U_c^P puede obtenerse como solución de la ecuación diferencial lineal de primer orden

$$\frac{r_s}{3} \frac{d U_c^P}{d r_s} - U_c^P = C_p \ln \left(1 + \frac{r_p}{r_s} \right) \quad \dots (III.27)$$

cuya solución⁹⁷ es

$$U_c^P([r], r) = -C_p \left\{ \left(1 + \frac{1}{z^3} \right) \ln \left(1 + \frac{1}{z} \right) - z^3 + \frac{z}{2} - \frac{1}{3} \right\} + \delta r_s^3 \quad \dots (III.28)$$

con

$$z = \frac{r_s}{r_p} \quad \dots (III.29)$$

La determinación de la constante de integración, δ , requiere de una condición a la frontera. La condición obvia es que la correlación debe cancelarse al disminuir la densidad ($\lim_{r_s \rightarrow \infty} U_c^P = 0$)

Usando el desarrollo de Taylor de $\ln(1+1/z)$ puede obtenerse que U_c diverge cuando $r_s \rightarrow \infty$, a menos de que $\delta = 0$. Así, se obtiene final-

mente que

$$U_c^P([\rho], r) = -C_P F(z) \quad \dots (III.30)$$

con

$$F(z) = (1+z^3) \ln(1 + \frac{1}{z}) - z^2 + \frac{z}{2} - \frac{1}{3} \quad \dots (III.31)$$

De todo lo anteriormente descrito, U_{xc}^P y V_{xc}^P de las ecuaciones (III.1) y (III.2) quedan descritos como sigue

$$U_{xc}^P([\rho], r) = [\frac{3}{4} + \frac{3\beta}{2\alpha} G(\rho)] V_{x_\alpha}^P([\rho], r) - C_P F(z) \quad \dots (III.32)$$

$$V_{xc}^P([\rho], r) = [1 + \frac{\beta}{\alpha} G(\rho)] V_{x_\alpha}^P([\rho], r) - C_P \ln(1 + \frac{1}{z}) \quad \dots (III.33)$$

con las definiciones de las fórmulas (III.14), (III.10), (III.31), (III.23) y (III.29).

II) Espín Polarizado.

A) Intercambio.

En este caso la energía potencial X_α se reemplaza por

$$U_{x_\alpha}([\rho^\uparrow, \rho^\downarrow], r) = -G(\frac{3}{4}) \alpha (\frac{3}{4\pi})^{1/3} \left\{ \frac{\rho^\uparrow(r)^{1/3} + \rho^\downarrow(r)^{1/3}}{\rho(r)} \right\} \quad \dots (III.34)$$

La contribución a la energía total debida al intercambio es

$$\begin{aligned} \langle E_{x_\alpha} \rangle &= \int \rho(r) U_{x_\alpha}([\rho^\uparrow, \rho^\downarrow], r) dr = \\ &= \sum_{\uparrow, \downarrow} 2^{1/3} \int \rho^\uparrow(r) U_{x_\alpha}^P([\rho^\uparrow], r) dr \quad \dots (III.35) \end{aligned}$$

Variacionalmente se obtienen, a partir de (III.34), dos potenciales, uno para cada espín

$$V_{x_\alpha}^{\delta}([\rho^{\delta}], r) = \frac{d}{d\rho^{\delta}} [U_{x_\alpha}([\rho^{\delta}, \rho^{\delta}], r) \rho(r)] = -6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad \dots (III.36)$$

expresión idéntica a (III.10) excepto en un factor $2^{1/3}$

$$V_{x_\alpha}^{\delta}([\rho^{\delta}], r) = 2^{1/3} V_{x_\alpha}^{\rho}([\rho^{\delta}], r) = V_{x_{\alpha'}}^{\rho}([\rho^{\delta}], r) \quad \dots (III.37)$$

donde se ha definido $\alpha' = 2^{1/3} \alpha$.

Por ser de utilidad para la discusión de la correlación espín polarizado, obtenemos a continuación una serie de expresiones válidas para el intercambio tipo electrón libre.

Definimos un sistema ferromagnético como aquel con todos sus espines alineados.

$$\rho^{\delta}(r) = 0 \quad \rho^{\delta}(r) = \rho(r) \quad \dots (III.38)$$

Para un sistema de este tipo, la expresión (III.34) se leería, al substituir (III.38) como

$$U_{x_\alpha}^F([\rho], r) = -6 \left(\frac{3}{4} \right) \alpha \left[\frac{3}{4\pi} \right]^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad \dots (III.39)$$

y sería idéntica a la del caso paramagnético (III.5) excepto, nuevamente, por el factor $2^{1/3}$.

$$U_{x_\alpha}^F([\rho], r) = 2^{1/3} U_{x_\alpha}^{\rho}([\rho], r) \quad \dots (III.40)$$

de tal manera que la diferencia

$$U_{x_\alpha}^F - U_{x_\alpha}^P = (2^{1/3} - 1) U_{x_\alpha}^P \quad \dots \text{(III.41)}$$

y V_X^P de la ecuación (III.10) podría reescribirse como

$$V_{x_\alpha}^P([P], R) = \delta \left\{ U_{x_\alpha}^F([P], R) - U_{x_\alpha}^P([P], R) \right\} \quad \dots \text{(III.42)}$$

donde .

$$\delta = \frac{4/3}{2^{1/3} - 1} \quad \dots \text{(III.43)}$$

Por otra parte, otra forma de escribir (III.34) es

$$U_{x_\alpha}([P^A, P^B], R) = U_{x_\alpha}^P([P], R) + \delta^{-1} V_{x_\alpha}^P([P], R) f(x) \quad \dots \text{(III.44)}$$

donde

$$f(x) = \frac{2^{1/3}}{2^{1/3} - 1} \left[x^{1/3} + (1-x)^{1/3} - \left(\frac{1}{2}\right)^{1/3} \right] \quad \dots \text{(III.45)}$$

y

$$x = \frac{P^A(R)}{P(R)} \quad \dots \text{(III.46)}$$

El reemplazamiento de (III.7), (III.10), (III.43), (III.45) y (III.46) en (III.44) desemboca, después de cierto manejo algebraico en (III.34).

Substituyendo finalmente (III.42) en (III.44)

$$U_{x_\alpha}([P^A, P^B], R) = U_{x_\alpha}^P([P], R) + [U_{x_\alpha}^F([P], R) - U_{x_\alpha}^P([P], R)] f(x) \quad \dots \text{(III.47)}$$

fórmula donde se observa como U_x oscilá entre los casos paramagnético y ferromagnético dependiendo del valor de x en (III.46) entre los límites 1/2 ($f(x)$ vale 0) y 1 ($f(x)$ vale 1), respectivamente. La función $f(x)$ es pues un factor peso en la energía de intercambio respecto a la polarización del sistema.

Para el caso $X_{\alpha\beta}$ seguiremos el mismo criterio que hasta ahora, es decir, emplear las mismas fórmulas para U_x y V_x que en el caso espín restringido, pero ahora evaluadas para la densidad de un dado espín y pesadas por factores que lleven al caso espín restringido cuando $\rho^\uparrow = \rho^\downarrow = \rho/2$, como el $2^{1/3}$ de las fórmulas precedentes.

Definiendo

$$G^\downarrow(\rho^\downarrow) = \frac{1}{2^{2/3}(\rho^\downarrow)^{2/3}} \left[\frac{4}{3} \left(\frac{|\nabla \rho^\downarrow|}{\rho^\downarrow} \right)^2 - 2 \left(\frac{\nabla^2 \rho^\downarrow}{\rho^\downarrow} \right) \right] \quad \dots (III.48)$$

tenemos, por comparación con (III.14),

$$G^\downarrow(\rho^\downarrow) = \frac{1}{2^{2/3}} G(\rho^\downarrow) \quad \dots (III.49)$$

Así, para $U_{X_{\alpha\beta}}$ tendríamos entonces

$$U_{X_{\alpha\beta}}([\rho^\uparrow, \rho^\downarrow], v) = \frac{-6\alpha \left(\frac{3}{4} \right)^{1/3}}{\rho(v)} \left\{ \rho^{\uparrow 1/3} \left[\frac{3}{4} + \frac{3\beta}{2\alpha} G^\uparrow(\rho^\uparrow) \right] + \rho^{\downarrow 1/3} \left[\frac{3}{4} + \frac{3\beta}{2\alpha} G^\downarrow(\rho^\downarrow) \right] \right\} \quad \dots (III.50)$$

Esta ecuación puede expresarse mediante las funciones definidas en el caso paramagnético ((III.14) y (III.10)) a través de (III.49) y (III.34) como

$$U_{X_{\alpha\beta}}([\rho^\uparrow, \rho^\downarrow], v) = \frac{1}{\rho(v)} \sum_{\delta=\uparrow, \downarrow} \left\{ 2^{1/3} V_{X_\alpha}([\rho^\delta], v) \rho^\delta(v) \left[\frac{3}{4} + \frac{3\beta}{2\alpha} \frac{G(\rho^\delta)}{2^{2/3}} \right] \right\} \quad \dots (III.51)$$

De tal forma que definiendo

$$\alpha' = 2^{1/3} \alpha \quad \dots \text{(III.52)}$$

$$\beta' = \frac{\beta}{2^{1/3}} \quad \dots \text{(III.53)}$$

podemos reescribir

$$U_{x_{\alpha\beta}}([\rho^\uparrow, \rho^\downarrow], r) = \frac{1}{\rho(r)} \sum_{\delta=\uparrow, \downarrow} U_{x_{\alpha'\beta'}}^{\rho}([\rho^\delta], r) \rho^\delta(r) \quad \dots \text{(III.54)}$$

Los potenciales de intercambio para las ecuaciones monoeléctricas se obtienen de minimizar

$$\begin{aligned} \langle E_{x_{\alpha\beta}} \rangle &= \int U_{x_{\alpha\beta}}([\rho^\uparrow, \rho^\downarrow], r) \rho(r) dr = \\ &= \sum_{\delta=\uparrow, \downarrow} \int U_{x_{\alpha'\beta'}}([\rho^\delta], r) \rho^\delta(r) dr \quad \dots \text{(III.55)} \end{aligned}$$

Aunque $\langle E_{x_{\alpha\beta}} \rangle$ depende de dos funciones (ρ^\uparrow y ρ^\downarrow) y sus primeras y segundas derivadas, el procedimiento variacional empleado en el caso espín-restricto puede repetirse tal cual, pues existirían aquí dos restricciones referentes a la conservación de la carga de un dado espín y cada término de (III.55) depende sólo de una de ambas funciones (véase referencia 89 sección 17.5).

