

**Atomos Confinados dentro de  
la Teoría de Funcionales de la  
Densidad**

Tesis que presenta el  
M. en C. Jorge Garza Olguín  
para la obtención del grado de  
Doctor en Ciencias.  
Julio, 1997

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
IZTAPALAPA  
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

---

A Rubi y a mi hijo Jorgito, por su apoyo incondicional y por mis ratos de histeria que han tenido que soportar.

# AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecerle a los miembros del jurado el tiempo de dedicación que invirtieron en revisar esta tesis. A mi profesor Alberto Vela por la confianza que ha depositado en mí en todo momento y por tratarme más como un colega que como un estudiante. A Rubicelia Vargas, que en gran medida contribuyó con esta tesis, principalmente en la parte computacional.

Tengo la fortuna de trabajar en el área de Fisicoquímica Teórica, porque las discusiones académicas que se generan ahí son siempre valiosas y fructíferas. Le agradezco a Marcelo Galván su disposición de ofrecer las mejores condiciones de trabajo. También le agradezco a Andrés Cedillo sus comentarios y críticas hacia el trabajo que he desarrollado. A Ana Martínez por su amistad.

Finalmente quiero agradecerle a mis padres y a mis hermanos las enseñanzas que día a día me dan.

# PREFACIO

La Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) es una herramienta útil para el estudio de la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos. En particular el modelo de Kohn y Sham tiene una gran aceptación por parte de las personas dedicadas a la Química Computacional. Tan es así que se ha implementado en códigos computacionales desarrollados dentro del contexto de la Química Cuántica de la Ecuación de Schroedinger.

En el estudio de átomos y moléculas, hasta ahora, se obtiene la estructura electrónica de estas especies suponiendo que la densidad electrónica se cancela a grandes distancias. Sin embargo, con los códigos actuales es imposible obtener la estructura electrónica de una especie química confinada en una región, de tal forma que la densidad electrónica se cancele en una distancia finita.

Precisamente por lo anterior, la parte principal de esta tesis consiste en desarrollar una metodología que permita el estudio de la estructura electrónica en átomos confinados dentro del marco de la TFD. Además se muestra su importancia con algunas aplicaciones que se discuten al final de la tesis, donde se simula un átomo sometido a altas presiones. Por supuesto que estos estudios pueden incidir directamente en la Geofísica, ya que son estas condiciones a las que está expuesta la materia dentro de la Tierra, o adoptando un punto de vista químico se podría pensar en el diseño de nuevos materiales bajo estas circunstancias.

Los primeros dos capítulos dan una visión general de la TFD, y de lo que existe en la literatura con respecto a átomos confinados, así que estos dos capítulos conforman la introducción de la tesis; las aportaciones originales se presentan en los restantes. En el Capítulo 3 se discute una extensión del Modelo de Thomas y Fermi Modificado para poder estudiar la dependencia de la densidad electrónica en el núcleo con el volumen de confinamiento. En el capítulo 4 se implementa una metodología que permite resolver numéricamente las ecuaciones

de Kohn-Sham sujetas a las condiciones a la frontera de Dirichlet, presentando en los capítulos 5 y 6 algunas aplicaciones de esta metodología. Además existen tres apéndices para puntualizar algunos temas específicos relacionados con los capítulos 2, 3 y 4.

Esta Tesis se desarrolló en su totalidad en el Area de Fisicoquímica Teórica de la UAM-Iztapalapa bajo la supervisión del Dr. Alberto Vela.

# Contenido

<b>1. La Función de Onda y la Teoría de Funcionales de la Densidad</b>	<b>1</b>
1A. El Método de Hartree-Fock.	1
1B. El Método de Thomas y Fermi.	4
1C. La Teoría de Funcionales de la Densidad.	8
1D. El Método de Kohn y Sham.	8
1E. Las Ecuaciones de Kohn-Sham y el Método $X_{\alpha}$ .	12
1F. La Energía de Correlación dentro de la Aproximación del Gas de Electrones.	13
1G. La Aproximación No Local.	14
1H. El Modelo de Kohn-Sham Espín Polarizado.	15
1I. Corrección por Auto Interacción.	16
<b>2. Atomos Bajo Presión</b>	<b>18</b>
2A. Introducción.	18
2B. El Modelo de Thomas y Fermi aplicado a Atomos Bajo Presión.	19
2C. Evaluación de la Presión en el Modelo de Thomas y Fermi.	23
2D. El Atomo de Hidrógeno Confinado.	24
2E. Evaluación de la Presión en el Atomo de Hidrógeno.	26
2F. El Método de Hartree-Fock aplicado a Atomos Confinados.	28
2G. Las ecuaciones de Hartree-Fock-Slater en Atomos Bajo Presión.	30
<b>3. El Modelo de Thomas y Fermi Modificado</b>	
3A. La Condición de Cusp en el Modelo de Thomas y Fermi.	33
3B. Atomos Bajo Presión en el Modelo de Thomas y Fermi Modificado.	43
<b>4. La Teoría de Funcionales de la Densidad Aplicada a Atomos Confinados</b>	<b>48</b>
4A. Imponiendo el Confinamiento en las Ecuaciones de Kohn y Sham.	48
4B. Planteamiento Numérico.	50
4C. Atomo de Hidrógeno Confinado.	54
4D. Atomos Multi-Electrónicos.	57
4E. El efecto de la Auto Interacción y la Correlación en los Atomos Confinados.	62
<b>5. Caracterización de la Densidad Electrónica en Atomos Confinados</b>	<b>66</b>
5A. La Estructura de Capas en Sistemas Atómicos.	66
5B. El Potencial Electrostático Local Promedio dentro de la Teoría de Funcionales de la Densidad.	67

$$\sum_b \hat{K}_b \phi_a(\sigma \mathbf{r}) \equiv -\frac{3}{2} \alpha \left\{ \frac{3}{\pi} \sum_{b=1}^N \phi_b^*(\sigma \mathbf{r}) \phi_b(\sigma \mathbf{r}) \right\}^{1/3} \phi_a(\sigma \mathbf{r}). \quad (1.8)$$

Una consecuencia de escribir  $\Psi$  como se propuso en la ec. (1.3), es que la densidad electrónica,

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int d\sigma_1 d\sigma_2 d\mathbf{r}_2 d\sigma_3 d\mathbf{r}_3 \dots d\sigma_N d\mathbf{r}_N \Psi^*(\sigma_1 \mathbf{r}_1 \dots \sigma_N \mathbf{r}_N) \Psi(\sigma_1 \mathbf{r}_1 \dots \sigma_N \mathbf{r}_N) \quad (1.9)$$

toma la forma

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \phi_i^\sigma(\mathbf{r})^* \phi_i^\sigma(\mathbf{r}), \quad (1.10)$$

siendo  $N_\sigma$  el número de electrones con espín  $\sigma$ .

Aunque el método de HF es una buena aproximación a la función de onda y, por lo tanto, proporciona una razonable estimación a la energía total del sistema, carece de un ingrediente principal muy importante de la estructura electrónica. Este ingrediente es la correlación electrónica, la cual, según Löwdin, se define como la diferencia entre la energía no relativista y la energía obtenida por HF, esto es

$$E_C = E_{\text{exp}}^{\text{NR}} - E_{\text{HF}}, \quad (1.11)$$

donde  $E_C$  es la energía de correlación[1-3,7].

## 1B. El Método de Thomas y Fermi.

Otra forma de obtener la estructura electrónica en átomos, fue sugerida por Thomas[8] y Fermi[9] (TF), quienes utilizaron como variable básica a la densidad electrónica, la cual depende solamente de una coordenada espacial (ver ec.(1.9)).

Usando argumentos estadísticos, Thomas y Fermi mostraron que la energía del sistema puede aproximarse por

$$E[\rho] = C_F \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^{5/3} + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}), \quad (1.12)$$

donde  $v(\mathbf{r})$  es el potencial externo, que en el caso de átomos es  $-\frac{Z}{r}$  y

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}.$$

Dentro de este modelo, la densidad del estado basal del sistema de  $N$  electrones es aquella que minimice a la ec.(1.12), sujeta a la restricción

$$N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}). \quad (1.13)$$

Así se tiene que minimizar libremente el funcional

$$\delta \left\{ E - \mu \left( \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - N \right) \right\} = 0, \quad (1.14)$$

siendo  $\mu$  el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción de la ec.(1.13). En este caso se obtiene la siguiente ecuación de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{5}{3} \rho(\mathbf{r})^{2/3} - \frac{Z}{r} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.15)$$

que al definir el potencial electrostático como

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{Z}{r} - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.16)$$

permite obtener una expresión para la densidad electrónica en términos de  $\mu$  y  $\varphi$ :

$$\rho(\mathbf{r}) = \left( \frac{3}{5 C_F} \right)^{3/2} [\mu + \varphi(\mathbf{r})]^{3/2}. \quad (1.17)$$

Aunque se tiene una expresión sencilla tanto  $\mu$  como  $\varphi$  son desconocidos.

Para resolver la ecuación de Euler-Lagrange se define a la función de apantallamiento  $Q(\mathbf{r})$  como

$$\mu + \varphi(\mathbf{r}) \equiv \frac{Z}{r} Q(\mathbf{r}), \quad (1.18)$$

y utilizando la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) - 4\pi Z\delta(\mathbf{r}), \quad (1.19)$$

se obtiene que

$$\frac{d^2 Q(\mathbf{r})}{dr^2} = 4\pi \left( \frac{3}{5 C_F} \right)^{3/2} \left( \frac{Z}{r} \right)^{1/2} Q(\mathbf{r})^{3/2} \quad (1.20)$$

con  $Q(0)=1$ . Siendo esta condición necesaria para tener el comportamiento correcto del potencial electrostático cerca del origen.

Al usar la variable  $x = \left( \frac{128}{9\pi^2} \right)^{1/3} Z^{1/3} r$ , la ec. (1.20) se transforma en la ecuación diferencial de TF,

$$\frac{d^2 Q(x)}{dx^2} = \frac{Q(x)^{3/2}}{x^{1/2}}, \quad (1.21)$$

la cual debe satisfacer las condiciones  $Q(0)=1$  y  $Q=0$  para  $x$  tendiendo a infinito debido al comportamiento de la densidad electrónica en la región asintótica.

Una vez que se ha obtenido  $Q$ , se puede evaluar la energía total o cualquier otra propiedad del sistema. El tener un modelo tan sencillo ha permitido abordar problemas de muy diversa índole y, en particular, se ha tratado el problema de átomos bajo presión, el cual se discutirá en el siguiente capítulo.

Aquí se ha descrito brevemente la manera de obtener la ec.(1.21). Esta ecuación se ha estudiado desde diversos puntos de vista, ya que hasta ahora no se ha encontrado una expresión cerrada para  $Q(x)$ . Por supuesto que se tienen varias aproximaciones analíticas, pero continúa siendo un tema abierto dentro de la disciplina de las ecuaciones diferenciales no lineales.

Por otra parte, también se tiene un estudio extenso para la solución

numérica de la ec.(1.21). Por el momento no se darán los detalles del planteamiento numérico, pero sí se hará una observación importante que será utilizada en capítulos posteriores.

Al integrar la ecuación de Poisson sobre una esfera de radio  $R_c$ , se tendrán  $N_c$  electrones contenidos dentro de esta esfera. Si se aplica la ley de Gauss se obtiene que

$$4\pi R_c^2 \left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{r=R_c} = 4\pi (N_c - Z), \quad (1.22)$$

o en términos de  $Q(r)$

$$R_c \left. \frac{dQ}{dr} \right|_{r=R_c} - Q(R_c) = \frac{N_c}{Z} - 1. \quad (1.23)$$

Si se estuviera interesado en imponer  $Q(R_c)=0$ , la única posibilidad de que  $Q$  corte el eje de las abscisas es que su derivada sea negativa, por lo que  $N_c < Z$ . Esto quiere decir que solamente en un catión se puede asegurar que  $Q(R_c)=0$ , lo cual implica que los cationes en el modelo de TF son de tamaño finito.

El modelo de Thomas y Fermi es simple y proporciona información de la estructura electrónica en átomos, pero tiene graves deficiencias que provocaron un desinterés por el modelo. Algunos de estos defectos son:

- La densidad electrónica evaluada en el núcleo diverge ya que su comportamiento cerca del origen es  $\rho(r) \approx r^{-3/2}$ .
- No se presenta la estructura de capas de un átomo[10].
- No es posible la formación de moléculas[11,12].

Para corregir estas deficiencias se han propuesto varias modificaciones al modelo de TF. Desafortunadamente las mejoras obtenidas no son tan relevantes para pensar que este sea el modelo que sirva para el estudio de cualquier sistema electrónico.

## 1C. La Teoría de Funcionales de la Densidad.

Hasta que en 1963 Hohenberg y Kohn[13] propusieron y demostraron dos teoremas, se logró comprender que el modelo de TF y sus variantes son un caso particular de una teoría más general: la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) [14].

El primer teorema asegura la existencia de un funcional de la densidad que permite obtener la energía del estado basal de un sistema electrónico,

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}). \quad (1.24)$$

Al igual que en el modelo de TF,  $v(\mathbf{r})$  es el potencial externo,  $(-\frac{Z}{r}$  en el caso de átomos). A  $F[\rho]$  se le conoce como el funcional universal ya que no depende explícitamente del potencial externo, y contiene a la energía cinética y la interacción electrón-electrón.

Dentro de este contexto, el funcional universal del modelo de TF está dado por

$$F_{TF}[\rho] = C_F \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^{5/3} + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.25)$$

En el segundo teorema se establece un principio variacional:

$$E[\rho] \geq E[\rho_0], \quad (1.26)$$

donde la igualdad se satisface sólo en el caso de que  $\rho$  corresponda a la densidad electrónica del estado basal,  $\rho_0$ .

Desafortunadamente Hohenberg y Kohn no indican la forma de encontrar al funcional universal exacto, con lo que se tienen sólo aproximaciones a esta cantidad.

## 1D. El Método de Kohn y Sham.

La variante más exitosa de la TFD es la propuesta hecha por Kohn y Sham

(KS) [15]. En este método se propone que el funcional universal se divida en tres partes,

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1.27)$$

la cual tiene dos contribuciones conocidas,  $T_s[\rho]$  y  $J[\rho]$ , y una cantidad desconocida,  $E_{xc}[\rho]$ .

$T_s[\rho]$  representa la energía cinética de un sistema de partículas independientes, cuya densidad electrónica es igual a la del sistema interactuante. Esto significa que cada partícula del sistema va a estar descrita por una función  $\psi_i(\mathbf{r})$ , recurriendo así al concepto de orbital de KS. En términos de estos orbitales, la energía cinética  $T_s[\rho]$  está dada por

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (1.28)$$

y la densidad se construye a partir de los orbitales de KS como

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.29)$$

De esta manera se asegura que la función de onda del sistema no interactuante asociada a la densidad electrónica de Kohn-Sham esté representada por un determinante, ya que, como se vio en la sección 1A, en este caso la densidad electrónica se puede escribir como en la ec.(1.29).

El funcional  $J[\rho]$  representa la interacción coulombica clásica generada por la densidad electrónica y está dado por

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.30)$$

Ya que el funcional universal contiene el término de energía cinética  $T[\rho]$ , y la interacción electrón-electrón  $V_{ee}[\rho]$ , entonces

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (1.31)$$

De la definición de  $E_{xc}[\rho]$ , es claro que contiene los efectos cuánticos que exhibe el sistema, y se le denomina funcional de intercambio y correlación.

Teniendo una forma explícita para la energía total en términos de los orbitales  $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ , se puede hacer uso del principio variacional para encontrar los orbitales que minimicen a la energía. Así, estos orbitales de KS se obtienen al resolver

$$\delta \left\{ F_{KS}[\rho] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \left( \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right) \right\} = 0, \quad (1.32)$$

donde se ha impuesto la restricción de ortonormalidad a través de los multiplicadores de Lagrange  $\epsilon_{ij}$ .

Llevando a cabo la variación con respecto a los orbitales, se obtiene una ecuación diferencial para cada orbital:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \psi_j(\mathbf{r}), \quad (1.33)$$

siendo  $\delta J/\delta\rho$  y  $\delta E_{xc}/\delta\rho$  las primeras derivadas funcionales de  $J[\rho]$  y  $E_{xc}[\rho]$ , respectivamente.

Ya que los  $\varepsilon_{ij}$  forman una matriz hermitiana, ésta se puede diagonalizar por una transformación unitaria y como esta transformación no afectan a las derivadas funcionales de  $J[\rho]$  y  $E_{xc}[\rho]$ , se obtienen las ecuaciones canónicas de Kohn-Sham o simplemente la ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}); \quad i=1,2,\dots,N. \quad (1.34)$$

Como las derivadas funcionales  $\delta J/\delta\rho$  y  $\delta E_{xc}/\delta\rho$  dependen explícitamente de  $\rho(\mathbf{r})$ , es necesario recurrir a un proceso iterativo. Por ejemplo, se puede proponer una densidad inicial para construir el potencial efectivo,

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})}, \quad (1.35)$$

y así poder resolver el problema de valores propios planteado por la ec.(1.34). De aquí, se obtiene un conjunto de funciones  $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ , con el cual se construye una nueva densidad y con ésta un nuevo  $v_{\text{eff}}$ , hasta llegar a la convergencia.

El planteamiento dado por Kohn y Sham es una forma inteligente y elegante de encontrar la estructura electrónica en átomos, moléculas y sólidos. Desafortunadamente, hasta la fecha no se conoce el funcional exacto de intercambio y correlación, teniendo solamente aproximaciones a distintos niveles y por lo tanto con diferentes grados de complejidad.

Una forma de aproximar a  $E_{xc}$ , es suponer que las contribuciones de

intercambio y correlación se pueden separar[11], esto es

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]. \quad (1.36)$$

Desde este punto de vista, se tienen varias aproximaciones al intercambio y a la correlación por separado. Algunas de estas aproximaciones se presentarán en este capítulo.

## 1E. Las Ecuaciones de Kohn-Sham y el Método $X_\alpha$ .

Una primera aproximación al funcional de la ec.(1.36) es despreciar la contribución de correlación, teniendo solo que diseñar aproximaciones de intercambio.

La primera aproximación al intercambio fue hecha a través del gas de electrones, en donde Dirac[16] encontró por argumentos estadísticos que

$$E_x[\rho] \cong -c_x \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^{4/3}, \quad (1.37)$$

con  $c_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$ . Con esta aproximación las ecuaciones de KS toman la forma

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{1/3} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.38)$$

donde se ha hecho uso de que

$$\frac{\delta J}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.39)$$

Al comparar la ec.(1.38) con la ec.(1.8) obtenida por el Slater, se encuentra que son equivalentes, solamente que difieren en una constante en el término de

intercambio. De hecho, esta constante se había utilizado como un parámetro ajustable antes de la aparición de las ecuaciones de KS[17-20], identificando a esta aproximación como la aproximación  $X_\alpha$ . Se puede decir que esta aproximación es una variante de las ecuaciones de Kohn-Sham.

## 1F. La Energía de Correlación dentro de la Aproximación del Gas de Electrones.

La aproximación del gas de electrones se cumple cuando la relación  $N/V$  es finita en el límite  $N \rightarrow \infty$  y  $V \rightarrow \infty$ , siendo  $N$  el número de electrones contenidos en un volumen  $V$ [14]. En este caso el funcional de correlación se puede escribir como

$$E_c[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c(\rho). \quad (1.40)$$

La densidad de energía de correlación,  $\varepsilon_c(\rho)$ , se conoce exactamente sólo en los límites de densidades altas ( $\rho \rightarrow \infty$ )[21,22], y bajas ( $\rho \rightarrow 0$ )[23,24]. Desafortunadamente  $\varepsilon_c(\rho)$  no se conoce exactamente entre estos dos límites, por lo que es necesario aproximarlos.

Una forma de aproximar este funcional fue realizada por von Barth y Hedin[25], quienes usaron la aproximación de la fase aleatoria (random phase approximation), y con los resultados obtenidos por esta técnica los interpolaron para tener una expresión analítica de  $\varepsilon_c$ . Además de la interpolación de von Barth y Hedin han surgido otras parametrizaciones como la de Hedin y Lundqvist[26], la de Gunnarsson y Lundqvist[27], o la de Vosko, Wilk y Nusair[28].

Otra manera de construir a  $\varepsilon_c$  ha sido obtenida al interpolar los valores de la

energía de correlación generados por Ceperly y Alder[29] con el método de Monte Carlo para el gas de electrones. Así se tienen las parametrizaciones de Vosko, Wilk y Nusair[28], Perdew y Wang[30], Perdew y Zunger[31], etc.

El potencial asociado al funcional de la ec.(1.40) es

$$\frac{\delta E_c}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_c(\rho) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_c(\rho)}{\partial \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.41)$$

Para llevar a cabo un cálculo de Kohn-Sham a nivel local, se tiene que utilizar el funcional de Dirac para el intercambio y cualquiera de las parametrizaciones mencionadas anteriormente para la correlación.

## 1G. La Aproximación No Local.

El ingrediente esencial dentro de la aproximación local es suponer que la densidad varía lentamente, siendo entonces una mala aproximación en el caso de átomos y moléculas, ya que en estos sistemas existen grandes variaciones de la densidad en la vecindad de los núcleos. Esto generó la necesidad de tomar en cuenta de una forma explícita a los gradientes de la densidad. En la actualidad existen funcionales tanto para el intercambio como para la correlación en donde las inhomogeneidades de la densidad se incorporan por medio de gradientes y/o laplacianos de la densidad. Existen varias propuestas en la literatura para incorporar esta inhomogeneidades de  $\rho(\mathbf{r})$ . Dentro de los funcionales más conocidos se pueden señalar los de, Becke[32], Perdew[33,34], Lee, Yang y Parr[35], etc. A lo largo de esta tesis nos referiremos a estos funcionales como funcionales no locales.

## 1H. El Modelo de Kohn-Sham Espín Polarizado.

Una extensión directa del modelo de Kohn-Sham es el de incorporar explícitamente el espín[14]. Para esto se propone una descomposición de la densidad electrónica en sus componentes  $\alpha$  y  $\beta$ :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \rho_\sigma(\mathbf{r}), \quad (1.42)$$

donde

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} |\psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2, \quad \sigma=\alpha,\beta. \quad (1.43)$$

Los espín orbitales de KS  $\{\psi_i^\sigma(\mathbf{r})\}$  representan a los estados con espín  $\sigma$ , ya sea  $\alpha$  o  $\beta$ . Las densidades de la ec.(1.43) son tales que

$$\int d\mathbf{r} \rho_\sigma(\mathbf{r}) = N_\sigma, \quad \sigma=\alpha,\beta, \quad (1.44)$$

teniendo entonces que el número total de electrones se puede escribir como

$$N = N_\alpha + N_\beta. \quad (1.45)$$

En términos de estas densidades el funcional de Kohn-Sham toma la forma

$$E_{\text{KS}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_i^{\text{occ}} \int d\mathbf{r} \psi_i^\sigma(\mathbf{r})^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) + J[\rho_\alpha + \rho_\beta] + E_{\text{xc}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] + \int d\mathbf{r} (\rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r})) v(\mathbf{r}), \quad (1.46)$$

y las ecuaciones diferenciales asociadas a este funcional son

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) + \left\{v_C[\rho_\alpha + \rho_\beta] + v_{XC}^\sigma[\rho_\alpha, \rho_\beta] + v(\mathbf{r})\right\}\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\sigma\psi_i^\sigma(\mathbf{r}), \quad (1.47)$$

donde

$$v_{XC}^\sigma[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \frac{\delta E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta]}{\delta\rho_\sigma(\mathbf{r})} \quad (1.48)$$

y

$$v_C[\rho_\alpha + \rho_\beta] = \frac{\delta J[\rho_\alpha + \rho_\beta]}{\delta\rho_\sigma(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.49)$$

Los funcionales de intercambio y correlación que se propongan en el caso espín polarizado, deben reducirse al caso no polarizado, esto quiere decir que  $E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_{xc}[\rho]$  cuando  $\rho = 2\rho_\alpha = 2\rho_\beta$ .

## 11. Corrección por Auto Interacción.

Una de las deficiencias más importantes tanto para la aproximación local como la no local, es la auto interacción. Para apreciar esta deficiencia, considere el potencial efectivo en las ecuaciones de KS:

$$v_{\text{eff}}^\sigma(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]}{\delta\rho_\sigma}. \quad (1.50)$$

Es claro que este potencial efectivo al que está sometido la partícula  $i$ , está construido por una densidad en la que contribuye la propia partícula. De esta manera, la partícula  $i$  está interactuando con el resto de las partículas via el  $v_{\text{eff}}$ , pero además interactúa consigo misma. Por supuesto que en el modelo de Thomas y Fermi también se presenta esta deficiencia, y una manera de corregirla a grosso modo fué propuesta por Fermi y Amaldi [36].

