



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

MODELOS ESTADÍSTICOS APLICADOS A  
ATOMOS Y MOLECULAS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Ingeniero Químico

P R E S E N T A :

EDUARDO ANTONIO HERNANDEZ PEREZ



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 originalmente  
segun el tema

PRESIDENTE	JAIME KELLER TORRES
VOCAL	ANDONI GARRITZ RUIZ
SECRETARIO	JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS
1er. SUPLENTE	CARMEN VAREA G. DE ALVAREZ
2do. SUPLENTE	ALEJANDRO PISANTY BARUCH

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Teórica  
División de Estudios de Postgrado  
Facultad de Química  
U.N.A.M.

Nombre completo y firma del sustentante

*E. Hernández*  
Eduardo Antonio Hernández Pérez

Nombre completo y firma del asesor del tema

*José Luis Gázquez*  
José Luis Gázquez Mateos

A MIS PADRES

MA. DE JESUS Y EDUARDO

A CHIQUIS

CON CARIÑO

A MI TIA LYDIA

POR SU COMPRESION

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar aquí mi agradecimiento hacia el Dr. J. L. Gázquez por su paciencia, consejos y enseñanzas, de los cuales espero haber aprendido algo y sin cuya ayuda, no hubiera podido realizar este trabajo.

Agradezco también a toda la gente que de alguna manera hace posible que exista un Depto. de Química Teórica en la Facultad, donde las personas con inquietudes como las mías pueden desarrollarse.

A QUIENES EMPRENDIERON EL ESTUDIO DE LA FISICA  
POR AMOR A ELLA Y A QUIENES, PESE A LOS CURSOS,  
DEMANDAS DE RESULTADOS SOLIDOS Y PRESIONES DEL  
MERCADO, AUN AMAN SU CIENCIA, NO PERDIERON LA  
ESPERANZA DE COMPRENDERLA MEJOR Y SE ATREVEN A  
FORMULAR PREGUNTAS RADICALES. PUES DE ELLOS -  
ES EL REINO DE LOS FOTONES.

MARIO BUNGE

## P R E F A C I O

El presente trabajo tiene dos objetivos principales. El primero es mostrar la derivación teórica de los diferentes modelos de gas de electrones que existen para estudiar la estructura electrónica de átomos, tratando de presentar estos modelos de una manera uniforme y accesible y presentando los aspectos más importantes en la deducción de cada uno de ellos.

En el Capítulo I, se empieza desde el formalismo general y el modelo más simple (Thomas-Fermi) del cual analizamos algunas de sus características, predicciones y limitaciones, hasta llegar a los modelos más complicados que incluyen correcciones en gradientes para la densidad. Al final de este capítulo se presentan los diferentes métodos posibles para obtener resultados prácticos de estos modelos y las diferentes complicaciones que cada una de estas alternativas presenta.

El Capítulo II, tiene por objeto realizar cálculos con los modelos mediante un procedimiento variacional restringido que pueda ser comparado directamente con un cálculo Hartree-Fock base mínima y así probar la calidad del funcional y poder concluir si estos modelos que se derivan en la

aproximación de un gas de electrones, pueden ser aplicables a átomos y moléculas, donde esta aproximación es cuestionable.



# I N D I C E

Pág.

CAPITULO	I. DESARROLLO TEORICO	1
SECCION	I. Funcionales de la Densidad	1
	1.1 Introducción	1
	1.2 Teoremas de Hohenberg y Koh	1
SECCION	II. Modelo de Thomas-Fermi (TF)	8
	11.1 Funcional de Thomas-Fermi	8
	11.2 La ecuación diferencial de Thomas-Fermi	10
	11.3 Energía Total	18
	11.4 Teorema Virial y relaciones entre las componentes de la energía total	21
	11.5 Principio de Maximización	25
SECCION	III. Modelo de Thomas-Fermi-Dirac (TFD)	33
	111.1 La ecuación para la Matriz de Densidad	33
	111.2 Modelo de Thomas-Fermi-Dirac (TFD)	44
SECCION	IV. Correcciones Cuánticas al Modelo de TF	53
	IV.1 Modelo de Thomas-Fermi-Weizsacker (TFW)	53
	IV.2 Método de Kirzhnits	60
	IV.3 La expansión en Gradientes	66

IV.4	Corrección de 2do. Orden para la energía de intercambio	72
IV.5	Funcional Completo de la Energía	72
SECCION V.	Modelo de Bader	74
V.1	Comportamiento Local de la Densidad de Energía Cinética	74
V.2	Expansión en Gradientes	81
V.3	Modelo de Descomposición de la Densidad	84
SECCION VI.	Aspectos Variacionales	87
VI.1	Derivación de la Ecuación de Euler	88
CAPITULO II.	CALCULOS VARIACIONALES	94
SECCION I.	Introducción	94
II.	Modelo de Wang y Parr	96
III.	Modelo de Combinación Lineal	107
IV.	Modelo de Combinación Lineal Base Mínima (MBS)	116
V.	Aplicación a Moléculas	137
CONCLUSIONES		141

## I. FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.

### I.1 Introducción.

El objetivo fundamental que se persigue en la teoría de funcionales de la densidad, aplicados a átomos, moléculas y sólidos, es el de relacionar directamente la energía con la densidad electrónica, sin necesidad de calcular previamente la función de onda. De esta forma, para un sistema con  $n$ -electrones, el problema  $3n$ -dimensional se reduce a un problema tridimensional que, supuestamente es más fácil de resolver.

Los modelos de gas de electrones corresponden, precisamente a este tipo de filosofía. En estos modelos se introduce una simplificación adicional suponiendo que en cualquier punto de la distribución, el sistema se comporta de manera local, al igual que un gas de electrones uniforme, con una densidad igual a la del sistema en ese punto. De esta forma, el problema de muchos cuerpos se reduce considerablemente.

### I.2 Teoremas de Hohenberg y Kohn <sup>1</sup>

La teoría de funcionales de la densidad está fundamentada en dos teoremas propuestos por Hohenberg y Kohn.

Teorema 1. El estado basal.

Consideremos un sistema con  $n$ -electrones moviéndose bajo la acción de un potencial  $\mathcal{V}(r)$  (en el caso de un átomo, el potencial creado por el núcleo) y la mutua repulsión coulombica. El hamiltoniano tiene la forma

$$H = T + V + U \quad (1-1)$$

donde:

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(r) \cdot \nabla \psi(r) d^3r \quad (1-2)$$

$$V = \int v(r) \psi^*(r) \psi(r) d^3r \quad (1-3)$$

$$U = \frac{1}{2} \iint \frac{\psi^*(r) \psi^*(r') \psi(r) \psi(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (1-4)$$

La densidad electrónica del estado basal  $\psi$  está dada por los elementos diagonales de la matriz de densidad de primer orden:

$$\rho(r) = n \int \psi^*(\bar{r}) \psi(\bar{r}) d^3r_2 \dots d^3r_n \quad (1-5)$$

donde  $\bar{r}$  representa las coordenadas de los  $n$ -electrones  $r = (x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$ . Como  $\psi$  está determinada por  $\mathcal{V}(r)$ , entonces  $\rho(r)$  es un funcional de  $\mathcal{V}(r)$ .

Deseamos mostrar que  $\mathcal{V}(r)$  es un funcional único de  $\rho(r)$ , excepto por una constante aditiva. La demostración se hace por reducción al absurdo. Supongamos que otro potencial  $\mathcal{V}'(r)$  tiene un estado basal  $\psi'(r)$  que da lugar a la misma densidad  $\rho(r)$ . A menos que  $\mathcal{V}'(r) - \mathcal{V}(r)$  sea igual a una constante,  $\psi'(r)$  no puede ser igual a  $\psi(r)$  ya que satisfacen ecuaciones de Schrödinger diferentes. Por lo tanto si  $H, H', E$  y  $E'$  son los hamiltonianos y energías correspondientes a  $\psi$  y  $\psi'$ , tendremos, por el principio variacional que

$$E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H + V' - V | \psi \rangle \quad (1-6)$$

puede reescribirse en la forma

$$E' < E + \int [\mathcal{V}'(r) - \mathcal{V}(r)] \rho(r) d^3r \quad (1-7)$$

de la misma forma

$$E < E' + \int [\mathcal{V}(r) - \mathcal{V}'(r)] \rho(r) d^3r \quad (1-8)$$

sumando las ecuaciones (1-7) y (1-8) llegamos al absurdo

$$E + E' < E + E' \quad (1-9)$$

lo que significa que  $\mathcal{V}(r)$  y  $\mathcal{V}'(r)$  no pueden dar lugar a la misma  $\rho(r)$  si son diferentes. O sea,  $\mathcal{V}(r)$  es un funcional único de  $\rho(r)$ . Ya que  $\mathcal{V}(r)$  determina a

H, podemos ver que el estado basal de un sistema es un funcional único de  $\rho(r)$ .

Teorema II. El principio variacional.

Ya que  $\Psi$  es un funcional de  $\rho(r)$ , también lo serán la energía cinética y la de interacción. Por lo tanto podemos definir

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (1-10)$$

donde  $F[\rho]$  es un funcional universal, válido para cualquier número de partículas y cualquier potencial externo. Así, la energía total la podemos expresar como,

$$E_v[\rho] = \int v(r) \rho(r) d^3r + F[\rho] \quad (1-12)$$

Para la densidad de carga correcta  $\rho(r)$ ,  $E_v[\rho]$  es igual a la energía del estado fundamental  $E$ . Deseamos demostrar que cualquier otra densidad  $\rho'(r)$  que satisfice la restricción:

$$n = \int \rho(r) d^3r \quad (1-11)$$

da lugar a una energía  $E_v[\rho']$  mayor que  $E$ . Es decir la igualdad solo se cumple cuando  $\rho'(r) = \rho(r)$ :

Sabemos que :

$$E_v[\psi'] = \langle \psi' | V | \psi' \rangle + \langle \psi' | T + U | \psi' \rangle \quad (1-13)$$

tiene un valor mínimo para el estado basal correcto  $\psi$ , relativo a variaciones arbitrarias de  $\psi'$  en las que el número de partículas se mantiene constante. En particular, si  $\psi'$  es el estado basal asociado a otro potencial externo  $v'(r)$ , entonces, usando las ecuaciones (1-11) y (1-13) tenemos que

$$E_v[\psi'] = \int v(r) \rho'(r) d^3r + F[\rho']$$

$$> E_v[\psi] = \int v(r) \rho(r) d^3r + F[\rho] \quad (1-14)$$

por lo tanto

$$E_v[\rho'] \geq E_v[\rho] \quad (1-15)$$

Con base en estos dos teoremas, es posible describir un sistema de  $n$  partículas utilizando a la densidad como variable básica. La dificultad estriba en que el primer teorema afirma la existencia del funcional universal, pero no nos dice la forma explícita de éste. Si logramos conocerlo, el segundo teorema nos garantiza que los resultados que se obtengan serán idénticos a los que proporciona la ecuación de Schrödinger.

Es conveniente separar la energía coulombica clásica de  $F[\rho]$  y escribir

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (1-16)$$

donde  $G[\rho]$  es un funcional universal al igual que  $F[\rho]$ . Podemos escribir  $G[\rho]$  como:

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1-17)$$

donde  $T[\rho]$  es el funcional de energía cinética y  $E_{xc}[\rho]$  es el funcional de energía de intercambio y correlación.

Tanto  $T[\rho]$  como  $E_{xc}[\rho]$  pueden ser expresados en términos de las energías cinética y de intercambio correlación por electrón,  $t[\rho]$  y  $U_{xc}[\rho]$  respectivamente, si la densidad varía lentamente, es decir

$$T[\rho] = \int \rho(r) t[\rho] d^3r \quad (1-18)$$

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(r) U_{xc}[\rho] d^3r \quad (1-19)$$

Utilizando las ecuaciones anteriores podemos expresar la energía total de un sistema de n-electrones como:

$$E[\rho] = \int \rho(r) t[\rho] d^3r + \int \rho(r) v(r) d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + \frac{1}{2} \int \rho(r) U_{xc}[\rho] d^3r \quad (1-20)$$



Si conociéramos la forma explícita de  $t[\rho]$  y de  $U_{xc}[\rho]$  podríamos hacer la variación sujeta a la restricción (1-12) y determinar así la ecuación que debe satisfacer  $\rho$ .

Como podemos ver de la ecuación (1-20), es necesario modelar tanto  $t[\rho]$  como  $U_{xc}[\rho]$  para trabajar con un funcional cuya variable básica sea la densidad. En las siguientes secciones se describirán algunos modelos que existen para  $t[\rho]$  y  $U_{xc}[\rho]$  y a lo largo de estas se mostrarán las diferencias que existen entre estos modelos y los alcances de cada uno de ellos para explicar principalmente propiedades de átomos y moléculas.

## 11. MODELO DE THOMAS-FERMI.

Thomas y Fermi<sup>2</sup> (T-F) propusieron independientemente, en 1927 y 1928, lo que podemos considerar actualmente como el funcional de la densidad más simple, ya que la energía cinética se aproxima por la de un gas de electrones libres (sistema homogéneo) y la energía de intercambio y correlación se desprecia, incluyéndose únicamente la interacción coulombica entre los electrones y la de estos con el núcleo.

### 11.1 Funcional de Thomas-Fermi<sup>3,4</sup>

Para desarrollar el funcional de la energía cinética consideremos que  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$  son los componentes del momento de un electrón en la posición  $r$ , el elemento de volumen en el espacio de fase estará dado por:

$$d\Omega = dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (11-1)$$

De acuerdo con las reglas de la mecánica estadística, una celda de volumen  $h^3$  en el espacio de fase es equivalente a un estado cuántico. Cuando el spin es tomado en cuenta, cada celda puede acomodar dos electrones, por lo que el número de estados cuánticos que llenan el elemento de volumen  $d\Omega$  es  $(2d\Omega/h^3)$ . Si suponemos que dentro de cada  $d\Omega$  el potencial creado por el núcleo y los electrones va-

ría lentamente, y alrededor del punto  $r$ , el espacio de momentos está ocupado hasta un momento máximo  $p_F(r)$  que llamaremos momento de Fermi, entonces, el número de electrones  $p(r) dr$  en un elemento de volumen  $dr$  alrededor del punto  $r$  está dado por:

$$p(r) dr = \frac{2 d^3 r}{h^3} \int_0^{p_F} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} p^2 dp \sin \theta d\theta d\phi \quad (11-2)$$

integrando obtenemos que:

$$p(r) = \left( \frac{8\pi}{3 h^3} \right) p_F^3 \quad (11-3)$$

la energía promedio por partícula (energía cinética) es

$$T_{prom} = \frac{\int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} d^3 p}{\int_0^{p_F} d^3 p} = \frac{3}{5} \left( \frac{p_F^2}{2m} \right) \quad (11-4)$$

substituyendo la ecuación (11-3) en la ecuación (11-4) obtenemos:

$$t[p] = \frac{3 h^2}{10 m} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} p^{2/3}(r) \quad (11-5)$$

De esta forma utilizando la ecuación (1-20) con  $U_{xc}[\rho] = 0$  obtenemos el funcional de TF (en unidades atómicas  $\hbar=m=e=1$ ).

$$E[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) d^3r - Z \int \frac{\rho(r)}{r} d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (11-6)$$

## 11.2 La ecuación diferencial de Thomas-Fermi.

Para obtener la densidad de carga correspondiente a la mínima energía, hacemos la variación de  $E[\rho]$  sujeta a la restricción:

$$n = \int \rho(r) d^3r \quad (11-7)$$

siendo  $n$  el número de electrones. Así, obtenemos:

$$\int \delta \left[ \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(r) + V(r)\rho(r) + \mu\rho(r) \right] d^3r = 0 \quad (11-8)$$

donde  $\mu$  es un multiplicador de Lagrange no determinado y  $V(r)$  es el potencial electrostático dado por:

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (11-9)$$

por lo tanto,

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} [2(\mu - V(r))]^{3/2} \quad (11-10)$$

Cuando  $(\mu - V(r))$  es cero, la densidad vale cero. Esta, también debe ser cero en regiones donde  $(\mu - V)$  es negativo, porque la energía cinética no puede ser negativa. Por lo tanto, la ecuación  $(\mu - V) = 0$  determina la frontera del átomo.

Para un átomo neutro, no existe campo externo fuera de su radio, por lo tanto  $\mu = 0$ .

Como el potencial  $V(r)$  y la nube electrónica de carga  $-\rho(r)$  están relacionados por la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 V(r) = -4\pi \rho(r) \quad (11-11)$$

tendremos, substituyendo la ecuación (11-10) en ésta, que

$$\nabla^2(\mu - V) = \left(\frac{4}{3\pi}\right) [2(\mu - V)]^{3/2} \quad (11-12)$$

cuya solución nos permite conocer el potencial electrostático y la densidad de cargas del átomo. Si definimos:

$$(\mu - V(r)) = \frac{Z}{r} \chi(x) \quad (11-13.a)$$

donde  $x = \alpha r$  y

$$\alpha = 2 \left( \frac{4}{3\pi} \right)^{2/3} Z^{1/3} \quad (11-13.b)$$

la ecuación (11-12) se convierte (suponiendo que  $X$  es esféricamente simétrica) en:

$$x^{1/2} \frac{d^2 \chi}{dx^2} = \chi^{3/2} \quad (11-14)$$

que es la ecuación diferencial de TF. Podemos ver que se trata de una ecuación de segundo orden no lineal y, lo que es muy importante, independiente de  $Z$ , por lo que su solución es la misma para cualquier átomo.

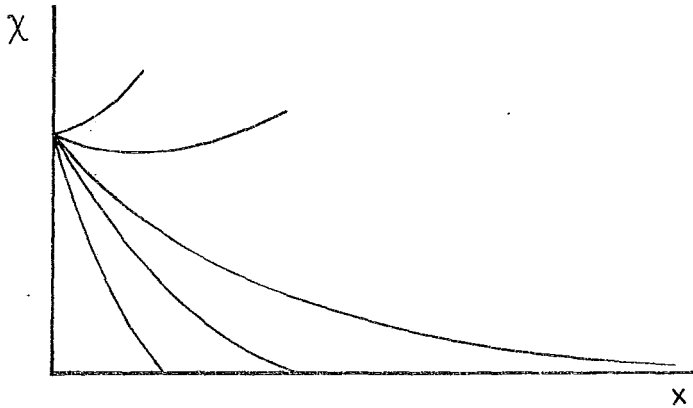
Para valores pequeños de  $r$ , el potencial debido al núcleo debe ser dominante, por lo tanto

$$\lim_{r \rightarrow 0} rV(r) = Z \quad (11-15)$$

De la ecuación (11-13) se tendrá entonces que  $\chi$  debe satisfacer la condición a la frontera

$$\chi(0) = 1 \quad (11-16)$$

Así, las posibles soluciones de la ecuación (11-14) tienen la forma mostrada en la fig.(11-1). Sin embargo, físicamente esta ecuación es válida para  $X$  positiva;



para  $X$  negativa la densidad electrónica desaparece debido a que no hay ningún estado con  $p_z$  pf. Por lo tanto la ecuación diferencial para  $X$  negativa es:

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} = 0 \quad (\chi < 0) \quad (11-17)$$

Si  $X_0$  es el punto donde  $X$  cruza al eje  $X$ , tendremos  $X(x) = A(X - X_0)$ , por continuidad  $A = X'(X_0)$ . Así, la solución quedará completamente determinada si encontramos  $X > 0$ . En  $X_0$ ,  $X(X_0) = 0$  y  $X'(X_0)$  debe ser diferente de cero ya que si -- fuera cero la ecuación (11-14) indicaría que  $X''$  y todas las derivadas superiores desaparecerían dando lugar a la solución trivial  $X=0$ .

Las condiciones adicionales para la solución de la ecuación diferencial las podemos determinar considerando al átomo neutral o al ión confinados a una esfera de radio  $r_0$ . - El número total de electrones será

$$\begin{aligned} n &= 4\pi \int_0^{r_0} \rho(r) r^2 dr = \int_0^{r_0} r \frac{d^2}{dr^2} (rV) dr \\ &= Z \int_0^{x_0} x \chi''(x) dx \end{aligned} \quad (11-18)$$

Usando la condición en  $x_0$ , la ecuación anterior se reduce a

$$\chi(x_0) - x_0 \chi'(x_0) = \frac{Z-n}{Z} = \frac{q}{Z} \quad (11-19)$$



donde  $q$  es la carga neta del sistema. En el caso de átomos o iones libres,  $\rho(r)=0$  en  $r=r_0$ , lo que implica que:

$$\chi(x_0) = 0, \quad x_0 \chi'(x_0) = -\frac{q}{Z} \quad (11-20)$$

para átomos neutros  $q=0$  y la ecuación (11-20) tiene como consecuencia

$$\chi(x_0) = 0 \quad x_0 \chi'(x_0) = 0 \quad (11-21)$$

Si  $x_0$  es un número finito, de la ecuación anterior se obtiene que  $\chi(x_0)=0$  y  $\chi'(x_0)=0$ , no existiendo en este caso una solución no trivial. Para obtener la solución no trivial suponemos que la superficie del átomo se encuentra en el infinito e interpretamos la ecuación (11-21) como

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \chi(x) = 0 \quad \lim_{x \rightarrow \infty} x \chi'(x) = 0 \quad (11-22)$$

Estas ecuaciones determinan por sí solas una solución única que es asintótica al eje  $x$ . Como la función  $\chi$  desaparece solo en el infinito, el átomo neutro no tiene fronteras en el modelo de Thomas-Fermi.

Para iones libres ( $q \neq 0$ ), la condición (11-20) indica que como la pendiente de  $\chi$  debe ser negativa en  $x=x_0$ , los iones negativos no existen en esta teoría mientras que los iones positivos son de tamaño finito con radio igual a  $r_0$ .

Una vez establecidas las condiciones, a la frontera, la ecuación (11-14) puede resolverse numéricamente <sup>5</sup>. - Expresiones analíticas para esta solución han sido dadas por numerosos autores, Latter<sup>6</sup> encontró que la función

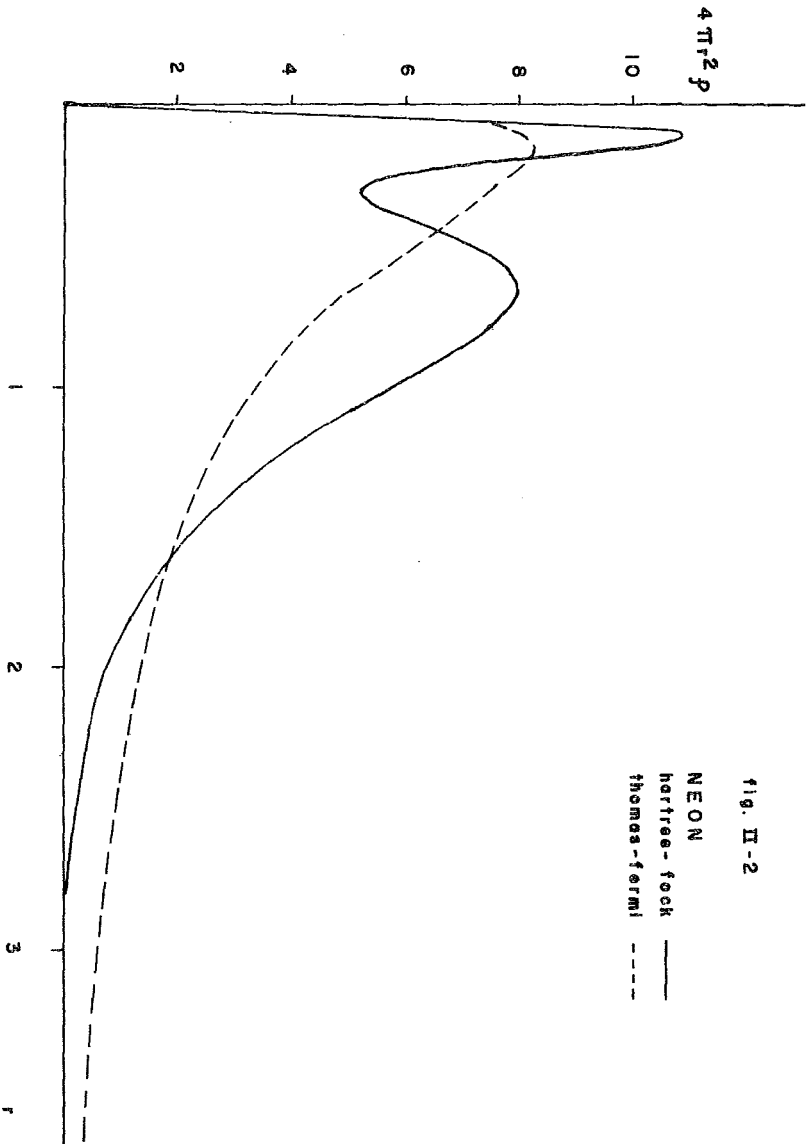
$$\chi(x) = \left[ 1 + 0.02747 x^{1/2} + 1.243 x - 0.1486 x^{3/2} + 0.2302 x^2 + 0.007298 x^{5/2} + 0.006944 x^3 \right]^{-1} \quad (11-23)$$

se aproxima a la solución de la ecuación de TF dentro de un error del 3%. La figura (11-2) muestra una comparación entre las funciones de distribución radial para el átomo de Ne calculadas por el método de TF y por el de H-F. Podemos ver que el modelo de TF, reproduce la forma general, aunque los detalles no son exhibidos correctamente.

Si sustituimos la ecuación (11-13) en la ecuación (11-10) encontramos que

$$\rho(x) = \frac{32 Z^2}{9 \pi^3} \left( \frac{\chi}{x} \right)^{3/2} \quad (11-24)$$

lo que indica que la densidad de carga en todos los átomos - está gobernada por la misma función de distribución con jugando el papel de una longitud característica y por lo tanto no presentará estructura de capas. De las ecuaciones - -



(11-23) y (11-24) se observa que cuando  $\gamma \rightarrow 0$ , la densidad diverge como  $\gamma^{-3/2}$  en lugar de permanecer finita y -- que cuando  $r \rightarrow \infty$ , la densidad decrece como  $r^{-6}$  en lugar de hacerlo exponencialmente.

### 11.3 Energía Total.

Antes de considerar las energías que se obtienen con el modelo de TF, tratemos el caso de  $Z$  electrones que no interactúan entre ellos mismos y que se mueven en un potencial de Coulomb  $Z/r$ . Esto nos ayudará a entender las características generales de la energía de enlace de los electrones en los átomos, así como las limitaciones de la aproximación de TF.

Para el campo de Coulomb la solución cuántica es -- por supuesto conocida. Si tenemos  $N$  capas llenas, la energía total  $E_c$ . (solamente la suma de los eigen-valores) está dada por:

$$E_c = -\frac{Z^2}{2n^2} 2n^2 N \quad (11-25)$$

habiendo  $2n^2$  electrones en la capa de número cuántico principal  $n$  y siendo la relación entre  $N$  y  $Z$

$$\sum_1^N 2n^2 = Z$$

ó

$$N(N+1)(2N+1) = 3Z \quad (11-26)$$

En principio las ecuaciones (11-25) y (11-26) dan la energía total como una función de  $Z$ . Sin embargo, tratemos el caso de  $Z$  grande y desarrollemos una expresión asintótica para  $N$ . De (11-26) fácilmente se obtiene que

$$N = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/3} Z^{1/3} - \frac{1}{2} + \frac{1}{8} \left(\frac{3}{2}\right)^{2/3} Z^{-1/3} + O(Z^{-5/3}) \quad (11-27)$$

y entonces de las ecuaciones (11-25) y (11-27) obtenemos

$$E_c = -\left(\frac{3}{2}\right) Z^{7/3} + \frac{1}{2} Z^2 - \frac{1}{18} \left(\frac{3}{2}\right)^{2/3} Z^{5/3} + O(Z^{1/3}) \quad (11-28)$$

Ahora, apliquemos la aproximación de TF al mismo -- problema con la densidad,  $\rho$ , dada por la ecuación (11-10) con  $V(r) = -Z/r$  y  $\mu$  escogida de tal manera que la densidad integre a  $Z$  electrones. Substituyendo esta expresión en la -- ecuación (11-6) y recordando que los electrones no interactúan obtenemos integrando que:

$$E_{c,TF} = -\left(\frac{3}{2}\right)^{1/3} Z^{7/3} \quad (11-29)$$

comparando las ecuaciones (11-28) y (11-29) vemos que la aproximación de TF dá el resultado correcto en el límite  $Z \rightarrow \infty$ .