El resultado es que los potenciales son idénticos a (III.13) salvo por el reemplazo de ρ por ρ^δ , α por α' y β por β' , es decir,

$$\begin{aligned} V_{x_{\alpha\beta}}^{\delta}([\rho^\delta], r) &= \left[1 + \frac{\beta'}{\alpha'} G(\rho^\delta) \right] V_{x_{\alpha'}}^{\rho}([\rho^\delta], r) = \\ &= V_{x_{\alpha'\beta'}}^{\rho}([\rho^\delta], r) \quad \dots \text{(III.56)} \end{aligned}$$

B) Correlación.

Von Barth y Hedin⁹⁵ han discutido cuál sería la forma de introducir la dependencia del potencial de correlación en el espín. El argumento se desarrolla por similitud con el intercambio.

Siendo (III.44) rigurosamente válida para el intercambio del tipo electrón libre, los autores analizan la validez correspondiente a una expresión similar para la correlación

$$U_c([\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}], r) = U_c^p([\rho], r) + \delta^{-1} \sqrt{c}([\rho], r) f(\kappa) \quad \dots(\text{III.57})$$

donde se han usado las mismas definiciones de (III.43), (III.45), (III.46) y la ecuación (III.30). Además, \sqrt{c} se definiría, por similitud con (III.42), como

$$\sqrt{c}([\rho], r) = \delta [U_c^F([\rho], r) - U_c^p([\rho], r)] \quad \dots(\text{III.58})$$

Los autores proponen que la validez de (III.57) se verifique definiendo U_c^F con la misma forma funcional que U_c^p en (III.30)

$$U_c^F = -c_F F\left(\frac{r_s}{r_F}\right) \quad \dots(\text{III.59})$$

y optimizando los parámetros c_F , r_F , y aquellos para el caso paramagnético c_p y r_p , usando ahora el criterio de acercarse a los resultados obtenidos por una generalización de la expresión exacta y no local para U_{xc} de electrones libres de Hubbard⁹⁸.

Los parámetros fueron ligeramente corregidos en una publicación posterior por investigadores del mismo grupo sueco⁹⁶ y son

$$\begin{aligned}
 c_P &= 0.0666 \\
 c_F &= 0.0406 \\
 r_P &= 11.4 \\
 r_F &= 15.9
 \end{aligned}
 \quad \dots(\text{III.60})$$

La expresión que se obtiene para U_c después de substituir (III.58) en (III.57) es enteramente similar a (III.47):

$$U_c([\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}], r) = U_c^P([\rho], r) + [U_c^F([\rho], r) - U_c^P([\rho], r)] f(x) \quad \dots(\text{III.61})$$

Partiendo de esta ecuación, el potencial de correlación local puede obtenerse variacionalmente como

$$V_c^{\lambda}([\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}], r) = U_c([\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}], r) + \rho(r) \frac{d}{d\rho^{\lambda}} [U_c([\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}], r)] \quad \dots(\text{III.62})$$

donde se ha hecho explícito de una vez el hecho de que, a diferencia del intercambio, V_c depende ahora de la densidad de ambos espines, pues al substituir U_c de (III.61) en (III.62) se obtiene, después de un álgebra no poco tediosa, que

$$V_c^{\lambda}([\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}], r) = \gamma_c [(2x)^{\gamma_3} - 1] + V_c^P([\rho], r) + \varepsilon_c f(x) \quad \dots(\text{III.63})$$

donde

$$\varepsilon_c = [V_c^F([\rho], r) - V_c^P([\rho], r)] - \frac{1}{3} [U_c^F([\rho], r) - U_c^P([\rho], r)] \quad \dots(\text{III.64})$$

y

$$V_c^F([\rho], r) = -C_F \ln \left(1 + \frac{r_F}{r_S} \right) \quad \dots(\text{III.65})$$

similarmente a (III.22).

La ecuación (III.63) ha sido modificada⁹⁶, para efectos de cálculo, empleando aproximantes racionales de Padé para las funciones $(1 \pm \xi)^{1/3}$, $(1 \pm \xi)^{4/3}$ y $\ln(1 + \frac{1}{Z})$, obteniéndose el resultado (\uparrow = \uparrow (+) y \downarrow (-))

$$V_c^{\uparrow}(\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}, r) = -0.0666 \ln\left(1 + \frac{11.4}{r_s}\right) \pm \frac{1}{3} \left(\frac{0.04398 + \frac{1.662}{1 + 10 r_s}}{1 \pm 0.297 \xi} \right) \xi \quad \dots (III.66)$$

donde

$$\xi = \frac{\rho^{\uparrow} - \rho^{\downarrow}}{\rho} \quad \dots (III.67)$$

Empleando la aproximación (III.66) para el potencial de correlación local espín polarizado, se tiene una desviación máxima de 1%, respecto a (III.63), por los aproximantes de Padé usados.

APENDICE IV.

INTEGRALES DE VOLUMEN QUE INVOLUCRAN LAS COMPONENTES ESFERICA Y NO ESFERICA LOCALES TRASLAPANTES DE FUNCIONES.

Para no cortar la continuidad del texto, se incluyen en este apéndice las propiedades de las integrales de volumen para funciones definidas por regiones, del tipo

$$f(r) = \sum_{i=0}^{N+1} f_i(r_i) \Omega_i(r_i) \quad \dots (IV.1)$$

Para empezar, se analizará cada componente dentro de la suma en (IV.1)

$$F_i(r_i) = f_i(r_i) \Omega_i(r_i) \quad \dots (IV.2)$$

Para $i=0,1,\dots,N$, esta función puede partirse en su promedio esférico y su parte no esféricamente simétrica

$$F_i(r_i) = \bar{F}_i(r_i) + \Delta F_i(r_i) \quad \dots (IV.3)$$

donde, de acuerdo a un desarrollo similar al que se hizo de la ecuación (25) a la (40) en el texto,

$$\bar{F}_i(r_i) = \frac{1}{4\pi} \sum_L f_L^i(r_i) \Omega_L^i(r_i) = \frac{1}{4\pi} \int f_i(r_i) \Omega_i(r_i) d\hat{r}_i \quad \dots (IV.4)$$

$$\begin{aligned} \Delta F_i(r_i) &= F_i(r_i) - \bar{F}_i(r_i) = \\ &= \sum_{L \neq 0} \sum_{L', L''} f_{L'}^i(r_i) \Omega_{L'}^i(r_i) C_{L' L''}^L Y_L(\hat{r}_i) \end{aligned} \quad \dots (IV.5)$$

A continuación, se demuestran algunas propiedades de las funciones del tipo (IV.3).

En todo lo que sigue, T.E. representa "todo el espacio", y S_i será:

$$S_i = \begin{cases} \text{esfera de radio } b_i \text{ centrada} \\ \text{en } \mathbb{R}_i & \dots N+1 > i > 0 \\ \text{complemento de la esfera de} \\ \text{radio } b_0, \text{ centrada en } \mathbb{R}_0 & \dots i=0 \end{cases} \dots (IV.6)$$

Finalmente, \int_{r_i} se entenderá como

$$\int_{r_i} = \begin{cases} \int_0^{b_i} & \dots N+1 > i > 0 \\ \int_{b_0}^{\infty} & \dots i=0 \end{cases} \dots (IV.7)$$

i) PROPOSICION:

$$\int_{TE} \bar{F}_i(r_i) dr = \int_{S_i} \bar{F}_i(r_i) dr_i = 4\pi \int_{r_i} r_i^2 \bar{F}_i(r_i) dr_i \dots (IV.8)$$

Para la demostración de (IV.8), es claro que la primera igualdad puede darse dado que \bar{F}_i es diferente de cero sólo dentro de la zona S_i . La segunda igualdad nace de su simetría esférica.

ii) PROPOSICION:

$$\int_{TE} \Delta \bar{F}_i(r_i) dr = 0 \dots (IV.9)$$

La demostración es como sigue. Por (IV.5) (primera

igualdad)

$$\int_{TE} \Delta F_i(r_i) dr = \int_{S_i} [F_i(r_i) - \bar{F}_i(r_i)] dr_i \quad \dots (IV.10)$$

Empleando (IV.2) en la segunda igualdad de (IV.4) y substituyendo en (IV.10),

$$\int_{TE} \Delta F_i(r_i) dr = \int_{S_i} \left[F_i(r_i) - \frac{1}{4\pi} \int F_i(r_i) d\hat{r}_i \right] dr_i \quad \dots (IV.11)$$

Escribiendo ahora, explícitamente, las diferenciales de volumen

$$\int_{TE} \Delta F_i(r_i) dr = \int_{r_i, \theta_i, \phi_i} \left\{ F_i(r_i, \theta_i, \phi_i) - \frac{1}{4\pi} \int_{\theta_i', \phi_i'} F_i(r_i, \theta_i', \phi_i') \text{sen} \theta_i' d\theta_i' d\phi_i' \right\} \cdot r_i^2 \text{sen} \theta_i d\theta_i d\phi_i dr_i \quad \dots (IV.12)$$