En la actualidad existen varios esquemas donde se toma en cuenta la auto interacción[37-40]. Uno de los más aceptados es el planteamiento de Perdew y Zunger[31], el cual ofrece ventajas computacionales para su implementación. En esta propuesta, a la energía total obtenida por la aproximación local se le resta la parte coulóbica y de intercambio - correlación, de cada uno de los estados que conforman el sistema, esto es

$$E_{\text{SIC}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_{\text{KS}}^{\text{local}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] - \sum_{\sigma=\alpha, \beta} \sum_{i=1}^{\text{occ}_\sigma} \left\{ J[|\psi_i^\sigma|^2, 0] + E_{\text{xc}}[|\psi_i^\sigma|^2, 0] \right\}, \quad (1.51)$$

donde las siglas SIC provienen del inglés Self-Interaction Correction (Corrección por Auto interacción).

Al minimizar este funcional con respecto al conjunto  $\{\psi_i^\sigma(\mathbf{r})\}$ , y tomando en cuenta las restricciones de normalización, resulta que se tienen que resolver las ecuaciones

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) + v_{\text{eff}}^{i, \sigma}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}), \quad (1.52)$$

donde

$$v_{\text{eff}}^{i, \sigma}(\mathbf{r}) = v_{\text{eff, KS}}^\sigma(\mathbf{r}) - \frac{\delta J}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})} \Big|_{\rho_\sigma = |\psi_i^\sigma|^2} - \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})} \Big|_{\rho_\sigma = |\psi_i^\sigma|^2}, \quad (1.53)$$

teniendo entonces un potencial efectivo por cada estado, con lo que los orbitales obtenidos bajo este esquema no serán ortonormales. Al comparar los resultados generados bajo este esquema con datos experimentales y con otros métodos teóricos más sofisticados, se encuentra una buena concordancia en cantidades como energías de correlación, energías totales y potenciales de ionización, entre otras. Así, este modelo está incluyendo de una forma adecuada la auto interacción.

## CAPITULO 2

### Átomos Bajo Presión

#### 2A. Introducción.

Desde los inicios de la Mecánica Cuántica, se ha tratado de estudiar la estructura electrónica de un átomo sometido a altas presiones[41,42]. El motivo principal de estos estudios es el de entender la química y física que se lleva a cabo en el centro de la Tierra o dentro de una estrella, donde las presiones a las que se encuentran sujetos los átomos son extremadamente grandes.

El átomo de hidrógeno ha ofrecido algunas ventajas para realizar este estudio[43-52], ya que el poder reducir el problema a un cuerpo es muy adecuado. En este sistema se han utilizado diversas técnicas, tanto analíticas como numéricas, para obtener el comportamiento de las cantidades que caracterizan al sistema como función de la presión. Sin embargo, el problema se complica en átomos con más de un electrón, debido a los efectos de muchos cuerpos y la restricción adicional que se debe imponer para simular la presión.

Por supuesto que se han realizado varios esfuerzos por llevar a cabo tal estudio, aunque la mayoría de éstos se han concentrado en el átomo de helio[53-56] y solo algunos en átomos con más de dos electrones[57-59].

En este capítulo se dará una breve revisión de los principales trabajos que han tratado este tipo de problemas, resaltando los alcances y las limitaciones que exhibe cada modelo, empezando con el modelo de Thomas y Fermi, y presentando lo que se ha hecho hasta ahora desde el punto de vista de la ecuación de Schroedinger. Recientemente se publicó una revisión sobre sistemas confinados, la cual es recomendable para estar al tanto de lo que se ha hecho hasta ahora en el tema[60].

## 2B. El Modelo de Thomas y Fermi aplicado a Átomos Bajo Presión.

Como se discutió en el capítulo anterior, para encontrar la densidad electrónica y con ésta la energía total del átomo en el modelo de Thomas y Fermi se debe resolver la ecuación diferencial

$$\frac{d^2 Q(x)}{d x^2} = \frac{Q(x)^{3/2}}{x^{1/2}}, \quad (2.1)$$

con  $Q(0)=1$ .

Además, a partir de la ecuación de Poisson se encontró la relación

$$R_c \left. \frac{dQ}{dr} \right|_{r=R_c} - Q(R_c) = \frac{N_c}{Z} - 1, \quad (2.2)$$

donde  $R_c$  es una distancia arbitraria, y  $N_c$  es el número de electrones contenidos en una esfera de radio  $R_c$ . En particular, se discutió el caso  $Q(R_c)=0$ , y se concluyó que esta condición se satisface solamente en un catión.

Para el estudio de átomos bajo presión dentro del modelo de TF, Slater y Krutter[61] suponen que en un metal, cada átomo está rodeado por un polihedro que asegura la electro-neutralidad del sistema. Una primera aproximación a este polihedro es una esfera de radio  $R_c$ , siendo una propuesta aceptable en la medida de que  $R_c$  sea pequeño.

Por tanto, para garantizar la electroneutralidad del sistema, la ec.(2.2) se reduce a la siguiente condición

$$R_c \left. \frac{dQ}{dr} \right|_{r=R_c} = Q(R_c), \quad (2.3)$$

o en términos de la variable  $x = \left( \frac{128}{9\pi^2} \right)^{1/3} Z^{1/3} r$ ,

$$x_c \left. \frac{dQ}{dx} \right|_{x=x_c} = Q(x_c). \quad (2.4)$$

Esto significa que para asegurar la electro-neutralidad, la ec.(2.1) se debe resolver con condiciones a la frontera tipo Neumann.

Esta condición tiene una implicación directa sobre la densidad electrónica, pues por las ecs.(1.17) y (1.18) se tiene que

$$\rho(r) = \left( \frac{3}{5 c_F} \right)^{3/2} \left( \frac{Z}{r} \right)^{3/2} Q(r)^{3/2}, \quad (2.5)$$

de donde,

$$\left. \frac{d\rho}{dr} \right|_{r=R_c} = \frac{3}{2} \left( \frac{3}{5 c_F} \right)^{3/2} Z^{3/2} R_c^{-5/2} Q(R_c)^{1/2} \left( -Q(R_c) + R_c \left. \frac{dQ}{dr} \right|_{r=R_c} \right). \quad (2.6)$$

Haciendo uso de la ec. (2.2), se tiene que

$$\left. \frac{d\rho}{dr} \right|_{r=R_c} = \frac{3}{2} \left( \frac{3}{5 c_F} \right)^{3/2} Z^{3/2} R_c^{-5/2} Q(R_c)^{1/2} \left( \frac{N_c}{Z} - 1 \right), \quad (2.7)$$

e imponiendo la condición de electroneutralidad, se llega a que

$$\left. \frac{d\rho}{dr} \right|_{r=R_c} = 0. \quad (2.8)$$

Para que se satisfaga la ec. (2.3), en general,  $Q(r)$  y su derivada deben de ser finitas en  $R_c$ . Un caso particular es cuando  $Q(R_c)=0$ , por lo que  $Q'(R_c)=0$ , siendo éste el caso del átomo libre. Salvo esta particularidad, de la ec.(2.5) se observa que  $\rho(r)$  será diferente de cero en la superficie de la esfera y su derivada se debe de cancelar en este punto.

Una manera de integrar numéricamente la ec.(2.1), es proponer el cambio de variable  $x=w^2/2$  para tener una malla densa cerca del origen, de esta manera se tiene

$$\frac{d^2Q}{d w^2} = \frac{1}{w} \frac{dQ}{dw} + \sqrt{2} w Q^{3/2} . \tag{2.9}$$

Antes de llevar a cabo la integración, es conveniente analizar el comportamiento de  $Q$  cerca del núcleo. Para ello considérese el desarrollo en series

$$Q(w) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n w^n , \tag{2.10}$$

el cual en términos de  $x$ , toma la forma

$$Q(x) = 1 + a_2 x + a_3 x^{3/2} + a_4 x^2 + .. , \tag{2.11}$$

donde se ha utilizado la condición inicial  $Q(0) = 1$ .

De la ec. (2.11) es claro que

$$Q'(x) = a_2 + \frac{3}{2} a_3 x^{1/2} + 2 a_4 x + .. , \tag{2.12}$$

y por lo tanto  $Q'(0) = a_2$ . Al sustituir la ec.(2.10) en (2.9) o la ec.(2.11) en (2.1), se obtiene una relación de recurrencia para los coeficientes  $\{c_n\}$  y  $\{a_n\}$ , respectivamente. En la Tabla I aparecen los primeros once coeficientes  $a_n$ , en términos de  $a_2$ , que reportan Feynman, Metropolis y Teller[62].

Tabla I. Coeficientes de la solución en series para la ecuación de Thomas y Fermi. El coeficiente  $a_2$  es la pendiente inicial.

$a_3 = \frac{4}{3}$	$a_6 = \frac{1}{3}$	$a_9 = \frac{2}{27} - \frac{1}{252} a_2^3$
$a_4 = 0$	$a_7 = \frac{3}{70} a_2^2$	$a_{10} = \frac{1}{175} a_2^2$
$a_5 = \frac{2}{5} a_2$	$a_8 = \frac{2}{15} a_2$	$a_{11} = \frac{31}{1485} a_2 + \frac{1}{1056} a_2^4$

Conociendo el comportamiento de  $Q$  cerca del origen, se puede recurrir al método de Runge-Kutta o incluso al método de diferencias centrales para realizar la integración numérica[63]. Independientemente de cual sea el método que se elija, la solución dependerá fuertemente del valor que tome la pendiente en el origen. En la práctica, se propone un valor inicial de  $a_2$  y se obtiene la  $R_c$  que satisface la condición de Neumann. En el artículo publicado por Feynman et al.[62], se reporta una tabla de valores de  $Q(x)$ , para varios valores de  $a_2$ . Sin embargo, es más claro el análisis de estos resultados a partir de una gráfica, como lo reportan Slater y Krutter[61]. En la Figura 1 se reproduce la gráfica reportada por Slater y Krutter, siguiendo la metodología de Feynman, utilizando el método de Runge-Kutta de orden cuatro y un paso en la discretización de 0.005.

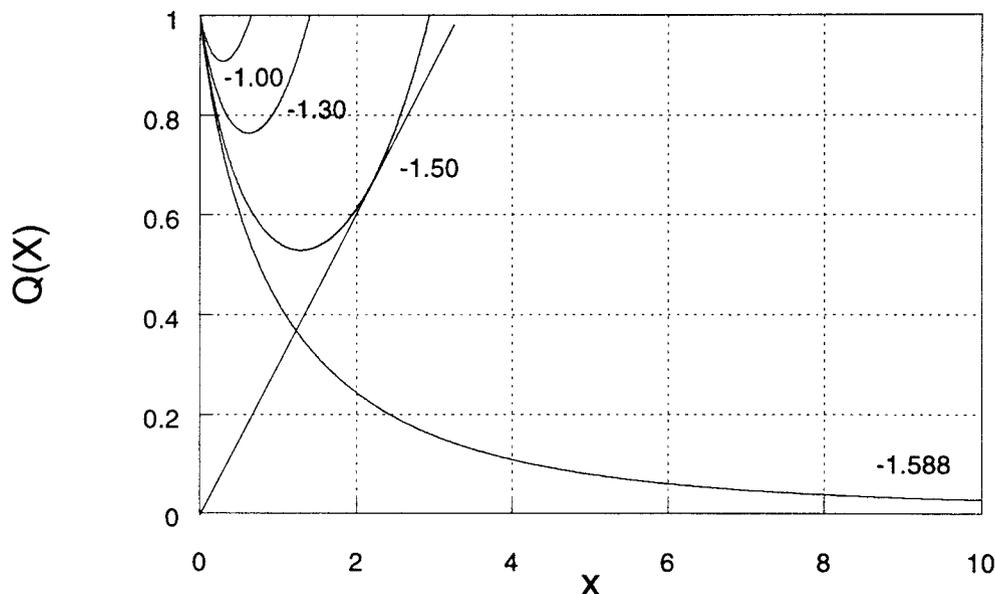


Figura 1. La función  $Q(x)$  para varios valores de  $a_2$ .

La condición de la ec.(2.4) se cumplirá cuando una recta que pase por el origen, sea tangente a la curva que se obtiene para una  $a_2$  dada.

Al determinar el valor de  $x_c$ , se puede obtener la energía total del sistema o cualquier otra componente de la energía. De esta manera Slater y Krutter encontraron que la energía total decae monótonamente cuando  $x_c$  se incrementa.

## 2C. Evaluación de la Presión en el Modelo de Thomas y Fermi.

Existen tres formas de evaluar la presión en el modelo de Thomas y Fermi.

i).- Se puede recurrir a la Termodinámica para obtener que

$$p = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_N, \quad (2.13)$$

sabiendo que se está trabajando a temperatura cero, y haciendo énfasis que el número de electrones permanecerá fijo en el proceso de compresión.

Si se tiene una tabla de valores de  $E$  contra el volumen  $V$ , se puede derivar numéricamente esta función para obtener la presión. Por supuesto, que este camino dependerá del número de valores que se tengan en la tabla y del esquema de derivación numérica que se use.

ii).- Otra forma de obtener la presión, es utilizar la ec.(2.13), sustituyendo la expresión de la energía de Thomas y Fermi y usar el hecho de que se tiene simetría esférica, esto es

$$p = - \frac{1}{4\pi R_c^2} \left( \frac{\partial E_{TF}}{\partial R_c} \right)_N. \quad (2.14)$$

Al realizar la derivada se obtiene que[64]

$$\left( \frac{\partial E_{TF}}{\partial R_c} \right)_N = -4\pi R_c^2 \frac{2}{3} c_F \rho(R_c)^{5/3} + \mu \left( \frac{\partial N}{\partial R_c} \right)_N, \quad (2.15)$$

en donde  $\mu$  es el multiplicador de Lagrange de la ec. (1.14).

Cuando se impone que  $N$  sea fijo en el proceso de compresión, se llega a que

$$p = \frac{2}{3} c_F \rho(R_c)^{5/3}. \quad (2.16)$$

iii).- Finalmente, se puede utilizar el teorema del virial[62,64],

$$\frac{3}{2}pV = \text{ENERGIA CINÉTICA} + \frac{1}{2} \text{ENERGIA POTENCIAL} . \quad (2.17)$$

Al hacer una comparación de  $pV$ , entre los valores experimentales y los obtenidos por TF[65], se observa que hay una buena correlación entre ellos, en la medida de que sea más grande el valor del número atómico del átomo que se esté tratando.

## 2D. El Átomo de Hidrógeno Confinado.

Una forma de simular la presión ejercida sobre un átomo fue sugerida por Michels, de Boer y Bijl[41]. En este trabajo se confina al átomo de hidrógeno en una esfera de radio  $R_c$ , y en las paredes de ésta se impone un potencial infinito tal que la función de onda se cancele para  $r \geq R_c$ .

Dado que el problema sigue teniendo simetría esférica, la función de onda toma la forma

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \phi(r) Y_{lm}(\Omega) , \quad (2.18)$$

donde  $Y_{lm}(\Omega)$  es el armónico esférico con números cuánticos angulares  $l$  y  $m$ . La función  $\phi(r)$  contiene solamente la información de la parte radial, y debe anularse en el origen para que  $\psi(\mathbf{r})$  sea finita en este punto.

Al sustituir la ec.(2.18) en la ecuación de Schroedinger

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}) , \quad (2.19)$$

se obtiene la ecuación radial

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right) \phi(r) = \epsilon \phi(r), \quad (2.20)$$

con condiciones a la frontera

$$\phi(0) = \phi(R_c) = 0. \quad (2.21)$$

En los libros de texto de Mecánica Cuántica, se obtiene la solución analítica de la ec.(2.20), pero con la condición de que  $\phi(r) \rightarrow 0$  cuando  $r \rightarrow \infty$ . Desafortunadamente, las condiciones a la frontera de Dirichlet mostradas en la ec.(2.21), incrementan el grado de dificultad para resolver la ecuación diferencial, y es más, hasta ahora no se tiene una solución analítica a este problema.

Actualmente existe una gran cantidad de trabajos en donde se propone una solución de la ec.(2.20) con las condiciones a la frontera de la ec.(2.21), tanto por esquemas analíticos como numéricos[41-52]. Una conclusión importante que se obtiene de estos trabajos es el hecho de que cuando se incrementa  $R_c$ , todos los valores propios asociados a la ec.(2.20) muestran un decaimiento monótono hacia los valores del átomo libre.

En la Figura 2 se presenta el comportamiento de algunos valores propios del átomo de hidrógeno, como función del radio de confinamiento  $R_c$ [49]. Se observa que existen cruces entre valores de diferente  $l$ , pero nunca entre estados con la misma  $l$ .

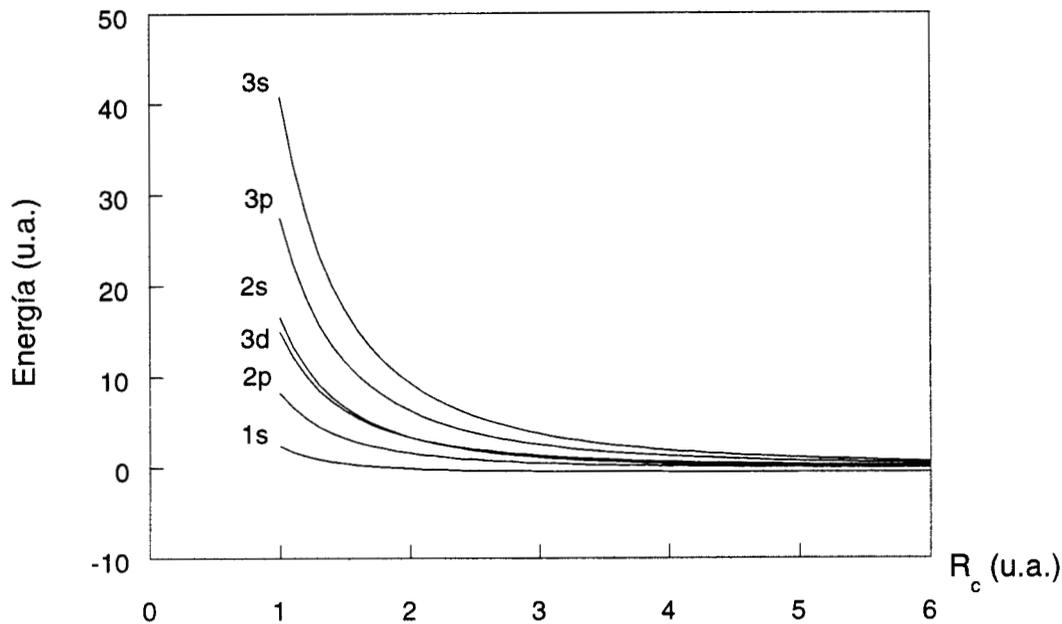


Figura 2. Comportamiento de algunos estados del átomo de hidrógeno como función del confinamiento

## 2E. Evaluación de la Presión en el Átomo de Hidrógeno.

Para evaluar la presión, las condiciones a la frontera de Dirichlet que se manejan en este modelo marcan una diferencia importante con respecto a la Teoría de Thomas y Fermi, pues con estas condiciones, la función de onda, y por lo tanto la densidad electrónica, se cancela en las paredes de la esfera. Por otro lado, con condiciones de Neumann, la densidad electrónica tendrá un valor diferente de cero en la superficie de la esfera. Por lo tanto, el cálculo de la presión con ambos modelos debe ser diferente. En particular, para el átomo de hidrógeno las formas de evaluar esta cantidad son:

i).- Como en el caso de TF, si se tienen valores de  $E$  como función de  $R_c$ , entonces se puede recurrir a un esquema numérico para evaluar

$$p = -\frac{1}{4\pi R_c^2} \frac{\partial E}{\partial R_c} . \quad (2.22)$$

ii).- Otra forma de evaluar la presión, es a través del teorema del virial[66]

$$p = \frac{1}{4\pi R_c^3} (2E - \langle V \rangle) , \quad (2.23)$$

siendo esta relación válida solamente para potenciales coulómicos, como en el átomo de hidrógeno.

iii).- A diferencia del modelo de Thomas-Fermi, en donde la presión está relacionada directamente con el valor de la densidad electrónica en las paredes de la esfera, con las condiciones a la frontera de Dirichlet se tiene una relación directa con el valor de la derivada de la función de onda[66], esto es

$$p = \frac{1}{8\pi} \left. \left| \frac{d\phi}{dr} \right|^2 \right|_{r=R_c} . \quad (2.24)$$

Independientemente de la manera en que se estime la presión, se ha encontrado que esta cantidad decrece en forma monótona cuando se incrementa el valor de  $R_c$ , tomando el valor cero en el límite del átomo libre

Aunque este sistema está compuesto por dos cuerpos, se puede reducir al problema de un cuerpo, lo cual ha permitido manejar otro tipo de simetrías en el caso del átomo confinado. Así, por ejemplo, se han utilizado paredes esferoidales prolatas, paraboidales[67-69], e incluso se ha podido reemplazar el potencial infinito por un potencial de barrera finita. Desafortunadamente, algunos efectos cuánticos, como el intercambio y la correlación no pueden observarse en este sistema, por lo que es necesario estudiar átomos con más de un electrón bajo estas condiciones. Hasta la fecha se ha hecho un estudio completo para el átomo de helio confinado en una esfera con paredes de potencial finito e infinito[53-56],

pero en el caso de átomos con más de dos electrones solo existen dos trabajos en donde se recurre al método de Hartree-Fock y al método  $X_\alpha$ , los cuales serán discutidos a continuación.

## 2F. El Método de Hartree-Fock aplicado a Átomos Confinados.

La propuesta de confinar a un átomo, en una esfera con paredes de potencial infinito, para simular la presión ha sido muy utilizada por varios autores. En particular, Ludeña retoma esta idea para estudiar la presión ejercida sobre un átomo polielectrónico, utilizando el método de Hartree-Fock[57].

Ludeña recurrió al planteamiento de Roothan para resolver la ec.(1.4), en donde los orbitales de Hartree-Fock están representados por funciones de base conocidas, esto es

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j c_j^i R_j^i(\mathbf{r}) Y_{l_i, m_i}(\Omega), \quad (2.25)$$

en donde las funciones  $R_j^i(\mathbf{r})$  son orbitales tipo Slater

$$R_j^i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{(2n_j^i)!}} (2Z_j^i)^{n_j^i + 1/2} r^{n_j^i - 1} e^{-Z_j^i r}, \quad (2.26)$$

y los  $Y_{l_i, m_i}(\Omega)$  son los armónicos esféricos. En este caso es necesario utilizar el principio variacional para encontrar a los coeficientes  $c_j^i$  que minimicen a la energía total, teniendo así un problema matricial de valores propios generalizado.

Para asegurar que la función de onda se cancele en la superficie de la esfera de radio  $R_c$ , a las funciones de base se les multiplicó por una función de corte de la forma

$$f(r) = \begin{cases} 1 - \frac{r}{R_c} & r \leq R_c \\ 0 & r > R_c \end{cases} \quad (2.27)$$

De esta manera se obtuvo la estructura electrónica de los primeros diez átomos de la Tabla Periódica, como una función de  $R_c$ . Para encontrar la presión ejercida sobre el átomo, se utilizó el teorema del virial

$$p = \frac{1}{4\pi R_c^3} (T + E), \quad (2.28)$$

en donde T es la energía cinética del sistema y E la energía total.

Es importante resaltar el hecho de que Ludeña observa cruces entre estados con diferente número cuántico  $l$ , como en el átomo de hidrógeno. En la Figura 3, se presenta el comportamiento de las energías orbitales del átomo de boro, como una función del radio de confinamiento.

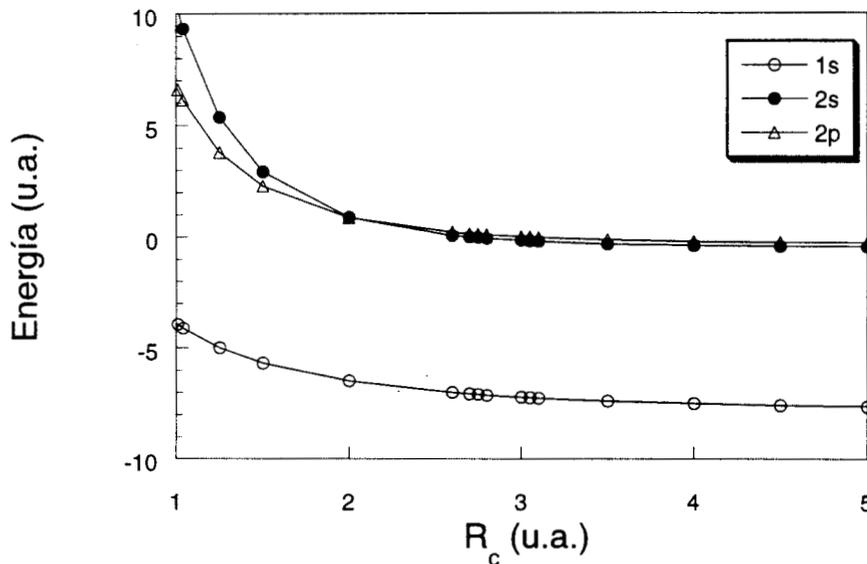


Figura 3. Comportamiento de los estados del átomo de boro como función del radio de confinamiento, en el modelo de HF.