Podemos obtener la energía de un átomo en la aproximación de TF, substituyendo la solución  $X$  de la ecuación diferencial de TF en las ecuaciones (11-13), (11-10) y (11-6) llegando a la expresión siguiente:

$$E_{TF} = Z^{7/3} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{1/3} \left\{ \frac{8}{\pi} \int \left[ \frac{\chi(x)}{x} \right]^{3/2} x^2 dx - \frac{8}{3\pi} \int \left[ \frac{\chi(x)}{x} \right]^{3/2} x dx + \frac{4}{3\pi} \iint \frac{1}{|x-x'|} \left[ \frac{\chi(x)}{x} \right]^{3/2} \left[ \frac{\chi(x')}{x'} \right]^{3/2} x^2 x'^2 dx dx' \right\} \quad (11-30)$$

con la cual, integrando numéricamente se obtiene:

$$E_{TF} = -0.7687 Z^{7/3} \quad (11-31)$$

Esta energía es por supuesto mucho mayor que la de los electrones moviéndose en un campo coulombiano puro, ecuación (11-29), ya que los electrones exteriores en un átomo son apantallados por los electrones de las capas internas.

Las energías calculadas por medio de la relación (11-31) difieren de los valores experimentales en un 20-30%, pero es claro que esta ecuación no nos puede dar más que el primer término de una expansión de la energía en potencias de  $Z^{1/3}$ .

#### 11.4 Teorema Virial y relaciones entre las componentes de la energía total.

La energía total de un átomo es el resultado de sumar la energía cinética y la energía potencial, por lo tanto, puede ocurrir que para un cierto modelo, al efectuar la suma haya cancelación de errores y el resultado sea un valor preciso de la energía. Sin embargo, las componentes individuales pueden estar mal descritas. En mecánica cuántica se sabe, a partir de la ecuación de Schrödinger, que un sistema atómico satisface el llamado Teorema Virial que establece

$$T = -E \quad (11-32,a)$$

$$V = 2E \quad (11-32,b)$$

donde  $T$ ,  $V$  y  $E$  son los valores esperados de las energías cinética, potencial y total respectivamente. Es importante saber si el modelo de TF satisface también esta relación.

Supongamos que la  $\rho(r)$  correspondiente a la mínima energía del funcional de TF es conocida y definamos una densidad escalada

$$\rho_Z(r) = Z^3 \rho(s) \quad (11-33)$$

donde

$$s = Z^3 r \quad (11-34)$$

siendo  $\zeta$  el factor de escalamiento. De esta última ecuación obtenemos que

$$d^3 r = \frac{1}{\zeta^3} d^3 s \quad (11-35)$$

El número de electrones en función de la densidad escalada debe ser el mismo que para la función sin escalas, es decir,

$$n = \int \rho_{\zeta}(r) d^3 r = \zeta^3 \int \rho(s) d^3 r = \int \rho(s) d^3 s \quad (11-36)$$

La energía cinética para la densidad escalada es

$$T = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho_{\zeta}^{5/3}(r) d^3 r = \zeta^2 \left[ \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(s) d^3 s \right] \quad (11-37)$$

y la energía potencial para la densidad escalada es:

$$\begin{aligned} V &= -Z \int \frac{\rho_{\zeta}(r)}{r} d^3 r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_{\zeta}(r) \rho_{\zeta}(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (11-38) \\ &= \zeta \left[ -Z \int \frac{\rho(s)}{s} d^3 s + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(s) \rho(s')}{|s-s'|} ds ds' \right] \end{aligned}$$

Por lo tanto, la energía total para la densidad escalada es:

$$E_{\zeta} = \zeta^2 T + \zeta V \quad (11-39)$$



Como la energía total es mínima para  $\zeta = 1$ , tendremos:

$$\left. \frac{dE}{d\zeta} \right|_{\zeta=1} = \left. (2\zeta T + V) \right|_{\zeta=1} = 2T + V = 0 \quad (11-40)$$

y por lo tanto, como  $E = T + V$ , se obtiene que  $T = -E$  y que  $V = 2E$ . Que demuestra que el modelo de TF satisface el teorema virial. Es decir que el balance de energía cinética y potencial es correcto, sin embargo, como ya vimos los valores obtenidos para la energía total son bastante imprecisos. Esto significa que las modificaciones al modelo de TF deben dirigirse tanto a la energía cinética como la energía potencial. Si el teorema virial no se hubiera satisfecho, nos podría haber servido de guía para mejorar el modelo.

Además del teorema virial, el modelo de TF satisface otras relaciones entre las componentes de la energía total. Si escribimos la energía potencial como

$$V = V_{ne} + V_{ee} \quad (11-41)$$

donde  $V_{ne}$  represente la energía de interacción núcleo electrón y  $V_{ee}$  se presenta a la energía de interacción electrón-electrón, obtenemos a partir de la ecuación (11-40), que

$$2T + V_{ne} + V_{ee} = 0 \quad (11-42)$$

Por otro lado, substituyendo la ecuación (11-10) - en la expresión para la energía cinética, encontramos que:

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{3}{5} \int [\mu - V(r)] \rho(r) d^3r \\
 &= -\frac{3}{5} V_{ne} - \frac{6}{5} V_{ee} - \frac{3}{5} \mu n
 \end{aligned}
 \tag{11-43}$$

Combinando esta ecuación con la ecuación (11-43) y recordando que para un átomo neutro  $\mu=0$  se obtiene que

$$V_{ne} = -7 V_{ee} \tag{11-44}$$

y haciendo uso de la ecuación (11-32) se encuentra que

$$T = -E \tag{11-45.a}$$

$$V_{ee} = -\frac{1}{3} E \tag{11-45.b}$$

$$V_{ne} = \frac{7}{3} E \tag{11-45.c}$$

Así, el modelo de TF no solo satisface el Teorema virial, sino que además predice cuánto de la energía total - corresponde a la interacción electrón-electrón y cuánto a la electrón-núcleo. Fraga<sup>8</sup> demostró que las ecuaciones (11-45) se satisfacen con bastante precisión cuando se calculan los valores esperados de  $T$ ,  $V_{ee}$  y  $V_{ne}$ , utilizando los orbitales de H-F.

## 11.5 Principio de Maximización.

Regresando a la ecuación de TF, ecuación (11-6), - una manera de obtener información a partir de ella sin resolver la ecuación diferencial, es hacer un cálculo variacional restringido, tal como, proponer una función de prueba y obtener una cota superior al valor de la energía. En 1957, O.B. Firsov<sup>9</sup>, obtuvo un funcional de una cierta función de las -- coordenadas tal que su valor máximo de la misma energía electrónica que el valor mínimo del modelo de TF, es decir, nos dá una cota inferior a este valor. Aunque en el modelo de - TF el resultado es conocido, este tipo de estudio nos dá información acerca de qué tan cerca está un cálculo variacional ~~restringido del valor exacto, si podemos determinar las co--~~ tas superior e inferior.

En esta sección presentaremos el caso general de - un sistema de átomos que interactúan en el modelo de TF y -- del funcional de maximización, que permite encontrar una propiedad importante en la descripción de moléculas homonucleareas diatómicas dentro del modelo de TF.

La energía electrónica total de un sistema de va-- rios electrones es una generalización directa de la ecuación (11-6).

$$E = \frac{3}{5} \lambda \int \rho^{5/3} d^3r - \int \sum_i \frac{z_i}{|r-r_i|} \rho d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (11-46)$$

donde  $\lambda = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3}$

De la variación de E con respecto a  $\rho$  se obtiene

$$\lambda \rho_0^{2/3} = \sum_i \frac{z_i}{r_i} - \int \frac{\rho_0(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (11-47)$$

El potencial electrostático está dado por

$$\phi(r) = \sum_i \frac{z_i}{|r-r_i|} - \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (11-48)$$

De la ecuación de Poisson y de la ecuación (11-47) obtenemos

$$\nabla^2 \phi_0(r) = -4\pi \sum_i z_i \delta(r-r_i) + 4\pi \lambda^{-3/2} \phi_0^{3/2}(r) \quad (11-49)$$

la cual es la ecuación de TF para un número arbitrario de núcleos.

Si se encuentra la solución de la ecuación (11-47), puede ser usada para simplificar  $E=E_0$ ,

$$E_0 = \frac{\lambda}{10} \int \rho_0^{5/3} d^3r - \frac{1}{2} \int \sum_i \frac{Z_i}{|r-r_i|} \rho_0 d^3r \quad (11-50)$$

si  $\rho = \rho_0 + \delta\rho$ ,  $\delta\rho \ll \rho_0$ , de la ecuación (11-47) obtenemos

$$E = E_0 + \frac{1}{3} \lambda \int \rho_0^{-1/3} (\delta\rho)^2 d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta\rho(r) \delta\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (11-51)$$

de la ecuación (11-51) observamos que lo que es agregado a  $E_0$ , es esencialmente positivo, por lo que  $E_0$ , es el mínimo valor de  $E$ .

Ahora consideremos otro funcional de alguna función  $f$ :

$$E_1 = -\frac{1}{4\pi} \int \left[ \frac{1}{2} (\nabla f)^2 + \frac{8\pi}{5\lambda^{3/2}} \left( \sum_i \frac{Z_i}{|r-r_i|} - f \right)^{5/2} \right] d^3r \quad (11-52)$$

con las siguientes restricciones para la función  $f$ : a)  $f < \sum_i \frac{Z_i}{|r-r_i|}$  (si  $f = \sum_i \frac{Z_i}{|r-r_i|}$  entonces  $H_1 = -\infty$ , b) Que  $f$ , tienda a cero cuando  $r$  tiende a infinito, y c) Tomaremos las raíces positivas de  $(\dots)^{5/2}$ . Claramente  $H_1 < 0$  y puede tomar cualquier valor negativo dependiendo de  $f$ .

El máximo valor de  $H_1$  está dado por la condición

$$\delta H_1 = 0 \quad (11-53)$$

la cual nos dá la siguiente ecuación para  $f=f_0$  (ver ecuación VI-16).

$$\nabla^2 f_0 + 4\pi \lambda^{-\frac{3}{2}} \left( \sum_i \frac{z_i}{|r-r_i|} - f_0 \right)^{3/2} = 0 \quad (11-54)$$

si hacemos  $f=f_0 + \delta f$  con  $f \ll f_0$ , entonces

$$E_1 = E_{10}$$

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{4\pi} \int \left[ (\nabla f_0 \cdot \nabla \delta f) - 4\pi \lambda^{-3/2} \left( \sum_i \frac{z_i}{|r-r_i|} - f_0 \right)^{3/2} \delta f \right] d^3r \\ & -\frac{1}{4\pi} \int \left[ \frac{1}{2} (\nabla \delta f)^2 + 3\pi \lambda^{-3/2} \left( \sum_i \frac{z_i}{|r-r_i|} - f_0 \right)^{1/2} (\delta f)^2 \right] d^3r \end{aligned} \quad (11-55)$$

dado que

$$\int (\nabla f_0 \cdot \nabla \delta f) d^3r = \int \nabla \cdot (\delta f \nabla f_0) d^3r - \int \nabla^2 f_0 \delta f d^3r$$

la primera integral puede ser reemplazada por una integral de superficie, la cual desaparece en vista de las condiciones impuestas en  $f$  y  $\delta f$ . Por lo que el segundo término en la ecuación (11-55) se convierte en:

$$\frac{1}{4\pi} \int [\nabla^2 f_0 + 4\pi \lambda^{-3/2} (\sum_i \frac{Z_i}{|r-r_i|} - f_0)^{3/2}] \delta f d^3r$$

el cual vale cero en vista de la ecuación (11-54). Entonces lo que se agrega a  $H_{10}$  (ie, el último término de la ecuación 11-55) es esencialmente negativo, por lo que cuando  $f = f_0$ , el valor de  $E_1$  es máximo.

La función  $\sum_i (Z_i/|r-r_i|) - f_0$ , satisface, por la ecuación (11-54), que:

$$\nabla^2 (\sum_i \frac{Z_i}{|r-r_i|} - f_0) = -4\pi \sum_i Z_i \delta(r-r_i) + 4\pi \lambda^{-3/2} (\sum_i \frac{Z_i}{|r-r_i|} - f_0)^{3/2} \quad (11-56)$$

que es idéntica a la ecuación (11-49) para  $\phi_0(r)$ . Como las condiciones a la frontera para  $\phi_0(r)$  (tienda a cero en infinito) son las mismas que para  $(\sum_i Z_i/|r-r_i| - f_0)$ , tenemos entonces que:

$$\sum_i \frac{Z_i}{|r_i-r|} - f_0 = \phi_0 \quad (11-57)$$

de las ecuaciones (11-47 y 48) se sigue entonces que:

$$f_0 = \int \frac{\rho_0(r')}{|r-r'|} d^3r' = \sum_i \frac{Z_i}{|r-r_i|} - \lambda \rho_0^{3/2} \quad (11-58.a)$$

$$\nabla^2 f_0 = -4\pi \rho_0 \quad (11-58.b)$$

de la ecuación (11-52),  $H_1$  puede ser escrito en la forma

$$E_1 = \frac{1}{8\pi} \int f \nabla^2 f \, d^3r - \frac{2}{5} \lambda^{3/2} \int \left( \sum_i \frac{Z_i}{|r-r_i|} - f \right)^{5/2} d^3r \quad (11-59)$$

usando las ecuaciones (11-58) para  $f=f_0$ , tenemos

$$\begin{aligned} E_{10} &= -\frac{1}{2} \int \left( \sum_i \frac{Z_i}{|r-r_i|} - \lambda \rho_0^{2/3} \right) \rho_0 \, d^3r - \frac{2}{5} \lambda \int \rho_0^{5/3} \, d^3r \\ &= \frac{\lambda}{10} \int \rho_0^{5/3} \, d^3r - \frac{1}{2} \int \sum_i \frac{Z_i}{|r-r_i|} \rho_0 \, d^3r = E_0 \quad (11-60) \end{aligned}$$

que es igual a  $E_0$  dado por la ecuación (11-50). Por lo tanto  $E_0$ , es el mínimo absoluto para  $E$  y el máximo absoluto de  $E_1$ . Si  $f \neq f_0$ , entonces  $E < E_0$ .

El proceso de minimización para átomos fue aplicado por Jensen<sup>10</sup>. La función de prueba que uso para la densidad fue:

$$\bar{\rho} = \frac{Z}{A} \frac{e^{-x}}{x^3} [P(x)]^3 \quad (11-61)$$

donde  $A$  es un factor de normalización,  $x = (\alpha Z^{1/3} r)$  donde  $\alpha$  es un parámetro variacional y  $P(x) = 1 + Cx$ , donde  $C$  es otro parámetro variacional. Usando esta densidad obtuvo una cota superior, la cual se muestra en la Tabla 1, R. Roberts",



una cota inferior de la energía usando como densidad de prueba

$$\bar{p} = \frac{Z}{A} \frac{e^{-x}}{x^2} \quad (11-62)$$

y generando  $\tilde{f}$  a partir de la ecuación (11-58-a), es decir

$$\tilde{f} = \int \frac{\bar{p}(r')}{|r-r'|} d^3r' = \alpha Z^{4/3} \left[ \frac{1 - e^{-x}(x+1)}{x^2} \right] \quad (11-63)$$

obteniendo el resultado que se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1. CALCULOS PARA ATOMOS

Método	Energía ( Z=1 ) a. u.
Jensen (Cota Superior)	- 0.76776
Exacto	- 0.76873
Roberts (Cota Inferior)	- 0.76920

Lo que se desearía sería poder generalizar, el principio de maximización a funcionales mas complejos, como los que se describirán en las siguientes secciones. En general una cota superior es fácil de conocer ya que la energía es mínima con respecto a variaciones de la densidad. El problema es encontrar funcionales del tipo de la ecuación (11-52) quienes proporcionen cotas inferiores para la energía en los otros modelos.

Un resultado importante de este principio de maximización es que le permitió a Roberts calcular cotas inferiores y superiores de la energía de TF para moléculas diatómicas homonucleares a diferentes distancias internucleares que diferían cuando más en un 5% y analizar el comportamiento a grandes distancias para concluir que dentro de este modelo - este tipo de moléculas no son estables.

### III. MODELO DE THOMAS-FERMI-DIRAC (TFD).

El modelo de Thomas-Fermi ignora ciertos efectos físicos tales como la interacción de intercambio y la correlación. Si queremos obtener un funcional más exacto estos efectos deben ser incluidos dentro de la teoría. La primera corrección al modelo de TF consiste en incluir en el funcional la energía de intercambio. Para esto, primero desarrollaremos las ecuaciones de Hartree-Fock en términos de la matriz de densidad, ya que por medio de este formalismo podemos entender mejor qué efectos no han sido incluidos.

#### III.1 La ecuación para la Matriz de Densidad<sup>12</sup>.

El método de Hartree-Fock (HF) está basado en el hecho de que la integral

$$\int \Psi^* H \Psi \, dq \quad (III-1)$$

sea estacionaria para todos los eigen valores del hamiltoniano atómico (que denota el conjunto de coordenadas de espacio y de spin del átomo). La función de onda está sujeta a la condición

$$\int |\Psi|^2 \, dq = 1 \quad (III-2)$$

En la aproximación de HF esta función se escribe - como el producto de funciones monoeléctricas,  $\psi$ , de tal manera que la función  $\Psi$  sea antisimétrica con respecto a -- las permutaciones de los electrones individuales, por lo que la función  $\Psi$  para un átomo neutro es

$$\Psi = (Z!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P \prod_i \psi_i(Pq_i) \quad (III-3)$$

donde P denota las permutaciones de las coordenadas de los - electrones individuales.

Si la función de onda  $\Psi$  es seleccionada en la -- forma (III-3), es posible, sin pérdida de generalidad, intro ducir como una condición adicional:

$$\int \psi_i^*(q) \psi_k(q) dq = \delta_{ik} \quad (III-4)$$

en lugar de la condición (III.2).

Antes de hacer la variación de la integral de la - energía, la pondremos en una forma especial haciendo uso de que el hamiltoniano contiene sólo términos que se refie ren a los electrones individuales y a sus interacciones por pares.

$$H = \sum_i U(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{i, k \neq i} V(q_i, q_k) \quad (III-5)$$

donde la función  $V$  es simétrica con respecto a las variables que entran en ella. En el átomo  $U$  es la suma de la energía cinética y potencial del electrón en el campo del núcleo, y  $V$  es la energía de interacción electrostática de los electrones. Substituyendo las ecuaciones (III.3 y 5) en la expresión (III.1) y haciendo uso de la ecuación (III.4), obtenemos

$$\int \Psi \hat{H} \Psi \, dq = \sum_i \int \psi_i(q) U(q) \psi_i(q) \, dq + \sum_{i, k \neq i} \iint \psi_i^*(q) \psi_k^*(q) V(q, q') [\psi_i(q') \psi_k(q) - \psi_i(q) \psi_k(q')] \, dq \, dq' \quad (III-6)$$

La variación de (III.6) está dada por:

$$\begin{aligned} \int \delta \Psi^* \hat{H} \Psi \, dq &= \sum_i \int \delta \psi_i^*(q) \, dq \left\{ U(q) \psi_i(q) + \right. \\ &\quad \left. \sum_{k < i} \psi_k^*(q') V(q, q') [\psi_i(q) \psi_k(q') - \psi_i(q') \psi_k(q)] \, dq' \right\} \\ &\equiv \sum_i \int \delta \psi_i^*(q) \, dq \left[ U(q) \psi_i(q) + B(q) \psi_i(q) - \sum_k B_{ik}(q) \psi_k(q) \right] \end{aligned} \quad (III-7)$$

donde hemos definido:

$$B_{ik}(q) \equiv \int \psi_k^*(q') V(q, q') \psi_i(q') dq' \quad (III-8)$$

y

$$B(q) \equiv \sum_k B_{kk}(q) \quad (III-9)$$

Multiplicando la condición (III.4), por el parámetro variacional  $a_{ik}$  y añadiendo la variación de (III.4) a la variación de la integral de la energía, obtenemos un sistema de ecuaciones para las funciones  $\psi_i$ :

$$U(q) \psi_i(q) + B(q) \psi_i(q) - \sum_k B_{ik}(q) \psi_k(q) + \sum_k a_{ik} \psi_k(q) = 0 \quad (III-10)$$

Es fácil expresar los parámetros  $a_{ik}$  en términos de las integrales para  $V$ ,  $B$  y  $B_{ik}$ , haciendo uso de la condición (III.4), esto es:

$$a_{ik} = \int \psi_k^* U \psi_i dq + \int \psi_k^* B \psi_i dq - \sum_l \int \psi_k^* B_{il} \psi_l dq \quad (III-11)$$

Haciendo uso de las definiciones puede demostrarse que la matriz  $a_{ik}$  es hermitiana  $a_{ik} = a_{ki}^*$

La ecuación (III-40) puede ser escrita en forma -- compacta si introducimos la matriz de densidad  $\rho(q, q')$  que se define como

$$\rho(q, q') = \sum_i \psi_i(q) \psi_i^*(q') \quad (\text{III-12})$$

Para llegar a una ecuación para la matriz de densidad  $\rho(q, q')$ , junto con (III.10) escribimos la ecuación para la función conjugada  $\psi_i^*(q')$

$$U^*(q') \psi_i^*(q') + B^*(q') \psi_i^*(q') - \sum_k B_{ik}^*(q') \psi_k^*(q') + \sum_k a_{ik}^* \psi_k^*(q') = 0 \quad (\text{III-10}^*)$$

Ahora multiplicamos la ecuación (III.10) por  $\psi_i^*(q')$  y la ecuación (III.10\*) por  $\psi_i(q')$  sumamos sobre  $i$  y restamos (III.10\*) de (III.10). Los términos que contienen

$a_{ik}$  y  $a_{ki}^*$  son iguales por ser  $(a_{ik})$  hermitiana.

Los términos con  $U$  y  $B$  contienen a la matriz  $\rho(q, q')$  la expresión que contiene a  $B_{ik}$  también puede ser escrita - con la ayuda de  $\rho$ . De (III.10) obtenemos:

$$\begin{aligned}
& \sum_{i,k} B_{i,k}(q) \psi_k(q) \psi_i(q') \\
&= \sum_k \int \psi_k^*(q'') V(q, q'') \psi_i(q'') dq'' \psi_k(q) \psi_i^*(q') \\
&= \int V(q, q'') \rho(q, q'') dq'' \rho(q'', q') \quad (111-13)
\end{aligned}$$

con una transformación análoga para (111.10\*).

$$\begin{aligned}
& \sum_{i,k} \psi_i(q) \psi_k^*(q') \int \psi_k(q'') V(q', q'') \psi_i^*(q'') dq'' \\
&= \int \rho(q, q'') dq'' \rho(q'', q') V(q'', q') \\
& \quad \quad \quad (111-13^*)
\end{aligned}$$

si introducimos el operador:

$$A(q, q'') \equiv \rho(q, q'') V(q, q'') \quad (111-14)$$

la ecuación (111.13) puede ser reescrita como

$$\sum_{i,k} B_{i,k}(q) \psi_k(q) \psi_i^*(q') = \int A(q, q'') dq'' \rho(q'', q') \quad (111-15)$$



mientras que (III.13\*) toma la forma

$$\sum_{i,k} B_{ik}^*(q') \psi_i(q) \psi_k^*(q') = \int A(q'', q') dq'' \rho(q, q'') \quad (\text{III-15}^*)$$

donde hemos hecho uso de la propiedad de simetría del operador  $V$ .

Los términos que derivan de  $B$  también pueden ser expresados en términos de la matriz de densidad

$$B \sum_i \psi_i(q) \psi_i^*(q') = \left( \int \rho(q'', q''') V(q, q'') dq'' \right) \rho(q, q') \quad (\text{III-16})$$

e introduciendo los operadores

$$B(q, q'') \equiv \delta(q - q'') \int \rho(q''', q''') V(q, q''') dq''' \quad (\text{III-17})$$

y

$$U(q, q') = \hat{U}(q) \delta(q - q') \quad (\text{III-18})$$

obtenemos una ecuación para la matriz de densidad en la forma:

$$\int dq'' \left[ (U(q, q'') + B(q, q'') - A(q, q'')) \rho(q'', q') - \rho(q, q'') (U(q'', q') + B(q'', q') - A(q'', q')) \right] = 0$$

(111-19)

Esta última ecuación representa el paréntesis de - Poisson entre la matriz de energía

$$H(q, q'') \equiv U(q, q'') + B(q, q'') - A(q, q'') \quad (111-20)$$

y la matriz de densidad:

$$H\rho - \rho H = 0 \quad (111-21)$$

En la matriz  $H$ , el término  $B$  corresponde al campo auto consistente que está asociado con la densidad electrónica, mientras que el término  $A$  corresponde a la energía de intercambio.

Ahora eliminaremos la variable de spin, haciendo uso del hecho de que el hamiltoniano inicial no depende del spin. Podemos escribir cada una de las funciones  $\psi_i(q)$  como el producto de una función espacial  $\varphi_i$  y una función de spin  $\chi$

$$\psi_i(q) = \varphi_i(r) \chi(s) \quad (111-22)$$

donde  $r$  denota las coordenadas espaciales,  $s$  la coordenada de spin y  $X$  es alguna de las funciones de spin  $\alpha$  o  $\beta$ , estando éstas definidas por

$$\alpha(s) = \delta_{s, \frac{1}{2}} \quad (111-23.a)$$

y

$$\beta(s) = \delta_{s, -\frac{1}{2}} \quad (111-23.b)$$

si  $p_+$  y  $p_-$  son las componentes de la matriz de densidad asociadas con spin positivo y negativo respectivamente, podemos escribir la matriz de densidad como

$$\rho(q, q') = p_+(r, r') \alpha(s) \alpha^*(s') + p_-(r, r') \beta(s) \beta^*(s')$$

(111-24)

Ahora la matriz  $B(q, q')$  comprende a diferencia de las matrices  $A(q, q')$  y  $V(q, q')$  una integración sobre la variable de spin, por lo tanto tenemos

$$\begin{aligned} B(q, q') &= \delta(q - q') \int \rho(q'', q'') V(q, q'') dq'' \\ &= \delta(s - s') \delta(r - r') \sum_{s'' = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int (p_+(r'', r'') |\alpha(s'')|^2 \\ &\quad + p_-(r'', r'') |\beta(s'')|^2) V(r, r'') dr'' \\ &= \delta(s - s') \delta(r - r') \int \rho(r'', r'') V(r, r'') dr'' \end{aligned}$$

(111-25)

donde

$$V(r, r'') = \frac{e^2}{|r - r''|} \quad (111-26)$$

y a  $\rho(r, r')$  le llamaremos matriz de densidad\*

$$\rho(r, r') = \rho_+(r, r') + \rho_-(r, r') = \sum_n \rho_n \varphi_n(r) \varphi_n^*(r') \quad (111-27)$$

donde  $\rho_n$  es el número de ocupación del orbital  $\varphi_n$ . Por último para la matriz  $A(q, q')$  tenemos

$$A(q, q') = V(q, q') \rho(q, q')$$

Ahora en el caso particular de un sistema donde --

$$\rho_+(r, r') = \rho_-(r, r') \text{ tenemos}$$

$$A(q, q') = \delta_{s, s'} \frac{1}{2} V(r, r') \rho(r, r') \quad (111-28)$$

\* De aquí en adelante trabajaremos con  $\rho(r, r')$  y cabe hacer notar que esta matriz de densidad es diferente a la definida en la ecuación (111.12).

Con esto no tenemos que describir todas las cantidades por el conjunto total de variables  $q$ , sino solamente -- por las variables espaciales  $r$ , porque todas las expresiones son diagonales con respecto a la variable de spin,

$$P(r, r') = \sum_n P_n \varphi_n(r) \varphi_n^*(r') \quad (111-29)$$

$$U(r, r') = \hat{U}(r) \delta(r - r') \quad (111-30)$$

$$B(r, r') = \delta(r - r') \int P(r'', r'') V(r, r'') dr'' \quad (111-31)$$

y

$$A(r, r') = \frac{1}{2} V(r, r') P(r, r') \quad (111-32)$$

Para desarrollos posteriores es importante encontrar el operador cuyos elementos de matriz corresponden a la matriz de densidad. La transición de un operador a la forma matricial se consigue con ayuda de las siguientes relaciones equivalentes

$$\hat{Q}f(r) = \int Q(r, r'') f(r'') dr'' \quad (111-33.a)$$

y

$$Q(r, r'') = \hat{Q}(r, \hat{r}') \delta(r - r'') \quad (111-33.b)$$

El operador  $\hat{p}'$  contenido en la última ecuación, - actúa sobre la función  $\delta$  y sobre la coordenada  $r'$  que pueda contener el operador  $\hat{Q}$ . Por lo tanto puede ser escrito en la forma

$$\hat{p}' = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r'} + \hat{p}_\delta \quad (III-33-c)$$

donde el subíndice  $\delta$  indica el objeto de operación de  $\hat{p}_\delta$

Con este fin introduzcamos el operador de ocupación,  $\hat{p}$ , cuyo espectro son los números de ocupación

$$\hat{p}(r, \hat{p}) \varphi_n(r) = p_n \varphi_n(r) \quad (III-34)$$

entonces la ecuación (III.29) toma la forma

$$\begin{aligned} \rho(r, r') &= \hat{p}(r, \hat{p}) \sum_n \varphi_n(r) \varphi_n^*(r') \\ &= \hat{p}(r, \hat{p}) \delta(r - r') \end{aligned} \quad (III-35)$$

Esto último se sigue del teorema de completitud y por lo tanto  $\hat{p}$  es precisamente el operador cuyos elementos de matriz son la matriz de densidad.