Integrando el segundo término dentro de la llave para los ángulos θ_i y ϕ_i ,

$$\int_{TE} \Delta F_i(r_i) dr = \int_{r_i, \theta_i, \phi_i} F_i(r_i, \theta_i, \phi_i) r_i^2 \text{sen} \theta_i dr_i d\theta_i d\phi_i - \int_{r_i, \theta_i', \phi_i'} F_i(r_i, \theta_i', \phi_i') r_i^2 \text{sen} \theta_i' dr_i d\theta_i' d\phi_i' = 0 \quad \dots (IV.13)$$

iii) PROPOSICION:

Siendo $G(r)$ una función del tipo (IV.1),

$$\int_{TE} \bar{G}_i(r_i) \Delta F_i(r_i) dr = 0 \quad \dots (IV.14)$$

La demostración se omite, aunque es similar a la de ii). Además, es obvia si se piensa en desarrollos de \bar{G}_i y ΔF_i en esféricos armónicos

iv) COROLARIO de i) e ii)

$$\int_{TE} F_i(r_i) dr = \int_{TE} \bar{F}_i(r_i) dr = 4\pi \int_{r_i} r_i^2 \bar{F}_i(r_i) dr_i \quad \dots (IV.15)$$

Las propiedades demostradas de i) a iv) se emplearán ahora para mostrar otras de las integrales de funciones como (IV.1). Para hacer ésto aplicable a las particiones de esferas tangentes y truncadas, se empleará el promedio volumétrico de F en la región intersticial. Es decir, la expresión exacta, dentro de la zona intersticial

$$F_{INT}(r) = f_{INT}(r) \Omega_{INT}(r) \quad \dots (IV.16)$$

se partirá en su promedio volumétrico y el residuo

$$F_{INT}(r) = \bar{F}_{INT} + \Delta F_{INT}(r) \quad \dots (IV.17)$$

donde

$$\bar{F}_{INT} = \left[\frac{1}{\Omega_{INT}} \int_{INT} f_{INT} dr \right] \Omega_{INT}(r) \quad \dots (IV.18)$$

$$\bar{F}_{INT} = \bar{f}_{INT} \Omega_{INT}(r) \quad \dots (IV.19)$$

y

$$\Delta F_{INT}(r) = [f_{INT}(r) - \bar{f}_{INT}] \Omega_{INT}(r) \quad \dots (IV.20)$$

Substituyendo (IV.3) y (IV.17) en (IV.2) y ésta a su

vez en (IV.1), se tiene

$$f(r) = \bar{f}(r) + \Delta f(r) \quad \dots (IV.21)$$

donde

$$\bar{f}(r) = \sum_{i=0}^N \bar{F}_i(r_i) + \bar{f}_{INT} \Omega_{INT}(r) \quad \dots (IV.22)$$

y

$$\Delta f(r) = \sum_{i=0}^N [F_i(r_i) - \bar{F}_i(r_i)] + [f_{INT}(r) - \bar{f}_{INT}] \Omega_{INT}(r) \quad \dots (IV.23)$$

Empleando las demostraciones i) y ii), son automáticas las siguientes dos proposiciones para funciones como (IV.21)

v) PROPOSICION:

$$\int_{TE} \bar{f}(r) dr = \sum_{i=0}^N \int_{r_i} 4\pi r_i^2 \bar{F}_i(r_i) dr_i + \bar{f}_{INT} \psi_{INT} \quad \dots (IV.24)$$

vi) PROPOSICION:

$$\int_{TE} \Delta f(r) dr = 0 \quad \dots (IV.25)$$

vii) COROLARIO de v) y vi) es que

$$\int_{TE} f(r) dr = \int_{TE} \bar{f}(r) dr$$

En el caso en el que la función $f(r)$ sea la densidad electrónica, la integral del lado izquierdo será la carga total electrónica del sistema, o sea, definiendo $P_i(r_i) =$

$f_i(r_i) \Omega_i(r_i)$, se tiene que

$$\begin{aligned} Q_T &= \int_{b_0}^{\infty} 4\pi r_0^2 \bar{P}_0(r_0) dr_0 + \sum_{i=1}^N \int_0^{b_i} 4\pi r_i^2 \bar{P}_i(r_i) dr_i + \bar{P}_{INT} \psi_{INT} = \\ &= Q_0 + \sum_{i=1}^N Q_i + Q_{INT} \quad \dots (IV.26) \end{aligned}$$

viii) PROPOSICION: Siendo $g(\mathbf{r})$ una función también del tipo (IV.21) y para una partición de esferas truncadas con cortes relativamente pequeños,

$$\int_{TE} \bar{g}(\mathbf{r}) \Delta f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \simeq 0 \quad \dots(IV.27)$$

Demostración: Substituyendo una expresión para $\bar{g}(\mathbf{r})$ similar a (IV.22) y $\Delta f(\mathbf{r})$ de (IV.23), se obtiene

$$\int_{TE} \bar{g}(\mathbf{r}) \Delta f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{TE} \left[\sum_{i=0}^N \bar{G}_i(r_i) + \bar{g}_{INT} \Omega_{INT}(\mathbf{r}) \right] \left[\sum_{j=0}^N \{F_j(r_j) - \bar{F}_j(r_j)\} + \{f_{INT}(\mathbf{r}) - \bar{f}_{INT}\} \Omega_{INT}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \quad \dots(IV.28)$$

Al llevar a cabo el producto, dado que \bar{G}_i , F_i y \bar{F}_i son cero en la zona intersticial (cierto para esferas truncadas), no aparecen términos cruzados entre las zonas exterior y atómicas con la intersticial. Además, al hacer la integral de volumen, el término intersticial se cancela, por definición de \bar{f}_{INT} . Así, puede escribirse

$$\int_{TE} \bar{g}(\mathbf{r}) \Delta f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{TE} \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N \bar{G}_i(r_i) [F_j(r_j) - \bar{F}_j(r_j)] d\mathbf{r} \quad \dots(IV.29)$$

Separando el término $i=j$, que se cancela por iii), el resultado final es

$$\int_{TE} \bar{g}(\mathbf{r}) \Delta f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i \neq j} \int_{TE} \bar{G}_i(r_i) \Delta F_j(r_j) d\mathbf{r} \quad \dots(IV.30)$$

Los productos dentro del integrando son despreciables si los cortes entre las esferas son pequeños, pues ΔF_j es pequeño en cuanto a correcciones de orden superior en el corte, y los productos $\bar{G}_i \Delta F_j$ sólo son diferentes de cero en las zonas de traslape de las regiones S_i y S_j . De aquí que las integrales en todo el espacio puedan reemplazarse por aquellas en esas zonas de traslapamiento, muy reducidas si los cortes son pequeños.

ix). PROPOSICION: Siendo $f(\mathbb{W})$ y $g(\mathbb{W})$ como en (IV.21)

$$\int_{TE} \bar{g}(r) \bar{f}(r) dr \approx \sum_{i=0}^N 4\pi \int_{r_i}^2 \bar{F}_i(r_i) \bar{G}_i(r_i) dr_i + \bar{f}_{INT} \bar{g}_{INT} \psi_{INT} \quad \dots (IV.31)$$

Demostración: Substituyendo $\bar{g}(r)$ y $\bar{f}(r)$ de (IV.22),

$$\begin{aligned} & \int_{TE} \bar{g}(r) \bar{f}(r) dr = \\ & = \int_{TE} \left[\sum_{i=0}^N \bar{G}_i(r_i) + \bar{g}_{INT} \Omega_{INT}(\mathbb{W}) \right] \left[\sum_{j=0}^N \bar{F}_j(r_j) + \bar{f}_{INT} \Omega_{INT}(\mathbb{W}) \right] dr \quad \dots (IV.32) \end{aligned}$$

Por un razonamiento similar al empleado en viii), respecto a la inexistencia de traslape de la zona intersticial con las regiones S_i , se tiene

$$\begin{aligned} & \int_{TE} \bar{g}(r) \bar{f}(r) dr = \\ & = \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N \int_{TE} \bar{G}_i(r_i) \bar{F}_j(r_j) dr + \bar{g}_{INT} \bar{f}_{INT} \psi_{INT} \quad \dots (IV.33) \end{aligned}$$

Separando en (IV.33) el término $i=j$, el cual puede integrarse para los ángulos locales en la región S_i ,

$$\int_{TE} \bar{g}(r) \bar{f}(r) dr = \sum_{i=0}^N 4\pi \int_{r_i} r_i^2 \bar{F}_i(r_i) \bar{G}_i(r_i) dr_i + \bar{g}_{INT} \bar{f}_{INT} 2\omega_{INT} +$$

$$+ \sum_{i \neq j} \int_{TE} \bar{G}_i(r_i) \bar{F}_j(r_j) dr \quad \dots (IV.34)$$

Es claro que la aproximación involucrada en (IV.31) se refiere al desprecio del último término de (IV.34). En este caso la justificación para hacer esta cancelación es menos válida que aquella de viii), pues si bien es cierto que sólo contribuirían, a la integral, las zonas de traslape, en este caso están incluidas las correcciones de corte de orden cero.

APENDICE V

FUNCIONES ESCALON UNIDAD PARA LA PARTICION CELULAR
DE ESFERAS TRUNCADAS .

En este apéndice nos abocaremos al estudio de las funciones de corte para una partición celular de esferas truncadas.

Denominando ET_i a la esfera truncada atómica i -ésima, RE a la región exterior y RI a la intersticial, las funciones escalón unidad, citadas en la ecuación (11) del texto, toman la forma

$$i) \quad \Omega_i(r) = \begin{cases} 1 & \dots r \in ET_i \\ 0 & \dots r \notin ET_i \end{cases} \quad \dots (V.1)$$

$$\Omega_o(r) = \begin{cases} 1 & \dots r \in RE \\ 0 & \dots r \notin RE \end{cases} \quad \dots (V.2)$$

$$\Omega_{INT}(r) = \begin{cases} 1 & \dots r \in RI \\ 0 & \dots r \notin RI \end{cases} \quad \dots (V.3)$$

Las funciones (V.1), (V.2) y (V.3) pueden escribirse de una forma más simple, como se muestra en lo que sigue, empleando la función de Heaviside (50).