De la Figura 3, es claro que para ciertos valores de  $R_c$ , el orbital 2p es de menor energía que el orbital 2s. Las implicaciones asociadas a este hecho no fueron exploradas por Ludeña, es más, ni siquiera se mencionó que tuvieran algún tipo de trascendencia.

## 2G. Las Ecuaciones de Hartree-Fock-Slater en Átomos Bajo Presión.

Recientemente se ha reportado una metodología que permite resolver las ecuaciones de Hartree-Fock-Slater, sujetas a las condiciones a la frontera de Dirichlet.

Para resolver numéricamente estas ecuaciones, Boeyens[59] modificó el programa de Herman y Skillman[70]. Y aunque este código se discute en el apéndice I, basta decir aquí que está basado en promediar esféricamente a la densidad electrónica y que usa la transformación de la ec.(2.18) en cada estado que conforma al sistema, para obtener las ecuaciones diferenciales

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r), \quad (2.29)$$

con

$$V(r') = -\frac{Z}{r'} + \frac{1}{r'} \int_0^{r'} dr 4\pi r^2 \rho(r) + \int_{r'}^{R_c} dr 4\pi r \rho(r) - 3 \left( \frac{3\rho(r)}{8\pi} \right)^{1/3}, \quad (2.30)$$

en este caso los valores propios están expresados en Rydbergs.

En átomos libres  $R_c$  es infinito, mientras que para los átomos confinados  $R_c$  es finito, y además las soluciones deben satisfacer las condiciones de frontera  $\phi_i(0) = \phi_i(R_c) = 0$ .

La subrutina que usa el programa de Herman y Skillman para la solución de la ec. (2.29) se basa en la discretización de Numerov (ver apéndice I), y está

diseñada para utilizarse exclusivamente en el caso de  $R_c \rightarrow \infty$ . Así que para incorporar el confinamiento, cada función  $\phi_i$  que se obtiene de esta subrutina, se multiplica por la función

$$S(r) = e^{-\left(\frac{r}{R_c}\right)^p} . \quad (2.31)$$

El comportamiento de  $S(r)$  para diferentes valores del parámetro  $p$  se muestra en la Figura 4, donde puede verse que al incrementarse el parámetro  $p$  la función  $S(r)$  toma la forma de la función de escalón.

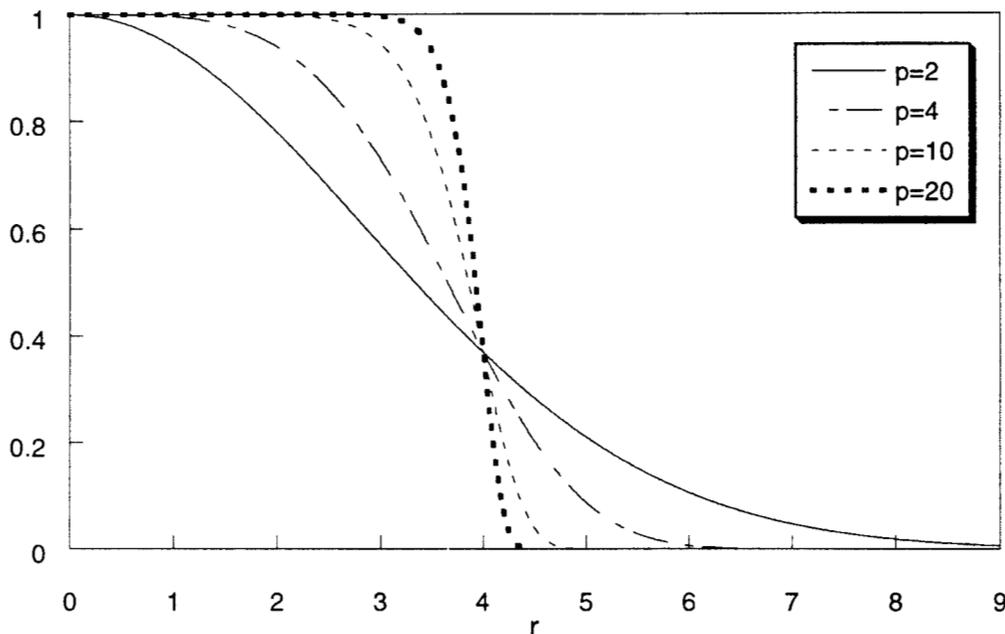


Figura 4. Función  $S(r)$ , para varios valores de  $p$ .

Teniendo el producto de la funciones  $S(r)\phi_i(r)$ , la función resultante se renormalizó para obtener la densidad y el potencial  $V(r)$ , y esto continúa hasta que termina el proceso de auto-consistencia.

Antes de discutir los resultados publicados por Boeyens, es pertinente mencionar que nunca hace una comparación de lo obtenido con otras

metodologías, además en ningún momento hace referencia al trabajo de Ludeña, el cual contiene resultados altamente confiables.

La Figura 5 muestra el comportamiento de los orbitales 2s, 2p y 3s del átomo de sodio, obtenida por el método de Boeyens[56].

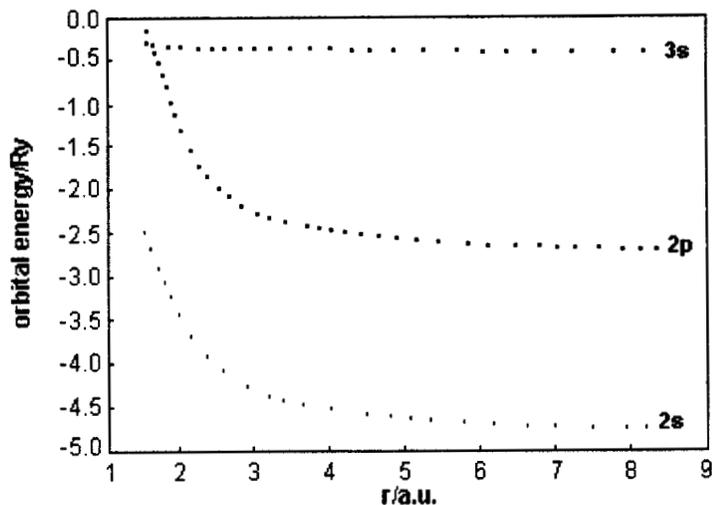


Figura 5. Orbitales más altos ocupados en el Na obtenidos por el método de Boeyens, con  $p=20$ . Figura digitalizada del artículo original.

Como se observa en la Figura 5, es notable el crecimiento de la energía del orbital 2s con respecto a la insensibilidad del orbital 3s. Esto hace suponer que en algún punto habrá una intersección entre estos valores, lo cual estaría violando el teorema que asegura que las energías orbitales con la misma simetría nunca se pueden cruzar, cuando se obtienen con condiciones a la frontera de Dirichlet.

## CAPITULO 3

### El Modelo de Thomas y Fermi Modificado

#### 3A. La Condición de Cusp en el Modelo de Thomas y Fermi Modificado.

Como se mencionó en el capítulo 1, en el modelo de Thomas - Fermi, la densidad electrónica diverge en el origen. Para superar esta deficiencia, Parr y Ghosh[71,72] han propuesto incorporar la restricción,

$$M = \int d\mathbf{r} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) e^{-2kr} , \quad (3.1)$$

en el proceso de la minimización del funcional  $E_{TF}[\rho]$ , siendo  $M$  una cantidad finita.

Al recurrir a la técnica de multiplicadores de Lagrange, el funcional a minimizar será

$$H[\rho] = E_{TF}[\rho] - \mu_1 \left( \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - N \right) - \mu_2 \left( \int d\mathbf{r} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) e^{-2kr} - M \right) , \quad (3.2)$$

siendo  $\mu_1$  el multiplicador asociado a la restricción de que la densidad integre al número de electrones que conforman al sistema, y  $\mu_2$  está asociado a la restricción de la ec.(3.1). A este modelo se le conoce como Thomas - Fermi modificado.

Para obtener la ecuación de Euler es necesario evaluar  $H[\rho+\delta\rho]$ , y tomar en cuenta solamente los términos que dependen hasta primer orden en  $\delta\rho$ . De esta manera se tiene que

$$E_{\text{TF}}[\rho + \delta\rho] \cong E_{\text{TF}}[\rho] + \int d\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) \left( \frac{5}{3} c_{\text{F}} \rho(\mathbf{r})^{2/3} - \frac{Z}{r} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right), \quad (3.3)$$

$$\mu_1 \left( \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}) - N \right) = \mu_1 \left( \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - N \right) + \int d\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) \mu_1, \quad (3.4)$$

y

$$\mu_2 \left( \int d\mathbf{r} \nabla^2 (\rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})) e^{-2kr} - M \right) = \mu_2 \left( \int d\mathbf{r} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) e^{-2kr} - M \right) + \int d\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) \nabla^2 e^{-2kr}. \quad (3.5)$$

De las ecs.(3.3)-(3.5) se obtiene que

$$\delta H = \int d\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) \left( \frac{5}{3} c_{\text{F}} \rho(\mathbf{r})^{2/3} - \frac{Z}{r} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \mu_1 - \mu_2 \nabla^2 e^{-2kr} \right), \quad (3.6)$$

y así para que  $\delta H$  sea igual a cero, se debe cumplir que

$$\mu_1 = \frac{5}{3} c_{\text{F}} \rho(\mathbf{r})^{2/3} - \frac{Z}{r} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \mu_2 \nabla^2 e^{-2kr}, \quad (3.7)$$

la cual se puede escribir como

$$\mu_1 = \frac{5}{3} c_{\text{F}} \rho(\mathbf{r})^{2/3} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - 4k^2 \mu_2 e^{-2kr} - \frac{Z}{r} \left( 1 - \frac{4k\mu_2}{Z} e^{-2kr} \right). \quad (3.8)$$

Es claro que la ecuación de Euler en el modelo de Thomas-Fermi original se obtiene cuando  $\mu_2$  es igual a cero. Si no se desea tener esta situación,  $\mu_2$  debe de tener un valor arbitrario. Por ejemplo, se puede elegir que

$$\frac{4k\mu_2}{Z} = 1, \quad (3.9)$$

lo que lleva a una relación entre  $k$  y  $\mu_2$ , esto es

$$\mu_2 = \frac{Z}{4k} . \quad (3.10)$$

De esta última ecuación surgen restricciones sobre  $k$ , ya que debe de ser finita para que  $\mu_2$  sea diferente de cero. Al tomar en cuenta esta relación, la ecuación de Euler toma la forma

$$\mu_1 = \frac{5}{3} c_{\text{FP}} \rho(\mathbf{r})^{2/3} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - k Z e^{-2kr} - \frac{Z}{r} (1 - e^{-2kr}) . \quad (3.11)$$

Como  $\mu_1$  y  $k$  son constantes, al derivar la ecuación anterior con respecto a  $r$ , se tendrá una relación entre  $k$ ,  $\rho$ ,  $r$  y  $Z$ . Llevando a cabo este procedimiento se obtiene que

$$\frac{10}{9} c_{\text{FP}} \rho(\mathbf{r})^{-1/3} \frac{d\rho}{dr} + \frac{Z}{r^2} [1 - e^{-2kr} (1 + 2kr)] + 2k^2 Z e^{-2kr} - \frac{4\pi}{r^2} \int_0^r dr' r'^2 \rho(r') = 0 , \quad (3.12)$$

siendo lo anterior válido para toda  $r$ . En particular, cuando  $r \rightarrow 0$ ,

$$\frac{10}{9} c_{\text{FP}} \rho(0)^{-1/3} \left. \frac{d\rho}{dr} \right|_{r=0} + 4k^2 Z = 0 . \quad (3.13)$$

Por otra parte, se sabe que en un átomo se debe de cumplir con la condición de cusp nuclear:

$$\left. \frac{d\rho}{dr} \right|_{r=0} = -2 Z \rho(0) . \quad (3.14)$$

Esta relación será discutida ampliamente en el capítulo 5.

Haciendo uso de esta condición, de la ecuación (3.13) se obtiene una expresión para  $k$  en términos de la densidad electrónica evaluada en el origen, esto es

$$k = \left( \frac{5}{6} c_F \right)^{1/2} \rho^{1/3}(0) . \quad (3.15)$$

De esta última expresión, se ve que cuando  $\rho(0) \rightarrow \infty$ ,  $k \rightarrow \infty$  obteniendo el modelo de Thomas-Fermi original.

De la ec. (3.8) la densidad electrónica se puede obtener al resolver la ecuación integral

$$\rho(\mathbf{r}) = \left( \frac{3}{5c_F} \right)^{3/2} \left[ \mu_1 - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + k Z e^{-2kr} + \frac{Z}{r} (1 - e^{-2kr}) \right]^{3/2} . \quad (3.16)$$

Precisamente es hasta aquí lo realizado por Parr y Ghosh[71], obteniendo de manera iterativa a la densidad y utilizando el hecho de que en átomos neutros  $\mu_1=0$ . Sin embargo, en este capítulo se adoptará el punto de vista de Feynman et. al.[62] para la solución de la ecuación de Euler. Empezando con la identificación

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{Z}{r} - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} , \quad (3.17)$$

se tiene

$$\mu_1 + \varphi(\mathbf{r}) = \frac{5}{3} c_F \rho(\mathbf{r})^{2/3} - k Z e^{-2kr} + \frac{Z}{r} e^{-2kr} , \quad (3.18)$$

o en términos de la función

$$u(\mathbf{r}) = \mu_1 + \varphi(\mathbf{r}) , \quad (3.19)$$

se tendrá

$$u(\mathbf{r}) = \frac{5}{3} c_F \rho(\mathbf{r})^{2/3} - k Z e^{-2kr} + \frac{Z}{r} e^{-2kr} . \quad (3.20)$$

Con estas identificaciones, la densidad electrónica quedará de la forma

$$\rho(\mathbf{r}) = \left( \frac{3}{5c_F} \right)^{3/2} \left[ u(\mathbf{r}) + k Z e^{-2kr} - \frac{Z}{r} e^{-2kr} \right]^{3/2}. \quad (3.21)$$

Utilizando a la función

$$Q(r) = \frac{r u(r)}{Z}, \quad (3.22)$$

y el cambio de variable  $x = \alpha r$ , con  $\alpha = \left( \frac{128}{9\pi^2} \right)^{1/3} Z^{1/3}$ , se tendrá que

$$\rho(x) = \left( \frac{3Z\alpha}{5c_F x} \right)^{3/2} \left[ Q(x) + \frac{kx}{\alpha} e^{-2kx/\alpha} - e^{-2kx/\alpha} \right]^{3/2}. \quad (3.23)$$

Para analizar el comportamiento de esta cantidad cerca del origen, es más conveniente usar la variable  $w$  definida por  $x = w^2/2$ , obteniendo que

$$\rho(w) = \left( \frac{6Z\alpha}{5c_F w^2} \right)^{3/2} \left[ Q(w) + \frac{k w^2}{2\alpha} e^{-k w^2/\alpha} - e^{-k w^2/\alpha} \right]^{3/2}. \quad (3.24)$$

Ya que se está interesado en  $w \approx 0$ , se propone la expansión

$$Q(w) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n w^n, \quad (3.25)$$

y además sabiendo que

$$e^{-k w^2/\alpha} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left( \frac{k}{\alpha} \right)^n w^{2n}, \quad (3.26)$$

se obtiene

$$\rho(w) = \left( \frac{6Z\alpha}{5c_F w^2} \right)^{3/2} \left[ c_0 - 1 + c_1 w + \left( c_2 + \frac{3k}{2\alpha} \right) w^2 + O(w^3) \right]^{3/2}. \quad (3.27)$$

Factorizando  $w^3$  de los paréntesis cuadrados se obtiene

$$\rho(w) = \left( \frac{6Z\alpha}{5c_F} \right)^{3/2} \left[ \frac{c_0 - 1}{w^2} + \frac{c_1}{w} + \left( c_2 + \frac{3k}{2\alpha} \right) + O(w) \right]^{3/2}. \quad (3.28)$$

Para que  $\rho(w)$  sea finita en el límite  $w \rightarrow 0$ , es necesario que  $c_0=1$  y  $c_1=0$ , con lo que

$$\rho(0) = \left[ \frac{6Z\alpha}{5c_F} \left( c_2 + \frac{3k}{2\alpha} \right) \right]^{3/2}, \quad (3.29)$$

o también

$$\rho^{1/3}(0) = \left[ \frac{6Z\alpha}{5c_F} \left( c_2 + \frac{3k}{2\alpha} \right) \right]^{1/2}. \quad (3.30)$$

Al utilizar la ec.(3.15), se obtiene una relación entre  $k$  y  $c_2$ , esto es

$$c_2 = \frac{3k}{2\alpha} \left( \frac{k}{Z} - 1 \right). \quad (3.31)$$

Esto significa que

$$Q(w) \cong 1 + c_2 w^2, \quad (3.32)$$

con  $c_2$  dada por la ec. (3.31).

El procedimiento anterior ha servido para encontrar el comportamiento de  $Q(w)$  cerca del origen, y asegurar que la densidad electrónica no diverja en este punto. Sin embargo, se sabe que la densidad debe de cumplir con la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = 4\pi \rho(\mathbf{r}) - 4\pi Z \delta(\mathbf{r}). \quad (3.33)$$

Si en esta ecuación se sustituye la ec.(3.23) y el hecho de que  $Q(0)=1$ , se obtiene que

$$\frac{d^2 Q(x)}{d x^2} = \frac{1}{x^{1/2}} \left[ Q + \frac{kx}{\alpha} e^{-2kx/\alpha} - e^{-2kx/\alpha} \right]^{3/2}. \quad (3.34)$$

La ecuación diferencial resultante es muy parecida a la que surge en el modelo de Thomas y Fermi original, excepto por los términos en donde aparece la exponencial. Como se mencionó en el capítulo 1, es más conveniente usar la variable  $w$  para integrar numéricamente la ec. (3.34), teniendo que

$$\frac{d^2Q}{dw^2} - \frac{1}{w} \frac{dQ}{dw} = 2^{1/2} w \left[ Q + \frac{kw^2}{2\alpha} e^{-kw^2/\alpha} - e^{-kw^2/\alpha} \right]^{3/2}. \quad (3.35)$$

En términos prácticos, es necesario conocer la solución de la ecuación anterior en la vecindad del núcleo hasta cierto valor  $w_0$ , para después integrar numéricamente de  $w_0$  hasta un infinito práctico, de esta manera se evita trabajar con un número grande de puntos en la discretización de la ecuación diferencial.

Para analizar el comportamiento cerca del origen se trabajará primeramente con la parte izquierda de la ecuación. Utilizando la ec.(3.25) se encuentra que

$$\frac{d^2Q}{dw^2} - \frac{1}{w} \frac{dQ}{dw} = \sum_{n=0}^{\infty} n(n-2) c_n w^{n-2} \quad (3.36)$$

y como  $c_1=0$ , entonces

$$\frac{d^2Q}{dw^2} - \frac{1}{w} \frac{dQ}{dw} = \sum_{n=3}^{\infty} n(n-2) c_n w^{n-2}. \quad (3.37)$$

Ahora, sustituyendo las ecs. (3.25) y (3.26) en la parte derecha de la ec.(3.35) y utilizando el hecho de que  $c_0=1$  se obtiene

$$2^{1/2} w \left[ Q + \frac{kw^2}{2\alpha} e^{-kw^2/\alpha} - e^{-kw^2/\alpha} \right]^{3/2} = \quad (3.38)$$

$$2^{1/2} w^4 \left[ \sum_{j=0}^{\infty} c_{j+2} w^j + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j!} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{j+1} \right) \left( \frac{k}{\alpha} \right)^{j+1} w^{2j} \right]^{3/2}.$$

Al sustituir las ecs. (3.37) y (3.38) en la ec.(3.35) se obtiene la relación

$$\sum_{n=3}^{\infty} n(n-2) c_n w^{n-6} = \quad (3.39)$$

$$2^{1/2} \left[ \sum_{j=0}^{\infty} c_{j+2} w^j + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j!} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{j+1} \right) \left( \frac{k}{\alpha} \right)^{j+1} w^{2j} \right]^{3/2}$$

Que al hacer el cambio  $n=j+6$  toma la forma

$$3c_3 w^{-3} + 8c_4 w^{-2} + 15c_5 w^{-1} + \sum_{j=0}^{\infty} (j+6)(j+4)c_{j+6} w^j = \quad (3.40)$$

$$2^{1/2} \left[ \sum_{j=0}^{\infty} c_{j+2} w^j + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j!} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{j+1} \right) \left( \frac{k}{\alpha} \right)^{j+1} w^{2j} \right]^{3/2}.$$

Definiendo a una función  $f(w)$  como

$$f(w) = \left[ \sum_{j=0}^{\infty} c_{j+2} w^j + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j!} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{j+1} \right) \left( \frac{k}{\alpha} \right)^{j+1} w^{2j} \right]^{3/2} \quad (3.41)$$

y ya que se está interesado en la vecindad  $w=0$ , esta función se puede representar como una serie de Taylor, esto es

$$f(w) = \sum_{j=0}^{\infty} b_j w^j \quad \text{con } b_j = \frac{1}{j!} f^{(j)}(0), \quad (3.42)$$

quedando finalmente la ec.(3.40) como

$$3c_3 w^{-3} + 8c_4 w^{-2} + 15c_5 w^{-1} + \sum_{j=0}^{\infty} (j+6)(j+4)c_{j+6} w^j = 2^{1/2} \sum_{j=0}^{\infty} b_j w^j, \quad (3.43)$$

satisfaciéndose sólo si  $c_3=c_4=c_5=0$  y además si

$$c_{j+6} = \frac{2^{1/2} b_j}{(j+6)(j+4)} \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (3.44)$$

Por supuesto que ahora el problema es evaluar a  $b_j$ , y mas que un problema es un proceso muy tedioso evaluar las derivadas de orden superior de la función  $f(w)$ . Por esta razón se utilizó un programa basado en un lenguaje simbólico como Mathematica[73], para obtener de forma analítica los primeros quince coeficientes. En la Tabla I se reportan los primeros siete coeficientes pares

que se obtuvieron con Mathematica, mientras que los coeficientes impares son iguales a cero.

Tabla I. Primeros siete coeficientes pares para el desarrollo de la ec.(3.25)

$c_2 = \frac{3k}{2\alpha} \left( \frac{k}{Z} - 1 \right)$
$c_4 = 0$
$c_6 = \frac{(k/\alpha + c_2)^{3/2}}{12\sqrt{2}}$
$c_8 = -\frac{(k/\alpha + c_2)^{1/2}}{16\sqrt{2}} \left( \frac{k}{\alpha} \right)^2$
$c_{10} = \frac{3}{320\sqrt{2}(k/\alpha + c_2)^{1/2}} \left( \frac{k}{\alpha} \right)^4 + \frac{3(k/\alpha + c_2)^{1/2}}{160\sqrt{2}} \left( \frac{k}{\alpha} \right)^3 + \frac{(k/\alpha + c_2)^2}{640}$
$c_{12} = \frac{1}{960\sqrt{2}(k/\alpha + c_2)^{3/2}} \left( \frac{k}{\alpha} \right)^6 - \frac{1}{160\sqrt{2}(k/\alpha + c_2)^{1/2}} \left( \frac{k}{\alpha} \right)^5 -$ $-\frac{(k/\alpha + c_2)^{1/2}}{240\sqrt{2}} \left( \frac{k}{\alpha} \right)^4 - \frac{(k/\alpha + c_2)}{768} \left( \frac{k}{\alpha} \right)^2$
$c_{14} = \frac{1}{3584\sqrt{2}(k/\alpha + c_2)^{5/2}} \left( \frac{k}{\alpha} \right)^8 - \frac{1}{896\sqrt{2}(k/\alpha + c_2)^{3/2}} \left( \frac{k}{\alpha} \right)^7 +$ $+ \frac{1}{384\sqrt{2}(k/\alpha + c_2)^{1/2}} \left( \frac{k}{\alpha} \right)^6 + \frac{(k/\alpha + c_2)^{1/2}}{1344\sqrt{2}} \left( \frac{k}{\alpha} \right)^5 + \frac{29}{107520} \left( \frac{k}{\alpha} \right)^4 +$ $+ \frac{19(k/\alpha + c_2)}{53760} \left( \frac{k}{\alpha} \right)^3 + \frac{(k/\alpha + c_2)^{5/2}}{23040\sqrt{2}}$

Ya que la serie para Q(w) sólo se puede aplicar dentro del radio de convergencia  $w \leq w_i$ , es necesario utilizar un esquema numérico para  $w > w_i$ . En este caso se utilizó el método de Runge-Kutta de orden cuatro, lo que implica una discretización del espacio donde se desea la solución, en una malla igualmente espaciada, con la longitud de cada intervalo igual a un valor h.