### III.2 Modelo de Thomas-Fermi-Dirac (TFD).

La primera corrección al modelo de TF consiste en incluir en el funcional la energía de intercambio. En 1928 Dirac<sup>13</sup> aproximó el funcional de intercambio por el correspondiente a un gas de electrones libres; en esta sección introduciremos el intercambio de una manera cuasiclásica, llegando a la misma expresión final que la obtenida por Dirac.

El principio de correspondencia<sup>14</sup>, establece que - los elementos de matriz de un operador dentro de la aproximación cuasiclásica corresponden a la transformada de Fourier de la función a la que se reduce el operador en el caso clásico. Si  $\lambda(r, p)$  corresponde a esta función para el operador  $\Lambda$ , haciendo el análisis de Fourier de  $\lambda(r, p)$  tenemos

$$\lambda(r, p) = \int \lambda_{r\xi} e^{\frac{ip\xi}{\hbar}} d^3\xi \quad (111-36)$$

de donde por el principio de correspondencia

$$\begin{aligned} \lambda_{r\xi} &= \Lambda(r, r+\xi) \\ &= \langle r | \Lambda | r+\xi \rangle \end{aligned} \quad (111-37)$$

por lo que obtenemos

$$\lambda(r, p) = \int \langle r | \Lambda | r+\xi \rangle e^{\frac{ip\xi}{\hbar}} d^3\xi \quad (111-38)$$

Los elementos de matriz  $H(r, r')$  de la matriz de -- energía son los que representan al hamiltoniano  $H$  con respecto a los estados  $\langle r|$  y  $|r'\rangle$ . Para una transición clásica esta representación de los elementos de matriz no es conveniente porque en mecánica estadística, la función de distribución está siempre definida en términos de las variables  $r$  y  $p$ . Por lo tanto vamos a obtener a los elementos de matriz de  $H$  en una representación en la cual los kets y bras básicos estén denotados por  $\langle r|$  y  $|p\rangle$ .

La transición de una representación pura a una mixta de cualquier operador  $f$  puede ser conseguida por medio de la ley de transformación.

$$f(r, r') = \langle r|f|r'\rangle = \int \langle r|f|p\rangle d^3p \langle p|r'\rangle \quad (III-39.a)$$

similarmente

$$\langle r|f|p\rangle = \int \langle r|f|r'\rangle d^3r' \langle r'|p\rangle \quad (III-39.b)$$

para las funciones de onda, escogemos ondas planas dadas por

$$\langle r'|p\rangle = e^{\frac{i p \cdot r}{\hbar}} \quad (III-40)$$



Si  $\rho(r, p)$  es el operador a que se reduce el operador de ocupación  $\hat{\rho}$ , en la aproximación cuasiclásica, ie,  $\rho(r, p)$  nos dá la ocupación de los estados on el espacio de fase, entonces por la ecuación (III.38),  $\rho(r, p)$  está dada -- por

$$\rho(r, p) = \int \langle r | \hat{\rho} | r + \xi \rangle e^{\frac{i p \cdot \xi}{\hbar}} d^3 \xi \quad (III-41)$$

Por el teorema inverso de Fourier, los elementos de matriz  $\langle r | \hat{\rho} | r + \xi \rangle$  están dados por:

$$\langle r | \hat{\rho} | r + \xi \rangle = \frac{1}{h^3} \int \rho(r, p) e^{-\frac{i p \cdot \xi}{\hbar}} d^3 p \quad (III-42)$$

haciendo  $\xi = 0$  obtenemos

$$\langle r | \hat{\rho} | r \rangle = \frac{1}{h^3} \int \rho(r, p) d^3 p \quad (III-43)$$

lo que muestra que  $\rho(r, p)$  denota al número de electrones por volumen  $h^3$  del espacio de fase.

Ahora expresaremos los elementos de la matriz H en la representación mixta tratando a  $r$  y  $p$  como variables que conmutan (aproximación cuasiclásica), tenemos entonces -- que:

$$H(r, p) = E(r, p) + B(r, p) - A(r, p) \quad (111-44)$$

donde las transformaciones para  $E(r, p)$  y  $B(r, p)$  son simples y están dadas por:

$$E(r, p) = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (111-45)$$

y

$$B(r, p) = \frac{e^2}{h^3} \int \frac{dr'}{|r-r'|} \int p(r', p') d^3 p' \quad (111-46)$$

Consideremos ahora la matriz de intercambio, usando la ecuación (111,32) para el elemento de matriz obtenemos

$$A(r, p) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\langle r | \hat{p} | r' \rangle}{|r-r'|} e^{i \frac{p \cdot (r'-r)}{\hbar}} d^3 r'$$

que con la ecuación (111,43) se obtiene

$$A(r, p) = \frac{e^2}{2h^3} \iint \frac{p(r, p')}{|r-r'|} e^{i \frac{(p-p')(r'-r)}{\hbar}} d^3 r' d^3 p'$$

(111-47)

La integral sobre  $r'$  en la ecuación anterior es el potencial en el punto  $r$  debido a la distribución de carga  $\exp(i(p-p')/\hbar)$  y de la ecuación de Poisson este potencial es igual a

$$\frac{\hbar^2}{\pi} \frac{e^{i(p-p') \cdot r / \hbar}}{|p-p'|^2} \quad (111-48)$$

con lo que la ecuación (111.47) se convierte en

$$A(r,p) = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \int \frac{\rho(r,p')}{|p-p'|^2} d^3p' \quad (111-49)$$

por lo que obtenemos finalmente

$$H(r,p) = E(r,p) + B(r) - \frac{e^2}{2\pi\hbar} \int \frac{\rho(r,p')}{|p-p'|^2} d^3p' \quad (111-50)$$

Supongamos ahora que el espacio de fase está ocupado hasta un momento máximo  $p_f$ , mientras que los estados con momento mayor que  $p_f$  están vacíos, por lo que  $\rho(r,p)$  está dada por

$$\begin{aligned} \rho(r,p) &= 2 & \text{para} & & p \leq p_f \\ &= 0 & \text{para} & & p > p_f \end{aligned} \quad (111-51)$$

Usando (III.51) encontramos que

$$\rho(r, r) = \frac{1}{h^3} \int \rho(r, p) d^3 p = \frac{8\pi}{3h^3} p_F^3 \quad (\text{III-52})$$

y para la matriz de intercambio

$$\begin{aligned} A(r, p) &= \frac{e^2}{\pi h} \int \frac{d^3 p'}{|p' - p|^2} \\ &= \frac{2e^2}{h} \int_0^{p_F} \int_0^\pi \frac{p'^2 \sin \theta dp' d\theta}{(p^2 + p'^2 - 2pp' \cos \theta)} \\ &= \frac{2e^2}{ph} \int_0^{p_F} \log \left| \frac{p+p'}{p-p'} \right| p' dp' \quad (\text{III-53}) \end{aligned}$$

como puede verse haciendo el cambio de variable

$$p^2 + p'^2 - 2pp' \cos \theta = |p' - p|^2 \quad (\text{III-54})$$

Esta última integral puede evaluarse por partes y el resultado final está dado por:

$$A(r, p) = \frac{e^2}{h} \left[ \frac{p_F^2 - p^2}{p^2} \log \frac{p_F + p}{p_F - p} + 2 p_F \right] \quad (\text{III-55})$$

Esta última ecuación representa a la energía de intercambio para un electrón con momento  $p$ . Para encontrar la energía de intercambio promedio por electrón, promediamos sobre todos los edos. ocupados:

$$A_{\text{prom}} = \frac{\int_0^{p_F} A(r, p) 4\pi p^2 dp}{\int_0^{p_F} 4\pi p^2 dp}$$

obteniéndose:

$$A_{\text{prom}} = \frac{3e^2}{h} p_F \quad (111-56)$$

podemos dejar esta última expresión en función de la densidad, utilizando la ecuación (111.53) con lo que llegamos finalmente a

$$A_{\text{prom}} = \frac{3}{2} \left[ \frac{3}{\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (111-57)$$

donde  $A_{\text{prom}}$ . está expresada en unidades atómicas.

La energía total en el modelo de TFD se obtiene -- reemplazando la ecuación (111.5) por  $U_x[\rho]$  en la ecuación (1.20) y aproximando  $t[\rho]$  de la misma forma que en TF, -- con lo que obtenemos

$$E[\rho] = T_o[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] - K[\rho] \quad (111-58)$$

donde

$$T_0[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) d^3r \quad (III-59)$$

$$V_{ne}[\rho] = -Z \int \frac{\rho(r)}{r} d^3r \quad (III-60)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (III-61)$$

y

$$K[\rho] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) d^3r \quad (III-62)$$

en esta última ecuación hemos introducido el factor de 1/2 para evitar contar la interacción electrónica dos veces.

#### IV. CORRECCIONES CUANTICAS AL MODELO DE TF.

El modelo de Thomas-Fermi es uno de los métodos -- que existen para describir estadísticamente un sistema que contiene un gran número de partículas idénticas. La base del método está en la idea de que los electrones se mueven clasicamente con la condición adicional de que en cada celda del espacio de fase no habrá más de dos partículas. La interacción entre las partículas es considerada aquí, el campo autoconsistente (con o sin intercambio).

El modelo de TF es aproximado, por lo que ha habido diferentes intentos para hacerlo más preciso, introduciendo correcciones al modelo. En esta tesis desarrollaremos -- las correcciones de tipo cuántico (o lo que es lo mismo correcciones por inhomogeneidad) que reflejan el hecho de que la densidad de un átomo varía mucho de una región a otra a medida que nos alejamos del núcleo. La primera modificación fue encontrada por Weizsacker por un método variacional, que discutiremos en la siguiente sección.

##### IV.1 Modelo de Thomas-Fermi-Weizsacker (TFW)<sup>15</sup>.

En el modelo de TF, se supone que ningún lugar en el sistema se distingue energéticamente de otra y que la den

sidad es constante. Este modelo en el fondo solo es consecuente para sistemas con un número infinito de partículas. En los sistemas reales, que solo tienen un número finito de partículas debería suponerse que la densidad decrece hasta un valor de cero en la superficie. Por lo tanto el cálculo de la energía potencial es incorrecto para partículas que se encuentran demasiado cerca de la superficie, las partículas se encuentran bajo un potencial de atracción más bajo que en el interior.

Además una reducción infinitamente abrupta de la densidad en la orilla del sistema es imposible por la relación de incertidumbre. Porque una disminución infinitamente abrupta, de las funciones propias en este punto daría según la fórmula

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2M} |\nabla\psi|^2 \quad (IV-1)$$

una energía cinética infinitamente grande como consecuencia.

En el método TF este efecto puede ser tomado en cuenta si a la expresión de energía usual se le agrega un miembro que indique la variación de la energía cinética por la reducción de la densidad. Si se determina en este modelo ampliado, la densidad por el requisito de que la energía total deba ser un mínimo, la densidad decrecerá suavemente hacia cero.



La dependencia de la energía cinética en la reducción espacial de la densidad se debe tomar en cuenta de la siguiente manera: el método de TF se basa en plantear determinadas funciones propias muy sencillas, que pertenecen a -- una densidad dada, normalmente se toma la densidad como constante en un volumen pequeño cte. y se plantean las funciones propias como ondas planas, los distintos puntos espaciales -- se diferencian solo porque en ellos distintos números de partículas aportan carga a la densidad total. Ahora también se debe plantear una dependencia de la amplitud de la función -- de onda en cada punto del volumen para tomar en cuenta el -- hecho de que no solo la cantidad de partículas, sino también la derivada de la función propia de cada partícula en especial es importante para la energía total ya que derivaciones mayores de la función propia no entran en la expresión de la energía, hasta tomar una dependencia lineal del punto. - - - Weizsacker propone que en la vecindad de un punto tomado como  $r=0$ , las funciones de onda de las partículas están dadas -- aproximadamente por:

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{V}} (1 + a \cdot r) \exp\left(\frac{i \cdot p \cdot r}{\hbar}\right) \quad (IV-2)$$

donde  $V$  es el volumen parcial pequeño observado, el vector  $a$  a su supone que es pequeño y puede depender de  $p$ .

Si  $(2V/\hbar^3) d^3p$  es el número de estados cuánticos en  $V$  y con momento entre  $p$  y  $p+dp$ , entonces la probabilidad --

de encontrar un electrón, con momento entre 0 y el momento - de Fermi  $p_F$ , en  $V$  está dado por

$$\int_0^{p_F} \frac{2V}{h^3} d^3p \int \psi^* \psi d^3r = \int \rho(r) d^3r \quad (IV-3)$$

donde  $\rho(r)$  es la densidad, estando dada entonces por:

$$\rho(r) = \frac{2}{h^3} \int_0^{p_F} [1 + \alpha \cdot r]^2 d^3p \quad (IV-4)$$

por lo que la densidad alrededor de  $r=0$  está dada aproximadamente por

$$\rho(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_F^3 \quad (IV-5)$$

en cambio el gradiente de la densidad en  $V$  está dado por

$$\nabla \rho = \frac{4}{h^3} \int_0^{p_F} \alpha(p) d^3p \quad (IV-6)$$

la energía cinética por unidad de volumen entonces está dada por

$$E_{kin} = \frac{1}{V} \int_0^{p_F} \frac{V}{h^3} d^3p \int_V d^3r \frac{2\hbar^2}{2M} \nabla \psi^* \nabla \psi$$

$$= E_k + E_w \quad (IV-7)$$

donde

$$E_k = \frac{4\pi P_F^5}{5 M h^3} = \frac{3}{40} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{M} P^{5/3} = k_k P^{5/3} \quad (IV-8)$$

que es la energía cinética que se obtiene en el modelo de TF y

$$E_w = \frac{1}{4\pi^2 h M} \int [a(p)]^2 d^3 p \quad (IV-9)$$

el cual es debido a la inhomogeneidad del sistema.

La dependencia de  $a$  en  $p$ , se obtiene haciendo que  $E_w$  sea mínimo y tal que se satisfaga la ecuación (IV.6) para una densidad, suponiendo además que  $a(p)$  solo depende de la magnitud de  $p$ . Este es un problema típico de cálculo de variaciones con una restricción y la ecuación que debe de satisfacer  $a(p)$  es <sup>16</sup>:

$$F_\gamma - \frac{d}{dx} F_{\gamma'} + \lambda G_\gamma - \frac{d}{dx} G_{\gamma'} = 0 \quad (IV-10.a)$$

donde

$$x = p \quad (IV-10.b)$$

$$\gamma = a(p) \quad (\text{IV-10.c})$$

$$F(x, y, y') = \frac{1}{4\pi^2 h M} [a(p)]^2 \quad (\text{IV-10.d})$$

$$G(x, y, y') = \frac{4}{h^3} a(p) \quad (\text{IV-10.e})$$

y  $\lambda$  es una constante. De la ecuación (IV.10) se obtiene entonces que  $a(p)$  es independiente de  $p$ , con lo que obtenemos de la ecuación (IV.6) que

$$\nabla p = \frac{16 p_F^3}{3 h^3} = 2 p a \quad (\text{IV-11})$$

y  $E_w$  puede ser expresado como

$$E_w = \frac{\hbar^2}{8M} \frac{(\nabla p)^2}{p} = K_w \frac{(\nabla p)^2}{p} \quad (\text{IV-12})$$

La energía total del sistema (en unidades atómicas) queda finalmente como

$$E = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int p^{5/3}(r) d^3r + \frac{1}{8} \int \frac{(\nabla p)^2}{p} d^3r$$

$$- Z \int \frac{p(r)}{r} d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{p(r)p(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r'$$

(IV-13)

Aquí, en el modelo de TFW no hemos incluido la -- energía de intercambio, que resulta en el modelo de TFD.

Cuando la ecuación (IV.13) es minimizada para un - número fijo de partículas (véase sec. VI ), la correspondiente ecuación para la densidad está dada por

$$\frac{5}{3} k_x \rho^{2/3} + k_w \left[ \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho^2} - 2 \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} \right] + V(r) = V_0 \quad (IV-14)$$

donde

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r' \quad (IV-15)$$

y  $V_0$  es un multiplicador de Lagrange relacionado con el número total de partículas.

La ecuación (IV.14) ha sido aplicada al cálculo de algunos átomos<sup>17,18</sup> y la energía obtenida es mayor en un 20 a 30% que el valor experimental. Sin embargo, el comportamiento de la densidad de carga mejora mucho respecto de las teorías anteriores, tiene un valor finito en el origen y decae exponencialmente a distancias muy grandes.

La corrección de Weizsacker ha sido sujeta a críticas tanto en su derivación como en la comparación con los valores experimentales<sup>19</sup>. Hay varios puntos en la derivación

que pueden ser criticados, pero probablemente el más serio es el uso de funciones de onda oscilantes (energía cinética positiva) para todas las partículas en regiones donde el potencial varía. Cuando el potencial aumenta, la densidad asociada con partículas de energía cinética positiva aumenta, mientras que la densidad asociada con partículas de energía cinética negativa disminuye debido al decaimiento de las funciones de onda no oscilantes. La densidad total decrece y esta disminución es debida al decaimiento de las funciones de onda de energía negativa. Por lo que la aproximación --- (IV.2) no es válida para las partículas que contribuyen mayormente al cambio a la densidad. Se ha establecido que el término de Weizsacker es cuantitativamente muy grande, por lo que ha sido mejorado por varios investigadores (referencia - 16), introduciendo empíricamente un coeficiente menor que la unidad.

Es posible introducir correcciones cuánticas al modelo de TF, donde se obtiene el término de Weizsacker multiplicado por  $(1/9)$  y también correcciones de mayor orden en gradientes para la densidad. Este método es discutido en la siguiente sección.

#### IV.2 Método de Kirzhnits.<sup>20,21</sup>

El formalismo de Hohenberg y Kohn (HK) introduce un funcional  $G[\rho]$  de la densidad electrónica

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1-17)$$

donde  $T[\rho]$  es, a orden cero, la energía cinética de un gas de electrones que no interaccionan de densidad  $\rho$  y  $E_{xc}[\rho]$  es la energía de intercambio y correlación del gas. Hay dos tipos de expansiones que han sido usadas en la literatura. La primera consiste en expandir  $E_{xc}$  en una serie en gradientes, y considerar a  $T[\rho]$  en la forma convencional que comprende funciones de onda monoeléctricas:

$$T[\rho] = \sum_i \int |\nabla \psi_i|^2 d^3r \quad (IV-16)$$

Si los términos en gradientes en  $E_{xc}[\rho]$  son pequeños, esta aproximación nos lleva a ecuaciones de tipo Schrödinger para las funciones  $\psi_i$  con un potencial efectivo de intercambio y correlación de la forma propuesta por Kohn y Sham. En el segundo tipo de expansión en gradientes, se trata de expandir  $T[\rho]$ , así como  $E_{xc}[\rho]$  en una serie en gradientes con objeto de evitar resolver la ecuación de Schrödinger para las funciones monoeléctricas  $\psi_i$  del problema. Abordaremos el problema de ésta última manera en esta sección y además en el método de Kirzhnits, que aquí seguiremos, los términos en gradientes de  $E_{xc}[\rho]$  se supone que son pequeños para concentrarse únicamente en  $T[\rho]$ .

En 1957, Kirzhnitz desarrolla un método para encontrar correcciones cuánticas a la aproximación de Thomas-Fermi y encuentra las correcciones de segundo,  $\delta_2 \rho$ , y cuarto orden,  $\delta_4 \rho$ , para la densidad, y partiendo de las ecuaciones de Hartree-Fock, encuentra las correcciones de segundo y cuarto orden para la energía cinética,  $\delta_2 T$  y  $\delta_4 T$ , respectivamente; pero en 1973 Hodges, en su artículo, hace notar que las integrales

$$\int \delta_2 \rho d^3r \quad \text{y} \quad \int \delta_4 \rho d^3r \quad (IV-17.a,b)$$

en general no son cero, lo que significa que si  $\mu$ , el potencial químico, permanece constante, el número total de partículas cambia, cuando correcciones cuánticas a la densidad -- son agregadas, por lo que para calcular el cambio en la energía total, conservando el número total de partículas fijo, - en lugar de partir de las ecuaciones de Hartree-Fock considera correcciones cuánticas, a la energía libre del sistema y encuentra que la corrección de segundo orden,  $\delta_2 T$ , es la misma que la obtenida por Kirzhnits, pero la nueva expresión para la corrección de cuarto orden es diferente.

En este trabajo seguiré la exposición del método - de Kirzhnits que hace Hodges en su artículo, porque consideró que lo presenta de una manera mas sencilla y directa y porque nos permite así, encontrar la expresión correcta para la corrección de cuarto orden.



En principio, el método de Kirzhnits para calcular correcciones a la aproximación de Thomas-Fermi es muy sencillo. Uno trabaja con la matriz de densidad para un sistema de fermiones, la cual puede ser escrita en forma de operador como

$$\hat{\rho} = f(\hat{H}) \quad (\text{IV-18})$$

donde  $f$  es la función de distribución de Fermi-Dirac:

$$f(\hat{H}) = \left[ 1 + \exp((\hat{H} - \mu)/kT) \right]^{-1} \quad (\text{IV-19})$$

y  $H$  es el Hamiltoniano para un fermión en un potencial  $V$ ,

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{p}^2 + \hat{V} \quad (\text{IV-20})$$

Donde  $V$  es considerado como un potencial local. Para un gas de electrones que interacciona  $V$  será el potencial autoconsistente que incluye las contribuciones de Hartree y los potenciales locales de intercambio y correlación del tipo Slater. El trabajo de otros investigadores<sup>22</sup>, sugiere que las correcciones cuánticas a los potenciales de intercambio y correlación son pequeñas, por lo que no serán consideradas; las correcciones cuánticas a la energía cinética de Thomas-Fermi surgen porque la matriz de densidad, ecuación (IV.18), es una función de operadores que no conmutan  $\hat{\rho}$  y  $\hat{V}$ . Uno puede imaginar una expansión de Taylor de  $\hat{\rho}$  en potencias ascendentes de  $(\frac{1}{2} \hat{p}^2 + V)$  y conmutar los operado

res de tal manera que todos los operadores  $\hat{p}$  esten a la derecha de los operadores  $\hat{V}$ . Un producto expresado de esta manera será llamado un producto normal. Si la expansión de  $f(\frac{1}{2}\hat{p}^2 + \hat{V})$  ha sido reducido a la forma normal, los operadores  $\hat{p}$  y  $\hat{V}$  pueden ser tratados como variables clásicas en la determinación de valores esperados. Por ejemplo si  $g$  y  $h$  son dos funciones cualesquiera, entonces

$$\langle r | g(\hat{p}) h(\hat{p}) | r \rangle = g(r) \langle r | h(\hat{p}) | r \rangle = \left(\frac{2}{2\pi}\right)^3 g(r) \int h(p) d^3p \quad (IV-21)$$

y similarmente

$$\langle p | g(\hat{r}) h(\hat{r}) | p \rangle = \left(\frac{2}{2\pi}\right)^3 h(p) \int g(r) d^3r \quad (IV-22)$$

Esto significa que la expresión de  $\hat{p}$  en forma normal, es exactamente equivalente a la distribución clásica del espacio de fase  $\rho(r, p)$ .

En lugar de llevar a cabo una expansión de Taylor para reducir  $\hat{p}$  a la forma normal, la función de Fermi es expresada como una integral de Fourier:

$$f(\hat{H}) = \int c(\zeta) \exp(i\zeta \hat{H}) d\zeta \quad (IV-23)$$

La exponencial  $\exp(i\zeta \hat{H})$  es ahora reducida a la forma normal escribiéndola como:

$$\exp(i\zeta \hat{H}) = \exp(i\zeta V) \hat{K} \exp(i\zeta \frac{1}{2} \hat{p}^2) \quad (IV-24)$$

y determinando el operador  $\hat{K}$  que está dado por:

$$\hat{K} = \exp(-i\zeta V) \exp\left[i\zeta \left(\frac{1}{2} \hat{p}^2 + \hat{V}\right)\right] \exp\left(-\frac{i\zeta}{2} \hat{p}^2\right) \quad (IV-25)$$

De aquí en adelante  $i\zeta$  será denotado por  $\lambda$  por conveniencia notacional. De la ecuación (IV.25) podemos obtener una ecuación diferencial para  $K$ :

$$\frac{\partial \hat{K}}{\partial \lambda} = \left[ \frac{\hat{p}^2}{2}, \hat{K} \right] + \left[ e^{-\lambda V} \frac{\hat{p}^2}{2}, e^{\lambda V} \right] \hat{K} \quad (IV-26)$$

donde los paréntesis cuadrados denotan conmutadores. Una expansión de  $\hat{K}$  en potencias ascendentes de  $\lambda$  es obtenida usando las relaciones:

$$[\hat{p}, \hat{F}] = -i \nabla \hat{F} \quad (IV-27.a)$$

$$\left[ \frac{\hat{p}^2}{2}, \hat{F} \right] = -i \nabla \hat{F} \cdot \hat{p} - \frac{1}{2} \Delta \hat{F} \quad (IV-27.b)$$

$$e^{-\lambda V} \left[ \frac{\hat{p}^2}{2}, e^{\lambda V} \right] = \lambda \left( -i \nabla \hat{V} \cdot \hat{p} - \frac{1}{2} \Delta \hat{V} \right) - \left( \frac{\lambda^2}{2} \right) (\nabla \hat{V})^2 \quad (IV-27.c)$$

y resolviendo la ecuación (IV.26) iterativamente, es decir - expandemos  $\hat{K}$  como:

$$\hat{K} = K_0 + K_1 + K_2 + \dots \quad (IV-28)$$

donde el primer término es  $K_0=1$ , que se obtiene haciendo  $\zeta=0$  en (IV.25). Debemos de tener cuidado porque  $\hat{K}$  ya está expresado en forma normal, por lo que los operadores  $\hat{p}$  en -- (IV.26) deben ser conmutados a la derecha de  $\hat{K}$ . Habiendo hecho esto todos los operadores pueden ser reemplazados por -- sus contrapartes clásicas como en las ecuaciones (IV.21) y -- (IV.22). Con lo que la ecuación (IV.26) se convierte en:

$$\frac{\partial K}{\partial \lambda} = \left\{ (-i p \cdot \nabla - \frac{1}{2} \Delta) + \lambda (-i \nabla V \cdot \hat{p} - \nabla V \cdot \nabla - \frac{1}{2} \Delta V) - \left( \frac{\lambda^2}{2} \right) (\nabla V)^2 \right\} K \quad (IV-29)$$

Sustituyendo el primer término  $K=1$  en las ecuaciones (IV.23) y (IV.24), se obtiene la distribución clásica de Thomas-Fermi.

$$P_{TF} = f(E) = [1 + \exp((E - \mu)/kT)]^{-1} \quad (IV-30)$$

donde  $E$ , es la contraparte clásica de  $H$  y es igual a  $\frac{1}{2}p^2 + V$ . Iterando la ecuación (IV.29) obtendremos correcciones cuánticas a la distribución de TF, ecuación (IV.30). Para las iteraciones la transformada de Fourier es fácilmente llevada a cabo, observando que cada potencia de  $\lambda$  en la expansión de  $K$  introduce un factor de  $\partial/\partial E$  que actúa sobre  $f(E)$  en la expresión para  $\rho(r, p)^{23}$ .