Por ejemplo, para una región atómica de radio b_i , con un corte, respecto a la esfera j , de altura a_{ij} , la función (V.1) puede escribirse (ver figura V.1) como

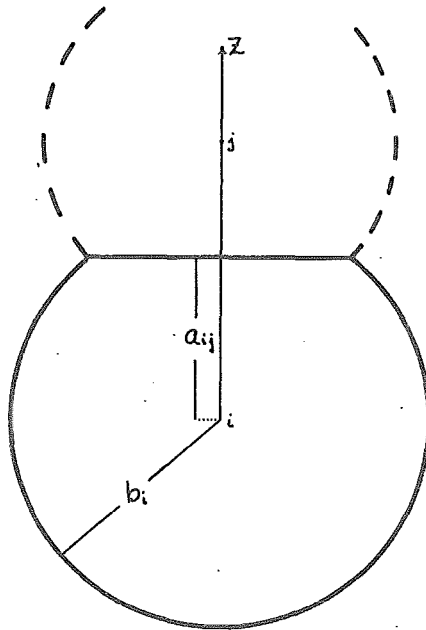


FIGURA V.1. La función escalón unidad (V.1) vale la unidad para los puntos del espacio que distan, del origen i , una cantidad menor que b_i , y tienen, además, una coordenada z menor a la altura de corte a_{ij} .

$$\Omega_i(r_i) = u(b_i - r_i) u(a_{ij} - z) \quad \dots (V.4)$$

Por comodidad, se ha escogido el eje Z como perpendicular al plano de corte, aunque el argumento es totalmente generalizable a cada corte producido en una esfera atómica.

Reemplazando la coordenada z en la ecuación (V.4) por el ángulo θ_i , que forma el radio vector r_i con el eje Z , tenemos

$$\Omega_i(r_i) = u(b_i - r_i) u(a_{ij} - r_i \cos \theta_i) \quad \dots (V.5)$$

La función $u(a_{ij} - r_i \cos \theta_i)$ puede expresarse como otra combinación, más manejable, de funciones escalón unidad, pues

i) Para $r_i < a_{ij}$, $u(a_{ij} - r_i \cos \theta_i) = 1$ para toda θ_i , puesto que coseno de θ_i está acotado superiormente por la unidad.

ii) Para $r_i > a_{ij}$,

$$u(a_{ij} - r_i \cos \theta_i) = \begin{cases} 1 & \dots \pi > \theta_i > \cos^{-1} \frac{a_{ij}}{r_i} \\ 0 & \dots 0 < \theta_i < \cos^{-1} \frac{a_{ij}}{r_i} \end{cases}$$

Entonces

$$u(a_{ij} - r_i \cos \theta_i) = u(a_{ij} - r_i) + u(r_i - a_{ij}) u(\theta_i - \cos^{-1} \frac{a_{ij}}{r_i}) \quad \dots (V.6)$$

Aprovechando que $u(x) = 1 - u(-x)$,

$$u(a_{ij} - r_i \cos \theta_i) = 1 - u(r_i - a_{ij}) \left[1 - u(\theta_i - \cos^{-1} \frac{a_{ij}}{r_i}) \right] \quad \dots (V.7)$$

Substituyendo, finalmente, (V.7) en (V.5)

$$\Omega_i(r_i, \theta_i) = u(b_i - r_i) \left\{ 1 - u(r_i - a_{ij}) \left[1 - u(\theta_i - \cos^{-1} \frac{a_{ij}}{r_i}) \right] \right\} \quad \dots (V.8)$$

Para cada corte sobre la esfera i , habrá que restar

una corrección equivalente al segundo término dentro del paréntesis de llave en (V.8), siempre que no exista una sobreposición de tres esferas, y recordando que existiría una coordenada ϕ_i para cada corte.

Para la región exterior, la forma analítica que se obtiene para Ω_0 es, obviamente, diferente de (V.8).

Analicemos, en primera instancia, la truncación producida por una sola esfera atómica que se introduce parcialmente en la región exterior del caso MT. Para ello véase la figura V.2

Ahora el eje Z queda definido por el segmento que une los centros de las esferas exterior y atómica.

Una expresión analítica adecuada para Ω_0 puede lograrse,

- i) Haciendo $\Omega_0 = 1$ para toda $r_0 > z_i + b_i$.
- ii) Anulando Ω_0 para toda r_0 menor que b_0 .
- iii) Para r_0 entre $z_i + b_i$ y b_0 , Ω_0 debe valer la unidad para los ángulos ϕ_0 que sean mayores a ϕ_c (véase zona rayada de la figura V.3), el ángulo de corte de una esfera de radio r_0 con la esfera atómica.

Ahora bien, empleando la ley de los cosenos para el triángulo de la figura V.3,

$$b_i^2 = r_0^2 + z_i^2 - 2r_0z_i \cos \phi_c \quad \dots (V.9)$$

de donde

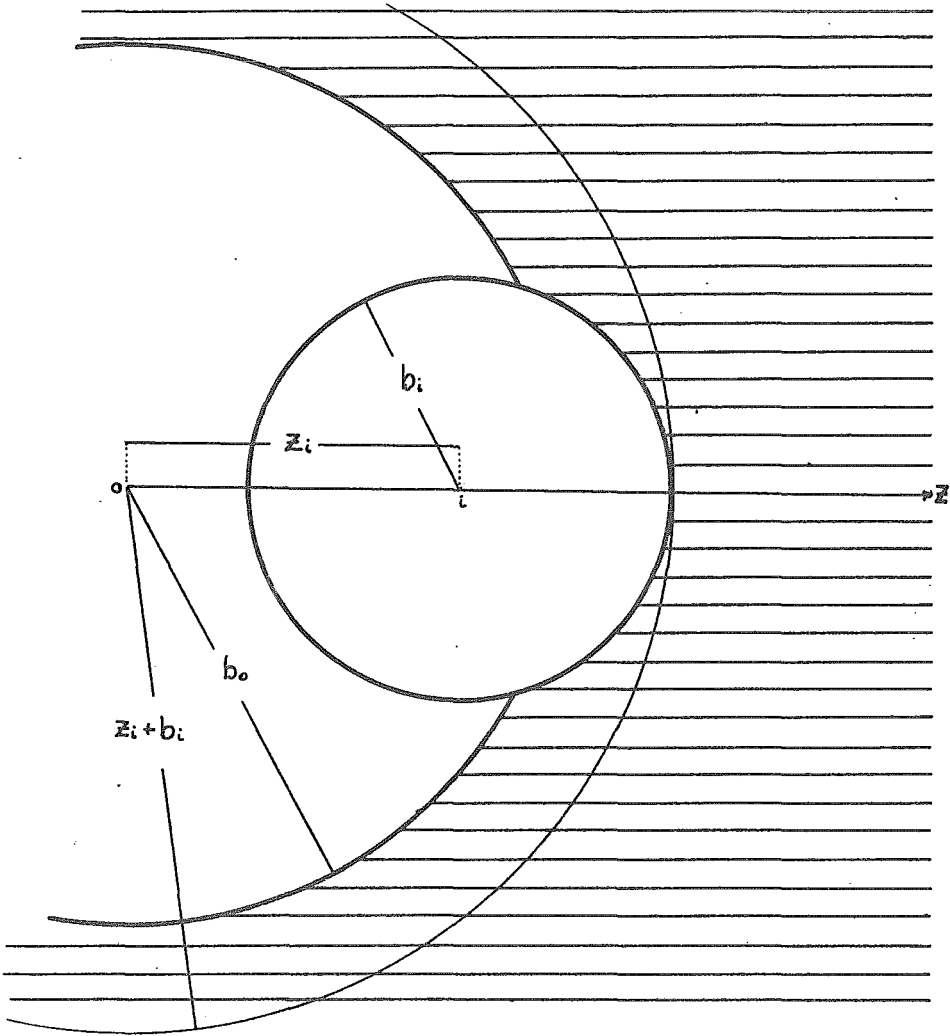


FIGURA V.2. En la zona rayada, Ω_0 debe valer la unidad.

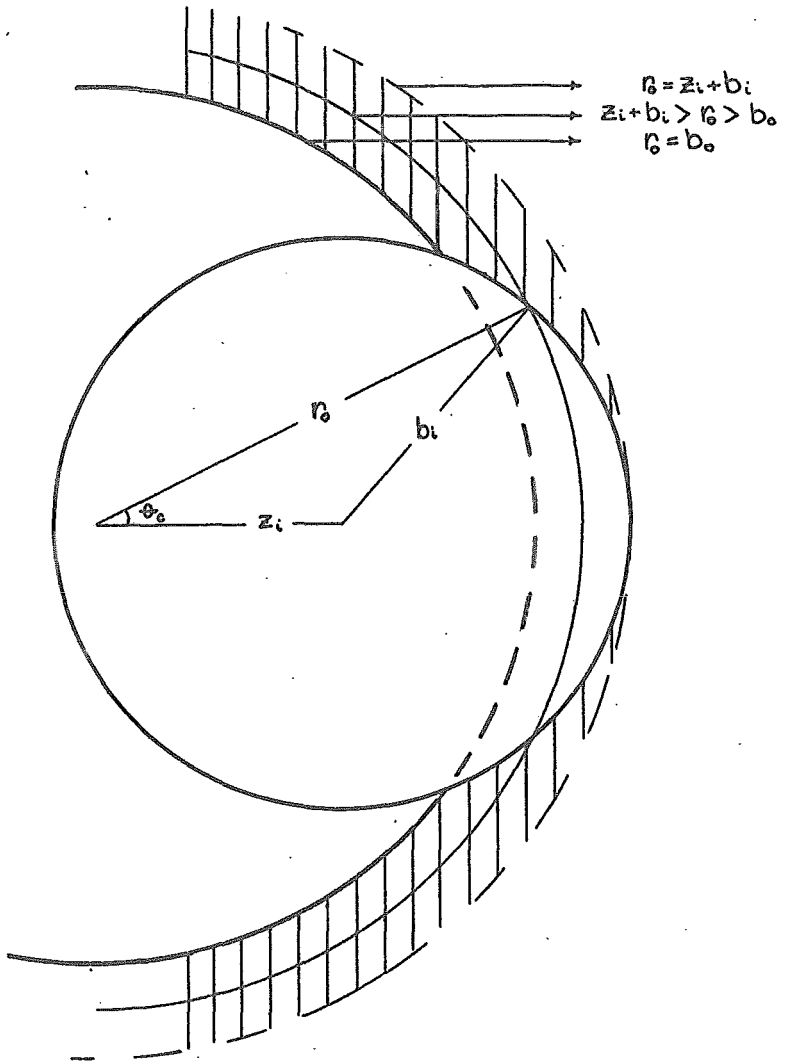


FIGURA V.3. Para $z_i + b_i > r_0 > b_0$ y $\phi_0 > \phi_c$, (zona rayada), la función de corte para la esfera exterior debe valer la unidad.