En la Tabla II se reporta  $\rho(0)$ , y se comparan con los resultados obtenidos de  $\rho(0)/Z^3$  en los gases nobles, utilizando  $h=0.04$ ,  $w_i=0.26$  y 16 términos en la expansión, con los valores calculados por Parr y Ghosh[71]. Estos parámetros se fijaron al hacer una serie de pruebas numéricas, ya que la cantidad de términos que se deben tomar en cuenta en la expansión depende del valor de  $w_i$ .

Tabla II. Valores obtenidos de  $\rho(0)$ ,  $\rho(0)/Z^3$  en los gases nobles.

Z	$\rho(0)$	$\rho(0)/Z^3$	
		Este Trabajo	Parr y Ghosh
2	1.8184	0.2273	0.2274
10	367.1735	0.3672	0.3672
18	2343.9946	0.4019	0.4020
36	20175.8832	0.4324	0.4325
54	70214.2495	0.4459	0.4460
86	291401.9354	0.4581	0.4581

De la tabla anterior se puede concluir que los valores calculados de  $\rho(0)$  comparan muy bien con los valores reportados por Parr y Ghosh, tomando en cuenta que el valor del paso,  $h=0.04$ , no es demasiado pequeño, lo cual ayuda a reducir el esfuerzo computacional. En el apéndice II se muestra el programa en Mathematica, para la obtención de los coeficientes y la implementación numérica del método de Runge-Kutta de cuarto orden.

### 3B. Átomos Bajo Presión en el Modelo de Thomas Fermi Modificado.

Recurriendo al modelo de Slater y Krutter[61] para estimar la presión en la teoría de Thomas y Fermi, es necesaria solamente la ecuación de Poisson, la cual lleva a que

$$x_c \left. \frac{dQ}{dx} \right|_{x=x_c} = Q(x_c), \quad (3.45)$$

o en términos de la variable  $w$

$$w_c \left. \frac{dQ}{dw} \right|_{w=w_c} = 2 Q(w_c). \quad (3.46)$$

Para hacer un estudio de como varía la densidad en el origen con respecto al confinamiento, es necesario programar la condición de la ec.(3.46) en el programa del apéndice II.

En la Figura 1, se presenta el comportamiento de la densidad en el origen como función del radio de confinamiento. Para esto, se grafica la relación  $\rho(0)/\rho(0)_{inf}$ , siendo  $\rho(0)$  la densidad en el origen obtenida cuando se satisface la ec.(3.42), y  $\rho(0)_{inf}$  es el valor cuando el sistema se encuentra libre.

De la Figura 1, se observa que la densidad evaluada en el origen exhibe un decaimiento monótono cuando el radio de confinamiento se incrementa, teniendo como caso límite el átomo libre. Por supuesto, que este tipo de estudios no se puede realizar en el Modelo de Thomas y Fermi original ya que en este caso la densidad en el origen está indeterminada.

Otra cantidad de interés es la densidad evaluada en la superficie de la esfera  $\rho(R_c)$  ya que tiene un relación directa con la presión. En la Figura 2 se presenta esta cantidad como función del radio de confinamiento.

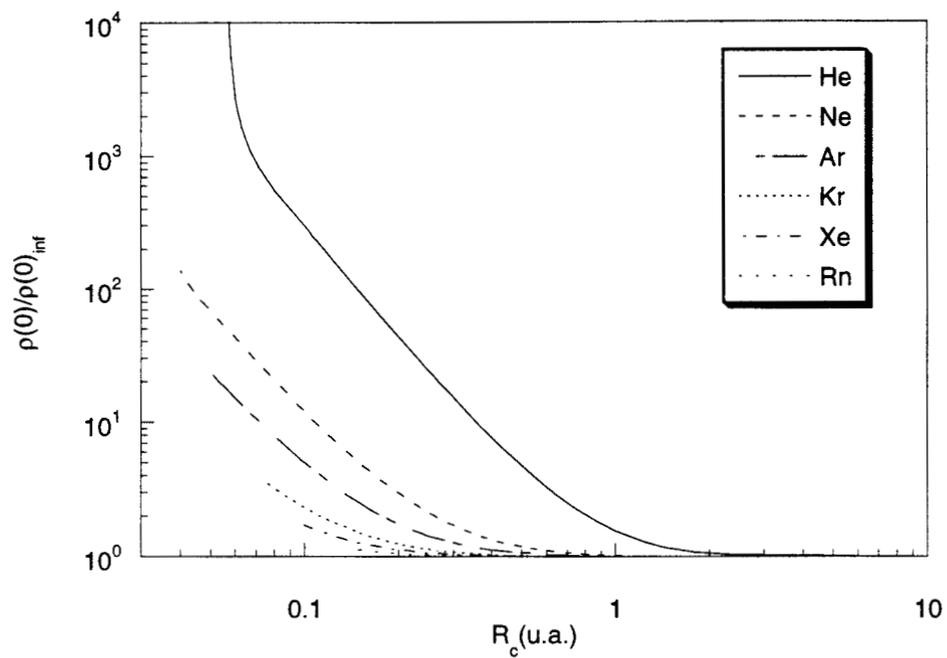


Figura 1.  $\rho(0)/\rho(0)_{\text{inf}}$  como función del confinamiento en los gases nobles.

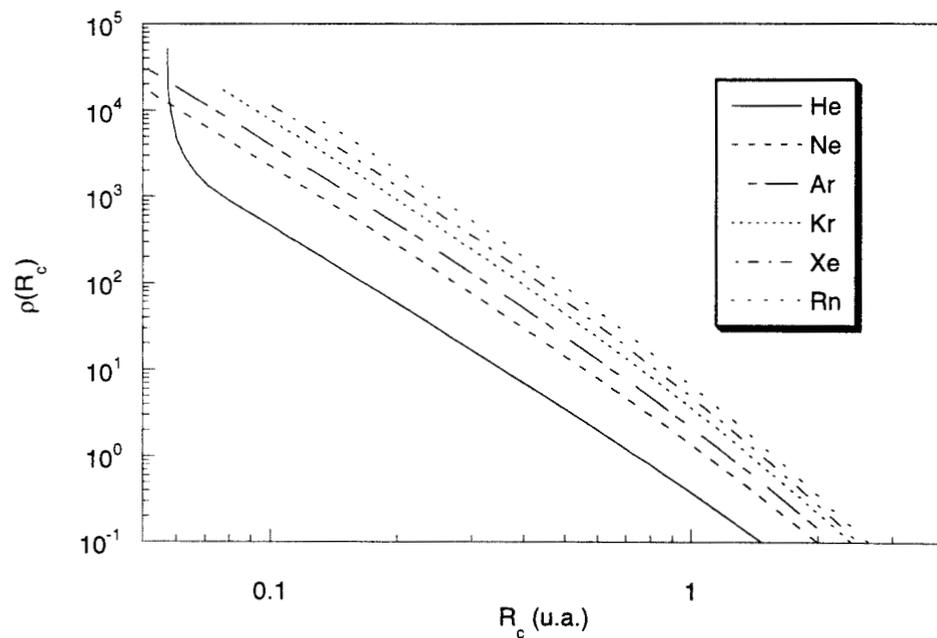


Figura 2.  $\rho(R_c)$  como función del radio de confinamiento en los gases nobles.

Al igual que  $\rho(0)$ , en la Figura 2 se observa un rápido incremento de  $\rho(R_c)$  solo para confinamientos pequeños, ya que alrededor de cuatro o cinco unidades atómicas estas cantidades son prácticamente insensibles al confinamiento.

Una comparación del crecimiento entre la densidad evaluada en el origen, y en la superficie de la esfera se muestra en la Figura 3.

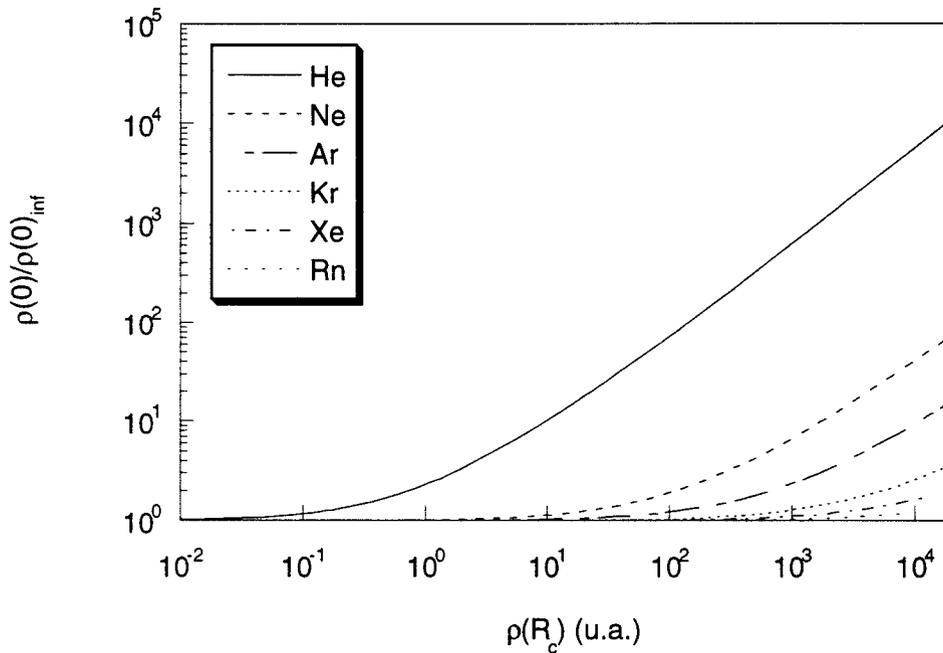


Figura 3.  $\rho(0)/\rho(0)_{inf}$  como función de  $\rho(R_c)$  en los gases nobles.

Una observación importante que puede extraerse de la Figura 3 es el hecho que en la medida que crecen ambas cantidades, la relación entre ellas parece lineal.

Ya que la única cantidad que se puede comparar entre el modelo original y el modificado, es la densidad evaluada en la superficie de la esfera, en la Figura 4 se hace esta comparación, necesitando las ecs. (3.23) y (2.5), de donde se obtiene que en el modelo original

$$\rho(x) = \left( \frac{3Z\alpha}{5c_F x} \right)^{3/2} Q^{3/2}(x). \tag{3.47}$$

Dado que en estas ecuaciones aparece el número atómico, tanto explícitamente como en la expresión para  $\alpha$ , se utilizó el valor  $9\pi^3\rho(x_c)/(32Z^2)$ , para tal comparación.

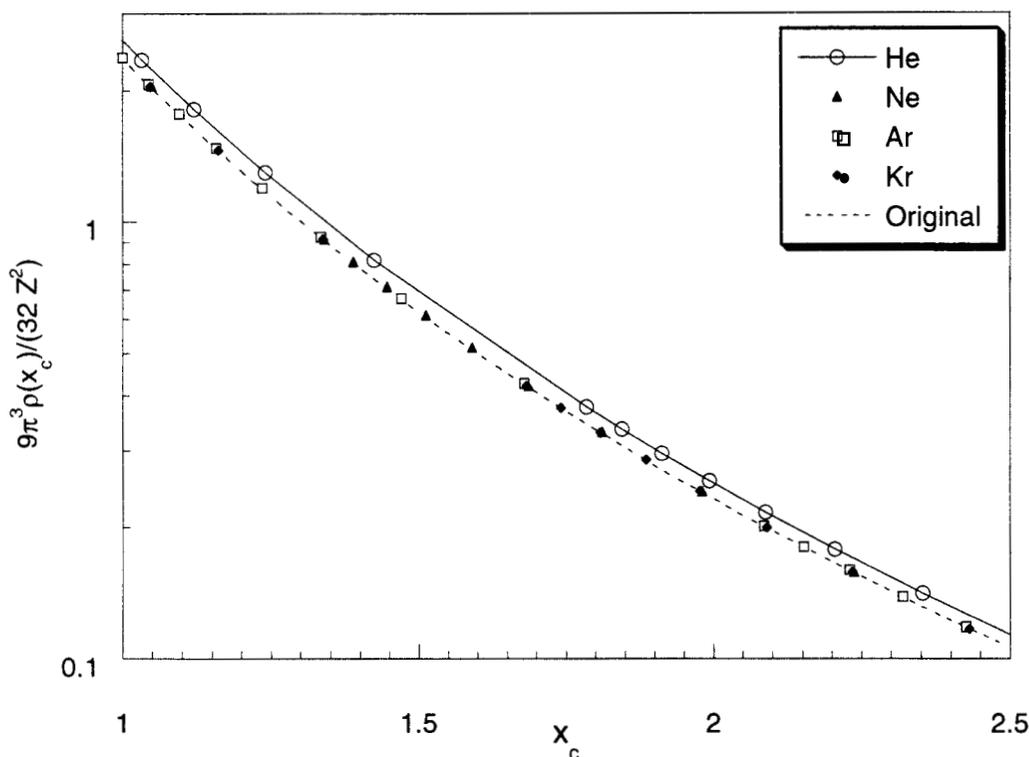


Figura 4. Comportamiento de  $9\pi^3\rho(x_c)/(32Z^2)$  en el modelo de Thomas y Fermi original, y el modificado aplicado en algunos gases nobles.

Como se observa de la figura anterior, se tienen discrepancias entre ambos modelos solo cuando  $Z$  tiene un valor pequeño, en particular para  $Z=2$ . Esto significa que en la ec.(3.23) la exponencial decae muy rápido en la medida de que  $Z$  aumenta. Para probar esto, en la Tabla III se reporta el valor de  $2k/\alpha$  en los gases nobles, utilizando la  $\rho(0)$  de los átomos libres, siendo éste el valor más pequeño que se puede tener en esta cantidad según lo muestra la Figura 1.

Tabla III Evaluación de  $k$  y  $2k/\alpha$  en los gases nobles libres.

Z	k	$\frac{2k}{\alpha} \cong 2.2363 \left[ \frac{\rho(0)}{Z} \right]^{1/3}$
2	1.8880	2.1665
10	2.9815	7.4328
18	20.5477	11.3351
36	42.1103	18.4377
54	63.8144	24.4085
86	102.5513	33.5888

Se puede concluir de aquí que el modelo modificado es muy conveniente para imponer la condición de cusp, y con ello que la densidad electrónica no muestre divergencias en ningún punto del espacio. Sin embargo, esta restricción prácticamente no afecta a la densidad lejos del núcleo en átomos con número atómico grande, siendo este límite el rango de validez del modelo estadístico de Thomas y Fermi. Por lo tanto, la ecuación de estado del modelo de TF modificado tenderá a la del modelo original[65].

## CAPITULO 4

### La Teoría de Funcionales de la Densidad Aplicada a Átomos Confinados.

#### 4A. Imponiendo el Confinamiento en las Ecuaciones de Kohn y Sham.

En este capítulo se usará la idea de Michel et. al.[41], en el sentido de confinar a un átomo con una esfera de radio  $R_c$ , e imponer sobre las paredes de ésta un potencial infinito. Sin embargo a diferencia de Michel, esta idea se aplicará a átomos multielectrónicos, como lo hizo Ludeña[57], pero se utilizará la Teoría de Funcionales de la Densidad para la obtención de la estructura electrónica. Para esto, se recurrirá al método de Kohn y Sham con espín polarizado[14], ya que, como se mencionó en el capítulo 1, puede implementarse fácilmente desde el punto de vista computacional.

En el caso de átomos confinados, por la naturaleza del confinamiento resulta, que

$$\rho(\mathbf{r}) \begin{cases} = 0 & r \geq R_c \\ > 0 & r < R_c. \end{cases} \quad (4.1)$$

Ya que esta densidad se obtiene como una combinación lineal de los orbitales de Kohn - Sham  $\{\psi_i^\sigma(\mathbf{r})\}$ , es necesario que para cada orbital se cumplan las mismas condiciones, esto es

$$\psi_i^\sigma \begin{cases} = 0 & r \geq R_c \\ = \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) & r < R_c. \end{cases} \quad (4.2)$$

Por lo tanto, se deben resolver las ecuaciones de Kohn - Sham imponiendo la restricción de la ec. (4.2). Para llevar a cabo esto, al igual que en el átomo de hidrógeno, se propone una solución de la forma:

$$\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} y_{n_i l_i}^\sigma(r) Y_{l_i m_i}(\Omega), \quad (4.3)$$

con lo que

$$y_{n_i l_i}^\sigma(0) = y_{n_i l_i}^\sigma(R_c) = 0, \quad (4.4)$$

ya que la función  $\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$  debe de ser finita en el origen. La ec.(4.4) muestra que las funciones  $y_{n_i l_i}^\sigma$  estarán sujetas a las condiciones a la frontera de Dirichlet. Además, al hacer un promedio esférico sobre el potencial efectivo definido en la ec.(1.35) del capítulo 1, se obtiene que las ecuaciones radiales a resolver son

$$\frac{d^2 y_{n_i l_i}^\sigma}{dr^2} + 2[\epsilon_{n_i l_i}^\sigma - g^\sigma(r)] y_{n_i l_i}^\sigma = 0, \quad (4.5)$$

con

$$g^\sigma(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \int dr' \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{XC}^\sigma[\rho^\alpha, \rho^\beta], \quad (4.6)$$

en donde se ha utilizado el potencial generado por el núcleo  $v(r)=-Z/r$ .

Es importante mencionar que debido al promedio esférico, los espín orbitales de KS son etiquetados por los números cuánticos  $n$  y  $l$ , por lo que están degenerados en  $m$ .

## 4B. Planteamiento Numérico.

En átomos libres, el procedimiento convencional para resolver las ec.(4.6) es por métodos de disparo[70,74,75]. Estos métodos requieren de eigenvalores de prueba para empezar las integraciones hacia adentro y hacia afuera, de una forma iterativa, para encontrar la función de onda y los eigenvalores refinados. Precisamente así es como funcionan algunos programas atómicos que existen en la literatura, siendo las tablas de Clementi y Roetti[76], o estimaciones hidrogenoides, una excelente fuente de eigenvalores de prueba para resolver las ecuaciones radiales de Kohn - Sham. Sin embargo, en sistemas atómicos confinados los niveles monoeléctricos cambian rápidamente con el confinamiento, difiriendo substancialmente de los valores no confinados[49]. Este hecho muestra que es necesaria una metodología que no requiera de eigenvalores de prueba o que proporcione una buena estimación de éstos para utilizar algún método de disparo. En este capítulo se optó por la segunda alternativa, esto es; usar una metodología que genere eigenvalores aceptables en el átomo confinado, y después recurrir a un método de disparo.

Existe un algoritmo muy eficiente para la búsqueda de eigenvalores en algunos problemas unidimensionales, el cual se discute en el apéndice III. Este método propuesto por Lindberg[77] es un método de diferencias finitas, y no necesita de eigenvalores de prueba. Su eficiencia está sustentada en dos teoremas que, para aplicarlos, se deben cumplir dos condiciones:

i).- La ecuación diferencial tiene que expresarse en la forma siguiente:

$$\frac{d^2 q_i}{d x^2} + (\lambda_i - P(x)) q_i = 0, \quad (4.7)$$

donde  $\{q_i\}$  y  $\{\lambda_i\}$  son los conjuntos de eigenfunciones y de eigenvalores, respectivamente, y  $P(x)$  es una función conocida.

ii).- La discretización debe hacerse en una malla igualmente espaciada.

Para sistemas atómicos, la naturaleza del potencial externo sugiere fuertemente el uso de una malla densa en la vecindad del núcleo y esparcida en la región asintótica[74]. Es bien sabido que en este tipo de sistemas el uso de la variable logarítmica es adecuada para la generación de la malla. Se intentaron algunas transformaciones para poder escribir las ecuaciones radiales de Kohn - Sham en la forma establecida por la ec.(4.7) y, al mismo tiempo, producir una malla radial que sea densa en el núcleo. Desafortunadamente estos intentos hasta el momento han sido infructuosos. Aún pensando que esta transformación exista, cuando el radio de confinamiento es pequeño, una malla igualmente espaciada es apropiada, aunque tendrá desventajas en el caso de átomos libres o en este límite.

Introduciendo la variable  $x=2Zr$ , las ecuaciones radiales de KS pueden escribirse como

$$\frac{d^2 y_{n_i l_i}^\sigma}{dx^2} + (\lambda_{n_i l_i}^\sigma - g_l^\sigma(x)) y_{n_i l_i}^\sigma = 0, \quad (4.8)$$

donde

$$\lambda_{n_i l_i}^\sigma = \frac{\epsilon_{n_i l_i}^\sigma}{2Z^2}, \quad (4.9)$$

y

$$g_l^\sigma(x) = -\frac{1}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2} + \frac{1}{2Z^2} [v_C(x) + v_{XC}^\sigma(x)], \quad (4.10)$$

con  $v_C(x)$  y  $v_{XC}^\sigma(x)$ , definidos en las ecuaciones (1.47) y (1.48).

Debido a que se está trabajando con un método de diferencias finitas, es necesario discretizar la ec.(4.8), en este caso se llevo a cabo en una malla

igualmente espaciada conteniendo  $N$  elementos, cada uno con una longitud  $h=x_C/N=2ZR_C/N$ .

Ya que se cumplen con los dos requisitos mencionados anteriormente, los teoremas de Lindberg pueden ser usados ahora para encontrar los eigenvalores en cada uno de los orbitales que conforman al sistema. Aunque el método de Lindberg se basa en la discretización de Numerov[78], en donde típicamente se tiene un error de  $h^4$ , en realidad se trabaja con un error de  $h^2$  ya que el potencial involucrado en estos sistemas es de tipo coulombico[79]. Con los eigenvalores obtenidos por el método de Lindberg, resta encontrar las funciones de onda asociadas a cada eigenvalor. Una alternativa es usar la iteración inversa como lo sugiere Lindberg[77]. Sin embargo, al tener eigenvalores con un error de  $h^2$  es posible usar un método de disparo basado en diferencias centrales. En este trabajo se recurre a esta opción porque el método de diferencias centrales es más sencillo de implementar y se probó que es más rápido que la iteración inversa. Al utilizar el método diferencias centrales se genera una relación de recurrencia de tres términos que tiene la forma

$$y_{n_i l_i}^\sigma [j+1] = -y_{n_i l_i}^\sigma [j-1] + y_{n_i l_i}^\sigma [j] \{2 - h^2 F_{n_i l_i}^\sigma [j]\} \quad i = 0, 1, \dots, N, \quad (4.11)$$

con

$$y_{n_i l_i}^\sigma [j] = y_{n_i l_i}^\sigma [x_j] = y_{n_i l_i}^\sigma (x = j h), \quad (4.12)$$

y

$$F_{n_i l_i}^\sigma [j] = \lambda_{n_i l_i}^\sigma - g^\sigma [j]. \quad (4.13)$$

Para utilizar la relación de recurrencia de la ec.(4.11), es necesario imponer una de las condiciones a la frontera de Dirichlet, esto es

$$y_{n_i l_i}^\sigma [0] = y_{n_i l_i}^\sigma (x=0) = 0, \quad (4.14)$$

además de conocer el valor de  $y_{n_i l_i}^\sigma [1] = y_{n_i l_i}^\sigma (x=h)$ . Para obtener este valor, una alternativa es hacer un desarrollo en series de potencias para conocer el comportamiento de  $y_{n_i l_i}^\sigma$  cerca del núcleo, como lo hace Slater[75], Herman y Skillman[70], o el propio Froese-Fischer[74]. Otra alternativa es recurrir al hecho de que se tiene una ecuación diferencial lineal[79] y por lo tanto  $y_{n_i l_i}^\sigma [1] = h$ . Con esto se tienen todos los elementos para utilizar la ec.(4.11), teniendo en cuenta que el valor de  $\lambda_{n_i l_i}^\sigma$  se tiene que mover hasta que  $y_{n_i l_i}^\sigma [N] = 0$ , lo cual se debe asegurar en todo momento.

Finalmente, cada función propia  $y_{n_i l_i}^\sigma$  se normaliza, lo cual se traduce en evaluar numéricamente la integral

$$\int_0^{R_c} dr |y_{nl}^\sigma(r)|^2 = \int_0^{x_c} \frac{dx}{2Z} |y_{nl}^\sigma(x)|^2 = 1. \quad (4.15)$$

Para llevar a cabo la normalización, o cualquier otra integral, se utilizó la regla de Simpson compuesta[63], con lo que el número de puntos en la malla debe de ser impar.