### IV.3 La Expansión en Gradientes.

En esta sección, la iteración de la ecuación - - - (IV.29) será llevada a cabo para obtener una expansión de  $K$  y por lo tanto de la función de distribución  $\rho(r, p)$  en potencias ascendentes del operador  $\nabla$ . Esto nos permitirá determinar la densidad y la energía total en potencias ascendentes del gradiente del potencial, y finalmente la energía cinética en términos de gradientes de la densidad  $\rho(r)$ . Para expandir  $K$  en potencias ascendentes de  $\nabla$ , podemos reescribir la ecuación (IV.29) como:

$$\frac{\partial K}{\partial \lambda} = (O_1 + O_2) K \quad (IV-31)$$

donde  $O_1$  es de primer orden en  $\nabla$ ,

$$O_1 = -i p \cdot (\nabla + \lambda \nabla V) \quad (IV-32)$$

y  $O_2$  es de segundo orden en  $\nabla$ ,

$$O_2 = - \left[ \frac{\Delta}{2} + \lambda \left( \frac{\Delta V}{2} + \nabla V \cdot \nabla \right) + \left( \frac{\lambda^2}{2} \right) (\nabla V)^2 \right] \quad (IV-33)$$

Podemos iterar ahora la ecuación (IV.31), recogiendo sólo los términos del mismo orden en  $\nabla$ . En el cálculo de densidades de carga y energías promediaremos la función de distribución  $\rho(r, p)$  sobre  $p$ , y como resultado todas las potencias impares de  $p$  y por lo tanto de  $\nabla$ , no aparecerán. Sólomente es necesario calcular potencias pares de  $\nabla$ . El término de segundo orden está dado por:

$$\delta_2 K = \int O_2 K_0 + \int O_1 \int O_1 K_0 \quad (IV-34)$$

y el de cuarto orden por:

$$\begin{aligned} \delta_4 K = & \int O_1 \int O_1 \int O_1 \int O_1 K_0 + \int O_2 \int O_1 \int O_1 K_0 + \int O_1 \int O_1 \int O_2 K_0 \\ & + \int O_2 \int O_2 K_0 \end{aligned} \quad (IV-35)$$

substituyendo las ecuaciones (IV.32) y (IV.33), en estas dos últimas ecuaciones y aplicando la transformada inversa de Fourier obtenemos las correcciones cuánticas a la función de distribución de Fermi-Dirac, estando ésta dada, hasta correcciones de segundo orden por:

$$\begin{aligned} \rho(\hat{r}, \hat{p}) = & \rho_{TF} - \left\{ \frac{1}{6} \frac{d^3 \rho}{dE^3} (p \cdot \nabla)(p \cdot \nabla V) + \frac{1}{8} \frac{d^4 \rho}{dE^4} (p \cdot \nabla V)^2 \right. \\ & \left. + \frac{1}{4} \frac{d^2 \rho}{dE^2} \Delta V + \frac{1}{6} \frac{d^3 \rho}{dE^3} (\nabla V)^2 \right\} \end{aligned} \quad (IV-36)$$

y una expresión más complicada para el término de cuarto orden.

La densidad electrónica la podemos obtener a partir:

$$\rho(r) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \rho(r, p) d^3p \quad (IV-37)$$

Las correcciones de segundo y cuarto orden para la densidad, se obtienen para una temperatura de  $T=0$ , donde los estados cuánticos están ocupados hasta un nivel máximo,  $E_f$  - que se conoce como energía de Fermi, y por lo que la primera derivada de la función de distribución  $\rho(r, p)$  está dada por

$$\frac{d\rho}{dE} = -\delta(E - E_f) \quad (IV-38)$$

mediante esta ecuación podemos obtener las derivadas de orden mayor. Integrando la ecuación (IV.37) se encuentra que las correcciones de segundo y cuarto orden para la densidad están dadas por:

$$\delta_2 \rho(r) = -\frac{1}{24\pi^2} \left\{ 2k_F^{-1} \Delta V + k_F^{-3} (\nabla V)^2 \right\} \quad (IV-39.a)$$

$$\begin{aligned}
\delta_4 \rho = \frac{1}{\pi^2} \left\{ k_F^{-3} \frac{\Delta^2 V}{240} + k_F^{-5} \left[ \frac{(\Delta V)^2}{96} + \frac{(\nabla_i \nabla_j V)^2}{120} + \frac{\nabla V \cdot \nabla \Delta V}{40} \right] \right. \\
+ k_F^{-7} \left[ \frac{5}{96} (\nabla V)^2 \Delta V + \frac{\nabla V \cdot \nabla (\nabla V)^2}{32} \right] \\
\left. + k_F^{-9} \frac{35}{84} (\nabla V)^4 \right\} \quad (IV-39.b)
\end{aligned}$$

donde  $k_F$  es el momento local de TF, dado por:

$$k_F^2 = 2[\mu - V(r)] \quad (IV-40)$$

Como ya se hizo notar, las ecuaciones (IV.17-a-b), en general no son cero, por lo que para calcular el cambio en la energía total manteniendo el número total de partículas constante, es necesario considerar correcciones cuánticas a la energía libre total

$$\langle H \rangle - \mu N = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \left( \frac{p^2}{2} + V - \mu \right) \rho(r, p) d^3 r d^3 p \quad (IV-41)$$

Estas son determinadas de la misma manera que para  $\rho(r)$ . La corrección de segundo orden está dada por:

$$\delta_2 \langle H \rangle - \mu N = \frac{1}{24\pi^2} \int [2 k_F (\Delta V) - k_F^{-1} (\nabla V)^2] d^3 r \quad (IV-42)$$

y la corrección de cuarto orden por:

$$\begin{aligned}
\delta_4 \langle H \rangle - \mu N = \frac{1}{\pi^2} \int \left[ k_F^{-3} \frac{(\nabla V)^2}{480} + k_F^{-5} \frac{(\nabla V)^2 \Delta V}{240} \right. \\
\left. + k_F^{-7} \frac{(\nabla V)^4}{384} \right] d^3 r \quad (IV-43)
\end{aligned}$$

Ahora con estas ecuaciones obtendremos una expresión para la energía cinética en términos de los gradientes de la densidad  $\rho(r)$ . La energía cinética total  $T[\rho]$  puede ser escrita como:

$$T[\rho] = T_0[\rho] + T_2[\rho] + T_4[\rho] \quad (IV-44)$$

donde  $T_0[\rho]$  esta energía cinética del modelo de TF:

$$T_0[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) d^3r$$

y queremos encontrar expresiones para  $T_2[\rho]$  y  $T_4[\rho]$ . La densidad puede ser escrita como

$$\rho(r) = \rho_0 + \delta\rho \quad (IV-45)$$

donde  $\rho_0$  es la densidad de TF.

$$\rho_0 = \left(\frac{1}{3\pi^2}\right) \{2[\mu - V(r)]\}^{3/2} \quad (II-10)$$

Esta ecuación es substituida en la ecuación (IV.44), la cual es expandida en potencias de  $\delta\rho$ . Notando que:

$$\left(\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(r)}\right)_{\rho=\rho_0} = \mu - V(r) \quad (IV-46)$$

obtenemos la relación:

$$\begin{aligned} T + \int (V - \mu) \delta\rho d^3r &= T_0[\rho_0] + \frac{1}{2} \int \left(\frac{\delta^2 T_0}{\delta \rho^2}\right) (\delta\rho)^2 d^3r + \dots + \\ &+ T_2[\rho_0] + \int \left(\frac{\delta T_2}{\delta \rho}\right) \delta\rho d^3r + \dots + \\ &+ T_4[\rho_0] \end{aligned} \quad (IV-47)$$



Escribiendo  $\delta\rho = \delta_2\rho + \delta_4\rho + \dots$  e igualando términos en -- (IV.47) de segundo orden obtenemos:

$$T_2[\rho_0] = \delta_2(\langle H \rangle - \mu N) \quad (IV-48)$$

e igualando términos de cuarto orden en  $\nabla$  se obtiene

$$T_4[\rho_0] = \delta_4(\langle H \rangle - \mu N) - \frac{1}{2} \int \left( \frac{\delta^2 T_0}{\delta \rho^2} \right)_{\rho_0} (\delta_2 \rho)^2 d^3r - \int \left( \frac{\delta T_2}{\delta \rho} \right)_{\rho_0} \delta_2 \rho d^3r \quad (IV-49)$$

Substituyendo las expresiones para  $\delta_2(\langle H \rangle - \mu N)$ ,  $\delta_4(\langle H \rangle - \mu N)$  y  $\delta_2\rho$ , podemos determinar las formas funcionales de  $T_2[\rho]$  - y  $T_4[\rho]$ . El resultado final es:

$$T_2[\rho] = \frac{1}{72} \int \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} d^3r - \frac{\pi}{3} \left[ \frac{\partial \rho r^2}{\partial r} \right]_0^\infty \quad (IV-50)$$

y

$$T_4[\rho] = \frac{(3\pi^2)^{-2/3}}{540} \int \rho^{1/3} \left[ \left( \frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2 - \frac{9}{8} \left( \frac{\Delta \rho}{\rho} \right) \left( \frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 + \frac{1}{3} \left( \frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^4 \right] d^3r \quad (IV-51)$$

El primer término de  $T_2[\rho]$  coincide en forma funcional con la corrección de Weizsacker para la densidad, pero es numéricamente menor por un factor de 9. El segundo término no es importante si en la ecuación (IV.52) usamos la densidad de Hartree-Fock o una densidad con un comportamiento correcto en  $r=0$ .

#### IV.4 Corrección de 2<sup>ndo</sup> Orden para la Energía de Intercambio.

El lógico pensar que así como es necesario incluir correcciones a la energía cinética de un gas de electrones libres en términos de los gradientes de la densidad, también será necesario incluir este tipo de correcciones a la energía de intercambio de un gas de electrones libres. En 1979 J.L. Gázquez et al.,<sup>24</sup> proponen un modelo para el agujero de Fermi, en donde suponen que la densidad dentro de este no es homogénea y encuentran una corrección de segundo orden para el intercambio, el resultado final es:

$$K_2[p] = - \frac{S(n)}{2^{2/3}} \int \frac{|\nabla p|^2}{p^{4/3}} d^3r \quad (IV-52)$$

donde:

$$S(n) = \frac{n_{\uparrow} S(n_{\uparrow}) + n_{\downarrow} S(n_{\downarrow})}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad (IV-53)$$

siendo  $n_{\uparrow}$  el número de electrones en el sistema con un -- cierto spin y  $S(n_{\uparrow})$  está dado por:

$$S(n_{\uparrow}) = 3 \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{1/3} 0.00206 \frac{1 - \frac{1}{n_{\uparrow}}}{\left( 1 + \frac{4.0436}{n_{\uparrow}} \right)^{4/3}} \quad (IV-54)$$

#### IV.5 Funcional Completo de la Energía.

Conjuntando todos los modelos anteriores se propo-

ne un funcional de la energía  $E[\rho]$ , para un sistema atómico que contenga todos los términos expuestos,

$$E(\rho) = T_0[\rho] + T_2[\rho] + T_4[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] - K_0[\rho] - K_2[\rho] \quad (IV-55)$$

donde:

$$T_0[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) d^3r \quad (II-6)$$

$$T_2[\rho] = \frac{1}{72} \int \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho} d^3r \quad (IV-50)$$

$$T_4[\rho] = \frac{(3\pi^2)^{-2/3}}{540} \int \rho^{1/3} \left[ \left( \frac{\nabla^2\rho}{\rho} \right)^2 + \frac{9}{8} \left( \frac{\nabla^2\rho}{\rho} \right) \left( \frac{\nabla\rho}{\rho} \right)^2 + \frac{1}{3} \left( \frac{\nabla\rho}{\rho} \right)^4 \right] d^3r \quad (IV-51)$$

$$V_{ne}[\rho] = -Z \int \frac{\rho(r)}{r} d^3r \quad (II-6)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (II-6)$$

$$K_0[\rho] = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) d^3r \quad (III-61)$$

$$K_2[\rho] = \frac{5(n)}{2^{2/3}} \int \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{4/3}} d^3r \quad (IV-52)$$

La precisión y los resultados de este modelo se discutirán - ampliamente en la parte 2.

## V. MODELO DE BADER.<sup>2 5</sup>

Hasta ahora, se han presentado las derivaciones de diferentes modelos para un gas de electrones y sólo en los modelos de TF y TFD hemos discutido algunas propiedades de estos modelos. Antes de analizar los valores de las energías que se obtienen con estos modelos, sustituyendo densidades de Hartree Fock (lo cual se discutirá en la siguiente sección) o mediante un cálculo variacional restringido, que constituye el tema de la segunda parte, se presentará un modelo propuesto por Bader, el cual se basa en un estudio del comportamiento local de la densidad de energía cinética para los modelos anteriores.

### V.1 Comportamiento Local de la Densidad de Energía Cinética.

La densidad de energía cinética para un sistema cuántico puede ser expresada en términos de la matriz de densidad de primer orden  $\rho(r, r')$  en dos formas posibles:

$$g_t[\rho] = \frac{1}{2} \nabla \cdot \nabla' \rho(r, r') \Big|_{r=r'} \quad (V-1)$$

ó

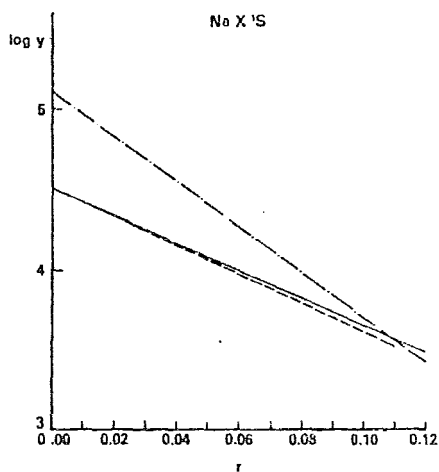
$$q_k[\rho] = -\frac{1}{2} \nabla^2 \rho(r, r') \Big|_{r=r'} \quad (V-2)$$

Mientras que ambas integran al valor correcto de la energía cinética total, difieren localmente y están relacionadas por la expresión:

$$q_k[\rho] = q_t[\rho] - \frac{1}{2} \nabla^2 \rho \quad (V-3)$$

Como  $\nabla^2 \rho(r)$  es un término de divergencia, no contribuirá a la ecuación de Euler que se obtiene de la variación total de la energía (ver siguiente sección). Ambas densidades han sido estudiadas anteriormente, mientras que  $q_k$  muestra todas las peculiaridades de una energía cinética cuántica (valores infinitos, positivos y negativos),  $q_t$  se comporta bien en el sentido clásico, es finita y siempre mayor que cero.

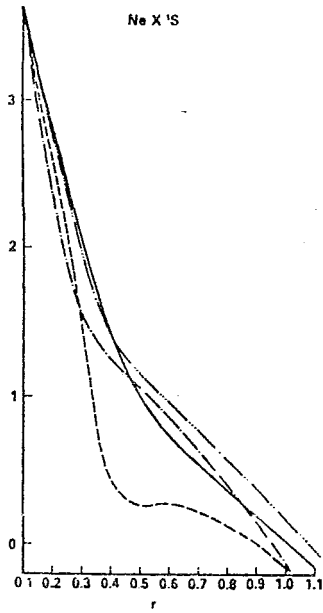
Las figuras V-1-a,b,c, muestran el comportamiento local típico de la densidad de energía cinética, ilustrando su dependencia en la coordenada  $r$ .



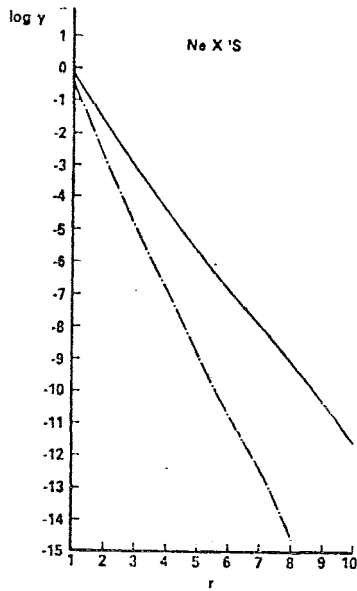
( a )

Figura 1. Gráficas del logaritmo de la densidad de energía cinética contra la coordenada radial  $r$  para el estado basal de H-F para el neón. (-)  $y = q_t[\rho]$ , ec.(V.1), (-.-)  $y = q_{tf}[\rho]$ , ecuación (V.10); (- - -)  $y = g_w[\rho]$ , ec.(V.11); (-...-)  $y = q_p[\rho]$ , ec.(V.24). En (a) la gráfica de  $g_p[\rho]$  es indistinguible del resultado cuántico  $q_t[\rho]$ . En (c), ambas,  $q_p[\rho]$  y  $q_w[\rho]$  son indistinguibles de  $q_t[\rho]$ .

Ne X 'S



(b)



(c)

Observamos que  $g_t[\rho]$  es monotonicamente decreciente desde un valor inicial, en  $r=0$  hasta cero en el infinito. De la condición de cusp en el núcleo<sup>26</sup>.

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial r}\right)_{r=0} = -2Z\rho(0) \quad (V-4)$$

fácilmente se obtiene que el valor de  $g_t[\rho(r)]$  para  $r=0$  está dado por:

$$g_t[\rho(0)] = \frac{1}{2} Z^2 \rho(0) \quad (V-5)$$

donde  $\rho(0)$  es el valor de la densidad de carga en la posición del núcleo.

El comportamiento para  $r$  grande, puede ser discutido si escribimos  $g_t$  en términos de las densidades orbitales

$$\rho_i(r) = \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad , \quad \text{con lo que se obtiene:}$$

$$g_t[\rho] = \frac{1}{8} \sum_i \lambda_i \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_i / \rho_i \quad (V-6)$$

donde  $\lambda_i$  es el número de ocupación del orbital  $\phi_i$ . Ha sido demostrado<sup>27</sup> que todos los orbitales de un sistema exhiben un comportamiento típico cuando  $r$  tiende a infinito y -- que el comportamiento de  $\rho(r)$  puede ser expresada como<sup>28</sup>.

$$\rho(r \rightarrow \infty) = r^\beta e^{-\alpha r} \quad (V-7)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes cuya forma no es importante en la presente discusión.

Denotando el comportamiento radial a largo alcance por  $f(r)$  obtenemos que:





$$f(r) = \left(\frac{1}{N}\right) \rho(r)$$

(V-8)

por lo que el valor límite correspondiente de  $g_t$  se convierte en:

$$g_t[\rho(r)] \rightarrow \frac{1}{8} \frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho} = \alpha^2 r^3 e^{-\alpha r} = \alpha^2 \rho(r) \quad (V-9)$$

En resumen tenemos entonces, que  $g_t[\rho]$  varía monótonicamente entre sus dos valores mínimos, los cuales son determinados por el correspondiente valor límite de  $\rho(r)$ .

#### A. Comportamiento Local del Término de TF.

En la teoría de Thomas-Fermi el funcional de la densidad de energía cinética está dado aproximadamente por:

$$q_t[\rho] \approx q_{tf}[\rho] = c_k \rho^{5/3} \quad (V-10)$$

donde

$$c_k = \left(\frac{3}{10}\right) (3\pi^2)^{2/3}$$

Comparando  $q_{tf}$  con  $q_t$  como funciones de  $r$  (figs.V.1) observamos que el comportamiento local de  $q_{tf}$ , exhibe porcentajes de error aún mayores que su valor integrado, hay cancelación de errores entre los valores de  $q_{tf}$  para  $r$  pequeña y los correspondientes valores para radios grandes en comparación con  $q_t$ . En general,  $q_{tf}$  sobre estima el valor de  $q_t[\rho(0)]$  por un factor de 4-5 y para  $r$  grande  $q_{tf}$  decrece como  $e^{-5\alpha r/3}$  mientras que  $g_t$  lo hace como  $e^{-\alpha r}$ . La adi-

ción del término de Weizsacker, o un múltiplo de él, aunque disminuye el error en la estimación de la energía cinética, no mejora el comportamiento local para radios pequeños, ya que la adición de este término sirve para aumentar todavía más los valores de  $q_{tf}$  en esta región.

#### B. Comportamiento Local del Término de Weizsacker.

Como ya se hizo notar con anterioridad, el comportamiento límite de  $g_t$  en  $r=0$  y  $r=\infty$  está determinado solamente por los correspondientes valores de la densidad, por lo tanto el funcional de Weizsacker escrito como:

$$q_w[\rho] = \frac{1}{8} \frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho} \quad (V-11)$$

exhibirá automáticamente el mismo comportamiento límite que  $q_t$ . Aún más,  $q_w$  es exacto en un sistema monoeléctrico, da el mismo resultado que se obtiene con Hartree-Fock en un sistema de dos electrones, y se aproxima al valor de  $q_t$  para aquellos sistemas que pueden ser descritos por orbitales fuertemente localizados en regiones separadas del espacio. Este resultado es evidente de la siguiente expresión:

$$q_t - q_w = \left(\frac{1}{8\rho}\right) \sum_{i>j} \sum \frac{\lambda_i \lambda_j}{\rho_i \rho_j} [\rho_j \nabla \rho_i - \rho_i \nabla \rho_j] \quad (V-12)$$

y  $q_t = q_w$  en  $r=0$  y cuando  $r = \infty$ , para un sistema de muchos electrones. Por lo que en general,  $q_w$  coincide con  $g_t$  en los límites pero lo sobreestima para valores intermedios.

## V.2 Expansión en Gradientes.

Consideremos ahora la expansión en gradientes del funcional universal  $G[\rho]$ , ec.(I.16) (ref. 1) , y analicémosla desde el punto de vista de su comportamiento local. Haciendo un desarrollo en términos de los gradientes de la densidad tanto para  $T[\rho]$  como  $Exc[\rho]$  se obtiene que:

$$g_t[\rho] = t[\rho] \rho = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k t_{2k}^{2k-l}(\rho) (\nabla \rho \cdot \nabla \rho)^{k-l} (\nabla^2 \rho)^l \quad (V-13)$$

y

$$g_v[\rho] = v_{xc}[\rho] \rho = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^k v_{2k}^{2k-l}(\rho) (\nabla \rho \cdot \nabla \rho)^{k-l} (\nabla^2 \rho)^l \quad (V-14)$$

donde los coeficientes  $t(\rho)$  y  $v(\rho)$ , que son funciones de  $\rho$ , serán determinados excepto por una constante.

La energía cinética es una función homogénea de -- grado dos, con respecto al escalamiento de las coordenadas -- electrónicas:

$$T[\rho(zr)] = z^2 T[\rho(r)] \quad (V-15)$$

Esta relación debe cumplirse para cada término del desarrollo  $g_t[\rho]$ . Por lo tanto, dados los valores de  $k$  y  $l$ , el requisito de homogeneidad determina la potencia de  $\rho$  que debe aparecer en el coeficiente. Así, se encuentra que:

$$t_{2k}^{2k-l}(\rho) = a_{kl} \rho^{(5+3l-8k)/3} \quad (V-16)$$

donde las  $a_{kl}$  son coeficientes numéricos indeterminados. Si-  
milmente, como la energía potencial es una función homogé-  
nea de grado uno,

$$V[\rho(\zeta r)] = \zeta V[\rho(r)] \quad (V-17)$$

se encuentra que los coeficientes deben tener la forma,

$$v_{2k}^{2k-1}(\rho) = b_{kl} \rho^{(4+3l-8k)/3} \quad (V-18)$$

Utilizando las ecs. (V.17) y (V.18) podemos rees-  
cribir los desarrollos (V.13) y (V.14) en la forma:

$$g_t[\rho] = \sum_k \sum_l a_{kl} \rho^{(5-2k)/3} \left( \frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho^2} \right)^{k-2} \left( \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} \right)^l \quad (V-19)$$

y

$$g_v[\rho] = \sum_k \sum_l b_{kl} \rho^{(4-2k)/3} \left( \frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho^2} \right)^{k-2} \left( \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} \right)^l \quad (V-20)$$

Escribiendo explícitamente los términos hasta  $k=2$  en el desa-  
rrollo de  $g_t[\rho]$ , se obtiene que

$$g_t[\rho] = a_{00} \rho^{5/3} + a_{10} \left( \frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho} \right) + a_{11} \nabla^2 \rho + \rho^{1/3} \left[ a_{20} \left( \frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho} \right)^2 + a_{21} \left( \frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho^2} \right) \left( \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} \right) \right] + \dots \quad (V-21)$$

De esta forma podemos ver que se han recuperado el  
término de TF y las correcciones de Weizsacker y de Hodges.

Procediendo en forma similar se encuentra que el término dominante en la expansión de  $g_v[\rho]$  corresponde al intercambio de Dirac y el siguiente término corresponde a la ecuación -- (IV.52).

#### A. Condición de Cusp y Comportamiento a Largo Alcance.

Ahora investiguemos las condiciones que deben de satisfacer los coeficientes en la expansión en gradientes, para que la expresión resultante satisfaga la condición de cusp ec. (V.5). Considerando la doble suma en la ec.(V.19) como una suma de términos, cada uno suma sobre  $k$  para un valor fijo de  $l$ , se encuentra que cada término se comporta como  $r^{-1}$  cuando  $r$  tiende a cero. Para que se satisfaga la -- condición de cusp, cada término para  $l > 0$  debe hacerse cero -- separadamente.

En contraste a la condición de cusp para  $\rho$ , el comportamiento a largo alcance de  $\rho(r)$ , reduce significativamente el número de términos en la expansión en gradientes para  $g_t[\rho]$  que tengan un comportamiento aceptable. Como cuando  $r$  tiende a infinito,  $\rho(r)$  se comporta como  $r^k e^{-\alpha r}$  todos -- los términos en la ec.(V.19) que tengan potencias negativas de  $\rho$  ( i.e,  $k > 2$ ) divergerán. Y considerando la parte de la ecuación de Euler (ver sección VI) que resulta de la variación de  $q_t[\rho]$  con respecto a  $\rho$ , se encuentra que todos los --

términos con  $k > 1$ , contribuirán con términos con potencias negativas de  $\rho$ , lo que impartirá propiedades físicas inaceptables a la ec. de Euler. Por lo tanto se concluye que los únicos términos con comportamiento aceptable en la expansión en gradientes para  $q_t[\rho]$  son aquellos con  $k=0$  y  $1$ , i.e., -- los términos de TF y de Weizsacker.

Considero que es importante aclarar que todo este razonamiento está basado principalmente en la ec. (V.7), por lo que la validez de este razonamiento, se basa en las diferentes aproximaciones que se hayan hecho para deducir esta relación.

### V.3 Modelo de Descomposición de la Densidad.

Los resultados de las secciones previas, muestran que ninguno de los modelos para  $q_t$  propuestos, exhiben un comportamiento local aceptable sobre el rango completo de valores de  $r$ . En particular, el hecho de que solo dos términos en la expansión en gradientes tengan comportamiento aceptable desde este punto de vista, hace parecer que  $q_t[\rho]$  no pueda ser escrita como un funcional local de la densidad de carga total.

Podría parecer que uno se encuentra antes dos alternativas: una expresión que es un funcional no local de  $\rho$  ó uno que emplee una participación de la densidad de carga,

como en el modelo de Kohn y Sham<sup>29</sup> donde se obtienen ec. análogas a la de Hartree-Fock. Sin embargo, no es necesario -- proceder a una expansión en orbitales para  $\rho$ , para obtener un modelo aceptable para el funcional de la densidad de energía cinética. Junto con esto sabemos que  $q_w$  puede modelar -- adecuadamente  $q_t$  en la región donde  $\rho$  varía rápidamente y -- que el otro término en la expansión describe bien la densidad de energía cinética donde la densidad varía lentamente.

Basados en estos razonamientos Bader y Tal proponen la siguiente partición de  $\rho(r)$ .

$$\rho(r) = \rho_1(r) + \rho_2(r) \quad (V-22)$$

donde  $\rho_1(r)$  es la componente que varía rápidamente:

$$\rho_1(r) = \rho(0) e^{-2Zr} \quad (V-23)$$

y  $\rho_2(r)$  es la que varía lentamente.

Esta descomposición de  $\rho(r)$  es completamente general y siempre es posible. El modelo ocurre cuando uno trata de obtener una expresión para la densidad de energía cinética como un funcional de  $\rho_1$  y  $\rho_2$ . Bader y Tal proponen el modelo:

$$g_p[\rho] = \frac{1}{8} \frac{\nabla \rho_1 \cdot \nabla \rho_1}{\rho_1} + \frac{1}{8} \frac{\nabla \rho_2 \cdot \nabla \rho_2}{\rho_2} + C_x \rho_2^{5/3} \quad (V-24)$$

La comparación del comportamiento local general de este funcional, con la expresión cuántica  $g_t$  se muestra en - la fig.(V.1).

El valor de la energía atómica total que se obtiene con este modelo, será discutido conjuntamente con los - - otros modelos en la siguiente sección.