$$\theta_i = \cos^{-1} \frac{r_0^2 + z_i^2 - b_i^2}{2 r_0 z_i} \quad \dots (V.10)$$

Las condiciones i), ii) y iii) son satisfechas por la función

$$\Omega_0(r_0, \theta_0) = u(r_0 - z_i - b_i) + u(z_i + b_i - r_0) u(r_0 - b_0) u\left(\theta_0 - \cos^{-1} \frac{r_0^2 + z_i^2 - b_i^2}{2 r_0 z_i}\right) \quad \dots (V.11)$$

Se empleará una Ω_0 como (V.11) para cada esfera que sobrepase la esfera exterior pero, nuevamente, sin permitir que dos esferas atómicas traslapen más allá de $r_0 = b_0$.

Los promedios esféricos de las funciones $\Omega_i(r_i)$ serán de utilidad en la descripción de la componente esférica traslapante de la densidad electrónica- ecuación (45)-.

Para $i=0$, empleando Ω_0 de (V.11), se obtiene que

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}_0(r_0) &= \frac{1}{4\pi} \int \Omega_0(r_0, \theta_0) \sin \theta_0 d\theta_0 d\phi_0 = \\ &= u(r_0 - z_i - b_i) + \frac{1}{2} u(z_i + b_i - r_0) u(r_0 - b_0) \left[\frac{(r_0 + z_i)^2 - b_i^2}{2 r_0 z_i} \right] \quad \dots (V.12) \end{aligned}$$

y, para $i > 0$, con Ω_i de (V.8)

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}_i(r_i) &= \frac{1}{4\pi} \int \Omega_i(r_i, \theta_i) \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i = \\ &= u(b_i - r_i) - \left\{ \frac{1}{2} u(b_i - r_i) u(r_i - a_{ij}) \left[1 - \frac{a_{ij}}{r_i} \right] \right\} \quad \dots (V.13) \end{aligned}$$

Las fórmulas (V.12) y (V.13) pueden leerse más comodamen-

te como sigue

$$\bar{\Omega}_i(r_i) = \begin{cases} 0 & \dots r > b_i \\ 1 - \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{a_{ij}}{r_i} \right) \right] & \dots a_{ij} < r_i < b_i \\ 1 & \dots r_i < a_{ij} \end{cases} \dots (V.14)$$

$$\bar{\Omega}_o(r_o) = \begin{cases} 0 & \dots r_o < b_o \\ 1 - \left[\frac{b_i^2 - (r_o - z_i)^2}{4 r_o z_i} \right] & \dots b_o < r_o < z_i + b_i \\ 1 & \dots r_o > z_i + b_i \end{cases} \dots (V.15)$$

La ecuación (V.14) sólo considera el corte producido sobre la esfera i por la esfera j . Algo similar puede decirse de (V.15) con $i=0$. Los factores entre paréntesis cuadrados en (V.14) y (V.15) indicarían, para cada r_i , la fracción del área de una esfera de radio r_i que ha quedado fuera de la región i por el corte con la esfera j . De ser el caso, ambas ecuaciones deben modificarse para incluir más de un corte. Por ejemplo, para dos cortes producidos en la esfera atómica i por las esferas j y k , con alturas de corte a_{ij} y a_{ik} , la mayor de las cuales se representa por a_{iM} y la menor por a_{im} , tendríamos la siguiente expresión para el promedio esférico de Ω_i

$$\bar{\Omega}_i(r_i) = \begin{cases} 0 & \dots r_i > b_i \\ 1 - \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{a_{im}}{r_i}\right) + \left(1 - \frac{a_{im}}{r_i}\right) \right] & \dots a_{im} < r_i < b_i \\ 1 - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{a_{im}}{r_i}\right) & \dots a_{im} < r_i < a_{im} \\ 1 & \dots r_i < a_{im} \end{cases} \dots (V.16)$$

Similarmente, para dos esferas atómicas, i y j , que sobresaliesen de la esfera exterior, $\bar{\Omega}_0$ estaría dada por

$$\bar{\Omega}_0(r_0) = \begin{cases} 0 & \dots r_0 < b_0 \\ 1 - \left[\frac{b_M^2 - (r_0 - z_M)^2}{4r_0 z_M} + \frac{b_m^2 - (r_0 - z_M)^2}{4r_0 z_M} \right] & \dots b_0 < r_0 < x_M \\ 1 - \left[\frac{b_M - (r_0 - z_M)^2}{4r_0 z_M} \right] & \dots x_M < r_0 < x_M \\ 1 & \dots r_0 > x_M \end{cases} \dots (V.17)$$

siendo $x_M = \max(z_i + b_i, z_j + b_j)$ y $x_m = \min(z_i + b_i, z_j + b_j)$, habiéndose empleado el subíndice M (δm) en z y b para denominar dichas cantidades para la esfera con mayor (δ menor) valor de $z+b$.

La extensión para un número arbitrario de cortes resulta obvia siempre y cuando no haya intersecciones triples.

Los términos no esféricos de las Ω_i pueden resultar más difíciles de evaluar. Por la ecuación (47), en el texto, sería necesario calcular

$$\Omega_i^i(r_i) = \int \Omega_i(r_i) \chi_L^*(\hat{v}_i) d\hat{v}_i \dots (V.18)$$

La integral sobre ángulo sólido (V.18) puede partirse en una suma de integrales para los ángulos sólidos donde se tienen cortes producidos por esferas adyacentes. Cada una de estas integrales puede realizarse empleando las Ω_i de las ecuaciones (V.8) y (V.11), obtenidas para un solo corte, si se hace una rotación de coordenadas para que el eje Z del cúmulo coincida con el eje que parte del centro de la región i y es perpendicular al corte. Sería necesaria la expresión para $Y_L^*(\hat{v}_i)$ como una combinación lineal de esféricos armónicos de la misma L , respecto al eje rotado, lo cual puede consultarse de Brink y Satchler¹⁰².

Por lo tanto, todo hace suponer que los códigos actuales de computadora pueden mejorarse llevando a cabo el cálculo de un potencial esféricamente simétrico obtenido a partir de la ecuación (45), y no solamente de su término $L=0$. En el futuro se hará una investigación para implementar esta posibilidad y para evaluar, en un sistema dado, su importancia.

APENDICE VI

CONTRIBUCIONES A LA ENERGIA TOTAL ESTADISTICA DE LAS
COMPONENTES ESFERICA Y NO ESFERICA LOCALES TRASLAPANTES DE
LA DENSIDAD ELECTRONICA.

En este apéndice se analiza la expresión para la energía total estadística (3), al substituir la densidad electrónica expresada como la suma de sus componentes esférica y no esférica locales traslapantes- ecuación (45) en el texto-

$$\rho^h(r) = \bar{\rho}^h(r) + \Delta\rho^h(r) \quad \dots(\text{VI.1})$$

El argumento que se empleará será similar al de Danese y Connolly²⁰, y será útil, no sólo para explicar formalmente las aproximaciones involucradas en nuestros programas de computadora, sino también para hacer obvias varias maneras de mejorar los mismos, como lo ha hecho Danese²⁴, al incluir términos no esféricos en la energía total estadística a partir de cálculos MT.

La densidad (VI.1) puede substituirse en la ecuación (3), simplificando el resultado empleando las propiedades demostradas en el apéndice IV para las integrales que involucran funciones y productos de funciones del tipo (VI.1).

Analizaremos dicha substitución término a término.

i) Energía cinética y núcleo-núcleo.

Ambos términos no serán afectados por la substitución (VI.1) y quedarán tal cuales. (Véase Connolly y Sabin²¹ para una breve discusión del cálculo de la energía cinética a partir de los eigenvalores y el valor esperado del potencial).

ii) Energía electrón-núcleo.