De esta manera se obtienen los valores y funciones propias de cada estado. Para evitar mallas con un gran número de puntos, se utilizó la extrapolación de Richardson[79]. Esto quiere decir que las soluciones son calculadas para diferentes pasos ( $h_1, h_2, \dots, h_{N_e}$ ) y los valores y funciones propias son extrapoladas a  $h=0$ . Haciendo varias pruebas numéricas, se encontró que tres pasos ( $N_e=3$ ) con  $h_1=0.02$  y dos bisecciones sucesivas de este valor, son suficientes para obtener una exactitud de 10 dígitos en los valores propios.

Lo mencionado anteriormente ha servido para describir como se obtiene cada uno de los estados, los cuales están inmersos dentro de un proceso de auto-

consistencia. Para realizar tal proceso utilizó el programa de Herman y Skillman, con la diferencia de que al evaluar cualquier integral se recurrió a la regla de Simpson compuesta. Por supuesto que en la evaluación del potencial electrostático

$$v_C(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{4\pi}{r} \int_0^r dr' r'^2 \rho(r') + 4\pi \left[ \int_0^{R_c} dr' r' \rho(r') - \int_0^r dr' r'^2 \rho(r') \right], \quad (4.16)$$

es donde se tuvieron los mayores cambios, ya que en la evaluación de las integrales se utilizó un esquema de interpolación de cinco puntos para obtener información de esta cantidad en cada punto de la malla.

La extrapolación de Richardson se llevo a cabo después de realizar el proceso de auto-consistencia para cada valor de  $h$ , teniendo que guardar los valores y funciones propias asociados a esa  $h$ , con los que se utilizó la extrapolación. Con estos resultados extrapolados se evaluó la densidad electrónica y con esta cantidad se obtuvo la energía total, coulombica, etc. Es claro que el método que se está proponiendo, consumirá gran tiempo de cómputo, pero es a cambio de tener resultados de alta calidad.

#### 4C. Átomo de Hidrógeno Confinado.

Como se mencionó anteriormente, el átomo de hidrógeno confinado ha sido estudiado exhaustivamente con técnicas analíticas y numéricas[41-52], siendo entonces una buena prueba para el planteamiento propuesto en la Sección anterior.

Ya que en este caso no se encuentran explícitamente  $v_C(x)$  y  $v_{XC}^\sigma(x)$ , la ec.(4.10) toma la forma

$$g^\sigma(x) = -\frac{1}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2}. \quad (4.17)$$

Para mostrar la sensibilidad del método al tamaño del paso, en la Tabla I se presentan los valores propios de los orbitales 1s, 2s, 2p y 3d, correspondientes a tres diferentes pasos y dos radios de confinamiento, y se comparan con cálculos altamente confiables reportados recientemente en la literatura[52]. En la Tabla I también se reportan los valores extrapolados.

Tabla I. Energía orbitales para el átomo de hidrógeno confinado en una esfera, para dos radios de confinamiento y diferentes valores de  $h$ . Todos los valores están en unidades atómicas.

$R_C = 2.0$				
$h$	1s	2s	2p	3d
0.020	-0.12498315	3.32721121	1.57595683	3.32741401
0.010	-0.12499579	3.32743467	1.57600330	3.32748537
0.005	-0.12499895	3.32749053	1.57601491	3.32750321
Extrapolado	-0.12500000	3.32750919	1.57601879	3.32750917
Ref. [52]	-0.12500000	3.32750916	1.57601879	-----
$R_C = 8.0$				
0.020	-0.49996260	-0.08473741	-0.10445054	0.04605796
0.010	-0.49997197	-0.08473839	-0.10445019	0.04605818
0.005	-0.49997432	-0.08473864	-0.10445010	0.04605823
Extrapolado	-0.49997510	-0.08473872	-0.10445007	0.04605825
Ref. [52]	-0.49997510	-0.08473872	-0.10445007	0.04605825

Como puede verse en la Tabla I, los valores extrapolados están en concordancia con los reportados por Aquino[52]. Como era de esperarse, en mallas con paso grande los resultados se desvían más de los valores extrapolados. Estos resultados validan la extrapolación de Richardson con pasos

$h_1=0.02$ ,  $h_2=h_1/2=0.01$  y  $h_3=h_2/2=0.005$ , para calcular energías orbitales aceptables de átomos confinados.

Una característica notable es que algunas energías orbitales (por ejemplo, el estado 2s con  $R_c=2.0$  en la Tabla I) están por debajo del correspondiente valor extrapolado. Esta característica ha sido también observada en potenciales anarmónicos[80] y es una consecuencia de la naturaleza no variacional del método de diferencias finitas.

Para probar la calidad de las funciones de onda, en la Tabla II se presentan los valores esperados  $\langle 1/r \rangle$  y  $\langle r^2 \rangle$  de los orbitales 1s, 2s y 2p confinados en un radio  $R_c=2$  u. a.

Tabla II. Dependencia de los valores esperados  $\langle 1/r \rangle$  y  $\langle r^2 \rangle$  en  $h$ , para los estados más bajos del átomo de hidrógeno confinado en una esfera de  $R_c=2$  u.a.

H	$\langle 1/r \rangle$			$\langle r^2 \rangle$		
	1s	2s	2p	1s	2s	2p
0.020	1.53515887	1.64630145	0.97234256	0.87482700	1.33207073	1.40566596
0.010	1.53516100	1.64627797	0.97234310	0.87482580	1.33208553	1.40566534
0.005	1.53516153	1.64627210	0.97234324	0.87482549	1.33208923	1.40566519
Extrapolado	1.53516169	1.64627016	0.97234328	0.87482539	1.33209043	1.40566515
Ref. [52]	1.53516171	1.64627014	0.97234328	0.87482539	1.3320904	1.405663

En general, estos resultados comparan bien con los reportados por Aquino, pero debe tenerse cuidado con la comparación ya que los valores presentados por Aquino fueron obtenidos por derivación numérica de los valores propios

correspondientes, y los reportados en este trabajo fueron calculados por una integración numérica directa.

#### 4D. Átomos Multi-Electrónicos.

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a átomos con más de un electrón. Aunque en la metodología que se está proponiendo se puede usar cualquier funcional de intercambio y correlación reportado en la literatura, en esta Sección se utilizará exclusivamente la contribución al intercambio para poder comparar con los resultados reportados por Ludeña[57] y Boeyens[59]. Los resultados que se reportan en esta Sección se obtuvieron con la aproximación del gas de electrones (LDA), y la aproximación de Becke[32] para tomar en cuenta las contribuciones no consideradas por el funcional de Dirac[16]. En ambas aproximaciones se lleva a cabo el proceso variacional, lo cual quiere decir que se calcula explícitamente la derivada funcional  $v_x^\sigma(x)$  en cada caso.

En la Tablas III y IV, se presentan las energías totales de los átomos He y Ne, utilizando ambos funcionales, y se comparan con los resultados obtenidos por Ludeña[57].

Tabla III. Energía total para el átomo de helio en varios confinamientos, usando dos aproximaciones al funcional de intercambio. Todos los valores están en unidades atómicas.

Rc	LDA	Becke	Ludeña
1.0	1.354	1.112	1.061
2.0	-2.384	-2.542	-2.563
3.0	-2.682	-2.826	-2.831
4.0	-2.718	-2.859	-2.859
5.0	-2.723	-2.863	-2.861
6.0	-2.724	-2.863	-2.862

Es claro que las mayores desviaciones con respecto a Hartree - Fock, se presentan al utilizar la aproximación local, incrementándose éstas en la medida que el átomo se encuentra más confinado. Sin embargo, utilizando la aproximación de Becke se tiene una mejor comparación. De este análisis se puede concluir que las desviaciones mostradas en la aproximación local son intrínsecas al funcional propuesto, y no a la metodología presentada.

Tabla IV. Energía total para el átomo de neón en varios confinamientos, usando dos aproximaciones al funcional de intercambio. Todos los valores están en unidades atómicas.

Rc	LDA	Becke	Ludeña
1.0	-101.5122	-102.8104	-102.9430
1.5	-122.0412	-123.2057	-123.3101
2.0	-126.0792	-127.1994	-127.2306
2.5	-127.0759	-128.1815	-128.1600
3.0	-127.3572	-128.4582	-128.4145
3.5	-127.4449	-128.5446	-128.4945
4.0	-127.4743	-128.5737	-128.5233
4.5	-127.4846	-128.5839	-128.5469

Por otro lado, en las Figuras 1 y 2 se presenta el comportamiento de las energías orbitales, del He y Ne, usando los mismos funcionales y el método de Hartree - Fock[57]. Aunque las energías totales comparan de una forma aceptable entre funcionales de la densidad y el método de Hartree - Fock, no se puede decir lo mismo de las energías orbitales, debido a que tienen un sentido físico diferente en cada teoría. Sin embargo, sí se puede mencionar que la diferencia que existe en el átomo libre se preserva en el átomo confinado. Además, las energías orbitales obtenidas por el método de Kohn - Sham son muy parecidas entre un funcional local y no-local, independientemente del confinamiento.

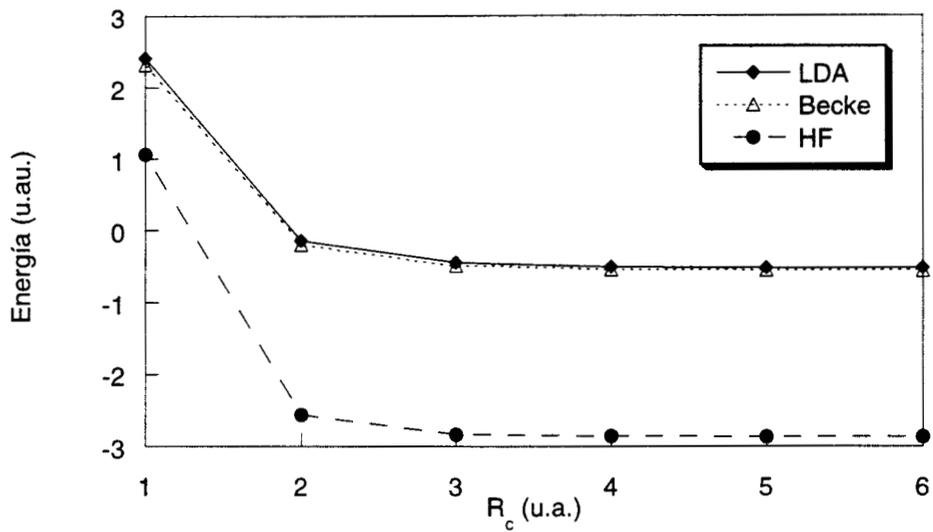


Figura 1. Comportamiento del orbital 1s en el He, usando funcionales de la densidad y el método de Hartree - Fock.

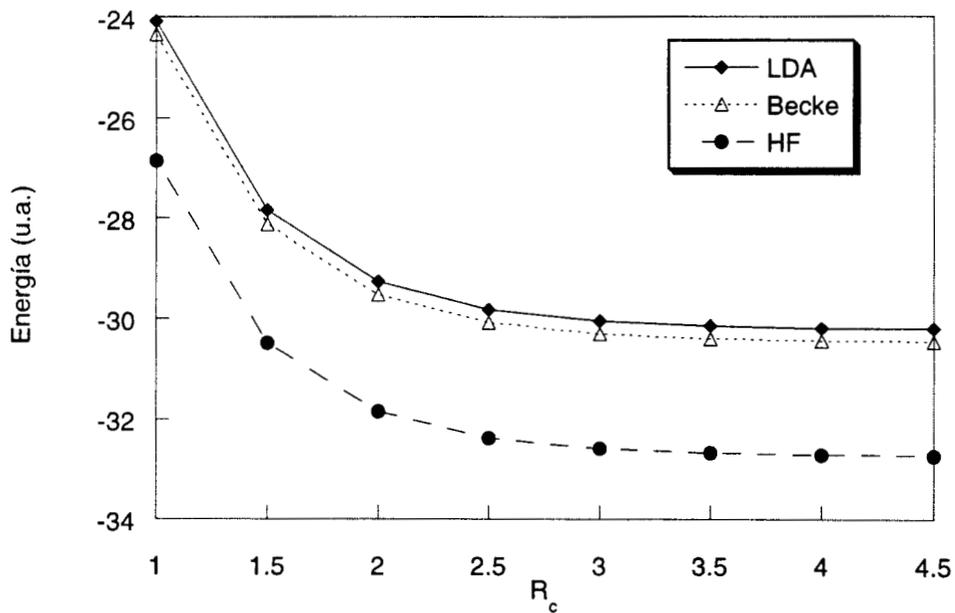


Figura 2a. Comportamiento del orbital 1s en el Ne, usando funcionales de la densidad y el método de Hartree - Fock.

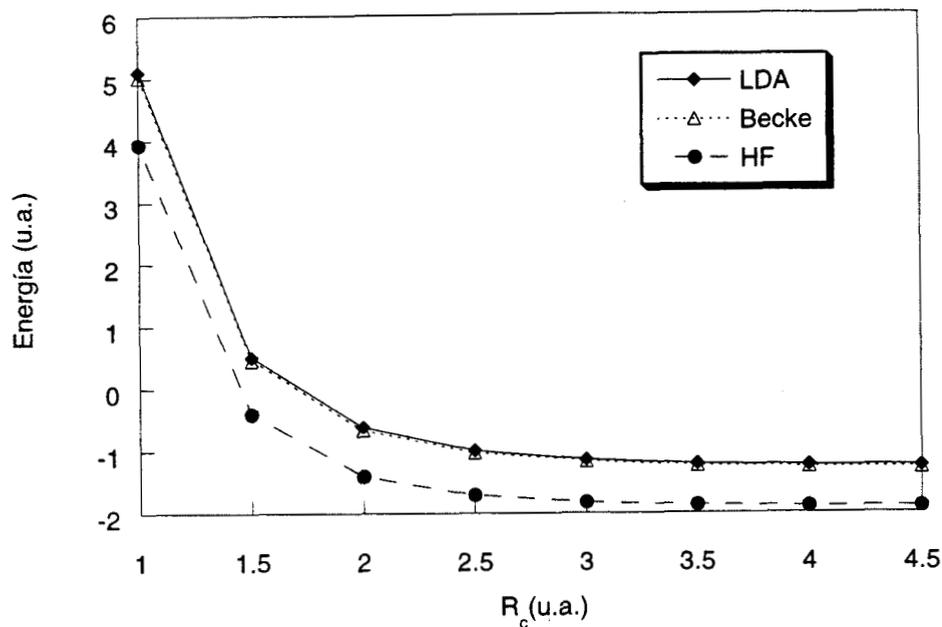


Figura 2b. Comportamiento del orbital 2s en el Ne, usando funcionales de la densidad y el método de Hartree - Fock.

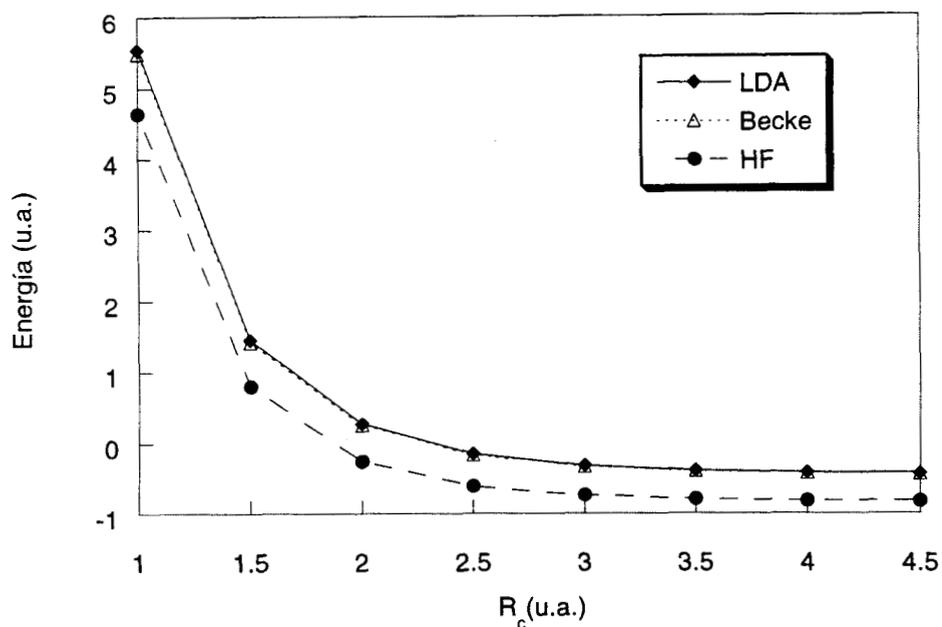


Figura 2c. Comportamiento del orbital 2p en el Ne, usando funcionales de la densidad y el método de Hartree - Fock.

De este análisis se puede concluir que la metodología propuesta aquí es adecuada para el estudio de átomos confinados, ya que compara aceptablemente

con el método de Hartree - Fock, el cual representa una buena prueba para las metodologías alternativas a la función de onda.

Para comparar esta metodología con la propuesta por Boeyens, se utilizará la aproximación local. Esto permitirá tener una comparación directa, ya que la aproximación local está directamente relacionada con las ecuaciones de Hartree-Fock-Slater. Desafortunadamente, Boeyens[59] no reporta ni energías totales ni energías orbitales para varios confinamientos, lo cual no permite hacer una comparación adecuada. Lo que sí muestra, es el comportamiento de las energías orbitales como función del confinamiento para algunos átomos. En la Figura 3, se presenta el comportamiento de los orbitales del átomo de Sodio, ya que es uno de los átomos estudiados por Boeyens. En este caso se llevaron a cabo los cálculos en la aproximación espín restringido para tener una comparación directa con los reportados por Boeyens.

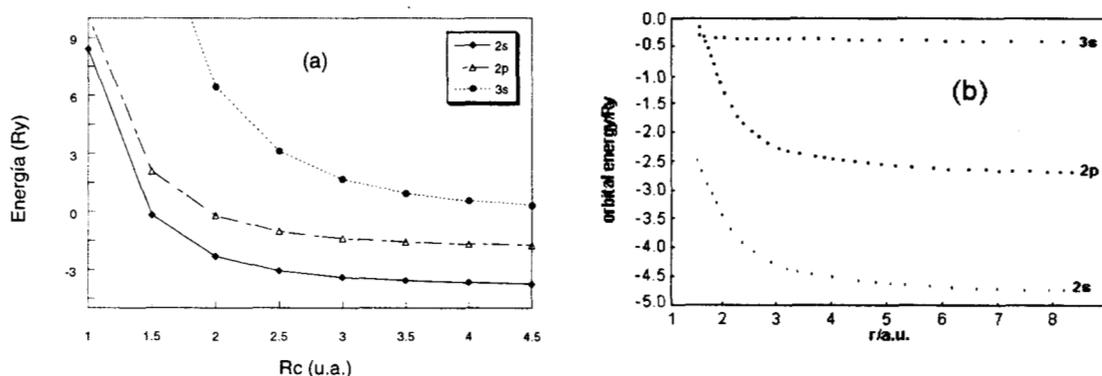


Figura 3. Comportamiento de los estados más altos del átomo de sodio. (a) Utilizando la metodología expuesta en la Sección 3C, usando la aproximación espín restringido y el funcional local para el intercambio. (b) Valores obtenidos por el método de Boeyens (digitalización del artículo original).

De la Figura anterior es evidente que hay desviaciones importantes con respecto a los valores que reporta Boeyens, no solo en cantidad, sino también en el comportamiento general que exhibe cada uno de los orbitales. Se observa de la Figura 3a que los estados de tipo s, a diferencia de los reportado por Boeyens, a ninguna  $R_c$  se podrán cruzar. De aquí podemos pensar que la metodología propuesta por Boeyens no corresponde a un confinamiento tipo Dirichlet.

#### 4E. El Efecto de la Auto Interacción y la Correlación en los Átomos Confinados.

Con la validación del método propuesto en la Sección anterior, resta estudiar el efecto de la auto interacción y de la correlación sobre la energía y las energías orbitales en los átomos confinados.

Antes de hacer tal estudio, en la Tabla V se hace una comparación de algunas energías orbitales obtenidas de un cálculo espín restringido y un cálculo espín polarizado en el sodio, ya que la metodología propuesta anteriormente permite hacer este tipo de comparaciones.

Tabla V. Energías orbitales del sodio obtenidos con un funcional local, en la aproximación espín restringido (SR) y espín polarizado. Todos los valores están en unidades atómicas.

$R_c$	1s			2p		
	Alfa	SR	Beta	Alfa	SR	Beta
1.0	-30.7678	-30.6894	-30.6063	4.9869	5.0316	5.0810
1.5	-34.9617	-34.9255	-34.8854	1.0105	1.0411	1.0763
2.0	-36.4653	-36.4483	-36.4249	-0.1207	-0.1001	-0.0739
2.5	-37.0421	-37.0351	-37.0197	-0.5287	-0.5156	-0.4961
3.0	-37.2837	-37.2816	-37.2708	-0.7018	-0.6937	-0.6793
3.5	-37.3988	-37.3990	-37.3910	-0.7884	-0.7833	-0.7725
4.0	-37.4629	-37.4639	-37.4578	-0.8396	-0.8363	-0.8279
4.5	-37.5041	-37.5054	-37.5006	-0.8745	-0.8721	-0.8655

Como se observa de la Tabla V, los estados obtenidos de un cálculo espín restringido se encuentran entre los estados alfa y beta casi para cualquier radio de confinamiento. Sin embargo, las diferencias obtenidas entre ambas metodologías, se incrementan en la medida que el átomo se encuentre más confinado.

Por otro lado, solamente hay un trabajo donde se obtiene la energía de correlación en átomos bielectrónicos confinados a través del modelo de interacción de configuraciones (CI)[56]. En la Tabla VI se reporta la energía total y la de correlación del He. Para esto, se utilizó en la aproximación local, el funcional

de Dirac[16] al intercambio y el de von Barth y Hedin[25] para la correlación. Además en la aproximación no-local, se usó el funcional de Becke[32] para estimar el intercambio, y el de Lee, Yang y Parr[35] (BLYP) para aproximar a la energía de correlación.

Tabla VI. Energía total y de correlación para el átomo de He, usando funcionales de la densidad e interacción de configuraciones. Todos los valores están en unidades atómicas.

$R_c$	Energía Total			Energía de Correlación		
	CI	LDA	BLYP	CI	LDA	LYP
0.5	22.7437	23.1050	23.0385	-0.0471	-0.2167	0.0771
0.7	7.9274	8.1661	8.1065	-0.0455	-0.2010	0.0285
1.0	1.0176	1.1685	1.1241	-0.0435	-0.1851	-0.0056
2.0	-2.6026	-2.5429	-2.5802	-0.0401	-0.1593	-0.0391
3.0	-2.8708	-2.8325	-2.8690	-0.0402	-0.1505	-0.0435
4.0	-2.8988	-2.8658	-2.9019	-0.0407	-0.1479	-0.0437
5.0	-2.9020	-2.8699	-2.9059	-0.0408	-0.1473	-0.0436
6.0	-2.9024	-2.8704	-2.9064	-0.0409	-0.1471	-0.0436

De esta Tabla se desprenden resultados interesantes, ya que a radios de confinamientos grandes, la energía de correlación obtenida con el LYP es muy parecida a la obtenida con el método de interacción de configuraciones, lo cual es muy alentador para usar esta aproximación. Sin embargo, cuando los radios de confinamiento son pequeños, LYP arroja resultados totalmente inaceptables, ya que no solo difieren en cantidad, con respecto al CI, sino que además cambia el signo de la energía de correlación.

Lo obtenido anteriormente no significa que la Teoría de Funcionales de la Densidad no pueda predecir adecuadamente la energía de correlación en los sistemas confinados, pero sí que la propuesta de Lee, Yang y Parr a la correlación falla cuando la densidad electrónica toma valores grandes, como las que se encuentran en el átomo confinado.

Esto lleva a la necesidad de probar más funcionales para ver cual es el que mejor describe al intercambio y a la correlación en sistemas confinados. Por esta

razón se recurrirá al procedimiento descrito por Perdew y Zunger para tomar en cuenta la auto interacción (SIC)[32]. Tomando en cuenta solamente la contribución al intercambio, en la Tabla VII se reportan las energías totales obtenidas por este esquema y se compara con los valores reportados por Ludeña.

Tabla VII. Energía total del He, usando el SIC y Hartree-Fock. Todos los valores están en unidades atómicas.