## VI. ASPECTOS VARIACIONALES.

En las secciones anteriores hemos obtenido las diferentes correcciones que se pueden añadir al modelo de TF, para considerar ciertos efectos físicos que por las aproximaciones del modelo no se han considerado. Esta sección trata sobre las diferentes formas, en que podemos usar el funcional dado por la ecuación (IV.55) para obtener densidades y energías atómicas y comparar estos resultados con los que se obtienen con el modelo de Hartree-Fock.

La aplicabilidad en átomos, de la expresión para la energía de un gas de electrones ha sido probada utilizando en el funcional de la energía, densidades de carga obtenidas por el método de HF o por el método de interacción de configuraciones (CI) y comparando los resultados con el modelo de HF y con CI.

Primeramente, Kim y Gordon<sup>30</sup> calcularon energías atómicas usando un funcional de la densidad que no incluía términos en gradientes. Las energías atómicas obtenidas así, tienen un error del 5 al 10%. Posteriormente C.C.Shih<sup>31</sup> incluyó la primera corrección en gradientes para la energía cinética,  $T_2[\rho]$ , y encontró que el valor esperado de la energía para átomos con  $Z=2$  a  $Z=36$  difería del valor

obtenido por HF con un error del 1 al 1.6%. Finalmente W.P. Wang y el al<sup>32</sup>, incluyen la corrección de cuarto orden a la energía cinética y encuentran que el error está dentro de un 0.3% del valor exacto de HF para la energía cinética.

El paso siguiente consiste en analizar la precisión del funcional para predecir energías y densidades de carga cuando no se toman previamente resultados de otro método. Para ello debemos encontrar la ecuación de Euler que resulta de la variación del funcional, sujeta a la restricción (1.12).

#### VI.1 Derivación de la Ecuación de Euler.

Mediante el cálculo de variaciones encontraremos la ecuación diferencial que debe satisfacer la densidad de carga para que la energía sea mínima. Por simplicidad encontraremos la ecuación diferencial que corresponde a  $E[\rho]$  de la ec.(IV.55), sin incluir el término de cuarto orden y que satisfagan que la densidad integre al número de electrones, ec.(1.12).

Supongamos que  $\rho(x, y, z)$  es la densidad que minimiza a  $E[\rho]$ . Cualquier otra densidad la podemos escribir como:

$$\bar{\rho}(r) = \bar{\rho}(x, y, z) = \rho(x, y, z) + \epsilon \eta(x, y, z) \quad (VI-1)$$

en donde  $\xi$  es un parámetro y  $\eta(x, y, z)$  es una función arbitraria salvo por ec. (1.12).

La condición de que  $E[\rho]$  sea estacionaria es:

$$\delta \{E[\rho] - \mu N\} = \delta H[\rho] = 0 \quad (\text{VI-2})$$

ó en forma equivalente:

$$\left. \frac{\partial H[\rho]}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad (\text{VI-3})$$

Es decir, queremos que:

$$\delta \int h(\bar{\rho}, \bar{\rho}_x, \bar{\rho}_y, \bar{\rho}_z) d\Omega = \int \left. \frac{\partial h}{\partial \xi}(\bar{\rho}, \bar{\rho}_x, \bar{\rho}_y, \bar{\rho}_z) \right|_{\xi=0} d\Omega = 0 \quad (\text{VI-4})$$

donde

$$h(\bar{\rho}, \bar{\rho}_x, \bar{\rho}_y, \bar{\rho}_z) = \xi(\bar{\rho}, \bar{\rho}_x, \bar{\rho}_y, \bar{\rho}_z) - \mu \bar{\rho} \quad (\text{VI-5})$$

$$\bar{\rho}_x = \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial x} \quad (\text{VI-6})$$

similarmente para  $y$  y  $z$ .  $\xi$  es tal que:

$$E[\rho] = \int \xi d\Omega \quad (\text{VI-7})$$

A partir de las definiciones anteriores se tiene que:

$$\frac{\partial h}{\partial \xi} = \frac{\partial \xi}{\partial \bar{\rho}} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \xi} + \frac{\partial \xi}{\partial \bar{\rho}_x} \frac{\partial \bar{\rho}_x}{\partial \xi} + \frac{\partial \xi}{\partial \bar{\rho}_y} \frac{\partial \bar{\rho}_y}{\partial \xi} + \frac{\partial \xi}{\partial \bar{\rho}_z} \frac{\partial \bar{\rho}_z}{\partial \xi} - \mu \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \xi} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \xi} \quad (\text{VI-8})$$

y con ayuda de la ec. (VI.1) obtenemos que:

$$\frac{\partial h}{\partial \xi} = \frac{\partial \xi}{\partial \bar{\rho}} \eta + \frac{\partial \xi}{\partial \bar{\rho}_x} \eta_x + \frac{\partial \xi}{\partial \bar{\rho}_y} \eta_y + \frac{\partial \xi}{\partial \bar{\rho}_z} \eta_z - \mu \eta \quad (\text{VI-9})$$

como

$$\frac{\partial \xi}{\partial \bar{\rho}_x} \eta_x = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \xi}{\partial \bar{\rho}_x} \eta \right) - \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \xi}{\partial \bar{\rho}_x} \right) \right] \eta \quad (\text{VI-10})$$

y similarmente para yz. La ec.(VI.9) se transforma en:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial \xi}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \eta \frac{\partial \xi}{\partial p_x} \right) - \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \eta \frac{\partial \xi}{\partial p_x} \right) \right] \eta + \frac{\partial}{\partial y} \left( \eta \frac{\partial \xi}{\partial p_y} \right) - \left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \eta \frac{\partial \xi}{\partial p_y} \right) \right] \eta + \frac{\partial}{\partial z} \left( \eta \frac{\partial \xi}{\partial p_z} \right) - \left[ \frac{\partial}{\partial z} \left( \eta \frac{\partial \xi}{\partial p_z} \right) \right] \eta - \mu \eta \quad (\text{VI-11})$$

substituyendo en la ec.(VI.4) y reorganizando obtenemos que:

$$\int \left[ \left[ \frac{\partial \xi}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \xi}{\partial p_x} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \xi}{\partial p_y} - \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial \xi}{\partial p_z} - \mu \right] \eta + \frac{\partial}{\partial x} \left( \eta \frac{\partial \xi}{\partial p_x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \eta \frac{\partial \xi}{\partial p_y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \eta \frac{\partial \xi}{\partial p_z} \right) \right] d\Omega \Big|_{\varepsilon=0} = 0 \quad (\text{VI-12})$$

la cual podemos escribir como:

$$\int \left[ \left[ \frac{\partial \xi}{\partial \varepsilon} - \nabla \cdot \nabla_{\vec{p}} \xi - \mu \right] \eta + \nabla \cdot \eta \nabla_{\vec{p}} \xi \right] d\Omega = 0 \quad (\text{VI-13})$$

donde

$$\nabla_{\vec{p}} = \hat{i} \frac{\partial}{\partial p_x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial p_y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial p_z} \quad (\text{VI-14})$$

Utilizando el Teorema de Green, tenemos que:

$$\int \left[ \left[ \frac{\partial \xi}{\partial \varepsilon} - \nabla \cdot \nabla_{\vec{p}} \xi - \mu \right] \eta \right] d\Omega \Big|_{\varepsilon=0} + \oint_S \eta (\nabla_{\vec{p}} \xi \cdot \vec{n}) dS = 0 \quad (\text{VI-15})$$

donde  $n$  es el vector normal a la superficie. Cuando la superficie está en el infinito la segunda integral vale cero y para que la primera integral valga cero para alguna variación arbitraria  $\eta$ , se necesita que:

$$\frac{\partial \xi}{\partial \rho} - \nabla \cdot \nabla_{\vec{p}} \xi - \mu \Big|_{\vec{p}=\rho} = 0 \quad (\text{VI-10})$$

que es la ecuación de Euler-Lagrange.

Para el funcional dado por la ecuación (IV.55), -- sin considerar el término de cuarto orden,  $\xi$ , está dado -- por:

$$\begin{aligned} \xi = & C_K \rho^{5/3} + C_W \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} - \frac{Z}{r} \rho + \frac{1}{2} \rho(r) \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \\ & + C_X \rho^{4/3} + C_{X1} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^{4/3}} \end{aligned} \quad (\text{VI-17})$$

donde las constantes están dadas por la ec. (IV.55). Para obtener la ec. de Euler-Lagrange tenemos que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial \rho} = & \frac{5}{3} C_K \rho^{2/3} - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{4}{3} C_X \rho^{1/3} \\ & - \frac{4}{3} C_{X1} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^{1/3}} \end{aligned} \quad (\text{VI-18})$$

y

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \nabla_{\vec{p}} \xi = & C_W \nabla \cdot \nabla_{\vec{p}} \frac{\rho_x^2 + \rho_y^2 + \rho_z^2}{\rho} + C_{X1} \nabla \cdot \nabla_{\vec{p}} \frac{\rho_x^2 + \rho_y^2 + \rho_z^2}{\rho^{4/3}} \\ = & 2C_W \left[ \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} - \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^2} \right] + 2C_{X1} \left[ \frac{4}{3} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^{7/3}} - 2 \frac{\nabla^2 \rho}{\rho^{4/3}} \right] \end{aligned} \quad (\text{VI-19})$$

si además:

$$V(r) = \frac{Z}{r} - \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r \quad (\text{VI-20})$$

y  $V_0 = -\mu$  se obtiene de la ec. (VI.16) que:

$$\begin{aligned} V(r) - V_0 = & \frac{5}{3} C_x \rho^{2/3} + C_w \left[ \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} - 2 \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} \right] + \frac{4}{3} C_x \rho^{1/3} \\ & + C_{x1} \left[ \frac{4}{3} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^{1/3}} - 2 \frac{\nabla^2 \rho}{\rho^{4/3}} \right] \end{aligned} \quad (\text{VI-21})$$

La ec. (VI.21) es una ecuación diferencial de segundo orden no lineal. En general este tipo de ecuaciones son difíciles de resolver. No obstante la inclusión de gradientes mejora mucho el comportamiento de la densidad con respecto al modelo de Thomas-Fermi. Sin considerar la corrección de segundo orden al intercambio en la ec. (VI.21), haciendo  $C_{x1} = 0$  se encuentra que la densidad obtenida mediante este funcional es finita en el origen y decae exponencialmente a distancias muy grandes<sup>33</sup>. Sin embargo, los valores de la energía son bastante imprecisos.

Si incluimos el término de cuarto grado, es decir, si trabajamos con el funcional de la ec. (IV.55), la ecuación de Euler es de cuarto orden y no lineal, aumentando notoriamente las dificultades para encontrar sus soluciones.

Debido a esto, se han buscado otras alternativas que permitan analizar la calidad de estos funcionales.

Una alternativa posible sería tener un principio de maximización como en el modelo de TF, pero no se ha encontrado el análogo para los otros modelos.

Otra alternativa consiste en efectuar un desarrollo de la densidad en términos de un conjunto completo de funciones conocidas  $\{\phi\}$ , es decir:

$$\rho = \sum_n c_n \phi_n \quad (\text{VI-22})$$

Para determinar los coeficientes  $c_n$ , se podría substituir esta ecuación en el funcional  $E[\rho]$  y hacer la variación de la energía con respecto a los coeficientes. Así se llegaría a un sistema de ecuaciones simultáneas, algebraicas, cuya solución nos proporcionaría el conjunto  $\{c_n\}$  óptimo. En principio, este procedimiento es análogo al de resolver la ecuación de Euler, si el número de funciones es muy grande. Pero podemos hacer un cálculo variacional restringido, es decir, utilizar un número limitado de funciones  $\phi_n$ , y así obtener un resultado aproximado.

Como ya se indicó uno de los objetivos de esta tesis es el de probar la calidad del funcional  $E[\rho]$  dado por la ec. (IV.55) y el del modelo de Bader ec. (V-24), por lo que esta alternativa nos proporciona una manera de hacerlo.

El cálculo variacional restringido, así como el análisis de los resultados obtenidos constituye la parte principal del capítulo dos, donde serán expuestos ampliamente.

## II. CALCULOS VARIACIONALES.

### I. INTRODUCCION.

Como ya lo hicimos notar (sección I-VI), se ha demostrado que, para átomos, funcionales de la energía que incluyen términos en gradientes por inhomogeneidad del sistema o correcciones cuánticas han resultado sorprendentemente exactos, cuando densidades de carga obtenidas del modelo de Hartree-Fock son utilizadas.

El siguiente paso a desear, es proceder variacionalmente a partir del funcional total de la energía para determinar la densidad de carga y el valor de la energía que se obtiene con éste, sin recurrir a ningún otro método. Una variación total es complicada por el carácter no lineal de la ecuación que se obtiene (ec. I-VI.21). Un acercamiento más simple es usar funciones de prueba, para la densidad, que dependan de algunos parámetros, los cuales son determinados requiriendo que la energía sea un mínimo con respecto a ellos.

Uno de los objetivos principales de esta tesis, es el de desarrollar esta última idea, probando diferentes funciones de prueba para la densidad y poder comparar las ener-



gías y densidades que se obtengan con el modelo de Hartree-Fock.

Cabe aclarar desde un principio que todos los cálculos realizados fueron hechos para gases nobles, ya que estos son esféricamente simétricos lo que simplifica enormemente los cálculos de las integrales que aparecen en los diferentes modelos.

En la última sección de este capítulo, se presenta una aplicación de estos modelos a moléculas, haciendo uso de la aproximación de un solo centro, los casos analizados son:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{BeH}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$ .

## II. Modelo de Wang y Parr<sup>34</sup>.

Las densidades electrónicas para los estados basales de los átomos He, Ne, Ar, y Kr se muestran en las figuras 1-4.

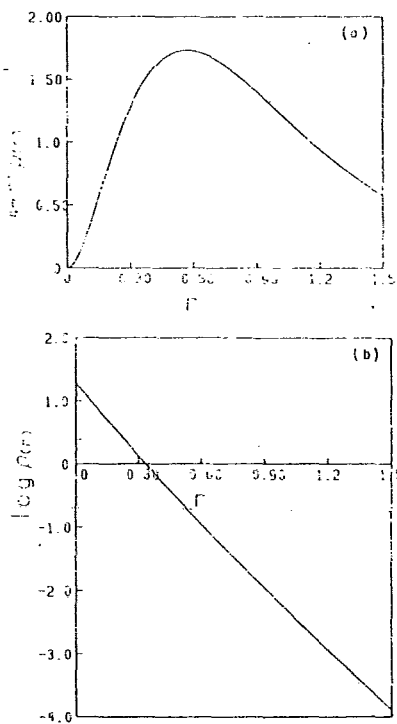


Fig. 1. He

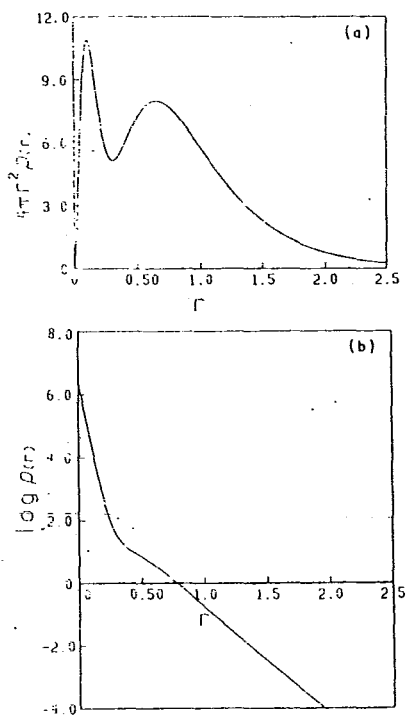


Fig. 2. Ne

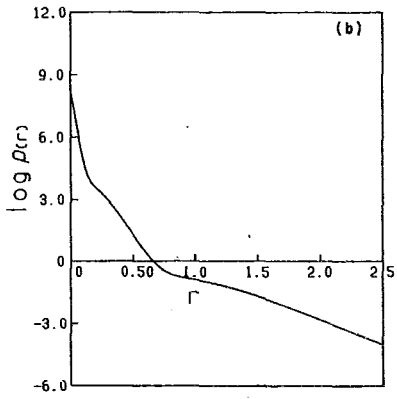
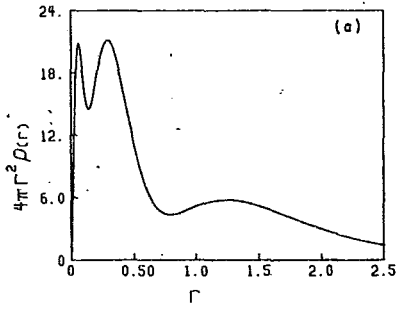


Fig. 3. Ar

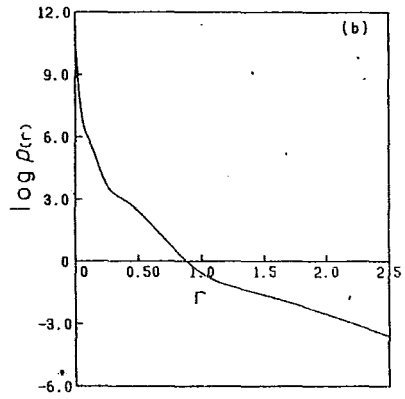
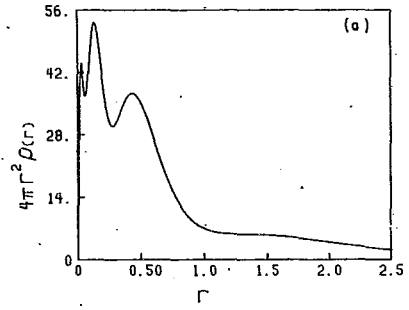


Fig. 4. Kr.

Observando las figuras podemos hacer la siguiente generalización: La densidad electrónica del estado basal de un átomo es una función monotonicamente decreciente de  $r^{3,5}$  puede ser bien representada por una función exponencial por zonas, continua, con tantas regiones exponenciales diferentes como números cuánticos principales haya.

En un átomo real o de Hartree-Fock, la transición de una exponencial a otra ocurre sobre un cierto intervalo y no puede ser asociada a un solo punto. Sin embargo, los mínimos en la densidad radial están bien definidos y podemos asociarles un significado físico que nos permita separar el átomo en diferentes regiones exponenciales. Este hecho acerca de la densidad es el punto de partida del modelo, un mínimo en la distribución radial define un buen radio para dividir el átomo en zonas.

La medida de la validez de esta aproximación será establecido por comparación con las energías obtenidas en el modelo de HF.

Estas consideraciones anteriores hacen postular la siguiente densidad electrónica.

$$\rho(r) = \begin{cases} A_1 \exp(-a_1 r) & 0 \leq r \leq R_1 \quad (\text{capa K}) \\ A_2 \exp(-a_2 r) & R_1 \leq r \leq R_2 \quad (\text{capa L}) \\ A_3 \exp(-a_3 r) & R_2 \leq r < \infty \quad (\text{capa M}) \end{cases} \quad (11-1)$$

con  $0 < R_1 < R_2$  y  $a_1 > a_2 > a_3$ . Además suponemos que  $\rho$  es continua pero no  $d\rho/dr$  ya que esto nos llevaría a una sola - exponencial.

Otra suposición de la densidad electrónica alternativa a la ec. (11.1), sugerida por consideraciones de momento angular es:

$$\rho(r) = \begin{cases} A_1 r^0 \exp(-a_1 r) & 0 \leq r \leq R_1 \quad (\text{capa K}) \\ A_2 r^2 \exp(-a_2 r) & R_1 \leq r \leq R_2 \quad (\text{capa L}) \\ A_3 r^4 \exp(-a_3 r) & R_2 \leq r < \infty \quad (\text{capa M}) \end{cases} \quad (11-2)$$

Cálculos.

Nombraremos como sigue los diferentes modelos estadisticos, la definición de cada una de los términos está dada por la ec. (IV.55) y siguientes:

$$TF: E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] \quad (11-3)$$

$$TFD: E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] - K_0[\rho] \quad (11-4)$$

$$TFD_{\frac{1}{2}}W: E[\rho] = T_0[\rho] + T_2[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] - K_0[\rho] \quad (11-5)$$

En todos los casos, la expresión de la energía es minimizada con respecto a los parámetros en la densidad, sujeto a las restricciones de continuidad y normalización. Por ejemplo para el átomo de Neón, tenemos dos capas, por lo que

los parámetros que determinan la densidad son  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ , y  $R_1$ . Dado el número total de electrones,  $n$ , la condición de continuidad y la de normalización dejan tres parámetros independientes. Similarmente trabajamos con los átomos de He y Ar.

En la tabla 1 se muestran los valores de las energías obtenidas

TABLA 1. Energías (a.u.)

FUNCIONAL	He	Ne	Ar
HF (Exacto)	2.86	128.54	526.81
TF (Exacto) <sup>a</sup>	3.87	165.6	652.7
TFD <sup>b</sup>	2.94	143.30	583.81
TFD $\frac{1}{9}$ W <sup>c</sup>	2.62	128.18	540.63
TFD $\frac{1}{9}$ W <sup>d</sup>		123.60	

<sup>a</sup> ETF es calculado a partir de  $E_{tf} = -0.7687^{7/3}$

<sup>b,c</sup> Cálculos para la densidad, definida por la ec. 11.1.

<sup>d</sup> Cálculo para la densidad definida por la ec. 11.2.

TABLA 11. PARAMETROS

ATOMO	MODELO	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$R_1$	$R_2$
Ne	TFD	43.431	43.012		2.538.18	29.922		0.1134	
Ne <sup>a</sup>	TFD	49.413	9.102	2.749	2.993.732	125.483	6.1063	0.0786	0.475
Ne	TFD $\frac{1}{9}W$	25.103	3.866		878.572	21,049		0.1757	
Ne <sup>b</sup>	TFD $\frac{1}{9}W$	34.1786	9.2863	2.831	1.368.519	122.870	6.965	0.0968	0.444
Ne <sup>c</sup>	TFD $\frac{1}{9}W$	20.120	6.174		625.552	252.306		0.2588	
Ar	TFD	55.928	10.749	3.272	8.610.49	353.46	18.946	0.0706	0.39132
Ar	TFD $\frac{1}{9}W$	67.5985	16.854	3.761	9.403.332	909.454	31.798		

a,b Cálculo hecho para tres exponenciales. Referirse al texto.

c Cálculo hecho para la densidad definida por la ec.(11.2), todos los demás para la definida por la ec.(11.1)

Analizando los resultados obtenidos para el átomo - de Neón, observamos que la energía del modelo modificado de TFD es  $-143.303$ , que es menor que el valor obtenido por HF,  $128.54$ . Sin embargo es mucho mejor que el valor de TFD original de  $-178.36$ .

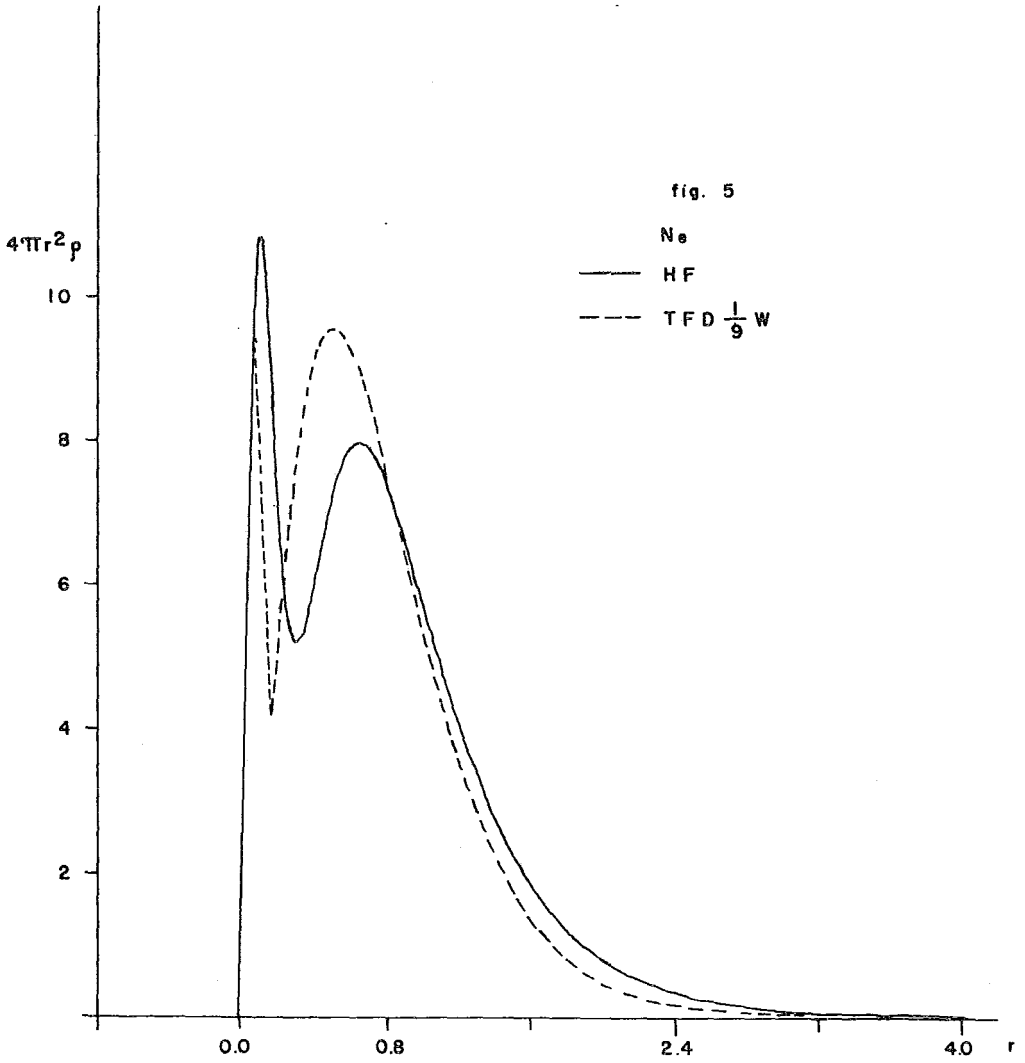
Cuando son incluidas las correcciones por inhomogeneidad, las energías se acercan mas al modelo de HF, en el átomo de Neón casi son iguales, estando la energía para este arriba del valor de HF, pero para el átomo de Ar la energía ya se encuentra por debajo. Sin embargo, esto indica que el funcional (bajo ciertas restricciones), empieza a ser una razonable aproximación al verdadero funcional de la energía para el sistema.

Las figs. 5 y 6 muestran la función de distribución radial para los átomos de Ne y Ar respectivamente, obtenidas con el modelo de  $TFD_{\frac{1}{9}}^*$  comparadas con la densidad de HF\*\*. Es importante hacer notar que el modelo ya dá una estructura de capas; aunque los mínimos de la distribución radial no están bien predichos, lo cual no sucedía en el modelo de TF.

\* Con la ec.11.1 como modelo para la densidad.

\*\* En la fig. 8 similarmente se muestra la distribución radial del átomo de Neón obtenida con la ec.11.2.