Para este término, la substitución de

$$\rho(r) = \sum_{j^*,t} \bar{\rho}^j(r) + \sum_{j^*,t} \Delta \rho^j(r) = \bar{\rho}(r) + \Delta \rho(r) \quad \dots(VI.2)$$

lleva a

$$\langle E_{en} \rangle = \int \sum_{\alpha=1}^N \frac{-2Z_{\alpha}}{|r-R_{\alpha}|} [\bar{\rho}(r) + \Delta \rho(r)] d\tau \quad \dots(VI.3)$$

Definiendo un potencial electrón núcleo como en (5) y haciendo en éste la substitución respectiva del tipo (VI.1)

$$V_{en}(r) = \bar{V}_{en}(r) + \Delta V_{en}(r) \quad \dots(VI.4)$$

en la ecuación (VI.3), se tiene

$$\langle E_{en} \rangle = \int [\bar{V}_{en}(r) + \Delta V_{en}(r)] [\bar{\rho}(r) + \Delta \rho(r)] d\tau \quad \dots(VI.5)$$

Aprovechando la ecuación (IV.27), el resultado final es

$$\langle E_{en} \rangle = \int \bar{V}_{en}(r) \bar{\rho}(r) d\tau + \int \Delta V_{en}(r) \Delta \rho(r) d\tau \quad \dots(VI.6)$$

habiéndose podido expresar E_{en} dividida en las contribuciones esférica y no esférica de la densidad y el potencial electrón-núcleo.

$$\langle E_{en} \rangle = \langle \overline{E_{en}} \rangle + \Delta \langle E_{en} \rangle \quad \dots (VI.7)$$

con

$$\langle \overline{E_{en}} \rangle = \int \overline{V_{en}}(r) \overline{\rho}(r) dr \quad \dots (VI.8)$$

y

$$\Delta \langle E_{en} \rangle = \int \Delta V_{en}(r) \Delta \rho(r) dr \quad \dots (VI.9)$$

iii) Energía coulombiana electrón-electrón.

De la substitución de (VI.2) en el tercer término de (3), se obtiene

$$\langle E_{ee} \rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{2}{|r-r'|} [\overline{\rho}(r) + \Delta \rho(r)] [\overline{\rho}(r') + \Delta \rho(r')] dr dr' \quad \dots (VI.10)$$

que puede reescribirse como

$$\begin{aligned} \langle E_{ee} \rangle = & \frac{1}{2} \int \overline{\rho}(r) \int \frac{2 \overline{\rho}(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \Delta \rho(r) \int \frac{2 \overline{\rho}(r')}{|r-r'|} dr dr' + \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{2 \Delta \rho(r) \Delta \rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad \dots (VI.11) \end{aligned}$$

Definiendo

$$V_{ee}([\overline{\rho}], r) = \int \frac{2 \overline{\rho}(r')}{|r-r'|} dr' \quad \dots (VI.12)$$

donde la dependencia funcional en $\overline{\rho}$ se expresa por el pa-

réntesis cuadrado, y haciendo sobre (VI.12) un desdoblamiento similar a (VI.4)

$$V_{ee}([\bar{\rho}], r) = \bar{V}_{ee}([\bar{\rho}], r) + \Delta V_{ee}([\bar{\rho}], r) \quad \dots(\text{VI.13})$$

puede reescribirse (VI.13), volviendo a emplear (IV.27) para el segundo término, como

$$\begin{aligned} \langle E_{ee} \rangle = & \frac{1}{2} \int \bar{\rho}(r) \bar{V}_{ee}([\bar{\rho}], r) d\tau + \int \Delta \rho(r) \Delta V_{ee}([\bar{\rho}], r) d\tau + \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{2 \Delta \rho(r) \Delta \rho(r')}{|r-r'|} d\tau' d\tau \quad \dots(\text{VI.14}) \end{aligned}$$

En esta ecuación, ya es clara la factibilidad de partir $\langle E_{ee} \rangle$ en la contribución esférica (primer término), y no esférica (segundo y tercer términos) de la densidad y el potencial electrón-electrón.

iv) Energía de intercambio y correlación.

La substitución de (VI.1) en la parte de intercambio y correlación -cuarto término de (3)- sólo es factible con el conocimiento de la forma funcional de U_{xc} . Como es claro en el apéndice III, estos funcionales son, en general, no lineales. Sin embargo, es posible llegar a una partición similar a las anteriores mediante un truco que conduce hacia allá a fortiori.

Sumando y restando U_{xc} , valuada para la contribución esférica de la densidad, dentro del integrando del cuarto tér-

mino de (3), se tiene

$$\begin{aligned} \langle E_{xc} \rangle = & \sum_{\mu=\uparrow, \downarrow} \int U_{xc}([\bar{\rho}^{\mu}], r) \bar{\rho}^{\mu}(r) d\tau + \\ & + \sum_{\mu=\uparrow, \downarrow} \int [U_{xc}([\rho^{\mu}], \sigma) \rho^{\mu}(\sigma) - U_{xc}([\bar{\rho}^{\mu}], r) \bar{\rho}^{\mu}(r)] d\tau \end{aligned} \quad \dots(\text{VI.17})$$

Habiéndose alcanzado la suma de contribuciones deseada.

Podemos concluir que, salvo la aproximación (IV.27), la energía estadística puede expresarse como

$$\langle E_T \rangle = \langle \bar{E}_T \rangle + \Delta \langle E_T \rangle \quad \dots(\text{VI.18})$$

donde

$$\begin{aligned} \langle \bar{E}_T \rangle = & \sum_{\mu} n_{\mu} \int \phi_{\mu}^*(\sigma) [-\nabla^2 \phi_{\mu}(\sigma)] d\tau + \int \bar{\rho}(r) \bar{V}_{en}(r) d\tau + \\ & + \frac{1}{2} \int \bar{\rho}(r) \bar{V}_{ee}([\bar{\rho}], r) d\tau + \sum_{\mu=\uparrow, \downarrow} \int \bar{\rho}^{\mu}(r) U_{xc}([\bar{\rho}^{\mu}], r) d\tau + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{2Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \end{aligned} \quad \dots(\text{VI.19})$$

y

$$\begin{aligned} \Delta \langle E_T \rangle = & \int \Delta \rho(\sigma) \Delta V_{en}(\sigma) d\tau + \int \Delta \rho(\sigma) \Delta V_{ee}([\bar{\rho}], \sigma) d\tau + \\ & + \sum_{\mu=\uparrow, \downarrow} \int [U_{xc}([\rho^{\mu}], \sigma) \rho^{\mu}(\sigma) - U_{xc}([\bar{\rho}^{\mu}], r) \bar{\rho}^{\mu}(r)] d\tau + \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{2\Delta \rho(\sigma) \Delta \rho(\sigma')}{|\sigma - \sigma'|} d\tau d\tau' \end{aligned} \quad \dots(\text{VI.20})$$

NOTAS Y BIBLIOGRAFIA

- (1) (A) J.C.Slater, Phys.Rev. 81, 385 (1951).
Slater, en la cita anterior, sugirió emplear el potencial estadístico promedio de electrones libres en cálculos de estado sólido. Más tarde, en
- (B) J.C.Slater, J. Chem. Phys. 43, S228 (1965).
propuso emplear el mismo intercambio estadístico en cálculos de cúmulos.
Posteriormente, Johnson y Smith, en
- (C) K.H.Johnson, J.Chem.Phys. 45, 3085 (1966).
(D) K.H.Johnson, Intern. J. Quantum Chem. 1S, 361 (1967).
(E) F.C.Smith Jr. y K.H.Johnson, Phys.Rev.Letters 22, 1168 (1969).
(F) K.H.Johnson, Intern.J.Quantum Chem. 4S, 153(1971).
(G) K.H.Johnson y F.C.Smith Jr., Phys.Rev. B5, 831 (1972).
(H) K.H.Johnson, Advan. Quantum Chem. 7, 143 (1973).
al retomar la sugerencia de Slater respecto al potencial de intercambio, y otra de Eyges referente a la construcción de un potencial mediante la unión de un conjunto de varios potenciales dispersores simples,
- (I) L.Eyges, Phys.Rev. 111, 683 (1958).
desarrollaron un método, dentro del esquema de la dispersión múltiple, para la determinación de estados enlazados en moléculas y cúmulos de átomos.
- (2) (A) J.C.Slater y K.H.Johnson, Phys.Rev. B5, 844 (1972).
(B) P.Weinberger y K. Schwarz. Reporte número 4 del Institut für technische elektrochemie der technische hochschule. Viena. Marzo 22 (1974)
Para la revisión del método en cuestión, consúltente las referencias 1H y 2B, que contienen, además, suficiente información bibliográfica.
- (3) Consúltese, por ejemplo,

K.H.Johnson, J.G.Norman Jr. y J.W.D.Connolly, "the self consistent field-X_α scattered wave method" en "computational methods for large molecules and localized states in solids", editado por F.Herman, A.D.McLean y R.K.Nesbet. Plenum Publishing Co. Nueva York (1972).

- (4) (A) A.R.Williams, Phys.Rev. B1, 3417 (1970).
- (B) A.R.Williams y J. van W. Morgan, J.Phys.C 5, L293(1972).
- (C) A.R.Williams y J. van W. Morgan, J.Phys. C:Solid state physics 7, 37 (1974).

- (5) R.Evans y J.Keller, J.Phys.C 4, 3155 (1971).

- (6) (A) D.E.Ellis y G.S.Painter, Phys.Rev.B2, 2887 (1970).
- (B) E.J.Baerends, D.E.Ellis y P.Ros, Chem.Phys. 2,52 (1973)

- (7) H.Sambe y R.H.Felton, J.Chem.Phys. 62, 1122 (1975).

- (8) J.Keller, J.Phys.C: Solid state physics 4,L85,3143(1971).

- (9) J.Keller. Trabajo presentado en los simposios de Sannibel (1973). Publicado en Intern. J. Quantum Chem. 9, 583 (1975).

- (10) N.Rosch, W.G.Klemperer y K.H.Johnson, Chem.Phys.Letters 23,149 (1973).

- (11) Una derivación no muy convincente puede encontrarse en F.Herman, A.R.Williams y K.H.Johnson, J.Chem.Phys. 61, 3508 (1974)

- (12) Cabe aclarar que el término "partición" no es aplicable al método de esferas traslapantes, ya que existen zonas del espacio pertenecientes a dos o mas diferentes regiones. El término matemático "partición" requiere el empleo de conjuntos ajenos que cubran el espacio.