$R_c$	SIC	Ludeña
1.0	1.0612	1.0612
2.0	-2.5626	-2.5625
3.0	-2.8310	-2.8308
4.0	-2.8586	-2.8585
5.0	-2.8614	-2.8613
6.0	-2.8617	-2.8615

Al igual que en el caso de los átomos libres, al tomar en cuenta explícitamente la auto interacción, se tienen muy buenas comparaciones con respecto a los valores de Hartree-Fock. Esto muestra que este procedimiento es adecuado para aproximar a la energía de intercambio para todo confinamiento. Adicionalmente a esto, en la Tabla VIII se reportan las energías totales para el He, cuando se usa la corrección a la auto interacción y el funcional local de correlación de von Barth y Hedin.

De la Tabla VIII se observa que cuando se toma en cuenta la correlación, se sobrestima esta cantidad como en el caso de átomos libres. Así que las predicciones que se puedan hacer con este modelo, serán consistentes para cualquier confinamiento en que se encuentre el átomo en estudio.

Tabla VIII. Energía total del He, usando el SIC e interacción de configuraciones. Todos los valores están en unidades atómicas.

$R_c$	SIC	CI[56]
1.0	0.9863	1.0176
2.0	-2.6251	-2.6026
3.0	-2.8895	-2.8708
4.0	-2.9160	-2.8988
5.0	-2.9186	-2.9020
6.0	-2.9189	-2.9024

La conclusión obtenida con el LYP en átomos confinados, probablemente no sea exclusiva para este funcional y tal vez se pueda aplicar a los funcionales que dependan explícitamente en general de gradientes de la densidad. Lo anterior sugiere que para tomar en cuenta correctamente las inhomogeneidades de la densidad en el funcional de intercambio - correlación sea necesario utilizar funciones que dependan explícitamente en  $r$ - $r'$ [81].

## CAPITULO 5

### Caracterización de la Densidad Electrónica en Átomos Confinados.

#### 5A. La Estructura de Capas en Sistemas Atómicos.

Actualmente se ha tratado de caracterizar a los sistemas electrónicos, y racionalizar la reactividad química desde un punto de vista local. Utilizando para este análisis la densidad electrónica o derivadas de ésta[82,83], el potencial electrostático[84], la función de Fukui[85], la función de localización electrónica (ELF)[86], o cualquier otra cantidad relacionada con la densidad electrónica ya que es una cantidad invariante ante cualquier transformación unitaria[1].

Por otra parte, a raíz del nacimiento de la TFD[14] se ha tenido interés en caracterizar a la densidad electrónica ya que es la variable básica de esta teoría. En átomos, se ha podido dar una división entre la región del core y la de valencia a partir de la estructura de capas que exhibe la función de distribución radial  $D(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ [87,88], encontrándose tal división en el mínimo más externo de esta función. Desafortunadamente en átomos con número atómico mayor al del Argón, no es distinguible tal punto[89,90]. Esto ha motivado la búsqueda de cantidades que permitan la obtención de esta estructura de capas.

Recientemente se ha señalado que el potencial electrostático local promedio (PELP)[91-93], muestra claramente la estructura de capas en átomos, coincidiendo los máximos de esta función con los mínimos de  $D(r)$ . La definición del PELP es simplemente la relación entre el potencial electrostático generado en un átomo con carga nuclear  $Z$ ,

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{Z}{r} - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.1)$$

y la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ .

La principal característica del PELP se muestra en los máximos de esta función ya que son más pronunciados con respecto a los mínimos mostrados por  $D(r)$ [93]. Lo anterior permite una fácil caracterización del core y de la capa de valencia al ubicar al máximo más externo de esta cantidad. El PELP ha sido probado en una muestra de 87 átomos de la Tabla Periódica usando densidades resultantes de cálculos Hartree-Fock numéricos[93]. Hasta ahora se han estudiado las características que exhibe el PELP dentro de la teoría de Hartree-Fock, ya que se argumenta que el intercambio es el responsable de la estructura de capas y que la correlación tiene poca relevancia en este comportamiento[94].

Así que el presente capítulo tiene dos objetivos. El primero de éstos es estudiar la dependencia que tiene el PELP con respecto al funcional de intercambio y correlación  $E_{xc}[\rho]$ , cuando se efectúa un cálculo dentro del modelo de Kohn y Sham. El segundo objetivo es caracterizar al PELP cuando se resuelven las ecuaciones de Kohn - Sham imponiendo condiciones a la frontera tipo Dirichlet, usando para esto la metodología expuesta en el capítulo 4. De esta manera se simulará lo que acontece en un átomo cuando está bajo presión, obteniendo así su estructura de capas cuando se encuentra confinado.

## **5B. El Potencial Electrostático Local Promedio dentro de la Teoría de Funcionales de la Densidad.**

Para realizar el estudio del PELP dentro de la Teoría de Funcionales de la Densidad se utilizó el programa de Herman y Skillman[70] para obtener densidades numéricas de átomos libres, y con éstas el correspondiente potencial electrostático. Los funcionales utilizados en este capítulo dentro de la aproximación del gas de electrones fueron el de Dirac[16] para aproximar al intercambio, y la interpolación de von Barth y Hedin[25] (VH) para la correlación. En la aproximación no - local para el intercambio, se usó el funcional de Becke[32] y el de Lee Yang y Parr[35], para aproximar la energía de correlación, denotando a

esta combinación como BLYP. Los resultados para los metales alcalinos Li, Na, K y Rb se muestran en las Figuras (1 - 4).

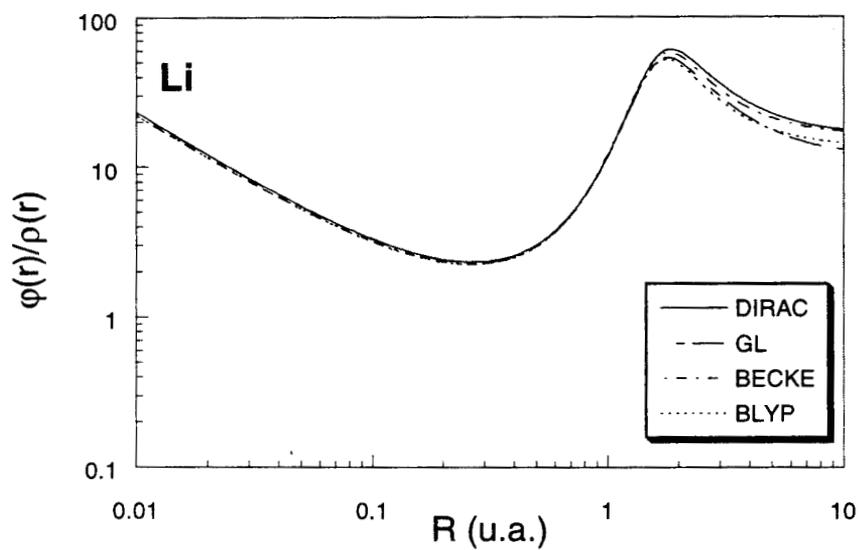


Figura 1.  $\phi(r)/\rho(r)$  para el Li usando varios funcionales.

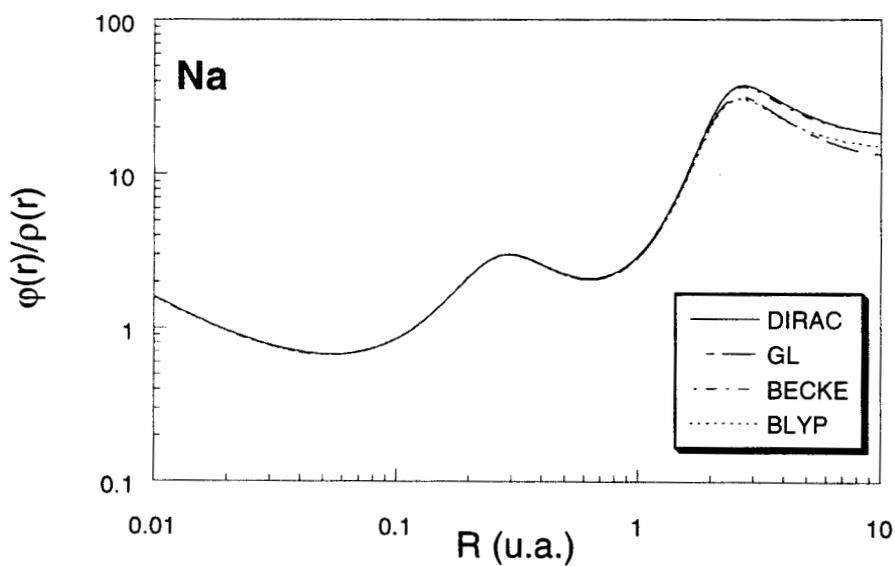


Figura 2.  $\phi(r)/\rho(r)$  para el Na usando varios funcionales.

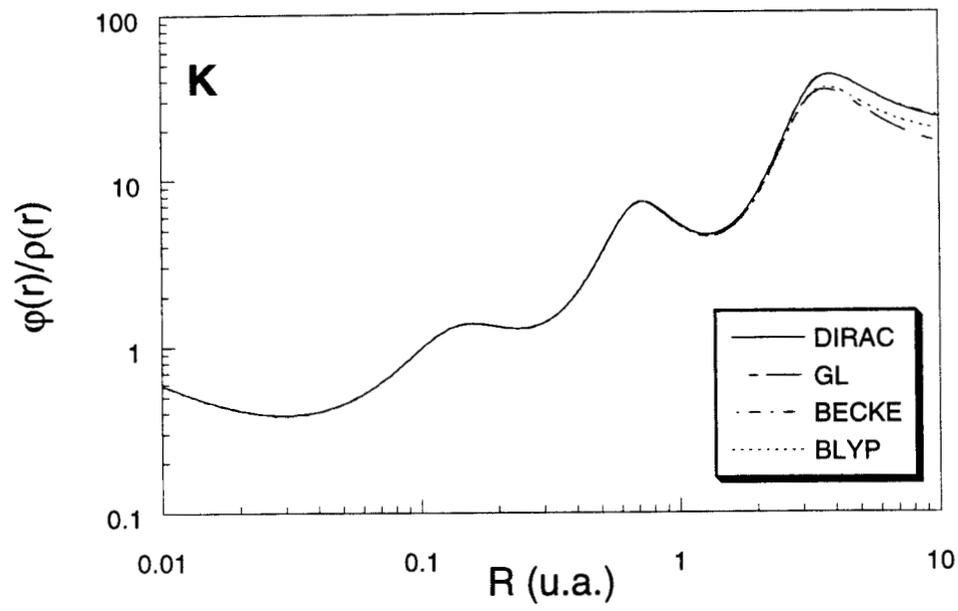


Figura 3.  $\phi(r)/\rho(r)$  para el K usando varios funcionales.

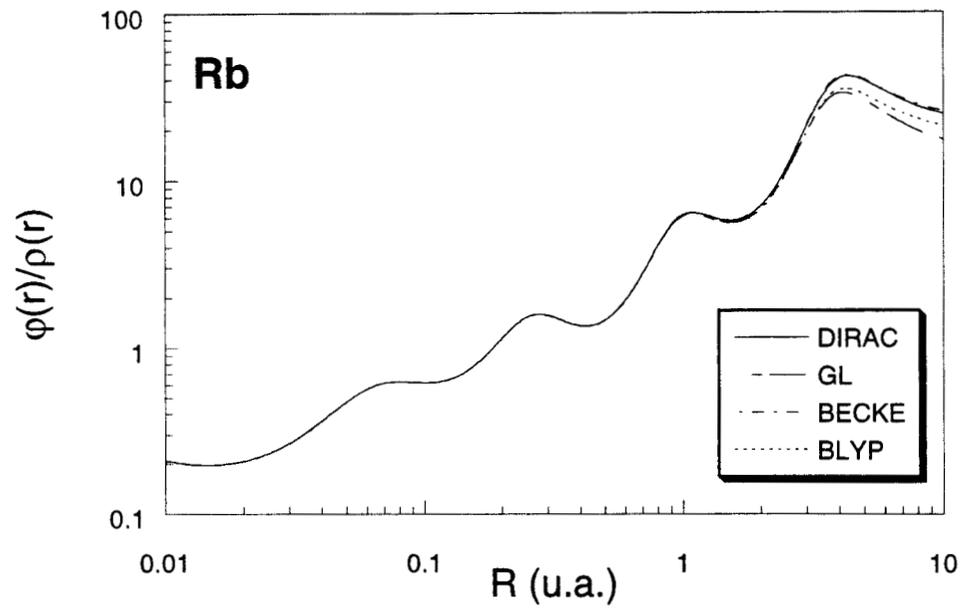


Figura 4.  $\phi(r)/\rho(r)$  para el Rb usando varios funcionales.

De la Figuras anteriores se observa que independientemente del funcional que se esté utilizando, hasta antes del último máximo la información obtenida del PELP es prácticamente la misma, teniendo diferencias claras después de este punto. Es notable además, que la correlación decrementa el valor del PELP en la parte asintótica, ya sea con un funcional local o no-local. Es importante resaltar que se obtiene la misma topología que en Hartree-Fock, con cualquiera de los funcionales aquí usados.

Ya que el último máximo define las regiones entre el core y la valencia, en la Tabla I se presenta la ubicación del último máximo ( $R_{\max}$ ) y la carga obtenida ( $Q_R$ ), cuando se integra la densidad electrónica desde cero hasta  $R_{\max}$  para algunos átomos, usando varios funcionales de intercambio-correlación y el modelo de Hartree-Fock[93].

Tabla I. Carga obtenida al integrar  $\rho(r)$  de 0 a  $R_{\max}$

Atomo	Dirac		Becke		VH		BLYP		HF	
	R	$Q_R$	R	$Q_R$	R	$Q_R$	R	$Q_R$	R	$Q_R$
Li	1.82	2.05	1.79	2.05	1.79	2.05	1.79	2.05	1.63	2.02
Na	2.67	10.17	2.60	10.15	2.60	10.17	2.60	10.16	2.32	10.06
K	3.71	18.23	3.71	18.22	3.66	18.25	3.71	18.24	3.35	18.10
Rb	4.18	36.27	4.18	36.26	4.10	36.29	4.18	36.28	3.76	36.11

De la Tabla I se observa que la ubicación del último máximo, depende del funcional utilizado, el cual se presenta a valores mayores con respecto a los cálculos Hartree-Fock, en todos los funcionales probados. El efecto de la correlación es el de disminuir  $R_{\max}$ , sin embargo los valores obtenidos de la carga encerrada a esta distancia no difiere demasiado entre un funcional y otro. La conjetura de que la distancia R es la frontera entre el core y la valencia es corroborada en la Tabla II, en donde se muestra la diferencia relativa ( $\delta$ ) entre la carga contenida en el core con respecto a la contenida hasta el radio  $R_{\max}$ .

Tabla II. Diferencia relativa de la carga contenida hasta  $R_{max}$  y los electrones del core en algunos metales alcalinos

Atomo	$\delta$ (%)			
	Dirac	Becke	VH	BLYP
Li	2.5	2.5	2.5	3.0
Na	1.8	1.7	1.7	2.0
K	1.4	1.4	1.3	1.5
Rb	0.8	0.8	0.8	0.9

Como se mencionó anteriormente, las diferencias obtenidas del PELP con diferentes funcionales es más patente en la región asintótica. Y es que en cada funcional se tiene un potencial asociado con un comportamiento asintótico particular, lo cual se permea tanto en la densidad electrónica como en el potencial electrostático.

Lo anterior sugiere llevar a cabo cálculos con la corrección a la autointeracción, ya que dentro de esta aproximación se tiene el comportamiento asintótico adecuado. En la Figuras (5-8) se muestra el PELP cuando se usa la aproximación local con y sin autointeracción en el contexto de Perdew y Zunger[31].

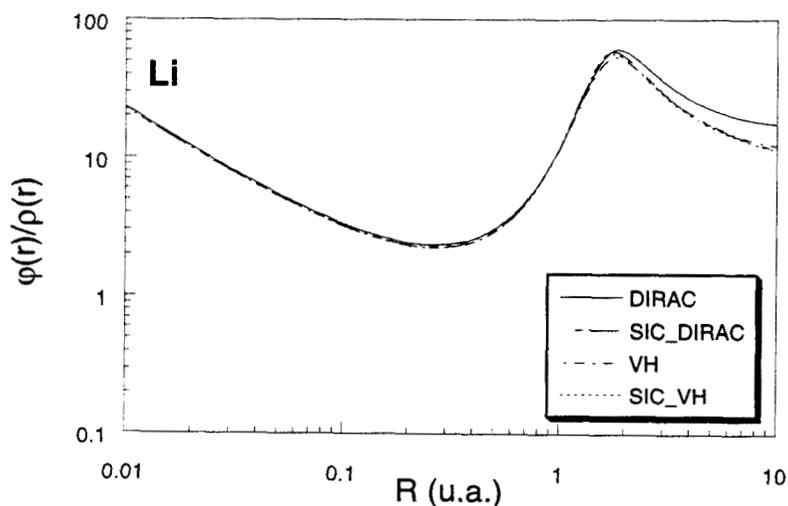


Figura 5.  $\phi(r)/\rho(r)$  para el Li usando varios funcionales.

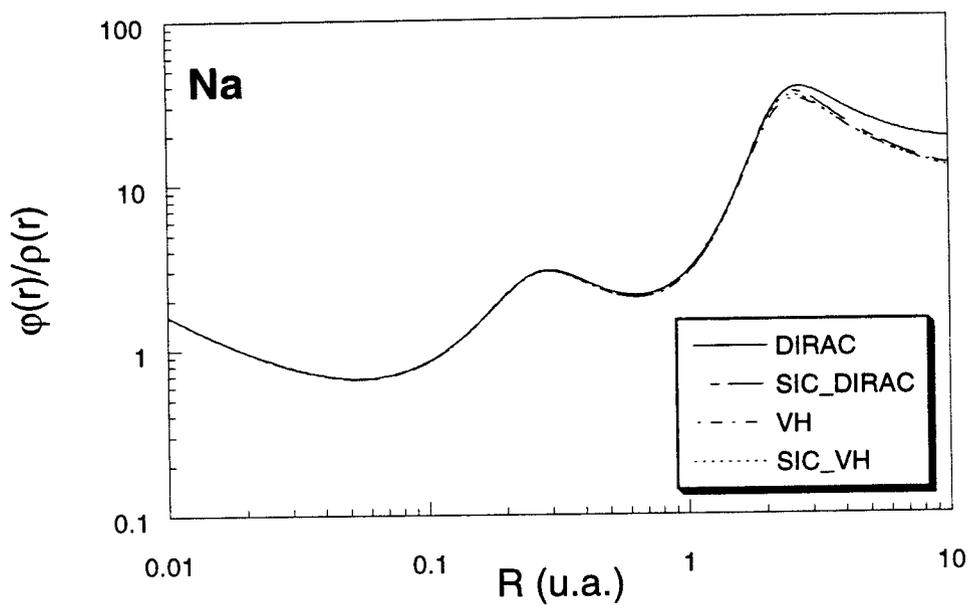


Figura 6.  $\phi(r)/\rho(r)$  para el Na usando varios funcionales.

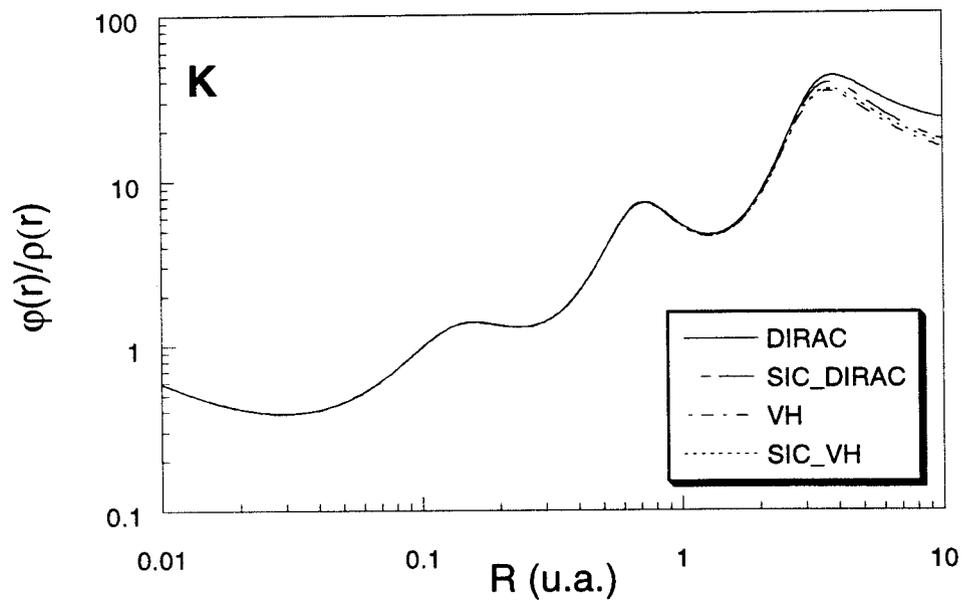


Figura 7.  $\phi(r)/\rho(r)$  para el K usando varios funcionales.

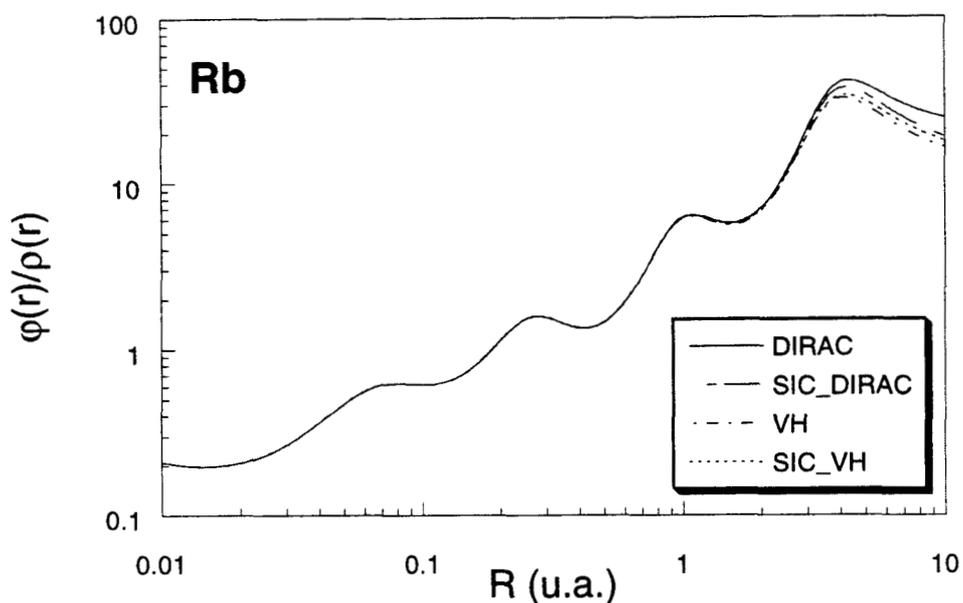


Figura 8.  $\phi(r)/\rho(r)$  para el Rb usando varios funcionales.

De las gráficas se desprende que efectivamente, el comportamiento asintótico juega un papel relevante en regiones donde se encuentra la frontera core - valencia, y más allá de ese punto. Por otro lado, se observa en todos los casos tratados, con y sin autointeracción, que el intercambio más la correlación genera valores menores del PELP, con respecto a tomar en cuenta solamente el intercambio.

Tabla III. Cargas obtenidas al integrar la densidad electrónica de cero hasta  $R_{\max}$

Atomo	Dirac		SIC_Dirac		SIC_VH		HF	
	R	$Q_R$	R	$Q_R$	R	$Q_R$	R	$Q_R$
Li	1.82	2.05	1.77	2.05	1.77	2.05	1.63	2.02
Na	2.67	10.17	2.60	10.16	2.60	10.17	2.32	10.06
K	3.71	18.23	3.71	18.24	3.71	18.26	3.35	18.10
Rb	4.18	36.27	4.27	36.30	4.18	36.30	3.76	36.11

De los casos estudiados es notable, que al recurrir a la corrección por autointeracción la posición del último máximo coincide, excepto para el Rubidio, cuando se usa un funcional de intercambio solamente y cuando se usa además un funcional de correlación. Esta aseveración es corroborada en la Tabla III.

### 5C. La Estructura de Capas en el Modelo de Hartree.

Todo el análisis realizado anteriormente, lleva a que si se desea visualizar la estructura de capas en un átomo basta utilizar cualquier aproximación a la energía de intercambio. Sin embargo, dentro del modelo de Kohn - Sham existen dos ingredientes esenciales que pueden contribuir a la estructura de capas, y sería interesante saber cual es más importante para obtener tal estructura. Por un lado, la densidad electrónica se escribe en términos de los orbitales de Kohn-Sham, como

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\text{ocup}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (5.2)$$

Por otro lado, los efectos cuánticos que provienen del funcional de intercambio y correlación. Ya que dentro de este modelo es imposible despreciar esta contribución, se recurrirá al modelo de Hartree[5], dado que al tener un producto de orbitales el intercambio no aparece, pero a cambio se toma en cuenta la autointeracción adecuadamente, y además la densidad electrónica se escribe como en la ec.(5.2). Esto permitirá saber si escribir la densidad electrónica como una combinación lineal de densidades orbitales basta para obtener la estructura de capas. De esta manera se hicieron cálculos a nivel de Hartree, usando la subrutina de Herman y Skillman para la solución de la ecuación diferencial asociada a cada orbital, eliminando así la contribución de intercambio-correlación y conservando la repulsión coulombica clásica. En las Figuras (9-12), se presenta el PELP y la función de distribución radial  $D(r)$ , en la muestra de átomos que se han manejado en este capítulo, usando la aproximación de Hartree.