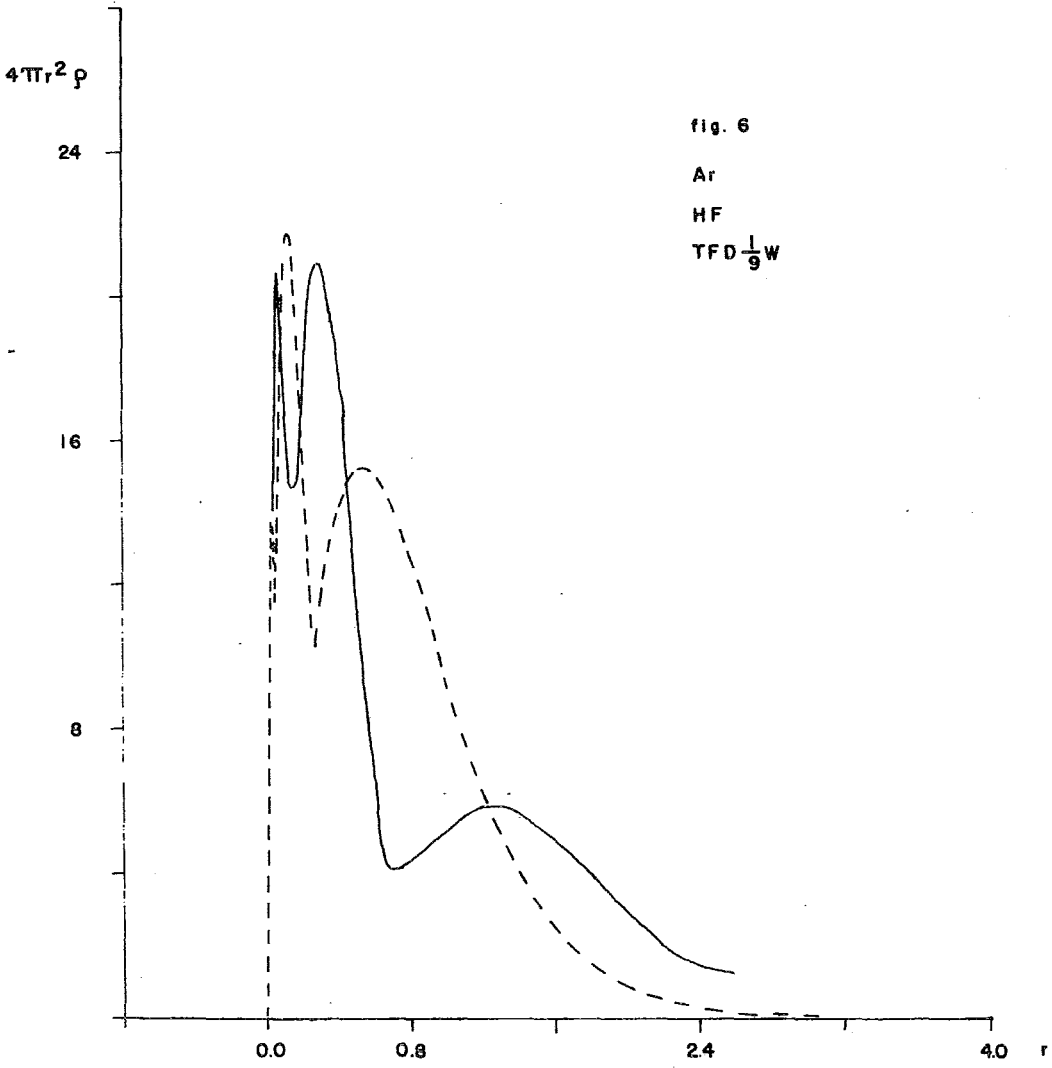
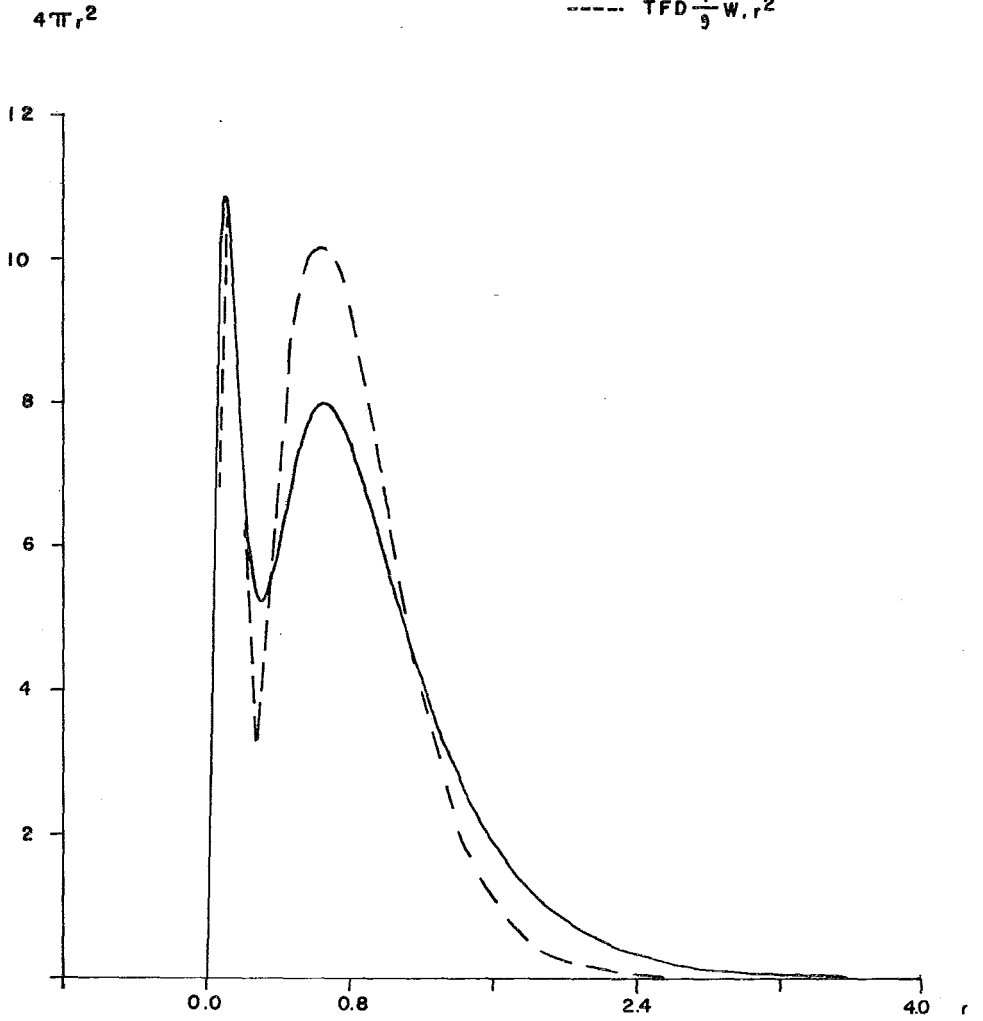


fig. 7

Ne

— HF

- - - TFD  $\frac{1}{9} w, r^2$ 

Uno podría preguntarse si el funcional completo de  $TFD_{\frac{1}{9}}W$  sin restricciones no sería más deseable, pero no existen aún cálculos hechos de esta forma. Sin embargo, podemos hacer un cálculo con esta técnica de multizonas para anticipar los resultados que se obtendrían con el modelo de  $TFD_{\frac{1}{9}}W$ . Calculando el átomo de Neón con dos y tres zonas obtenemos energías de -128.18 y -134.69. Cuando tendiéramos a un número infinito de zonas, el límite del modelo de  $TFD_{\frac{1}{9}}W$  restringida sería el modelo de  $TFD_{\frac{1}{9}}W$  libre. Aunque este resultado sería mejor que los obtenidos con los modelos de TF y TFD -- exactos, todavía estaría por debajo de la energía exacta de Hartre-Fock.

Esta deficiencia está asociada en parte con la condición nuclear de cusp. Un cálculo TFDW sin restricciones -- produciría la condición de cusp correcta; pero el factor de 1/9 en la corrección de Weizsacker arruina esto.

Cabe hacer notar que esta deficiencia en la condición de cusp es general para el modelo de  $TFD_{\frac{1}{9}}W$ , por lo que también se presentará en los modelos que se describirán en las siguientes secciones.

### III. MODELO DE COMBINACION LINEAL.

Uno de los logros principales del modelo anterior, es que presenta ya una estructura de capas. Pero debido a que la primera derivada de la densidad,  $d\rho/dr$ , no es continua, ésto nos impide utilizar la corrección de cuarto orden para la energía cinética, ya que ésto involucra derivadas de segundo orden. Una manera de solucionar ésto y además de seguir las ideas del modelo anterior es proponer como modelo para la densidad una función con primera derivada continua, pero en donde aparezca un número de exponenciales igual al número de número cuánticos principales que aparezcan en el átomo.

Siguiendo esto, y por consideraciones de momento angular se propone como modelo para la densidad la función

$$\rho(r) = \sum_i A_i r^{n_i} e^{-a_i r} \quad (III-1)$$

donde  $i$  corre sobre el número de números cuánticos principales y  $n_i$  puede tomar los valores 0, 2, 4, ...

Siguiendo la notación del modelo anterior el funcional que contiene la corrección de cuarto orden comprende:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + T_2[\rho] + T_4[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] - K_0[\rho] \quad (III-2)$$

al cual denotaremos como  $TFD_{\frac{1}{9}}W^{4to}$ .

Ahora solo tenemos como condición para la densidad que ésta integre al número de electrones. Escogiéndose para el cálculo que esta condición determine a  $A_1$ , quedan como parámetros libres  $A_2, A_3, a_1, a_2, a_3$ .

En la tabla III se muestran los valores de la energía que con este modelo para la densidad se obtienen para los átomos de Ne y Ar. El cálculo para el átomo de He es igual al del modelo anterior. Para el funcional de  $TFD_{\frac{1}{9}}W^{4to}$  sin restricciones tampoco existen cálculos reportados. En la tabla IV se muestran los valores de los parámetros obtenidos.

TABLA III

ATOMO	FUNCIONAL	$n_2^a$	$n_3$	Energía (a.u.) <sup>b</sup>
Ne	TDF	0		- 146.276
Ne	$TDF_{\frac{1}{9}}W$	0		- 131.459
Ne	$TFD_{\frac{1}{9}}W$	2		- 126.807
Ne	$TFD_{\frac{1}{9}}W^{4to}$	0		- 128.705
Ne	$TFD_{\frac{1}{9}}W^{4to}$	2		- 124.35
Ar	$TFD_{\frac{1}{9}}W^{4to}$	0	0	- 538.290
Ar	$TFD_{\frac{1}{9}}W^{4to}$	2	2	- 530.281

a Para todos los cálculos  $n_1 = 0$

b Las energías de HF para los átomos de Ne y Ar son -128.54 y -526.81 a.u., respectivamente.

TABLA IV. PARAMETROS PARA EL MODELO DE COMBINACION LINEAL

ATOMO	FUNCIONAL	$n^a$	$n_3$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
Ne	TFD	0		49.099	4.353		2 901.951	30.816	
Ne	TFD $\frac{1}{9}$ W	0		30.370	3.864		1 080.843	20.741	
Ne	TFD $\frac{1}{9}$ W	2		20.416	6.053		627.038	219.681	
Ne	TFD $\frac{1}{9}$ W4to	0		25.306	3.613		794.953	16.454	
Ne	TFD $\frac{1}{9}$ W4to	2		19.094	5.279		573.769	10.786	
Ar	TFD $\frac{1}{9}$ W4to	0	0	68.409	13.506	2.994	7 493.30	475.940	13.419
Ar	TFD $\frac{1}{9}$ W4to	2	2	45.553	19.650	5.141	5 123.25	48 938.07	138.235

<sup>a</sup> Para todos los cálculos  $n_1=0$ .

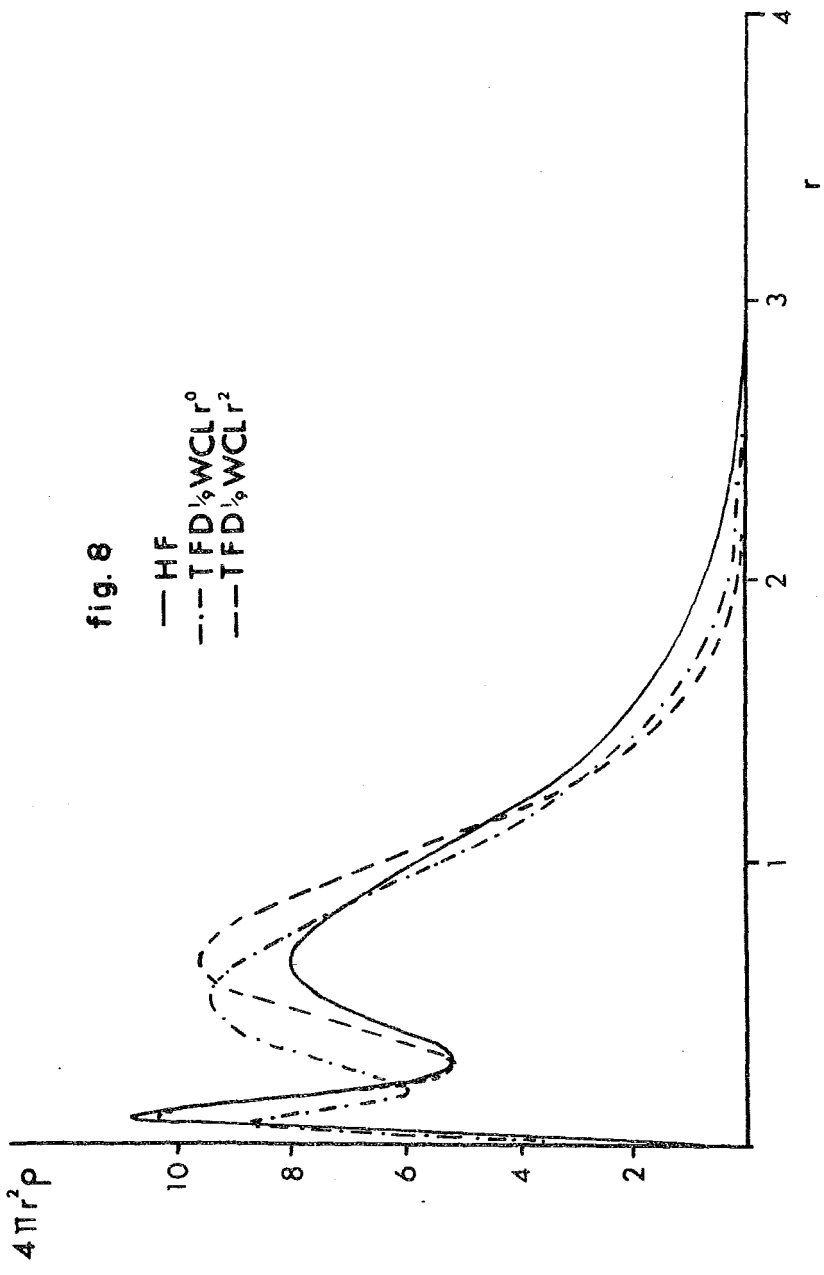
De la Tabla III se observa que las energías para el funcional de  $TFD_{\frac{1}{9}}W_4$ to. se encuentran por arriba de las del -- funcional de  $TFD_{\frac{1}{9}}W$ , que la dependencia en  $r^2$  aumenta la energía y que en general se presenta un error del  $\pm 5\%$  con respecto al modelo de HF. Y además se mejora el valor de la energía para el átomo de Ar con respecto al modelo anterior.

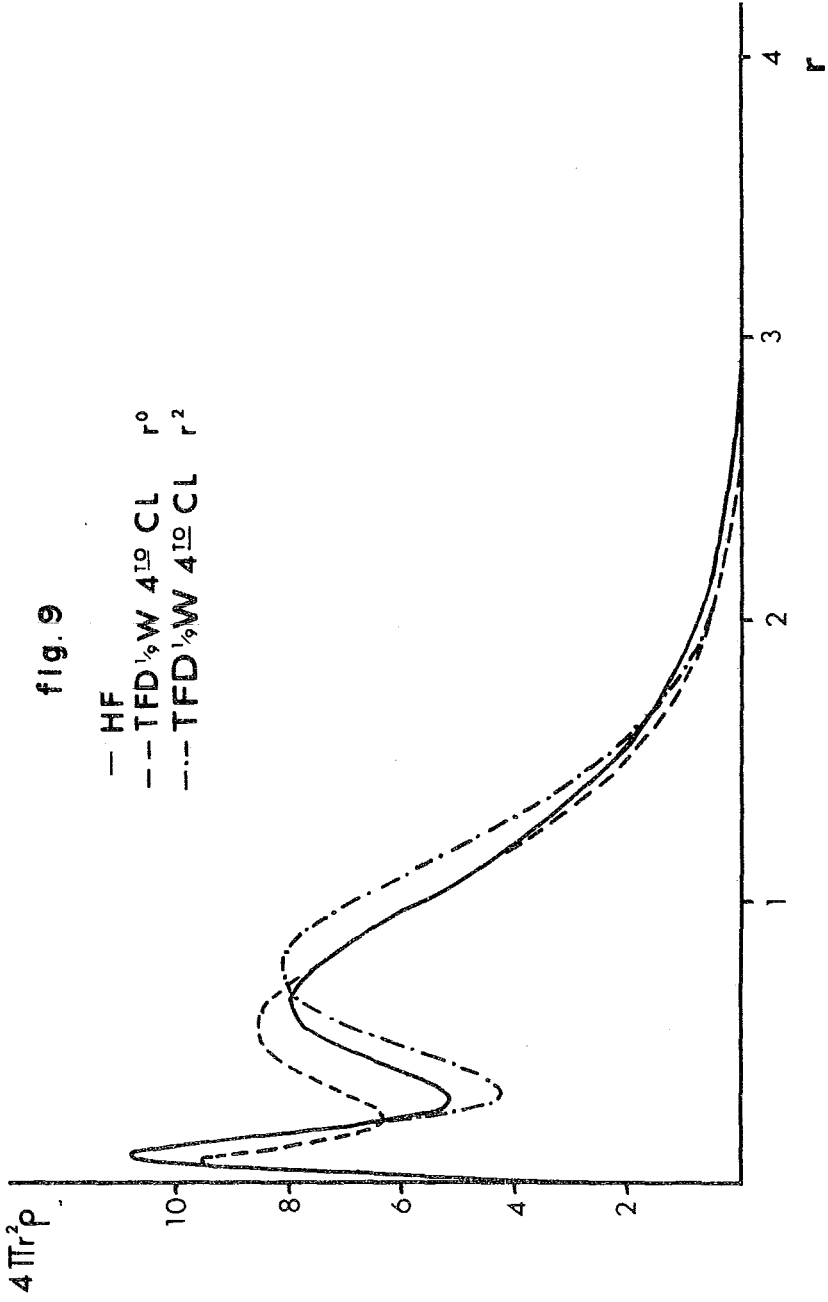
En las figs. 8, 9, 10, 11, 12 se muestran las distribuciones radiales que se obtienen con este modelo.

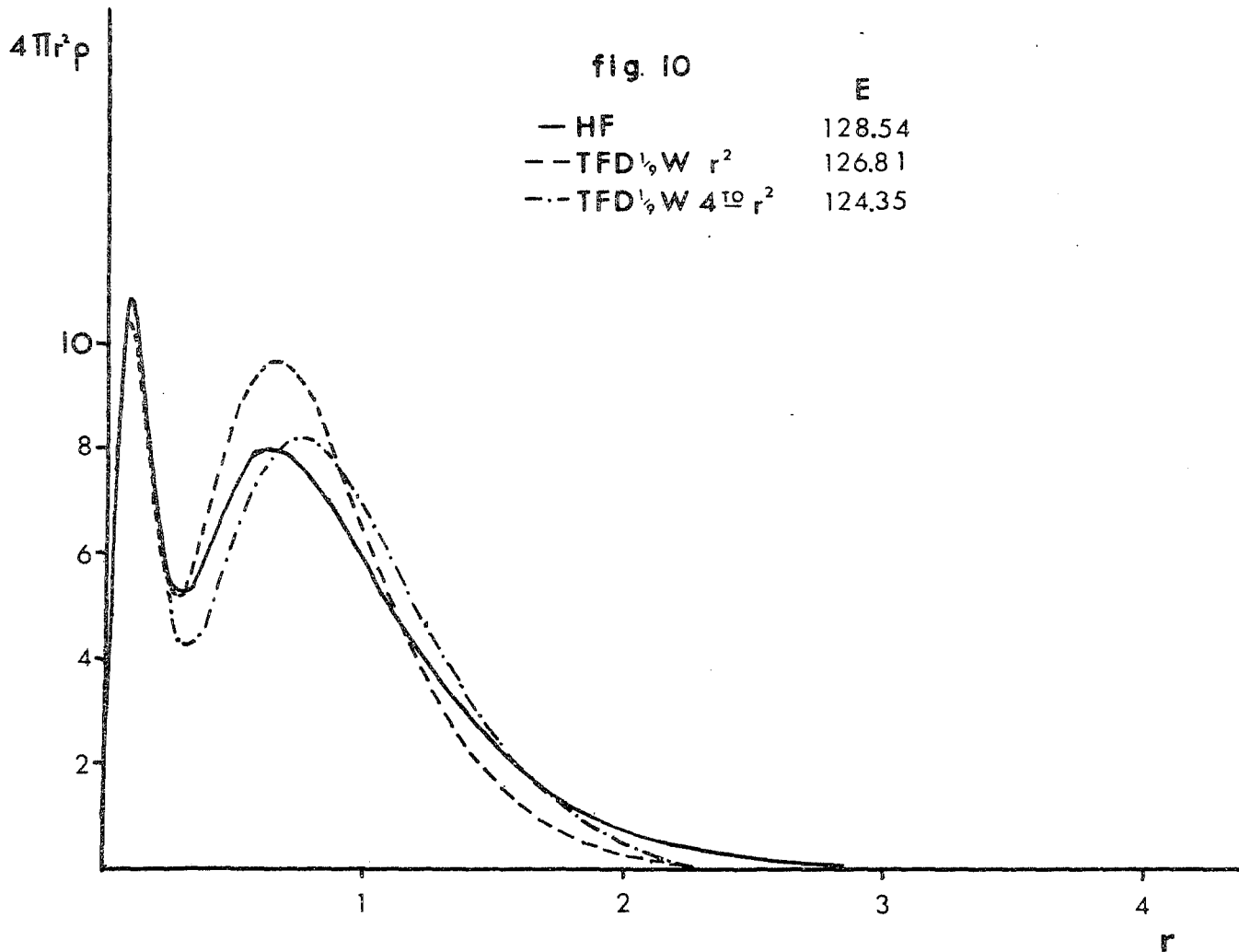
De las figuras 8, 9 y 10, se observa que para el - átomo de Neón se obtienen mejores distribuciones radiales que en el modelo anterior. Además que con la dependencia en  $r^2$  - se obtienen una mejor descripción de la posición de los máximos y de los mínimos. Además que la incorporación del término de cuarto orden mejora el comportamiento de la densidad tomando como base la que se obtiene en el modelo de HF.

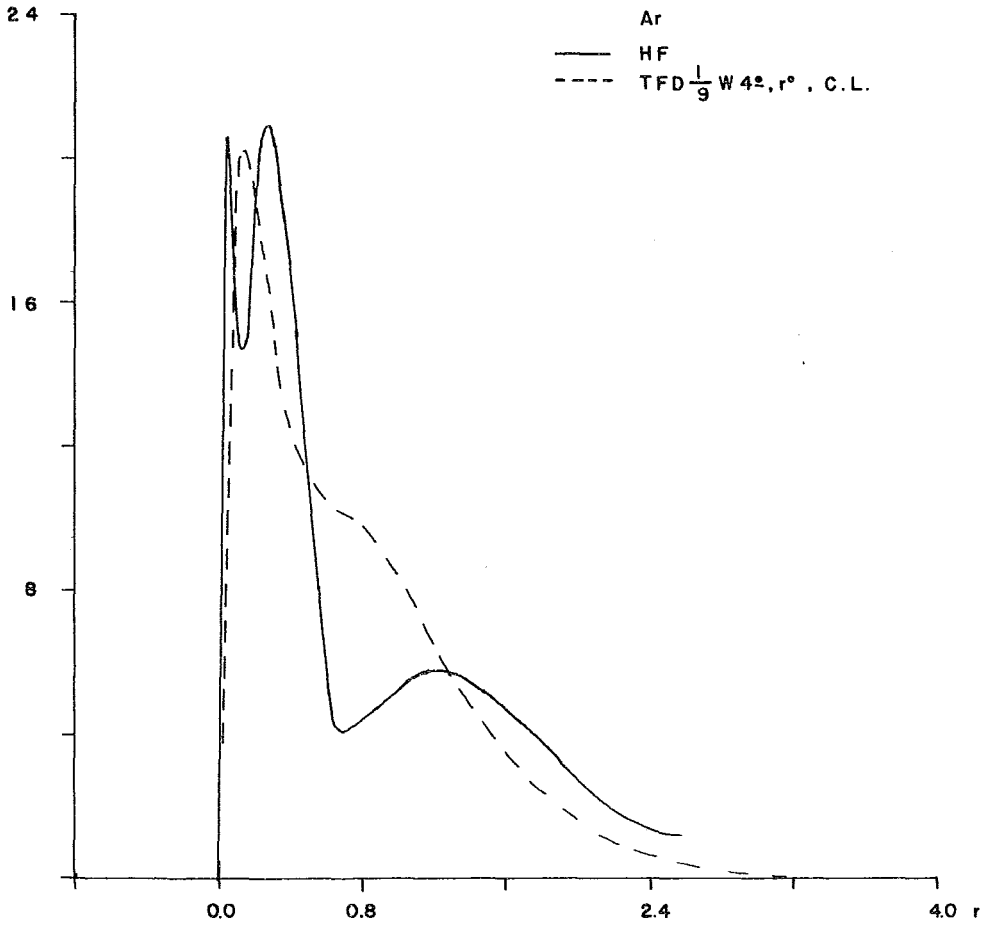
De la fig. 10 para el átomo de Ar puede observarse que el funcional de  $TFD_{\frac{1}{9}}W_4$ to sin dependencia en  $r$  no presenta estructura de capas, mientras que el mismo funcional con dependencia en  $r^2$  que si bien no predice exactamente los máximos y mínimos si presenta la forma general de la distribución radial, a diferencia de la del modelo por zonas (fig.6).

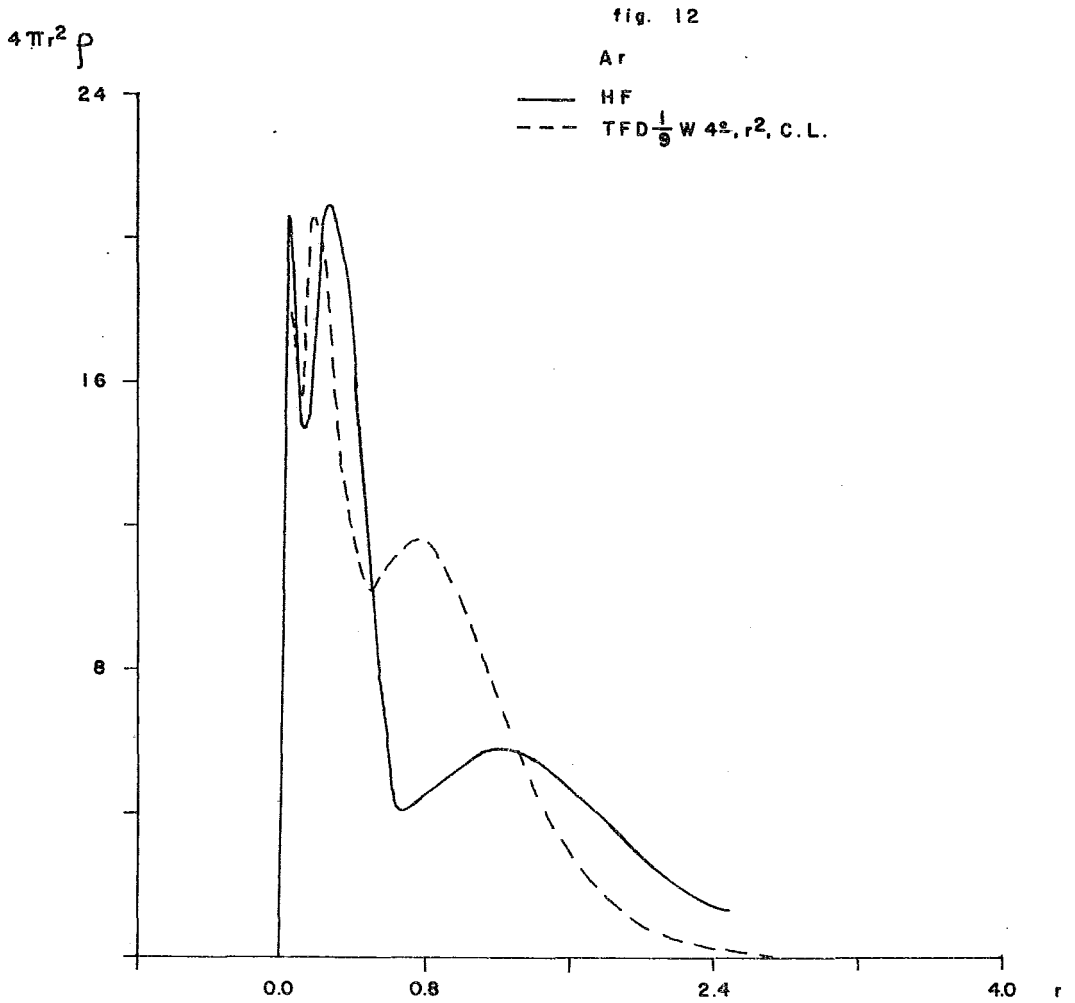








$4\pi r^2 \rho$ 




cribir un orbital atómico el cual fue estudiado por primera vez por J.C. Slater en 1930<sup>37</sup>.