- (13) Este trabajo fue presentado en los simposios de Sannibel (1977).
- (14) (A) J.G.Norman Jr., J.Chem.Phys. 61, 4630 (1974).
(B) J.G.Norman Jr. y H.J.Kolari, J.Amer.Chem.Soc. 97, 33 (1975).
- (15) Agradezco en este punto la colaboración del ahora químico en tratamiento de aguas, Jorge Doroteo Arango, para la obtención de resultados y la gentileza de los doctores Joseph Berkowitz y David Streets, del Argonne National Laboratory de Estados Unidos, al proporcionarnos algunos de sus espectros y sus valiosos comentarios a nuestros resultados.
- (16) La teoría que soporta al llamado "estado de transición" fue desarrollada posteriormente a su proposición desde un punto de vista empírico. Podemos decir que fue manejada empíricamente por Slater y otros en las siguientes publicaciones:
- (A) J.C.Slater, I.B.Mann, T.M.Wilson y J.H.Wood, Phys.Rev. 184, 672 (1969)
(B) J.C.Slater Advan.Quantum Chem. 6, 1 (1972).
(C) J.C.Slater, Intern. J. Quantum Chem. 3S, 727 (1970).
así como en la referencia 2A y, posteriormente o en forma simultánea, fue cristalizando su justificación teórica con las siguientes contribuciones:
(D) M.Ross, Phys.Rev. 179, 612 (1969).
(E) J.C.Slater y J.H.Wood, Intern.J.Quantum Chem. 4, 3 (1971).
(F) N.H.F.Beebe, Chem Phys. Letters 19, 290 (1973).
- (17) P. Hohenberg y W. Kohn, Phys.Rev. 136, B864 (1964).
- (18) Los estudios de la expresión estadística de la energía parten de los de Thomas y Fermi
(A) L.H.Thomas, Proc.Cambridge Phil.Soc. 23, 542 (1927).
(B) E.Fermi, ATTI Reale Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl.Sci. Fis. Mat.Natur 6, 602 (1927).

complementado, por Dirac, para el intercambio, en
(C) P.A.M.Dirac, Proc.Cambridge Phil.Soc. 26, 376(1930)
Este modelo ha sido mejorado, siendo las más notables
contribuciones:

- (D) E.Fermi y E.Amaldi, Mem.Acc.Italia 6, 117 (1934).
- (E) C.F. Weizsacker, Z.F.Phys. 96, 431 (1935).
- (F) P.Gombas, Acta Physica Acad.Sci.Hung. 3, 105 (1953).
- (G) P.Gombas, Acta Physica Acad.Sci.Hung. 5, 313 (1955).

Un artículo de revisión de lo hecho a este respecto
hasta 1956 es

- (H) N.H.March, Avanc. in Phys. 6, 21 (1957).

Desde entonces, aparte de las contribuciones al inter-
cambio y la correlación, que se discuten en el apéndice
III, los siguientes constituyen trabajos relevantes
en el campo:

- (I) C.H.Hodges, Can.J.Phys. 51, 1428 (1973).
- (J) J.L.Gázquez. Tesis doctoral. The Johns Hopkins Univer-
sity (1976).

Este último trabajo contiene una extensa revisión biblio-
gráfica.

(19) Nótese que la energía cinética no se ha expresado como
un funcional de la densidad, sino de las funciones or-
bitales. Los métodos estadísticos puros prefieren no
trabajar con ecuaciones monoeléctricas, así que em-
plean funcionales de la densidad (ver nota (18)).

(20) J.B.Danese y J.W.D.Connolly, J. Chem Phys. 61, 3063(1974).

(21) J.W.D.Connolly y J.R.Sabin, J. Chem Phys. 56, 5529(1972).

(22) La superposición de funciones definidas con referencia
a diferentes centros tiene su fundamento teórico en el
desarrollo " α " de Löwdin

- (A) P.O.Löwdin, Advanc.in Phys. 5, 1 (1956).

Consúltese también:

- (B) T.L.Loucks. Augmented Plane Wave method. Benjamin Inc.

(1967)

- (C) A. Garritz en "Algunas aplicaciones de los métodos estadísticos en el cálculo de estados electrónicos en átomos y materia condensada". Tesis de maestría. Facultad de Química, UNAM. México, (1974).

En nuestros cálculos, las densidades atómicas se han obtenido, tanto por solución de la ecuación de Schrodinger con intercambio estadístico (Hartree-Fock-Slater)

- (D) F.Herman y S Skillmann. Atomic Structure Calculations. Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, Nueva Jersey (1963) como por la de Dirac-Slater:
- (E) D.A.Lieberman, J.T.Waber y D.T.Cromer, Phys. Rev. 137, A27 (1965).
empleando la corrección de cola de Latter:
- (F) R. Latter, Phys. Rev. 99, 510 (1955).

(23) Sin esfera exterior en

- (A) J.Keller y P.V.Smith, J.Phys.C 5, 4409 (1972).
Incluyendo esfera exterior en
- (B) K. Herman en "Multiple scattering on a cellular structure". Reporte técnico del Departamento de Química Teórica de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química, U.N.A.M. México, agosto (1974).
- (C) P. Weinberger y J.L.Calais en "The multiple scattering cluster method". Quantum Chemistry group of the Uppsala university. Nota técnica #329. Suecia (1973).

(24) J.B.Danese, J. Chem. Phys. 61, 3071 (1974).

(25) M. Castro en "Optimización del espacio real molecular en cálculos de dispersión múltiple ($X_{\alpha\beta}$ -celular) y algunas aplicaciones". Tesis profesional. Facultad de Química, U.N.A.M. México (1977).

(26) Una discusión extensa, que intenta ser totalizadora, de

la teoría de dispersión para estados en el continuo,
puede consultarse en

A. Pisanty. "Dispersión múltiple. Metales líquidos".
Tesis profesional. Facultad de Química U.N.A.M. México
(1977).

- (27) J.M.Ziman. Principles of the theory of solids. Cambridge university press. Cambridge, Inglaterra (1969).
- (28) P.Weiss, J. Phys. 6, 667 (1907).
- (30) W.Heisenberg, Z. Physik 49, 619 (1928).
- (29) Tal es la palabra empleada por:
- (A) W.A. Harrison. Solid state theory. McGraw Hill Co. Nueva York (1970)
 - (B) R. McWeeny. Spins in chemistry. Academic Press. Nueva York (1970).
- (31) P.A.M.Dirac, Proc. Phys. Soc.(london) Ser A 123, 714 (1929).
- (32) La teoría de Stoner, introducida en:
- (A) E.C.Stoner, Phys.Soc.Pept.Progress Phys 11,43(1948).
 - (B) E.C.Stoner J.Phys et radium 12, 372 (1951).
está incluida en el siguiente artículo de revisión, más accesible
 - (C) E.P.Wohlfarth, Revs.Modern Phys. 25, 211 (1953).
- (33) J.C.Slater, Revs. Modern Phys. 25, 199 (1953).
- (34) J.H.VanVleck, Revs. Modern Phys. 17, 27 (1945).
- (35) J.D.Patterson. Introduction to the theory of solid state physics. Addison-Wesley. Mass. (1971)
- (36) J.B.Goodenough. Magnetism and the chemical bond. John Wiley. Nueva York (1963).
- (37) A.Sommerfeld , H.A.Bethe sección titulada "ferromagnetism"

en el Handbuch der physics, vol. 24, parte II, p.595.
Editor S. Flügge. Verlag, Berlín (1933).

- (38) J.H.Van Vleck, Revs Modern.Phys. 25, 220 (1953).
- (39)(A) C.Zener, Phys. Rev. 81, 440 (1951).
(B) C.Zener y R.R.Heikes, Revs. Modern Phys. 25, 191(1953).
- (40) E.P.Wohlfarth. Nature 163, 57 (1949).
- (41) T.A.Kaplan, Phys.Rev.85,1038 (1952).
- (42) R.Stuart y W.Marshall, Phys.Rev. 120, 353 (1960).
- (43) A.J.Freeman y R.E.Watson, Phys.Rev. 124, 1439 (1961).
- (44)(A) R.K.Nesbet, Phys.Rev. 119, 658 (1960).
(B) R.K.Nesbet, Phys.Rev. 122, 1497 (1961).
- (45)(A) Un artículo de revisión para el modelo de Ising apareció en:
G.F.Newell y E.W. Montroll, Revs.Modern Phys. 25,353 (1953)
(B) A últimas fechas ha sido común el empleo del grupo de renormalización para estudiar el comportamiento crítico de sistemas de espines. Ver, por ejemplo,
A.Brooks Harris y T.C. Lubensky, Phys. Rev. Letters 33, 1540 (1974).
(C) Un artículo de revisión sobre lo realizado en el campo desde 1971 es:
M.E.Fisher, Revs. Modern Phys. 46, 597 (1974).
- (46) D.C. Mattis. The theory of magnetism. Harper and Row. Nueva York (1965).
- (47)(A) M.K.Wilkinson y C.G.Shull, Phys.Rev. 103, 516 (1956).
(B) R.D.Lowde. Revs.Modern Phys. 30, 69 (1958).
- (48)(A) J.C.Slater, Phys.Rev. 35, 509 (1930).
(B) J.C.Slater, Phys.Rev. 36, 57(1930).