De estas últimas figuras es claro que en el modelo de Hartree se presenta la estructura de capas, coincidiendo el último máximo del PELP con el último mínimo de  $D(r)$ . Sin embargo, se recurrió al principio de exclusión de Pauli para el llenado de los niveles energéticos, el cual no aparece explícitamente en este modelo, siendo una diferencia fundamental con respecto a la teoría de Hartree – Fock[1], en donde sí está contenida esta información. Por lo tanto, para obtener la estructura de capas en un sistema electrónico, basta que la densidad electrónica se construya como una combinación lineal de densidades orbitales y que el llenado de capas se haga siguiendo el principio de exclusión de Pauli.

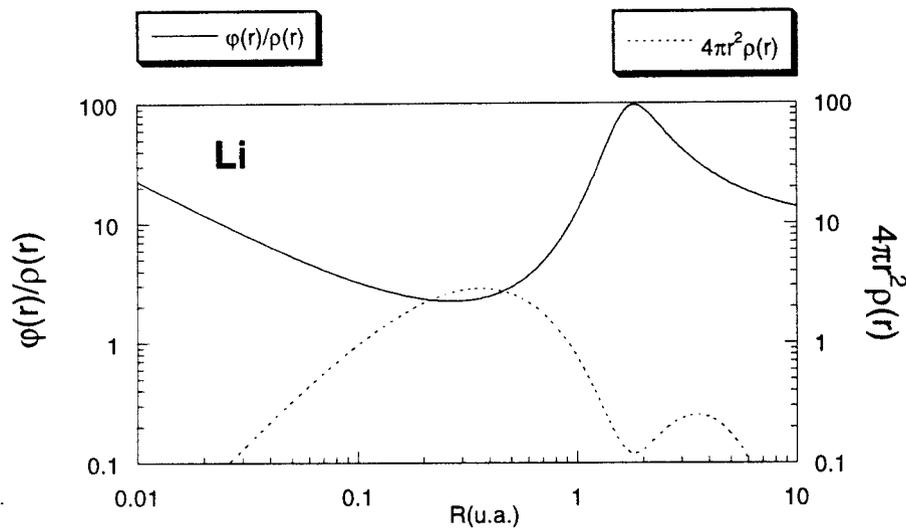


Figura 9.  $\phi(r)/\rho(r)$  y  $4\pi r^2 \rho(r)$  para el Li usando el modelo de Hartree.

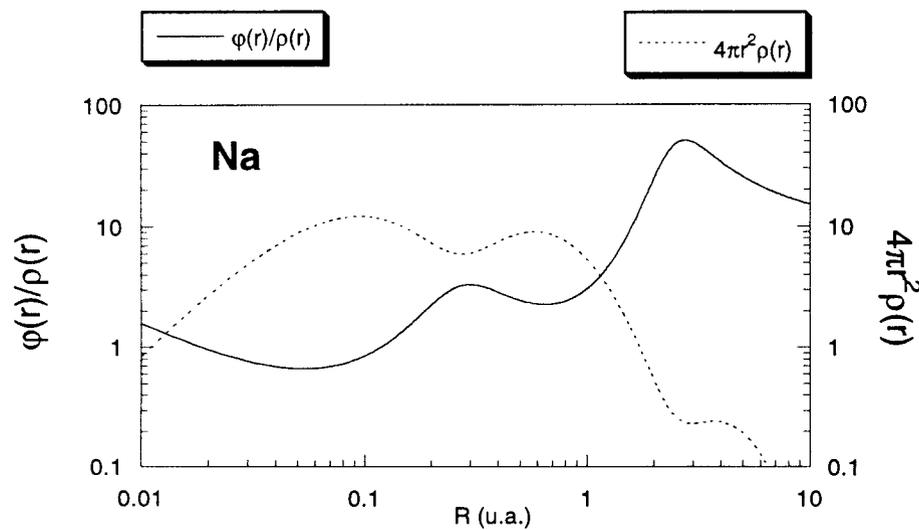


Figura 10.  $\phi(r)/\rho(r)$  y  $4\pi r^2 \rho(r)$  para el Na usando el modelo de Hartree.

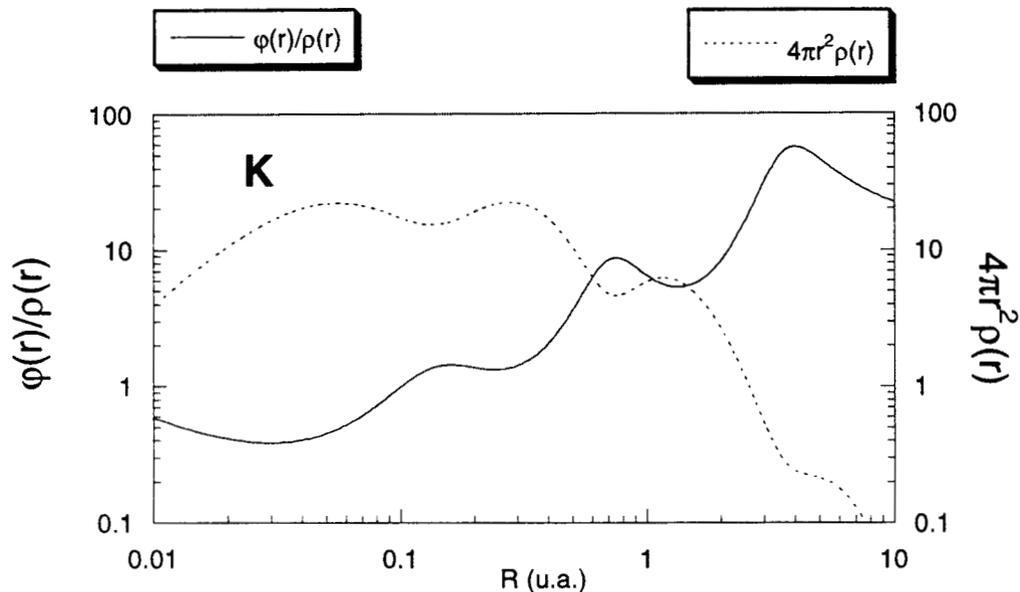


Figura 11.  $\phi(r)/\rho(r)$  y  $4\pi r^2 \rho(r)$  para el Na usando el modelo de Hartree.

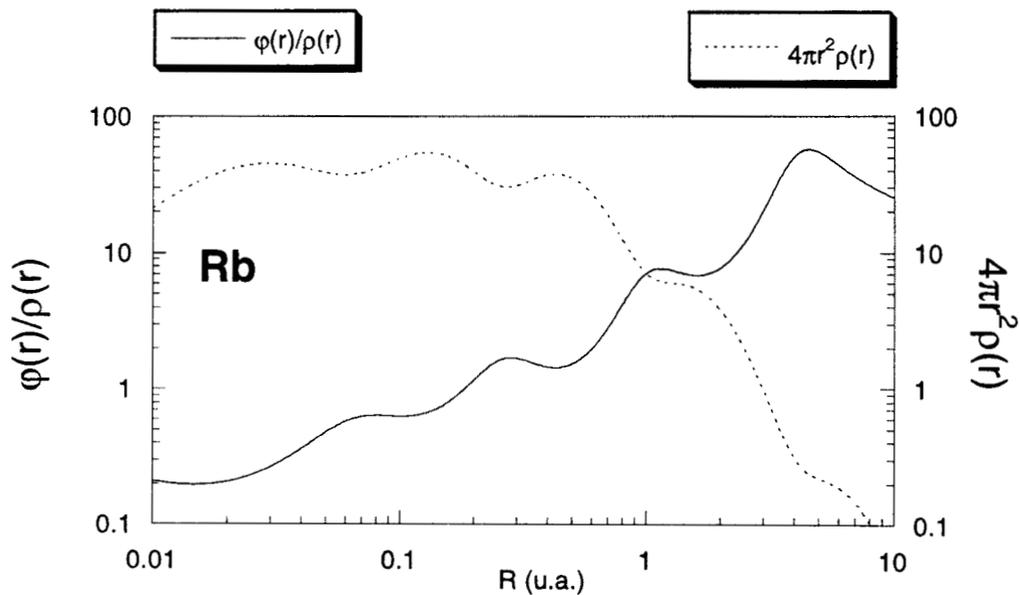


Figura 12.  $\phi(r)/\rho(r)$  y  $4\pi r^2 \rho(r)$  para el Rb usando el modelo de Hartree.

## 5D. El Colapso de Capas en Átomos Confinados.

Hasta la fecha, en los trabajos que se ha obtenido la estructura electrónica de átomos confinados[57,59], no se ha caracterizado a la densidad electrónica bajo estas condiciones. Así que en esta sección se presenta el PELP y la función de distribución radial en estos sistemas. Para obtener la estructura electrónica en los átomos Li, Na, K y Rb, se utilizó el funcional de Dirac, ya que como se mencionó en la Sección anterior, es suficiente utilizar este funcional para obtener la estructura de capas. En las Figuras (13-16) se presenta el PELP y la función de distribución radial de los átomos mencionados para varios confinamientos, y utilizando la configuración electrónica del estado basal en el átomo libre.

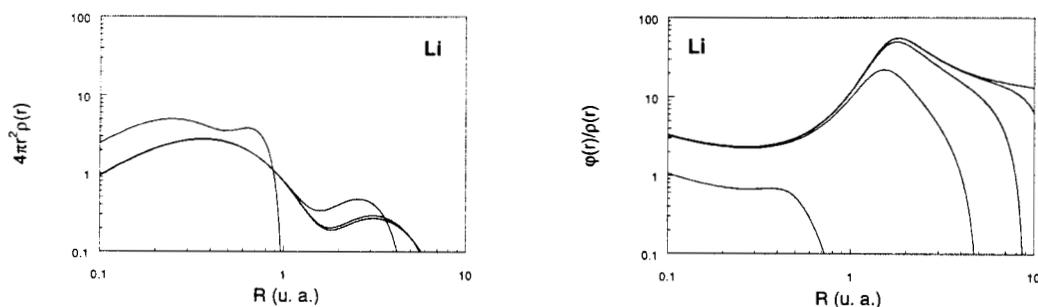


Figura 13.  $4\pi r^2 \rho(r)$  y  $\phi(r)/\rho(r)$  para el Li en varios confinamientos, usando el funcional de Dirac.

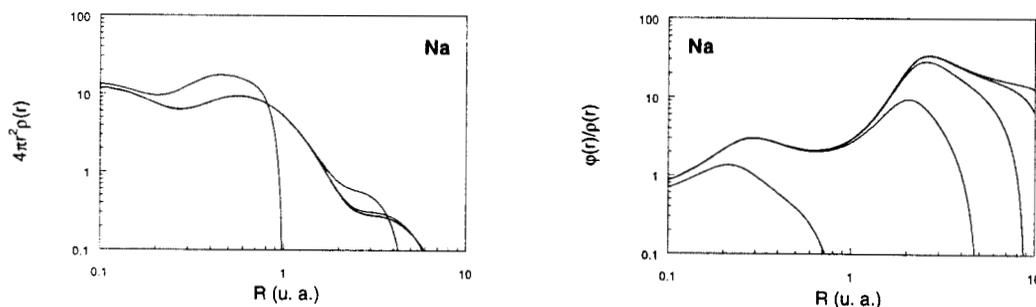


Figura 14.  $4\pi r^2 \rho(r)$  y  $\phi(r)/\rho(r)$  para el Na en varios confinamientos, usando el funcional de Dirac.

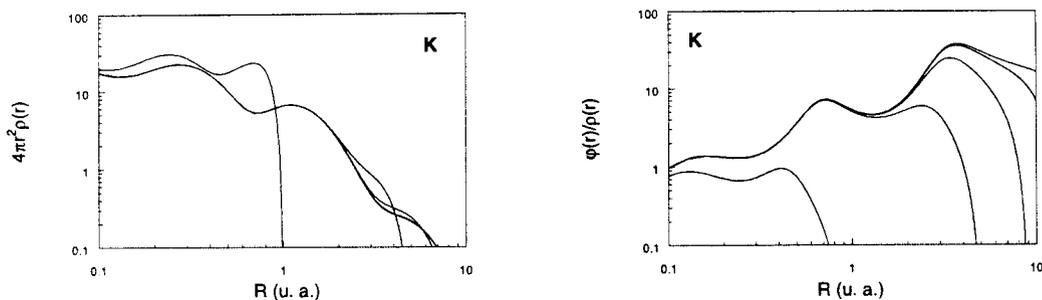


Figura 15.  $4\pi r^2\rho(r)$  y  $\phi(r)/\rho(r)$  para el K en varios confinamientos, usando el funcional de Dirac.

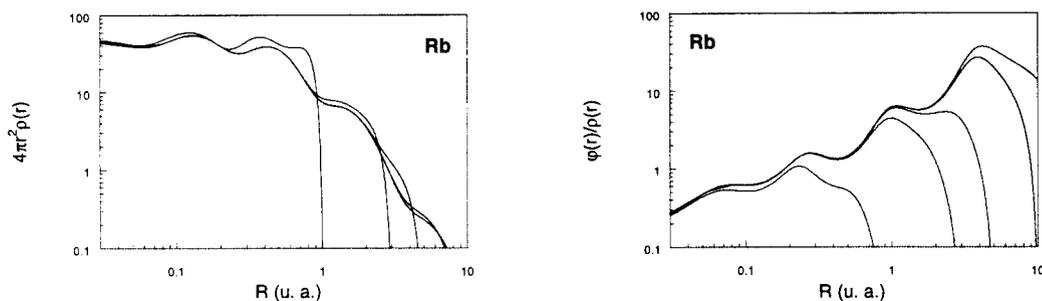


Figura 16.  $4\pi r^2\rho(r)$  y  $\phi(r)/\rho(r)$  para el Rb en varios confinamientos, usando el funcional de Dirac.

Como puede verse en estas Figuras, los máximos del PELP (mínimos de  $D(r)$ ) van desapareciendo en la medida que se incrementa el confinamiento de un átomo. Y ya que estos máximos definen la frontera entre una y otra capa, la pérdida de un máximo implica la desaparición de una capa. Sin embargo, como en todo momento se asegura que el número de electrones permanezca fijo, más que una pérdida de las capas es una unión entre las capas internas y externas, pudiéndose hablar entonces de un colapso de capas. Además es interesante notar que el PELP del átomo libre parece ser una cota superior a los PELP de átomos confinados, a diferencia de la función de distribución donde existen cruces. Esto se debe a que  $D(r)$  aumenta a radios de confinamiento pequeños para mantener la carga del sistema.

Tanto en el trabajo de Ludeña[57] como en el de Boeyens[59], se asocia un proceso de ionización cuando las energías orbitales pasan a ser positivas en la medida que el átomo se encuentra más confinado. Esto motivó a comparar  $D(r)$  y el PELP en átomos libres ionizados. Como un ejemplo, en las Figuras (17-18) se presenta el PELP y la función de distribución radial del átomo de Potasio libre y algunos de sus iones positivos.

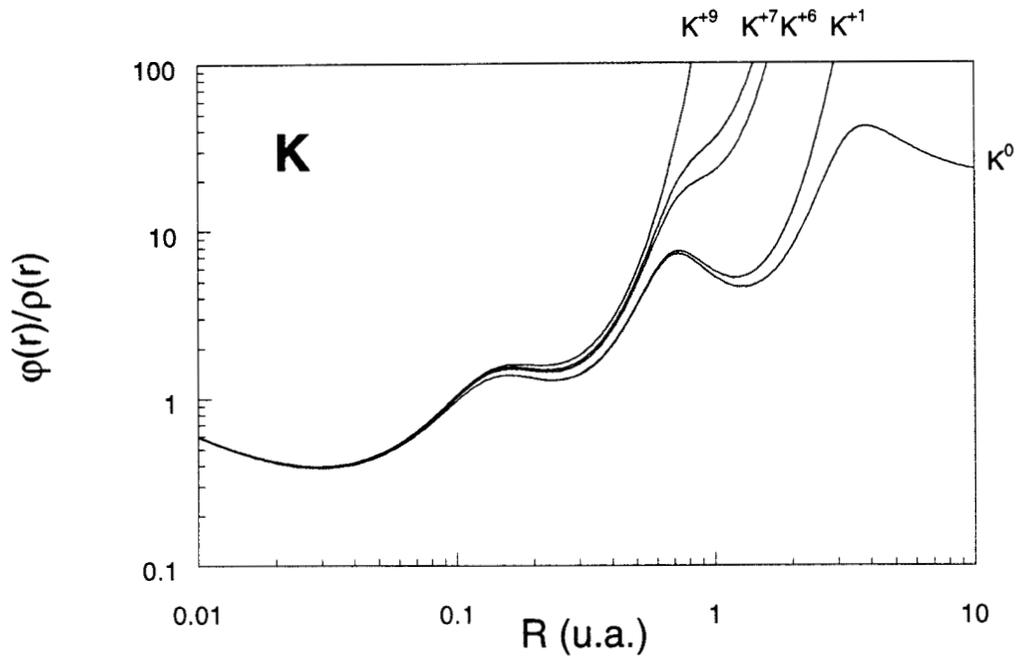


Figura 17.  $\varphi(r)/\rho(r)$  para el K y algunos de sus cationes libres, usando el funcional de Dirac.

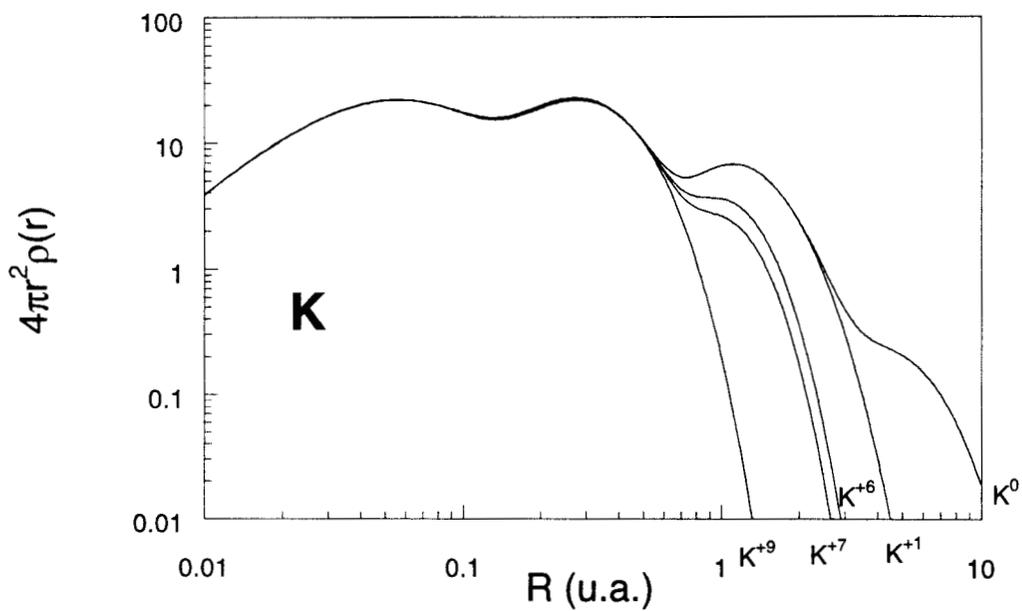


Figura 18.  $4\pi r^2 \rho(r)$  para el K y algunos de sus cationes libres, usando el funcional de Dirac

Si se compara la función de distribución radial presentada en la Figura 18 con la Figura 15, se observa un gran parecido en la parte donde se cancela esta cantidad, pero a diferencia de la Figura 15 la cota superior en la Figura 18 está

marcada por el átomo neutro. Desde el punto de vista de la función de distribución radial se puede mencionar que el confinamiento sobre un átomo induce procesos de ionización que llevan a un colapso en la estructura de capas. Debe de quedar claro, que en los átomos confinados la energía cinética del electrón más externo es tan grande que domina sobre las demás contribuciones, estando dentro de la esfera que contiene al átomo por el tipo de paredes y no por ser un estado ligado. En este sentido se habla de ionización. Por otra parte, al comparar el PELP de la Figura 17 con el de la Figura 15, se observa que no se tiene ningún parecido, ya que en cationes esta cantidad diverge a distancias grandes del origen debido al rápido decaimiento de la densidad en esta región ya que el potencial electrostático es aún finito. De esta manera es difícil decir si se tiene un proceso de ionización en el átomo confinado a través del análisis del PELP. Lo que es interesante mencionar sobre esta cantidad es que, tanto en los sistemas confinados como en los sistemas ionizados libres, el átomo neutro libre es una cota superior o inferior respectivamente, como puede observarse en la Figuras 15 y 17.

## 5E. La Condición de Cusp en Átomos.

Hasta ahora se conocen solo algunas condiciones que debe cumplir la densidad electrónica. Por ejemplo, se sabe que su comportamiento asintótico en un átomo o en una molécula debe ser  $\rho \approx e^{-\beta r}$  [14], siendo  $\beta$  un número real positivo. Además, se sabe que en la presencia de un núcleo atómico con carga  $Z_\alpha$ , ubicado en  $\mathbf{R}_\alpha$ , debe cumplir el teorema de Kato o con la condición de cusp nuclear[95-98]:

$$\left. \frac{\partial \rho(r_\alpha)}{\partial r_\alpha} \right|_{r_\alpha=0} = -2Z_\alpha \rho(0). \quad (5.3)$$

En la derivación de esta relación, las condiciones a la frontera no son relevantes, ya que solo se requiere que la integral sobre todo el espacio de la

densidad electrónica sea finita[96,97]. Este hecho muestra que tal condición es una relación local. Recientemente se ha mostrado que la evaluación de cualquier cantidad local en el núcleo de un átomo o una molécula, puede obtenerse a partir de la información existente a lo largo de todo el sistema[99]. Esto significa que si se imponen diferentes condiciones a la frontera para obtener a la densidad electrónica, se tendrán diferentes valores de las cantidades locales evaluadas en el núcleo.

Como se recordará, la condición de cusp se impuso en el Modelo de Thomas - Fermi Modificado[71,72] (discutido en el capítulo 3), obteniendo así el comportamiento de la densidad electrónica, evaluada en el origen, como función del confinamiento. Por otra parte, la metodología que se presentó en el capítulo 4 permite obtener el valor de la densidad electrónica y su primera derivada en el origen, además de verificar que la condición de cusp es válida cuando se imponen condiciones a la frontera de Dirichlet. A diferencia del capítulo 3, esta condición no se impondrá al resolver las ecuaciones de Kohn - Sham, más bien se verificará si es válida bajo estas circunstancias.

## 5F. Condición de Cusp en Átomos Confinados.

Antes de presentar los resultados obtenidos en átomos confinados, es importante recordar que para obtener la parte radial de los orbitales de Kohn - Sham, se utiliza la relación de recurrencia

$$y_{n_i l_i}^\sigma [j+1] = -y_{n_i l_i}^\sigma [j-1] + y_{n_i l_i}^\sigma [j] \{2 - h^2 F_{n_i l_i}^\sigma [j]\} \quad i = 0, 1, \dots, N, \quad (5.4)$$

con

$$y_{n_i l_i}^\sigma [0] = y_{n_i l_i}^\sigma (x=0) = 0. \quad (5.5)$$

Para hacer uso de la ec.(5.4) es necesario conocer  $y_{n_i l_i}^\sigma [1] = y_{n_i l_i}^\sigma (x=h)$ , al cual se le asignó el valor de  $h$ . De esta asignación se desprende que

$$\left. \frac{dy_{n_i l_i}^\sigma}{dx} \right|_{x=0} \cong 1, \quad (5.6)$$

o en términos de la variable  $r$ , se tiene que

$$\left. \frac{dy_{n_i l_i}^\sigma}{dr} \right|_{r=0} \cong 2Z. \quad (5.7)$$

Esta relación no es de ninguna manera la condición de cusp, así que al resolver las ecuaciones de Kohn - Sham con la metodología del capítulo 3, no se impone la condición de cusp.