El método de Slater consiste en tomar simplemente como la parte radial de la función monoeléctronica en el modelo de HF a la función:

$$r^{n-1} \exp\left(-\frac{\zeta_{nl}}{n} r\right) \quad (IV-1)$$

que es la forma asintótica de la función de onda para un átomo de tipo hidrogenoide con número cuántico principal  $n$  y  $\zeta_{nl}$  es un parámetro, por lo que el orbital completo toma la forma:

$$\chi_{nlm} = A_n r^{n-1} e^{-\left(\frac{\zeta_{nl}}{n}\right)r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (IV-2)$$

donde  $A_n$  es un factor de normalización y  $Y_l^m(\theta, \phi)$  corresponde a un esférico armónico de números cuánticos de momento angular y magnético  $l$  y  $m$  respectivamente y a partir de este conjunto, por consideraciones de simetría se construye un conjunto ortonormal  $\{\phi_i\}$ .

En un principio Slater dió un conjunto de reglas empíricas para calcular el parámetro  $\zeta_{nl}$  en términos de la constante de apantallamiento electrónica. Actualmente se puede obtener variacionalmente el parámetro  $\zeta_{nl}$ , de tal manera que se obtenga la mínima energía atómica. A este tipo de cálculo se le conoce como HF base mínima (MBS).

Construcción de la Densidad.

A semejanza del modelo de HF-MBS, podemos proponer como modelo para la densidad:

$$\rho(r) = \sum_i n_i \phi_i^* \phi_i \quad (IV-3)$$

donde  $n_i$  es el número de ocupación del orbital y los orbitales  $\phi$  son construídos de la siguiente manera: como los esféricos armónicos satisfacen la relación

$$\int Y_{\ell}^{m'}(\Omega) Y_{\ell}^{m}(\Omega) d\Omega = \delta_{\ell, \ell'} \delta_{m, m'} \quad (IV-4)$$

solo tenemos que ortonormalizar la parte radial de los orbitales con el mismo número cuántico  $\ell$ , y esto se hizo mediante el procedimiento de ortogonalización de Gram-Schmidt<sup>38</sup>.

Cálculos.

Se realizaron dos tipos de cálculos (en cuanto a la forma de la densidad), uno donde los parámetros  $\zeta_{nl}$  eran variados libremente y otro donde seguimos una de las reglas de Slater que consiste en dividir los electrones en los siguientes grupos, cada uno teniendo diferente constante de apantallamiento: 1s; 2s, p; 3s, p; 3d; 4s, p; pero también haciendo variar los parámetros  $\zeta_{nl}$  con esta restricción. Con esto se logra además restringir el número de parámetros libres.

En cuanto a la notación seguiremos la notación dada anteriormente para los otros funcionales.

Trabajaremos además con un funcional que incluye - la corrección de segundo orden a la energía de intercambio - en la forma que se introduce en el método  $X \propto \beta$  <sup>39</sup>.

$$K'_2[\rho] = 3\beta \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \int \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{4/3}} d^3r \quad (IV-5)$$

donde  $\beta = 0.003$ . Este funcional comprende los términos

$$\begin{aligned} \text{TFD}_{\frac{1}{9}} W 4t_0 \beta: E[\rho] = & T_0[\rho] + T_2[\rho] + T_4[\rho] + V_{ne}[\rho] \\ & + J[\rho] - K_0[\rho] - K'_2[\rho] \quad (IV-6) \end{aligned}$$

También se trabajó con un funcional que toma en -- cuenta que el número de electrones es finito <sup>26</sup>.

$$K_0[\rho] = \alpha K'_0[\rho] \quad (IV-7.a)$$

donde

$$\alpha_{\uparrow} = 0.6893 \frac{1 + \frac{2.6957}{n_{\uparrow}}}{\left(1 + \frac{4.0436}{n_{\uparrow}}\right)^{2/3}} \quad (IV-7.b)$$

$n_{\uparrow}$  es el número de electrones con spin positivo, y

$$\alpha = \frac{n_{\uparrow} \alpha_{\uparrow} + n_{\downarrow} \alpha_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad (IV-8)$$

este funcional también incluye la corrección de segundo orden al intercambio, dada por la ec. (1-IV-52) por lo que este funcional comprende:



TFD  $\frac{1}{9}$  W 4to.  $\alpha\beta$ :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + T_2[\rho] + T_4[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] - K_0[\rho] - K_2[\rho] \quad (IV-9)$$

Denotaremos por TFD  $\frac{1}{9}$  W  $\alpha\beta$  al funcional que no comprende al término de 4to. orden en la ec. (IV.9).

Y por último también con el funcional de la energía cinética propuesto por Bader, ec.(I.V.24).

$$T[\rho] = C_K \int \rho_2^{5/3} d^3r + \frac{1}{8} \int \frac{\nabla \rho_1 \cdot \nabla \rho_1}{\rho_1} d^3r + \frac{1}{8} \int \frac{\nabla \rho_2 \cdot \nabla \rho_2}{\rho_2} d^3r$$

el cual contiene a la energía de intercambio  $\alpha\beta$ .

Resultados.

Todos los cálculos siguientes fueron realizados siguiendo la regla de Slater ya mencionada a excepción de aquellos que se marcan explícitamente y todos corresponden a gases nobles, que por tener capas llenas es aplicable al teorema de adición de esféricos armónicos, lo que simplifica los cálculos.

TABLA Va - He

FUNCIONAL	- E (a.u.)
HF	2.8616
HF-MBS <sup>a</sup>	2.8476
TFD <sub>9</sub> <sup>1</sup> W $\alpha\beta$	2.8858
TFD <sub>9</sub> <sup>1</sup> W4to $\alpha\beta$	2.8005

<sup>a</sup> Los valores de las energías y de los parámetros en los cálculos HF-MBS que se muestran en esta tabla y en las siguientes se encuentran reportados en la ref.40.

TABLA Vb - Ne

FUNCIONAL	- E (a.u.)
HF	128.547
HF-MBS	127.8121
TFD <sub>9</sub> <sup>1</sup> W	126.1539
TFD <sub>9</sub> <sup>1</sup> W <sup>a</sup>	129.2299
TFD <sub>9</sub> <sup>1</sup> W4to	124.1670
TFD1/9W4to <sup>a</sup>	127.4480
TFD1/9W4to $\beta$	125.6061
TFD1/9W $\alpha\beta$	127.3531
TFD1/9W4to $\alpha\beta$	125.3521
TFD1/9W4to $\alpha\beta$ <sup>a</sup>	128.5773
M.Bader	125.3116

<sup>a</sup> Parámetros libres.

TABLA V c - Ar

FUNCIONAL	- E (a.u.)
HF	526.8174
HF-MBS	525.7652
TFD1/9W4to $\beta$	521.538
TFD1/9W4to $\beta^a$	527.9926
TFD1/9W $\alpha\beta$	527.5616
TFD1/9W4to $\alpha\beta$	521.2956
M.Bader	525.3590

<sup>a</sup> Parámetros libres.

TABLA V d - Kr

FUNCIONAL	- E (a.u.)
HF	2 752.056
HF-MBS	2 744.5196
TFD1/9W4to $\beta$	2 766.0618
TFD1/9W $\alpha\beta$	2 793.1147
TFD1/9W4to $\alpha\beta$	2 737.9328
M.Bader	2 857.8384

TABLA VI a PARAMETROS HELIO

FUNCIONAL	ORBITAL (1s)
HF-MBS	1.6875
TFD1/9W $\alpha\beta$	1.6747
TFD1/9W4to $\alpha\beta$	1.6252

TABLA VI b PARAMETROS NEON

FUNCIONAL	1s	2s	2p
HF-MBS	9.6421	2.8792	2.8792
TFD1/9W	9.4350	2.9418	2.9418
TFD1/9W <sup>a</sup>	9.7916	0.9201	3.5693
TFD1/9W4to	9.2126	2.9451	2.9451
TFD1/9W4to <sup>a</sup>	9.5961	0.9416	3.5759
TFD1/9W4to $\beta$	9.2774	2.9548	2.9548
TFD1/9W $\alpha\beta$	9.4684	2.9634	2.9634
TFD1/9W4to $\alpha\beta$	9.2449	2.9668	2.9668
TFD1/9W4to $\alpha\beta$ <sup>a</sup>	9.6313	0.9540	3.5977
M. Bader	9.6662	2.8559	2.8559

<sup>a</sup> Parámetros libres.

TABLA VI c PARAMETROS Ar

FUNCIONAL	1s	2s	2p	3s	3p
HF-MBS	17.5075	6.1152	7.0041	2.5856	2.2547
TFD1/9W4to	16.8106	6.7156	6.7156	2.7800	2.7800
TFD1/9W4to $\beta^a$	17.9582	3.2600	7.4807	1.3700	3.4700
TFD1/9W $\alpha\beta$	17.2049	6.6965	6.6965	2.8018	2.8018
TFD1/9W4to $\alpha\beta$	16.7808	6.7145	6.7145	2.8009	2.8009
M.Bader	16.8731	7.1419	7.1419	3.0391	3.0391

<sup>a</sup> Parámetros libres.

TABLA VI d PARAMETROS Kr

FUNCIONAL	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
HF-MBS	35.2316	13.1990	16.0235	7.0109	6.8114	2.8289	6.8753	2.4423
TFD1/9W4to $\beta$	29.9345	9.0881	9.0881	12.1523	12.1523	12.8201	2.9281	12.8201
TFD1/9W $\alpha\beta$	30.8603	9.7397	9.7397	12.8800	12.8800	13.4287	3.1148	13.4287
TFD1/9W4to $\alpha\beta$	33.8603	7.3183	7.3183	12.5204	12.5204	12.9476	2.2577	12.9476
M. Bader	31.3685	20.2288	20.2288	3.5668	3.5668	2.8807	9.4217	2.8807

En las figs. 13 a 22 se muestran las diferentes densidades obtenidas para los átomos de He, Ne, Ar y Kr con los diferentes funcionales.

De las tablas anteriores observamos que los valores de las energías difieren en un 5% a menos del valor de HF, a excepción del átomo de Kr donde los errores son mayores. Sin embargo, podemos hacer notar que el funcional de  $TFD_{\frac{1}{9}W_4to}$  es el que presenta un mejor comportamiento, es decir, las energías cuando agrupamos los parámetros según la regla de Slater se encuentran por arriba de la energía de HF y cuando variamos libremente los parámetros la energía se encuentra muy cerca del valor de HF (átomo de Ne y de Ar aunque este último con el funcional de  $TFD_{\frac{1}{9}W_4to\beta}$ ). Con esto podemos concluir que el límite exacto de este funcional se encuentra ya muy cerca del valor de HF.

De las figs. 13-22 podemos sacar las siguientes conclusiones:

- a) Para el caso más crítico en el que podemos aplicar el modelo, átomo de Helio, se obtiene una distribución radial semejante a la de HF.
- b) Comparando las distribuciones radiales de densidad cuando variamos libremente los parámetros y cuando seguimos la regla de Slater mencionada, fig. 14 y 15 se observa que se obtienen mejores resultados si -

guiendo esta última restricción, por lo que la mayoría de los cálculos se realizaron así.

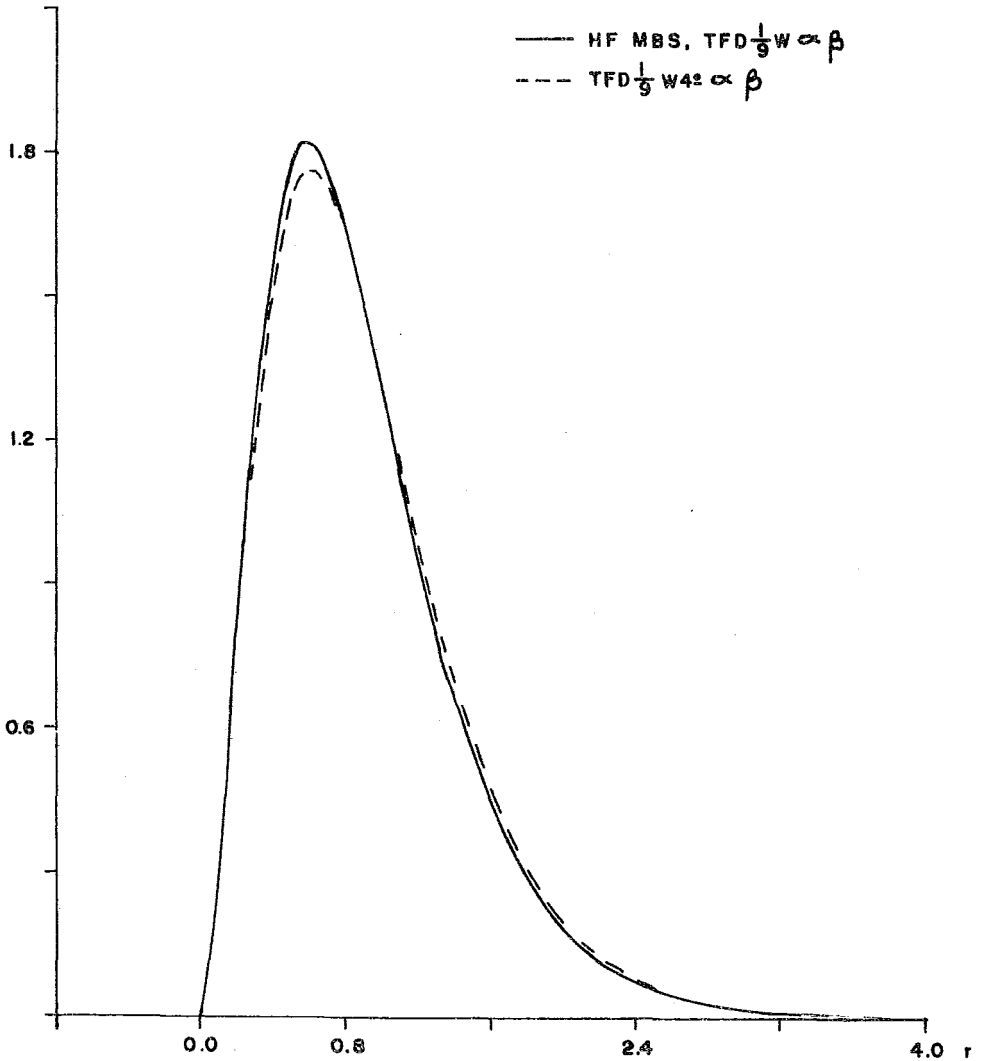
- c) Para el átomo de Ne la distribución radial obtenida con los funcionales de  $TFD_{\frac{1}{9}}W_{\alpha\beta}$ ,  $TFD_{\frac{1}{9}}W_{4to\alpha\beta}$  y de Bader, coincide casi exactamente con la de HF-MBS fig. 15 y para el átomo de Ar esta se encuentra bastante cerca, fig. 18 y 19, mejorando notablemente las distribuciones radiales de los modelos anteriores para este átomo.
- d) No se obtienen para el átomo de Kr, distribuciones radiales que representen una estructura de capa -- adecuada para los funcionales de  $TDF_{\frac{1}{9}}W_{4to\alpha\beta}$  y de Bader figs. 21 y 22, a diferencia del modelo de -- HF-MBS, fig. 20. Esto puede ser debido a que los electrones 3d del Kr, no estén bien representados dentro del modelo.

$4\pi r^2$ 

fig. 13

H<sub>o</sub>

— HF MBS,  $\text{TFD} \frac{1}{9} w \alpha \beta$   
- - -  $\text{TFD} \frac{1}{9} w^2 \alpha \beta$