- (49) J.B.Conklin, F.W.Averill y T.M.Hattox, J. Phys(Paris) 33, C3-213 (1972).
- (50) J.W.D.Connolly, Phys.Rev. 159, 415 (1967).
- (51) S. Wakoh y J. Yamashita, J.Phys.Soc Japan 21, 1712 (1966).
- (52) K.J.Duff y T.P.Das, Phys.Rev. B3, 192 (1971);B3,2294 (1971).
- (53) R.A. Medina y J.W.Cable, Phys.Rev. B15, 1539 (1977).
- (54) K.G. Petzinger y R.Munjaj,Phys.Rev.B15, 1560 (1977).
- (55) (A) R.N.Euwena, Phys.Rev B4, 4332 (1971).
(B) Un resultado reciente para Niquel es el de R.Feder, Phys.Rev. B15, 1751 (1977).
- (56) J.H. Wood, Phys.Rev. 126, 517 (1962).
- (57) R.A.Tawil y J. Callaway, Phys. Rev B7, 4242 (1973).
- (58) Para ello se programaron las adiciones necesarias al programa atómico relativista de Liberman, Waber y Cromer, citado en la referencia 22E, para desarrollar cálculos con polarización del espín .
- (59) E.C.Snow y J.T.Waber, Acta Met. 17, 623 (1969).
- (60) J.Keller, J. Fritz y A. Garritz, J.Phys(paris) 35, C4-379 (1974).
- (61) (A) D.G. Dempsey, L.Kleinman y E.Caruthers, Phys.Rev. B14, 279 (1976).
(B) Mismos autores, Phys. Rev. B14, 289 (1976).
- (62) E.P.Wigner y F. Seitz, Solid State Phys.1, 97 (1955).
- (63) Skinner y Pilcher, Quart.Rev.(London) 17, 264 (1963).

- (64) Algunos resultados preliminares han sido publicados por J.Keller en "Computers in chemical education and research" Eds. E.V.Ludeña et al. Plenum Press. Nueva York (1977). p. 225-260.
- (65) En cúmulos de átomos de hierro
- (A) A.B. Anderson, J.Chem Phys. 64, 4046 (1976)
llega a obtener 30% del valor experimental de energía de cohesión por átomo, calculando un cúmulo de seis átomos.
- (B) R.E. Watson, H.Ehrenreich y L.Hodges, Phys. Rev. Letters 24, 829 (1970) y
- (C) C.D.Gelatt, Jr., H. Ehrenreich y R.E. Watson, Phys.Rev. B15, 1613 (1977),
empleando la teoría de átomo renormalizado, obtienen energías de cohesión para metales de transición con un error promedio de 14%. Desgraciadamente, no reortan fierro.
- (66) (A) C.G.Shull y J.A.Mook, Phys.Rev.Letters 16, 184 (1966).
Una revisión posterior de sus cálculos puede encontrarse en
- (B) G.C. Low, "Application of neutron scattering to magnetism", en Magnetism. Selected topics. Editor S.Foner. Gordon and Breach science publishers. Nueva York (1976). p 496-498.
- (67) Véase, por ejemplo,
A.Garritz en "occupation of d bands" de los "Proceedings of the V international conference on the electric and magnetic properties of liquid metals". Editor J. Keller. México (1975) (En prensa).
- (68) J.D.Arango. "Ocupación fraccional óptima en átomos". Tesis profesional. Facultad de Química U.N.A.M. México, (1977).

- (69) J.C.Slater, *Advan.Quantum Chem.* 6,1 (1972).
- (70) D.H. Tombouliau y D.E. Bedo, *Phys. Rev.* 121, 146 (1961).
- (71) D.E.Eastman, *J. Appl. Phys.* 40, 1387 (1969)..
- (72) C.G.Shull y Y. Yamada, *J. Phys. Soc. Japan Suppl.*17,1 (1962).
- (73) R.E.Watson y A.J.Freeman, *Phys.Rev.* 123, 2027 (1961).
- (74) G.J.Perlow, S.S.Hanna, M. Hamermesh, C.Littlejohn, D.H.Vincent, R.S.Preston y J.Heberle, *Phys.Rev.Letters* 4, 74 (1960).
- (75) D.A.Goodings y V.Heine, *Phys.Rev. Letters* 5, 370 (1960).
- (76) A.J.Freeman y R.E.Watson, *Phys.Rev.Letters* 5, 498 (1960),
- (77) T.Muto, S.Kobayashi y H. Hayakawa, *J. Phys.Soc.Japan* 20, 388 (1962)
- (78) J.C.Slater en *Quantum theory of atomic structure. Vol 2.* McGraw Hill. Nueva York (1960).
En este libro puede consultarse, en la sección 17.2 y en el apéndice 22, el cálculo del promedio de las integrales de intercambio para electrones libres.
- (79) F.Bloch, *Z.Physik* 57, 545 (1929).
- (80) R.Gaspar. *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* 3, 236 (1954).
- (81) W. Kohn y L.J.Sham, *Phys.Rev.* 140, A1133 (1965).
- (82) (A) A.Lindgreen, *Phys.Letters* 19, 382 (1965).
(B) E.A.Kmetko, *Phys.Rev* A1, 37 (1970).
(C) J.H.Wood, *Intern.J.Quantum Chem.* 35, 747 (1970).
- (83) T.M. Wilson, J.H.Wood y J.C. Slater, *Phys.Rev.* A2,620 (1970).

- (84) (A) M.Berrondo y O. Goscinsky, Phys.Rev. 184, 10 (1969).
El teorema virial en mecánica cuántica puede consultarse en
- (B) J.C.Slater, J.Chem.Phys. 1, 687 (1933).
- (C) E.Weislinger y G. Oliver, Inter. J. Quantum Chem. S8, 389 (1974),
donde puede encontrarse una amplia descripción bibliográfica. Su validez para potenciales X_{α} puede consultarse en
- (D) J.C.Slater, Quantum theory of molecules and solids. Tomo IV. Ap.2. McGraw Hill. Nueva York (1974).
- (85) K.Schwarz, Phys. Rev. B5, 2466 (1972).
- (86) I. Lindgreen y K.Schwarz, Phys. Rev. A5, 542 (1972).
- (87) J.L.Gázquez y J. Keller, Phys. Rev. A. En prensa (1977).
Los mismos autores, empleando el mismo razonamiento, han incluido en el potencial el efecto de la correlación electrónica (Sometido a publicación en Phys.Rev. Letters.).
- (88) (A) F.Herman, J.VanDyke e I.B.Ortenburger, Phys.Rev. Letters, 22,807 (1969).
- (B) F.Herman, I.B.Ortenburger y J. VanDyke, Intern. J. Quantum Chem. S3, 827 (1970).
- (89) G.Arffken. Mathematical methods for physicists. Cap 17, secciones 17.1 a 17.4. Academic Press.Nueva York (1968)
- (90) (A) K.Schwarz y F.Herman, en "Construction of an optimized Z-independent statistical exchange potential for atomic, molecular and solid state calculations". Reporte #RJ952 (16444) Solid state Phys. I.B.M.Dic. 28 (1971).
- (B) F.Herman y K.Schwarz, en "Computational solid state physics". Editado por F.Herman, N.W.Dalton y T.R.Koehler. Plenum Publishing Co. Nueva York (1971).

En estos artículos, Herman y Schwarz optimizan el valor de β del hidrógeno al kriptón, usando una función tangente hiperbólica para evitar las singularidades de $G(\rho)$ para valores de r cerca y lejos del núcleo. Emplean

$$V_{x_{\alpha/\beta}}([\rho], r) = \left\{ 1 + \tanh \left[\frac{\beta}{\alpha} G(\rho) \right] \right\} V_{x_{\alpha}}([\rho], r)$$

en lugar de la ecuación (III.13). Hay que hacer notar que en los artículos originales, referentes a la aproximación $x_{\alpha/\beta}$, se emplean otras funciones peso. En aquel caso se obtiene $\beta = 0.0045 \pm 0.0005$, para cuatro átomos. Empleando similares funciones peso, Booring,

(C) A.M.Booring, Phys.Rev. B2, 1506 (1970),

optimiza β , con el criterio virial, para otros ocho átomos obteniendo $\beta = 0.004 \pm 0.0004$.

Comparando con los valores de Herman y Schwarz $\beta \approx 0.003$ (minimizando el funcional de la energía Hartree-Fock) ó $\beta \approx 0.0025$ (empleando el criterio virial), es claro que el valor de β óptimo depende de la función peso empleada en $G(\rho)$.

(91) K.Schwarz, Chem.Phys. 7, 84 (1975).

(92) K.Schwarz, Chem. Phys. 7, 100 (1975).

(93) Algunos de los más importantes han sido:

(A) E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934).

(B) E. Wigner, Trans. Faraday Soc. 34, 678 (1938).

(C) M. Gell-Mann y K.A.Brueckner, Phys.Rev. 196, 364 (1957).

(D) P.Nozieres y D.Pines, Phys.Rev. 111, 442 (1958).

(94) (A) L.Hedin y S Lundqvist, J.Phys.(Paris) 33, C3-73, 1972).

(B) L.Hedin en "Computational solid state physics". Editado por F.Herman, N.W.Dalton T.R.Koehler. Plenum Publishing Co. Nueva York (1971).

(95) U.von Barth y L. Hedin, J.Phys.C:Solid State Physics

5, 1629 (1972).

- (96) (A) O. Gunnarsson, B.I.Lundqvist y S. Lundqvist,
Solid State Communications 11, 149 (1972).
(B) O.Gunnarsson, B.I.Lundqvist y J.W.Wilkins, Phys.Rev.
B10, 1319 (1974).
- (97) D.L.Kreider, R.G.Kuller, D.R. Ostberg y F.W.Perkins.
Introducción al análisis lineal, Cap. 3.Fondo educati-
vo interamericano. Panamá (1971).
- (98) J. Hubbard, Proc.Roya Soc. A243, 336 (1957).
- (99) K.C.Krasnov en "Molekulyarnie postoyanie Neorganiches-
kich coedinenii". Moscú. (1968).
- (100) (A) C.W.DeKock y D.M.Gruen, J.Chem.Phys. 44,4387 (1966).
(B) A. Bückler, J.L. Stanffer y W.Klemperer, J.Chem.Phys.
40, 3471 (1964).
(C) J.T. Hougen, G.E.Leroy y T.C.James, J. Chem.Phys.
34, 1670 (1961).
- (101) R.T.Sanderson. Inorganic Chemistry. Reinhold Pub.Co.
Nueva York (1967) p.335, 336 y 350.
- (102) D.M.Brink y G.R.Satchler. Angular momentum. Clarendon
press. Oxford, Inglaterra (1968). p. 19 a 25.