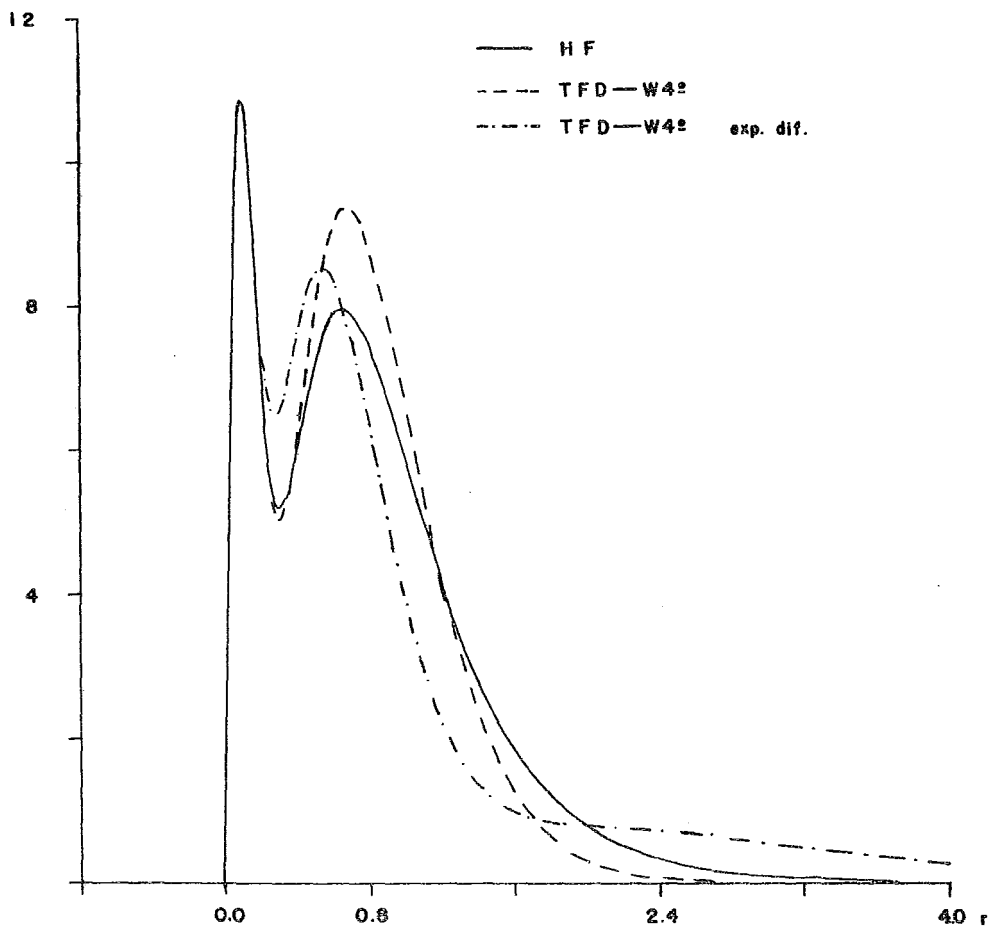




$4\pi r^2 \rho$ 

fig. 14

Ne



$4\pi r^2$ 

12

8

4

0.0

0.8

2.4

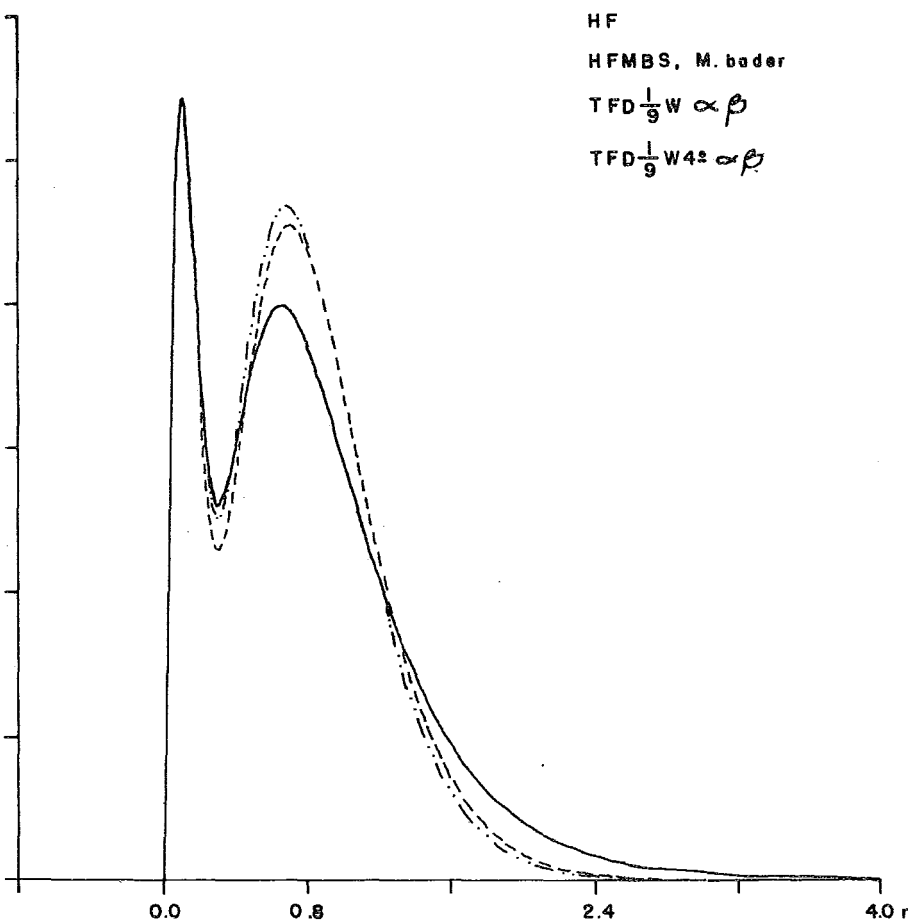
4.0 r

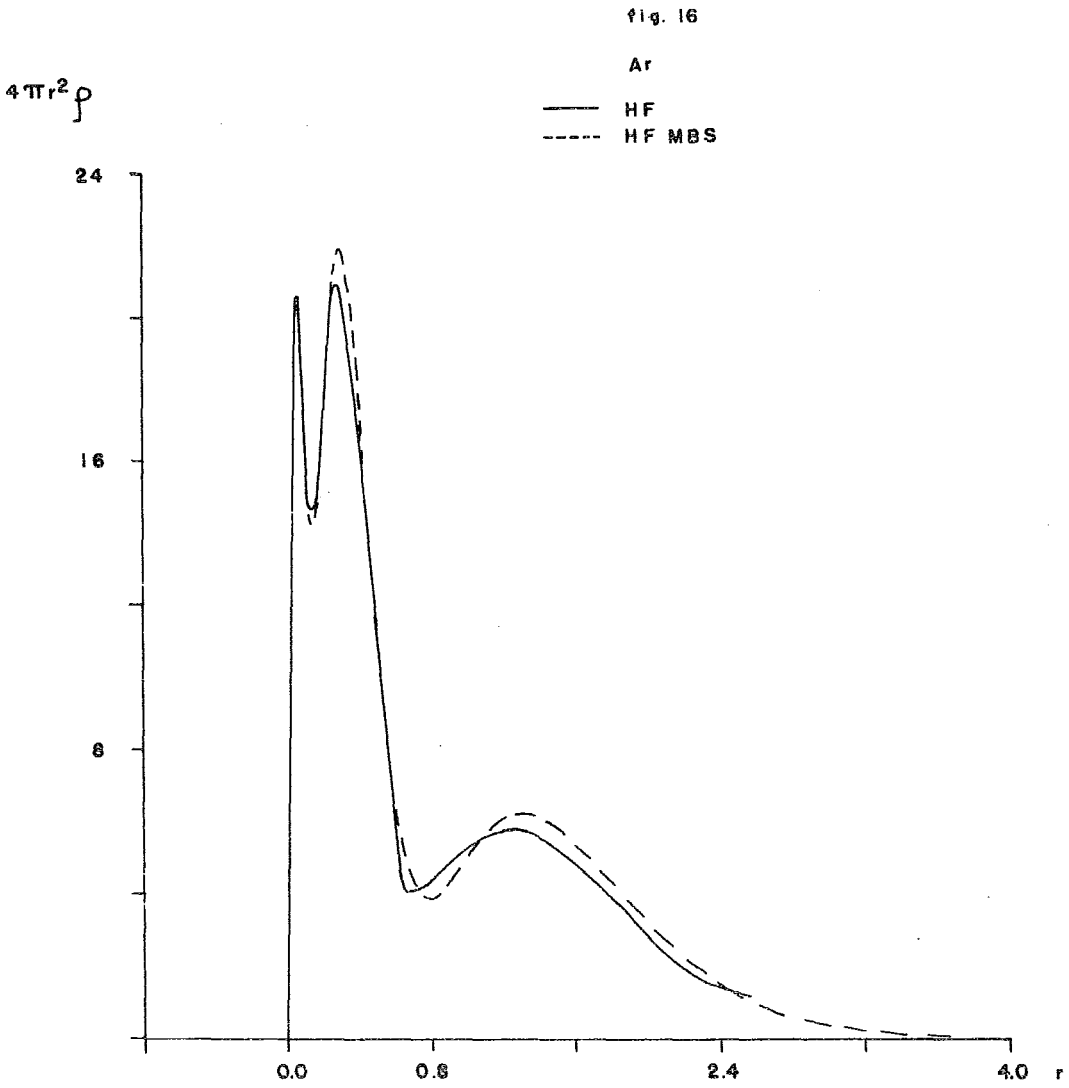
fig. 15

No

HF

HFMBS, M. bader

TFD  $\frac{1}{9}W \propto \beta$ TFD  $\frac{1}{9}W42 \propto \beta$ 



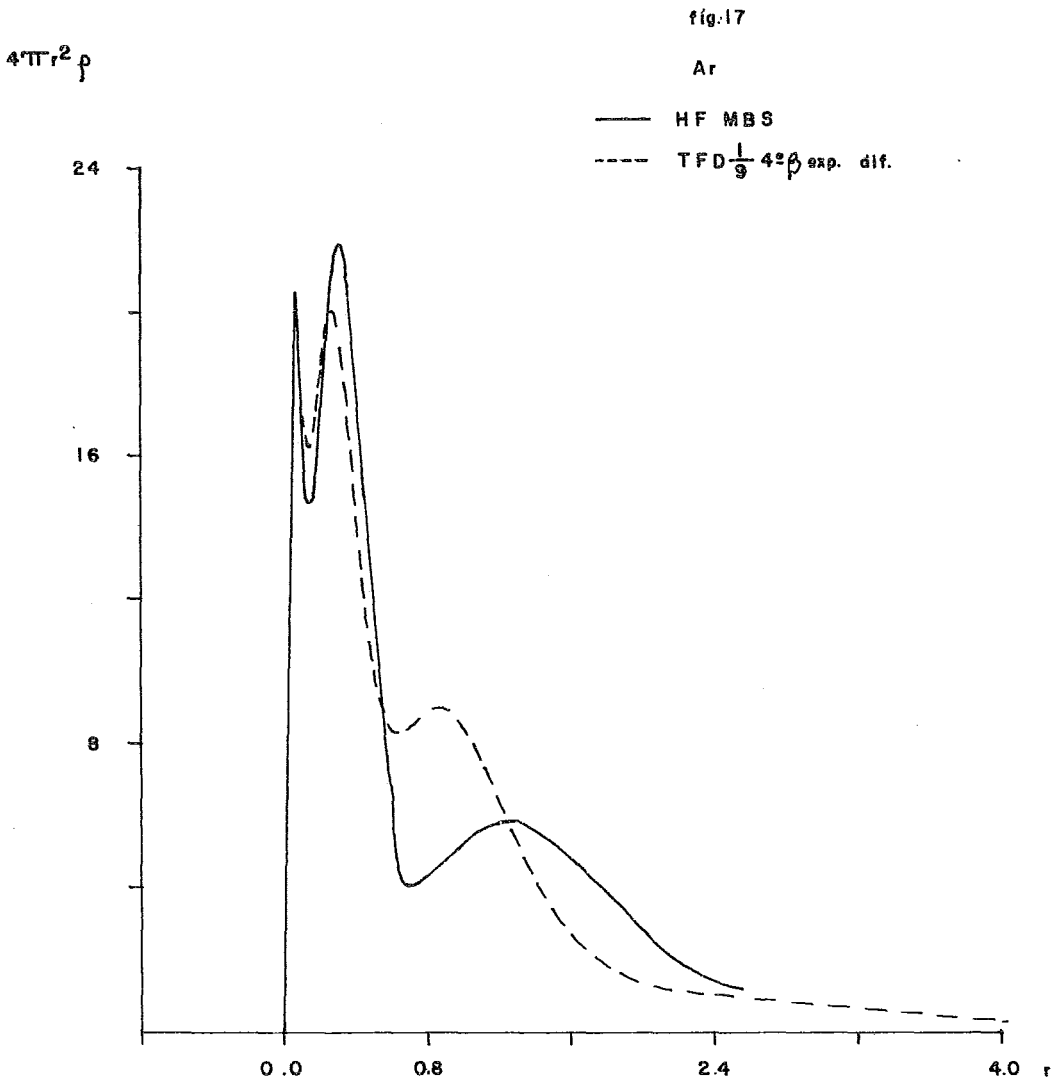
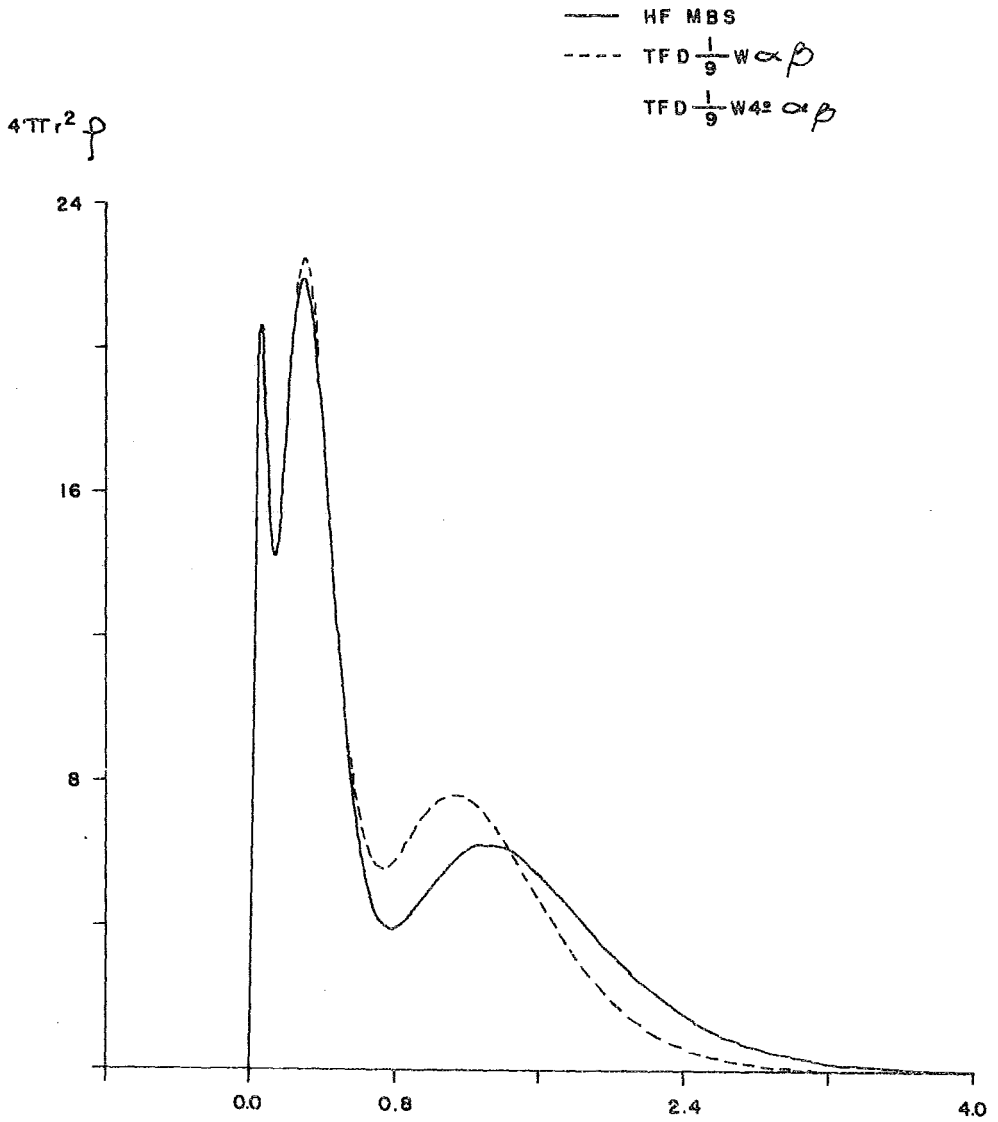
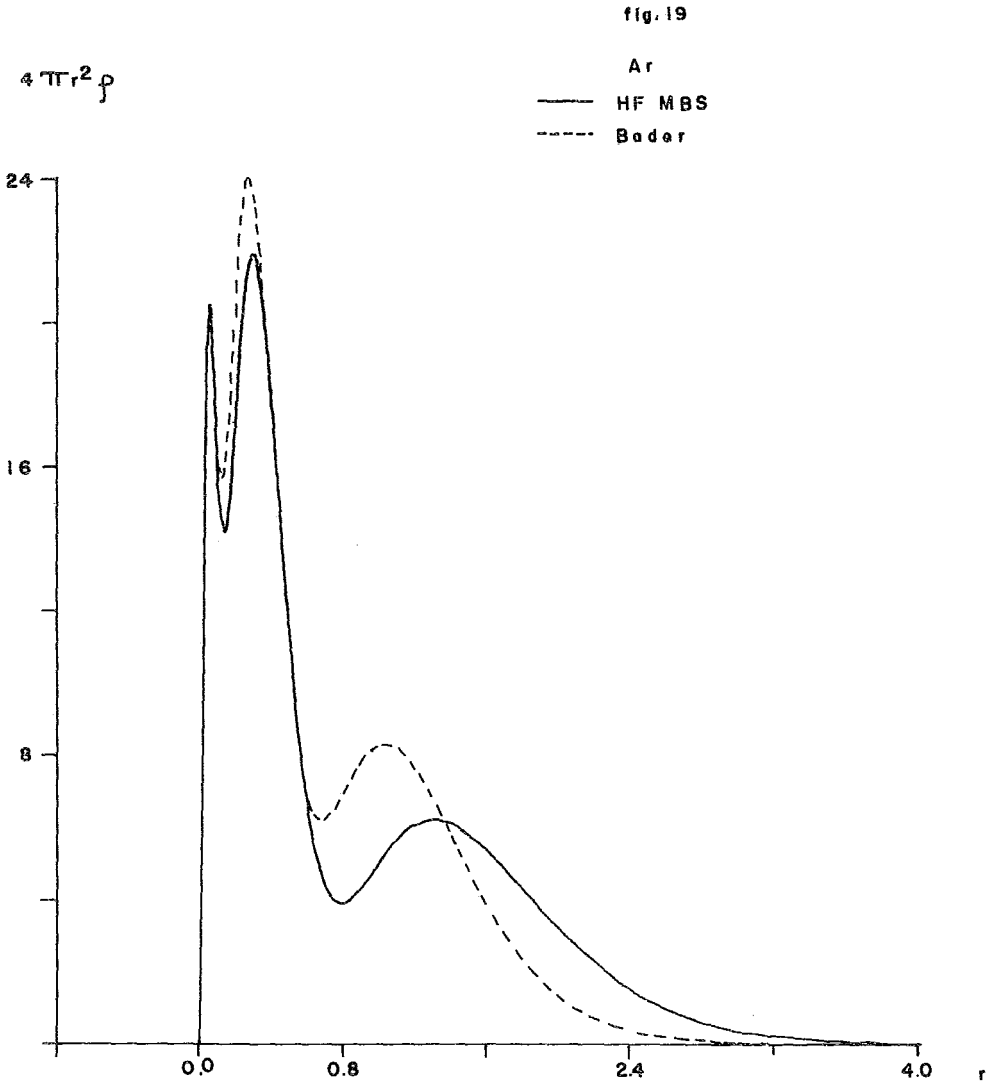


fig. 18





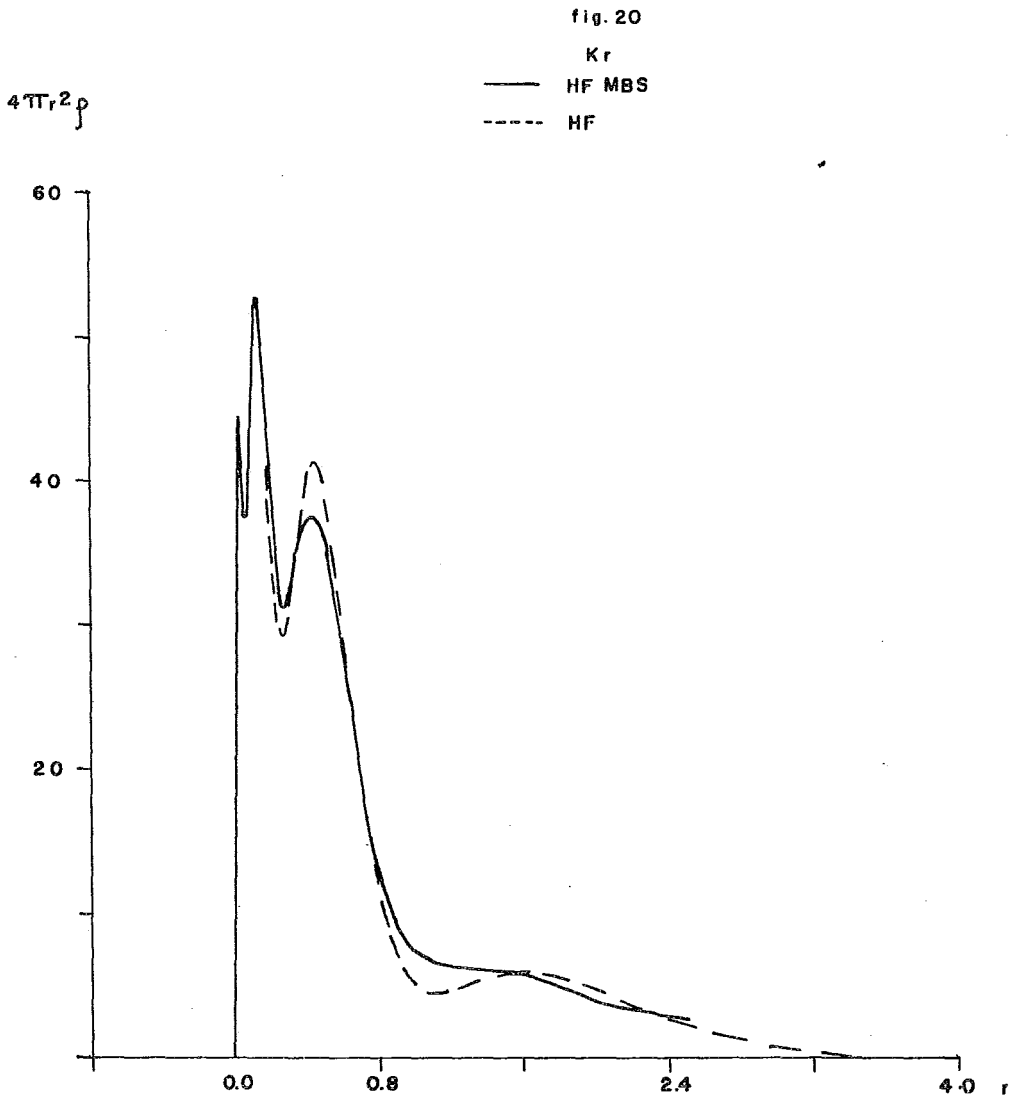
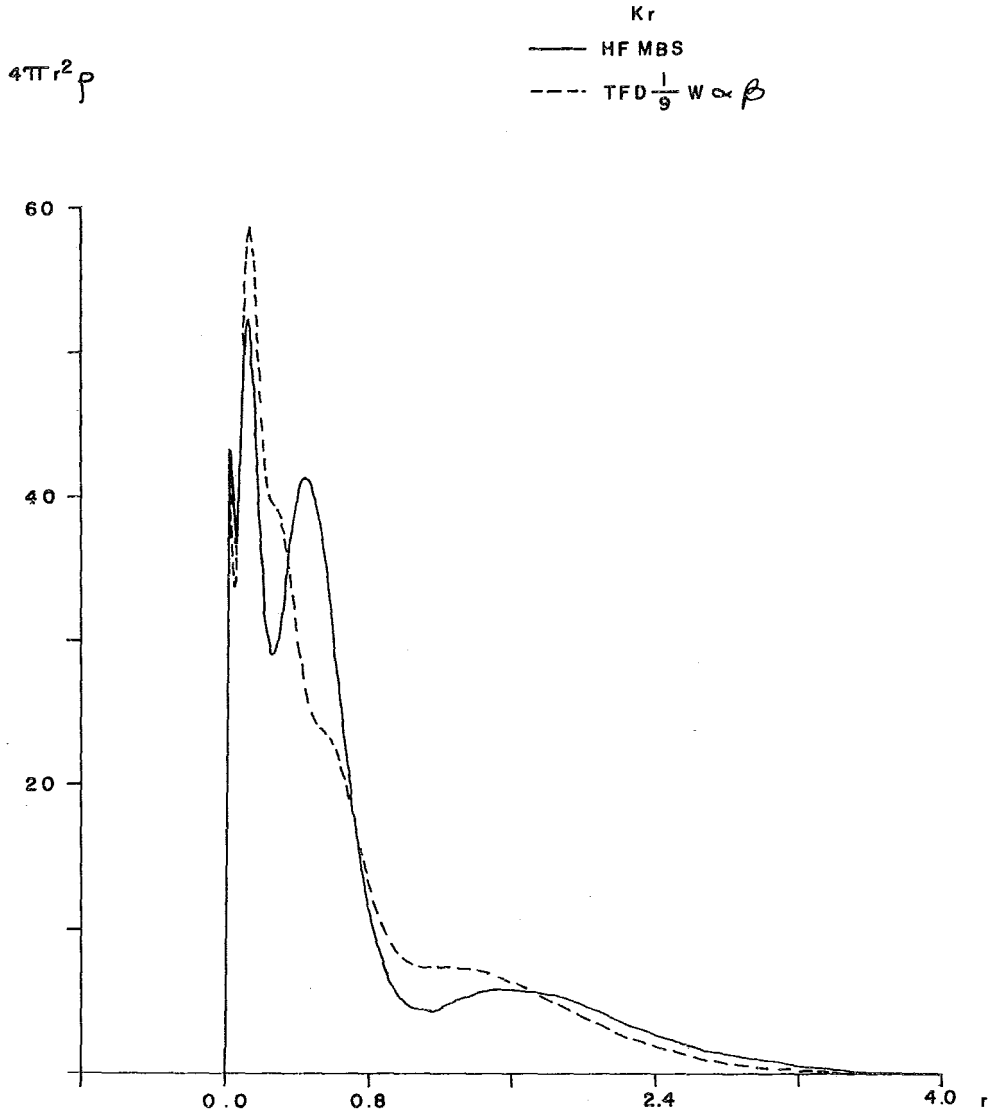
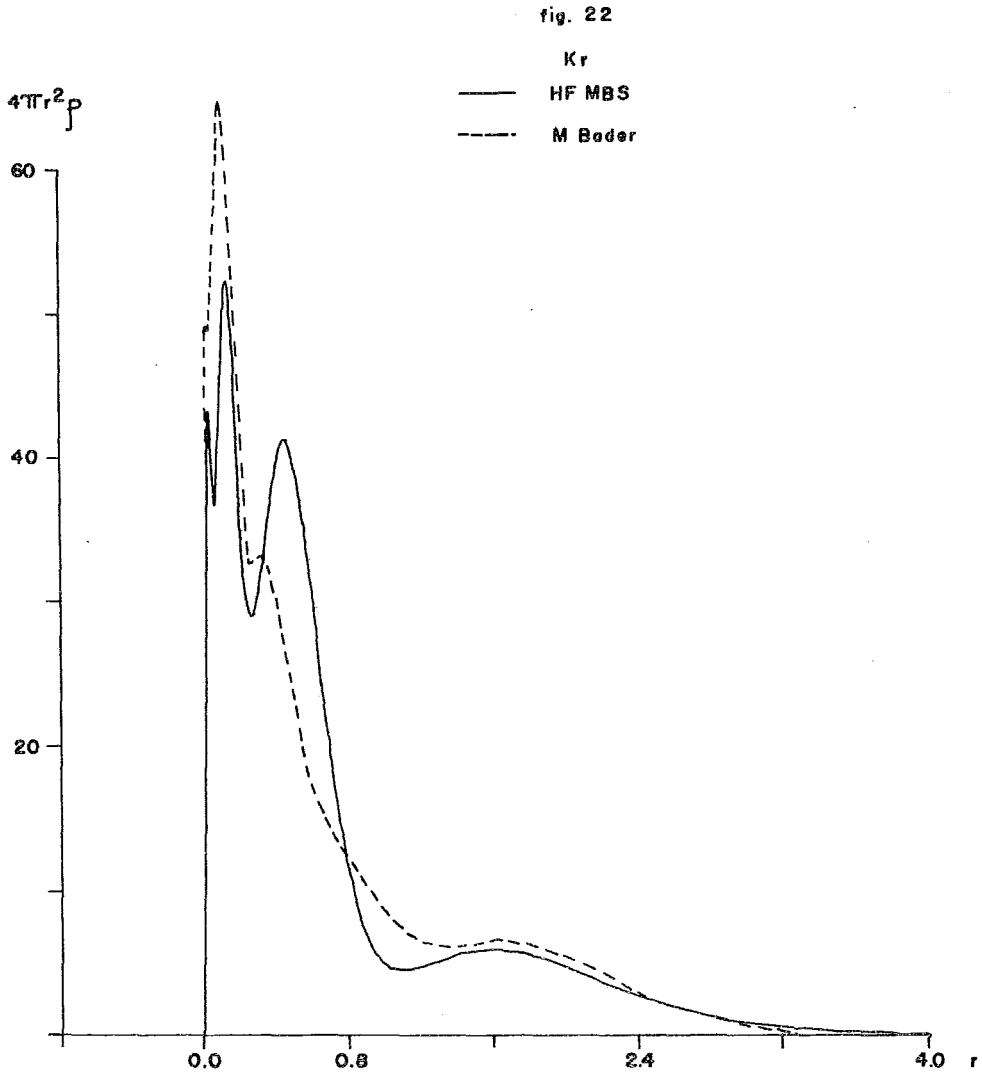


fig. 21







## V. APLICACION A MOLECULAS.

Como última aplicación de los funcionales de la densidad estudiados en esta tesis, presentaremos el cálculo de energías y longitudes de enlace en la aproximación de un solo centro para las moléculas de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{BH}_4^-$  que presentan una gran simetría esférica.

La aproximación de un solo centro<sup>4)</sup>, se basa en el hecho de que cualquier función de onda molecular puede ser expandida en términos de funciones con origen en un punto previamente escogido.

Para el cálculo de la energía y de la longitud de enlace debemos de incluir dentro del funcional la energía de interacción de los protones con el centro y entre ellos mismos,  $E_{pp}$ , y la de la densidad de carga con los protones,  $E_{pp}$ .

La energía de interacción  $E_{pp}$ , para cuatro protones colocados en los vértices de un tetraedro regular en cuyo centro se encuentra un núcleo de carga  $Z$  está dada por (en a.u.)

$$E_{pp} = \frac{4}{R} \left( Z + \frac{3\sqrt{6}}{8} \right) \quad (V-1)$$

donde  $R$  es la distancia de enlace.

Para el cálculo de la interacción de la densidad de carga electrónica con los protones, usaremos la aproximación de promediar la carga de los cuatro protones sobre una esfera de radio  $R$  con centro en el núcleo central. La expresión para  $E_{pp}$  está dada entonces por:

$$E_{pp} = -4 \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} d^3r \quad (V-2)$$

Los cálculos fueron realizados sustituyendo estas dos últimas expresiones en los funcionales y tomando a  $R$  también como parámetro libre, y los resultados obtenidos se muestran en las siguientes tablas:

TABLA VII CH<sub>4</sub>

FUNCIONAL	MODELO	-E(a.u.)	R(a.u.)
Experimental		40.53	2.07
Hartree-Fock		40.23	2.07
HF-53BS-OCA		40.07	2.08
HF-MBS-OCA		39.05	2.19
TF	Exp.Zonas, $r^{0a}$	38.21	1.90
TFD	Exp.Zonas, $r^0$	44.15	
TFD $\frac{1}{9}W$	Exp.Zonas, $r^0$	39.02	1.83
TFD $\frac{1}{9}W$	Exp.Zonas, $r^2$	37.45	1.62
TFD $\frac{1}{9}W4to$	Com.Lin, $r^0$	39.05	1.73
TFD $\frac{1}{9}W4to$	Com.Lin, $R^2$	37.88	1.86
TFD $\frac{1}{9}W \alpha\beta$	Com.Lin, (MBS)	38.37	1.86
TFD $\frac{1}{9}W4to \alpha\beta$	Com.Lin, (MBS)	39.06	1.86
M. Bader		38.55	2.09

a)

Los cálculos fueron hechos tomando la misma forma funcional para la densidad que en el caso del Ne.

TABLA VIII  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{BH}_4^-$ <sup>a</sup>

MOLECULA	FUNCIONAL	- E (a.u.)	R (a.u.)
$\text{SiH}_4$	Exp.	292.141	2.78
	HF		
	TFD1/9W $\alpha\beta$	289.48	2.49
	TFD1/9W4to $\alpha\beta$	285.70	2.49
	M. Bader	286.55	2.19
$\text{GeH}_4$	Exp.		2.91
	HF		
	TFD1/9W $\alpha\beta$	2 093.53	3.63
	TFD1/9W4to	2 071.68	3.50
	M. Bader	2 119.29	2.82
$\text{NH}_4^+$	Exp.	56.84	1.96
	HF-OCA <sup>b</sup>	56.30	1.91
	TFD1/9W $\alpha\beta$	55.38	1.76
	TFD1/9W4to $\alpha\beta$	54.42	1.76
	M. Bader	54.62	1.91
$\text{BH}_4^-$	Exp.	27.20	2.37
	HF-OCA	26.615	2.24
	TFD1/9W $\alpha\beta$	25.85	2.14
	TFD1/9W4to $\alpha\beta$	25.38	2.14
	M. Bader	25.53	2.38

<sup>a</sup> Cálculos para el M. de Comb.Lineal (MBS), tomando para la densidad la misma forma funcional que para los átomos de Ar, Kr y Ne.

<sup>b</sup> Albany & Cooper (1963).

## CONCLUSIONES.

La pregunta básica que se quería contestar en esta tesis era qué tan buena era la teoría de gas electrones descrita comparada con métodos más exactos de la mecánica cuántica, como lo es el modelo de Hartree-Fock en el cálculo de propiedad atómicas y su posible uso en el cálculo de propiedades moleculares.

La ventaja indiscutible que presenta esta teoría es que reduce el problema al estudiar un sistema de  $n$  electrones a un problema de 3 coordenadas, en donde por ejemplo el modelo de Hartree-Fock resultaría en un problema de  $3n$  coordenadas. Esto último es una ventaja práctica bastante fuerte para cuando se quieran estudiar sistemas polielectrónicos.

Considerémos la pregunta en dos aspectos, uno teórico y uno práctico.

Desde el punto de vista teórico a mi juicio, uno de los puntos más cuestionables, no en la obtención teórica de los funcionales los cuales se basan en propiedades de un gas de electrones libres, sino en la aplicación a átomos y moléculas donde la aproximación de un gas de electrones libres deja de ser válida. Por eso el trabajo de Tal y Bader

es interesante ya que trata de corregir aunque sea de una manera parcial, estudiando propiedades de la densidad electrónica atómica, para proponer después un modelo.

Podrían seguirse obteniendo correcciones cuánticas de orden mayor para la energía cinética y posiblemente correcciones cuánticas por el método de Kirzhnits a la energía de intercambio y aunque la magnitud relativa de estas correcciones con respecto a la energía total son pequeñas podrían mejorar en algo el comportamiento de la densidad electrónica.

Como defecto principal de esto último, es que las ecuaciones diferenciales que resultan (como ya lo es en la corrección de cuarto orden) son muy complicadas de resolver, con lo que se está perdiendo la simplicidad del modelo.

Por tanto pienso que un camino más realista para la obtención de funcionales de la densidad, sería partir de aproximaciones que ya tomarán en cuenta propiedades de la densidad electrónica en átomos como su comportamiento cerca y lejos del núcleo, como podría ser obteniendo teóricamente o modelando alguna forma para las matrices de densidad de primero y segundo orden.

Desde el punto de vista práctico, a partir de los resultados obtenidos aquí, parece ser que los funcionales empiezan a ser predictivos, pero a mi juicio no es posible ex-

traer de ellos un método de aplicación, el cual seguir, para problemas mas complicados que resultan en el estudio de moléculas.

Por todo ésto, considero que seguir ampliando este trabajo no es adecuado en este momento porque su capacidad predictiva no es competitiva con otros modelos que se usan actualmente para estudiar propiedades atómicas y moleculares y que todavía deben mejorarse los funcionales para que lleguen a lograr ésto.

---



## REFERENCIAS.

1. P. Hohenberg y W. Kohn, Phys Rev. B136, 8464 (1964).
2. L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil Soc. 23, 542 (1927),  
E. Fermi, Z. Physik 48 (1928).
3. K. S. Viswanatan, The many-electron problem, Asia Publishing House, (1966).
4. H. A. Bethe y R. Jackiw, Intermediate Quantum Mechanics, W.A. Benjamin, Inc. (1968).
5. S. Kobayashi, T. M tsubuma, S. Nagai y K. Vmeda, J.Phys Soc. Japan 10, 759 (1955).
6. R. Lalter, Phys. Rev. 99, 510 (1955).
7. N. H. March, Adv. in Phys. 6, 1 (1957).
8. S. Fraga, Theoret, Quim. Acta 2, 406 (1964).
9. O. B. Firsov J. Exptl. Theor, Phys. 32, 1464 (1957),  
Soviet Phys. J.E.T.P. 5, 1192 (1957).
10. J. Jensen, Z. Physik. 77, 722 (1932).
11. R.E. Roberts Phys. Rev. 170, 8 (1968).
12. A.S. Kompaneets y E.S. Pavlovskii, Soviet Phys. J.E.T.P. 4, 328 (1957).
13. P. Dirac, Proc. Cambridge. Philos Soc. 26, 376 (1930).
14. L. Landay y Lifshitz, Mecánica Cuántica (Teoría no relativista) Vol. 3, Cap. VII, Ed. Reverté, S.A.

15. C.F. Weizsacker. Z.Phys. 96, 431 (1935).
16. Gelfand y Fomin, Cálculus of Variations, Prentice Hall.
17. K. Yonei y Y. Tomishima. J. Phys. Soc. Jap, 20, 1051 (1965).
18. K. Yonei y Y. Tomishima. J. Phys, Soc. Jap, 21, 142 (1966).
19. R. Berg y L. Wilets, Proc. Phys, Soc. London 68-A, 229 (1955)..
20. D. A. Kirzhits, J. Exptl. Theor, Phys, (URSS) 32, 115 (1957), (Sov. Phys, J.E.T.P. 5, 64 (1957)
21. C.H. Hodges, Can. J. Phys. 51, 1428 (1973).
22. Geldart, D.J.W. Rasolt M. y Taylor R., Solid State Commun, 10, 279 (1972).
23. K. B. Wolf, Integral Transforms in Science and Engineering Plenum Publ. Corp. New York, 1979.
24. J. L. Gázquez, E. Ortiz y J. Keller, Int. J. Quantum Chem Symp, 13, 000 (1979).
25. Y. Tal y R.F.W. Bader, Int. J. of Quantum Chem. Symp, 12, 153 (1978).
26. E. Steiner, J. of. Chem Phys 39, 2365 (1963).
27. M. M. Morrell, R. G. Parr y M. Levy, J. Chem. Phys 62, 549 (1975).
28. M. Hoffmann-Ostenhof y T. Hoffmann Ostenhof, Phys Rev. A16, 1782 (1977).
29. W. Kohn y L. J. Sham, Phys Rev. A1, 764, 1970.

30. Yskim y R.G. Gordon, J. Chem Phys, 60, 1842 (1974).
31. C.C. Shih, Phys, Rev. A14, 919 (1976).
32. W. P. Wang, R. G. Parr, D.R. Murphy y G.A.Henderson (hem, Phys hett, 43, 409 (1976).
33. Y. Tomishima y K. Yonei, J. Phys Soc. Japan 21, 142 (1966).
34. Wen-Ping Wang y Robert G. Parr, Phys Review A16, 891 (1977)
35. La D<sub>e</sub>mostración para el caso de un átomo esféricamente simétrico se puede encontrar en H. Weinstein, P.Politzer, S. Srebrenik, Theor Chim. Acta 38, 159 (1975).
36. N. H. March y J. S. Plaskett, Proc. R. Soc. Lond, A235, 419 (1956).
37. J. C. Slater, Phys, Rev. 36, 57 (1930).
38. S. Lange, Algebra Lineal, Ed. Fondo Educativo Interamericano, S. A. 1973.
39. J. L. Gázquez y E. Hernández. Notas de la Esc. Latinoamericana de Química Cuántica, San Miguel Regla, 1974. (En Prensa).
40. E. Clement, y D. L. Raimondi, The Journal of Chem Phys 38, 2686 (1963).
41. D. M. Bishop. Single-Center Molecular. Wave Functions.
42. K. Hensen, M. Achatz y R. Muller, Theoret, Chim. Acta (Berlin) 28, 297 (1973).