## 5G. Condición de Cusp en Átomos Alcalinos y sus Series Isoelectrónicas.

Para evaluar la densidad electrónica en el origen  $\rho(0)$  y su primera derivada  $\rho'(0)$ , al igual que en la sección 5D, se utilizó la aproximación de Dirac[16] al intercambio. En las Tablas IV-VI, se presentan estas cantidades y el valor de la relación  $-\rho'(0)/2\rho(0)$ , para los átomos Li, Na, K y Rb, así como para las series isoelectrónicas a estos átomos.

TABLA IV.  $\rho(0)$ ,  $\rho'(0)$  y la condición de cusp en los metales alcalinos.

Li: [He]2s1	R(a.u)	$\rho(0)$	$\rho'(0)$	$-\rho'(0)/2\rho(0)$
	1.0	36.9975	-221.9855	3.0000
	3.0	14.4664	- 86.7973	3.0000
	5.0	13.6509	- 81.9040	3.0000
	7.0	13.5186	- 81.1105	3.0000
	9.0	13.4858	- 80.9136	3.0000
Na: [Ne]3s1	R(a.u)	$\rho(0)$	$\rho'(0)$	$-\rho'(0)/2\rho(0)$
	1.0	947.2370	-20838.9228	10.9998
	3.0	831.6973	-18297.0654	10.9998
	5.0	827.6078	-18207.0979	10.9998
	7.0	826.8840	-18191.1738	10.9998
	9.0	826.6989	-18187.1023	10.9998

Continuación de la Tabla IV

K : [Ar]4s1	R(a.u)	$\rho(0)$	$\rho'(0)$	$-\rho'(0)/2\rho(0)$
	1.0	4869.6432	-185043.7297	18.9997
	3.0	4527.4474	-172040.3936	18.9997
	5.0	4517.4574	-171660.7738	18.9997
	7.0	4515.6067	-171590.4490	18.9997
	9.0	4515.0904	-171570.8279	18.9997
Rb: [Kr]5s1	R(a.u)	$\rho(0)$	$\rho'(0)$	$-\rho'(0)/2\rho(0)$
	1.0	35880.5864	-2655123.3860	36.9994
	3.0	34991.0105	-2589295.3360	36.9994
	5.0	34966.2809	-2587465.3520	36.9994
	7.0	34962.0434	-2587151.7919	36.9994
	9.0	34960.8472	-2587063.2736	36.9994
Cs: [Xe]6s1	R(a.u)	$\rho(0)$	$\rho'(0)$	$-\rho'(0)/2\rho(0)$
	1.0	119269.6540	-13119463.4977	54.9992
	3.0	117463.6408	-12920803.7814	54.9992
	5.0	117412.1860	-12915143.7921	54.9992

 TABLA V.  $\rho(0)$ ,  $\rho'(0)$  y la condición de cusp en algunos aniones de los gases nobles.

He <sup>-</sup>	R(a.u)	$\rho(0)$	$\rho'(0)$	$-\rho'(0)/2\rho(0)$
	1.0	22.6119	-90.4494	2.0000
	3.0	4.4917	-17.9666	2.0000
	5.0	3.6779	-14.7116	2.0000
	7.0	3.5372	-14.1487	2.0000
	9.0	3.4987	-13.9948	2.0000
Ne <sup>-</sup>	R(a.u)	$\rho(0)$	$\rho'(0)$	$-\rho'(0)/2\rho(0)$
	1.0	732.0643	-14641.0862	9.9999
	3.0	619.5361	-12390.5363	9.9999
	5.0	615.5958	-12311.7308	9.9999
	7.0	614.7607	-12295.0294	9.9999
	9.0	614.4850	-12289.5151	9.9999
Ar <sup>-</sup>	R(a.u)	$\rho(0)$	$\rho'(0)$	$-\rho'(0)/2\rho(0)$
	1.0	4170.4343	-150133.4460	17.9997
	3.0	3831.8093	-137943.0433	17.9997
	5.0	3821.9736	-137588.9637	17.9997
	7.0	3820.0224	-137518.7202	17.9997
	9.0	3819.3411	-137494.1913	17.9997
Kr <sup>-</sup>	R(a.u)	$\rho(0)$	$\rho'(0)$	$-\rho'(0)/2\rho(0)$
	1.0	33063.1949	-2380514.1961	35.9995
	3.0	32177.4628	-2316742.0330	35.9995
	5.0	32151.6950	-2314886.7630	35.9995
	7.0	32147.3426	-2314573.3854	35.9995
	9.0	32145.8231	-2314463.9993	35.9995

TABLA VI.  $\rho(0)$ ,  $\rho'(0)$  y la condición de cusp en los cationes de los metales alcalinoterreos.

	R(a.u)	$\rho(0)$	$\rho'(0)$	$-\rho'(0)/2\rho(0)$
Be <sup>+</sup>	1.0	60.3693	-482.9507	4.0000
	3.0	35.2290	-281.8282	3.9999
	5.0	34.4841	-275.8691	3.9999
	7.0	34.4184	-275.3433	3.9999
	9.0	34.4116	-275.2891	3.9999
	Mg <sup>+</sup>	1.0	1206.1087	-28946.1955
3.0		1088.4749	-26123.0056	11.9998
5.0		1084.7209	-26032.9097	11.9998
7.0		1084.2839	-26022.4211	11.9998
9.0		1084.2312	-26021.1562	11.9998
Ca <sup>+</sup>		1.0	5648.0624	-225919.1656
	3.0	5303.5513	-212138.8312	19.9997
	5.0	5293.7328	-211746.0956	19.9997
	7.0	5292.2529	-211686.9018	19.9997
	9.0	5291.9976	-211676.6899	19.9997
	Sr <sup>+</sup>	1.0	38857.3203	-2953111.8093
3.0		37965.8104	-2885357.6395	37.9994
5.0		37942.1621	-2883560.3761	37.9994
7.0		37938.5639	-2883286.9278	37.9994
9.0		37937.8647	-2883233.7894	37.9994
Ba <sup>+</sup>		1.0	125905.8497	-14101241.8194
	3.0	124098.7047	-13898843.3462	55.9991
	5.0	124050.0377	-13893392.6869	55.9991

Una característica de la metodología propuesta en el capítulo 3, se muestra en la Tabla V, donde se han llevado a cabo cálculos de los aniones de gases nobles. Esto es factible, debido a que siempre se asegura que los orbitales de Kohn-Sham, y por lo tanto la densidad electrónica, sea igual a cero en el punto  $R_c$ .

Es importante señalar que algunos funcionales no-locales que se utilizan en la actualidad divergen en el origen, lo cual tiene una implicación directa sobre la condición de cusp. Por ejemplo, el funcional de Becke[32] cerca del origen tiene el comportamiento

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\delta E_{\text{Becke}}}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \approx -\frac{2\beta}{r} \frac{\partial f}{\partial x_{\sigma}}$$

en donde  $\beta$ ,  $f$  y  $x_{\sigma}$  están definidas en el artículo original de Becke y la derivada de  $f$  con respecto de  $x_{\sigma}$  es finita en el origen. Esto significa que el comportamiento del

potencial efectivo en este límite tendrá la forma

$$V_{\text{eff}} \approx -\frac{\left(Z + 2\beta \frac{\partial f}{\partial x_{\sigma}}\right)}{r}.$$

Por lo que al evaluar la condición de cusp con este funcional se tendrá una carga nuclear mayor a la esperada.

Así, para observar el efecto de la correlación sobre estas cantidades, se usó la aproximación de von Barth y Hedin[25] para la energía de correlación. En la Tabla VII, se reporta  $\rho(0)$ ,  $\rho'(0)$  y  $-\rho'(0)/2\rho(0)$  en el Litio confinado.

TABLA VII. Valores de  $\rho(0)$ ,  $\rho'(0)$  y  $-\rho'(0)/2\rho(0)$  en el Li confinado en la aproximación local. Los valores entre paréntesis fueron obtenidos con el funcional de Dirac.

R (u.a.)	$\rho(0)$	$\rho'(0)$	Cusp
1.0	37.0363 ( 36.9975)	-222.2180 (-221.9855)	3.0000 (3.0000)
1.5	21.4674 ( 21.4217)	-128.8032(-128.5288)	3.0000 (3.0000)
2.0	16.9750 ( 16.9219)	-101.8490(-101.5305)	3.0000 (3.0000)
2.5	15.2850 ( 15.2247)	- 91.7089(- 91.3470)	3.0000 (3.0000)
3.0	14.5336 ( 14.4664)	- 87.2004(- 86.7979)	3.0000 (3.0000)

De la Tabla anterior se observa que el efecto de la correlación lleva a un incremento de la densidad en el origen, y con ello un incremento de la derivada de esta cantidad (en valor absoluto) en ese punto.

Estos resultados muestran numéricamente algo que está implícito en las derivaciones de la condición del cusp nuclear: no importan las condiciones a la frontera a las que esté sujeta la densidad electrónica; esta condición siempre se va a satisfacer, dado que es una propiedad local y dependiente exclusivamente de  $\rho(0)$  y  $\rho'(0)$ .

Por otro lado, aunque  $\rho(0)$  y  $\rho'(0)$  son propiedades locales, recientemente se ha mostrado que se pueden obtener a partir de la información contenida en todo el espacio[99], esto es

$$F(0) = -\frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r} \frac{\nabla^2 F(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} \quad (5.8)$$

y

$$F(0) = -\frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r} \frac{\hat{\mathbf{r}} \cdot \nabla F(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|^2} . \quad (5.9)$$

En donde F representa a cualquier cantidad local, por ejemplo a  $\rho(r)$  o a  $\rho'(r)$ . Para obtener estas relaciones se supuso que  $F \rightarrow 0$  y  $F' \rightarrow 0$ , en el límite en que  $r \rightarrow \infty$ . Sin embargo, estas relaciones son un caso particular de

$$F(0) = -\frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r} \frac{\nabla^2 F(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} + F(R) + R F'(R) \quad (5.10)$$

y

$$F(0) = -\frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r} \frac{\hat{\mathbf{r}} \cdot \nabla F(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|^2} + F(R) . \quad (5.11)$$

en donde la integración está definida sobre la esfera de radio arbitrario R. Si  $F(R)$  y  $F'(R)$  son monótonas decrecientes, cuando R tienda a infinito se obtendrán las ecs.(5.8) y (5.9).

Cuando se consideran átomos confinados,  $\rho(R_c) = 0$ , por lo tanto se tendrán que cumplir las relaciones

$$\rho(0) = -\frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r} \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} + R_c \rho'(R_c) \quad (5.12)$$

y

$$\rho(0) = -\frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r} \frac{\hat{\mathbf{r}} \cdot \nabla \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|^2} . \quad (5.13)$$

A diferencia de Liu et. al.[99], aparecen dependencias explícitas en la derivada de la densidad electrónica evaluada en la superficie de la esfera. Como trabajo futuro

sería interesante probar estas relaciones numéricamente y tratar de vincular  $\rho(0)$  con la presión a la que se encuentra sujeto el átomo, ya que se sabe que esta cantidad está relacionada con la derivada de la función de onda evaluada en la superficie de la esfera[66].

## CAPITULO 6

### El Efecto de la Presión sobre la Estructura Electrónica.

#### 6A. La Transición *s-d* en los Metales Alcalinos.

Es bien sabido que un material sometido a altas presiones sufre cambios químicos y físicos importantes[65,100]. Por ejemplo, en fase sólida el yodo a 1 atm de presión, se encuentra en forma molecular y es un aislante. Pero cuando se somete a altas presiones llega a exhibir un comportamiento metálico y a 21 GPa es un sólido mono atómico[101-103]. Otro ejemplo en donde se exhiben cambios estructurales y electrónicos cuando se incrementa la presión es en el Si ya que se observan tres fases estructurales y la metalización de este elemento[104,105]. Aún en sistemas de capa cerrada, como el Xe[106] y el CsI[107], se observa la metalización cuando se someten a grandes presiones. En los metales alcalinos se ha puesto un especial interés, ya que el electrón que se encuentra en la capa de valencia ha permitido usar algunas técnicas de estructura electrónica desarrolladas en la física del estado sólido, en particular el método linear muffin-tin-orbitals (LMTO)[100,108-112]. Con este método se ha logrado predecir la transición *s-d* en los metales alcalinos, en donde se observa que el gap disminuye, llegando a un punto en donde la banda asociada a los orbitales *d* es ocupada y la de los orbitales *s* es desocupada[113]. Estas conclusiones se dan a partir de un cálculo de estructura de bandas en donde sólo se pueden distinguir las bandas con diferente número cuántico angular. En la Tabla I, se presentan las presiones para las cuales se predice esta transición en algunos metales alcalinos, usando el método LMTO y el funcional local de von Barth y Hedin[26] para aproximar la energía de correlación.

Tabla I. Presiones en que se presenta la transición *s-d* en algunos metales alcalinos, usando el método LMTO[113].

Atomo	Presión (GPa)
K	60
Rb	53
Cs	15

De esta Tabla se observa que a medida de que se incrementa el número de electrones en el sistema, disminuye la presión ejercida para lograr tal transición. Por otro lado, en la actualidad existen técnicas experimentales que permiten alcanzar estos valores de presión. Por ejemplo, recientemente se ha sugerido la formación de una aleación entre el potasio y el níquel a altas presiones[114], debido a que el potasio bajo presión presenta una química similar a la de un metal de transición, ya que al presentarse la transición *s-d* se tiene disponible un orbital tipo d en este átomo.

El objetivo principal de este capítulo es el tratar de simular el efecto de la presión sobre un átomo cuando se encuentra sujeto a las condiciones a la frontera de Dirichlet, usando la metodología expuesta en el capítulo 4. Para realizar este estudio se usará la aproximación local al funcional de intercambio y correlación espín polarizado, utilizando el funcional de von Barth y Hedin para estimar la energía de correlación, y así poder realizar una comparación directa con los resultados obtenidos por el método LMTO. La presión en el átomo confinado se obtuvo derivando numéricamente (con un esquema de cinco puntos) la energía con respecto al radio de confinamiento, y usando la relación

$$p = -\frac{1}{4\pi R_c^2} \frac{\partial E}{\partial R_c}.$$

Como un comportamiento típico en los metales alcalinos, se mostrarán los efectos de la presión sobre la estructura electrónica en el átomo de Sodio. Para comenzar con este estudio, en la Figura 1 se presenta la presión impuesta sobre el átomo como función del radio de confinamiento  $R_c$ , en donde se observa que para confinamientos menores a 4 u.a. ya se tienen presiones del orden de Giga

Pascales ( $1 \text{ Gpa} = 9.87 \times 10^3 \text{ atm}$ ).

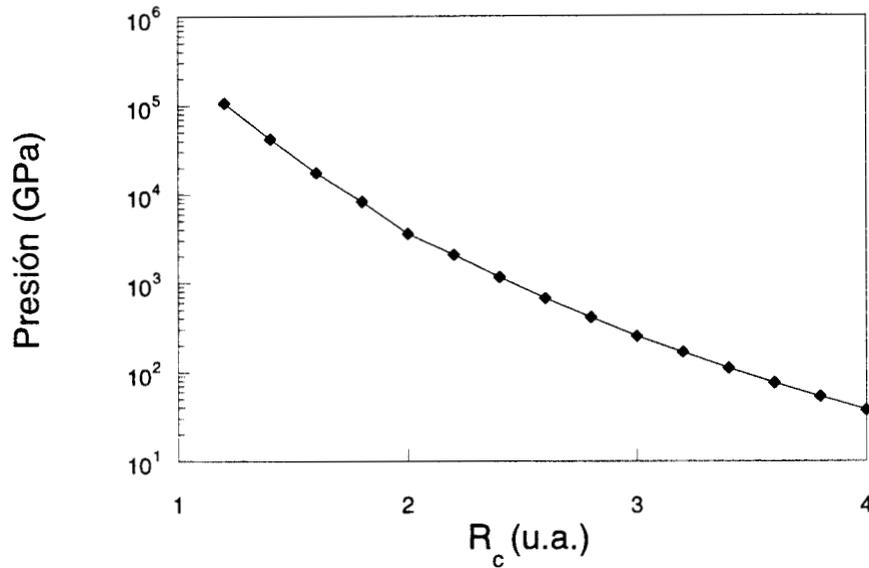


Figura 1. Presión ejercida sobre el Na como función del radio de confinamiento.

En términos de la presión obtenida, en la Figura 2 se presenta el comportamiento de las diferencias de energía en este átomo, obtenidas al restar cada componente por su respectivo valor en el átomo casi libre.

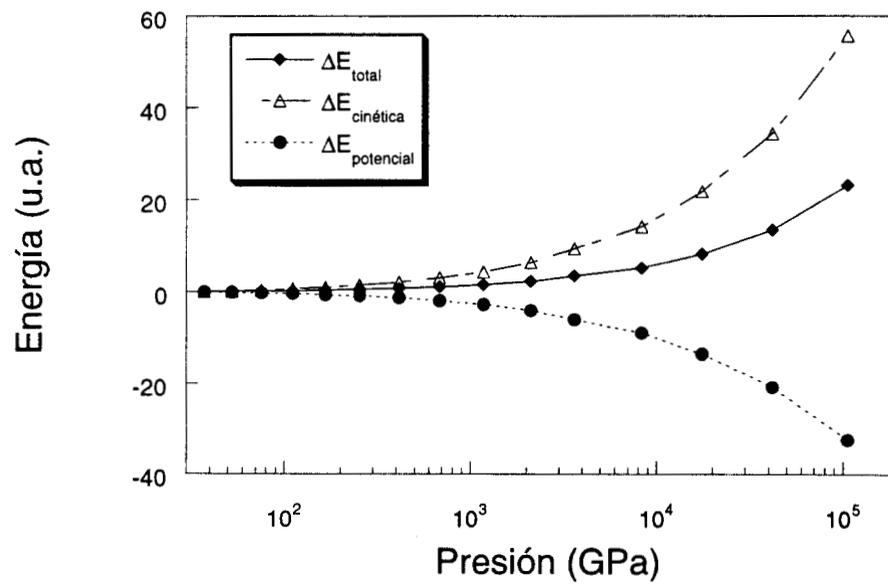


Figura 2. Componentes de la energía como función de la presión en el Na.

En general se observa un mayor incremento de la energía cinética a medida que aumenta la presión, siendo ésta la componente dominante a altas presiones, obteniendo valores positivos en la energía total para estos casos. Este incremento en la energía cinética debe reflejarse en el comportamiento de las energías orbitales. Así, en la Figura 3 se presenta la variación de algunos orbitales alfa (espín  $\uparrow$ ) del átomo de Sodio cuando varía la presión.

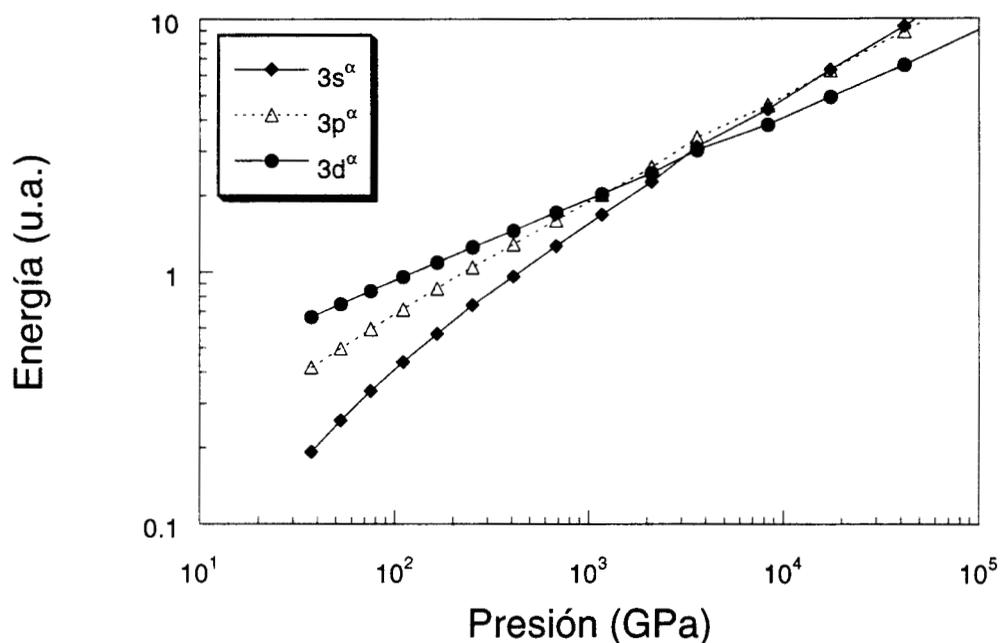


Figura 3. Energías orbitales alfa de la capa de valencia, en el Na bajo presión.

En la Figura 3 se observa un rápido movimiento de los orbitales cuando se incrementa la presión, pero además se presentan cruces entre las energías orbitales con diferente número cuántico angular, como en el átomo de Hidrógeno o como en algunos átomos estudiados por Ludeña. Se observa que a presiones mayores a 3200 GPa el orbital  $\epsilon_{3s\alpha}$  está por arriba del  $\epsilon_{3d\alpha}$ , además de que en ningún momento la energía orbital  $\epsilon_{3p\alpha}$  llega a ser la menor. Lo anterior significa que existe una presión para la cual el gap entre el orbital más alto ocupado (HOMO) y el más bajo desocupado (LUMO), en los estados alfa, desaparece. Es importante puntualizar que para efectuar un cálculo se debe proporcionar el número atómico, el número de electrones y la configuración electrónica del átomo

en estudio, siendo ésta la misma para todo radio de confinamiento. Así, las Figuras 1-3 se obtuvieron con la configuración  $[\text{Ne}]3s^1$ , sin embargo, la Figura 3 sugiere llevar a cabo un cálculo con la configuración  $[\text{Ne}]3d^1$ , que en principio es un estado excitado. En la Figura 4 se presenta el comportamiento de la energía total como función de la presión, para las configuraciones electrónicas mencionadas en el átomo de sodio.

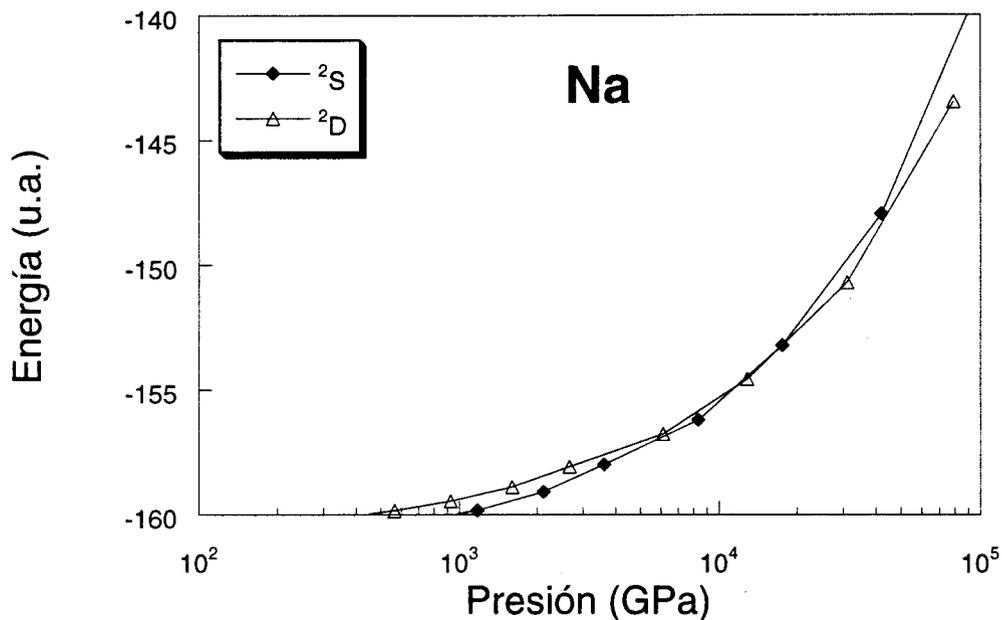


Figura 4. Energía total del Na con varias configuraciones electrónicas, como función de la presión.

Al comparar la Figura 4 con la Figura 3, se observa que en el punto donde se da el cruce entre los orbitales  $3d$  y  $3s$  difiere del cruce de las energías totales, ya que en este caso el cruce se presenta en  $1.04 \times 10^4$  GPa. Sin embargo, estas dos Figuras prueban que la simulación de la presión con condiciones a la frontera de Dirichlet es suficiente para que se observe la transición  $s-d$ , encontrada por otras técnicas desarrolladas en la física del estado sólido.

Por otro lado, al tener cruces entre las energías totales de las diferentes configuraciones electrónicas es posible pensar en una transición de fase. Sin embargo, la cantidad que se debe manejar para hacer un diagrama de fases es la energía libre  $E-ST + PV$ , que a temperatura cero se reduce a  $E+PV$ . En la Figura 5

se presenta la variación de la energía libre como una función de la presión para las dos configuraciones electrónicas.

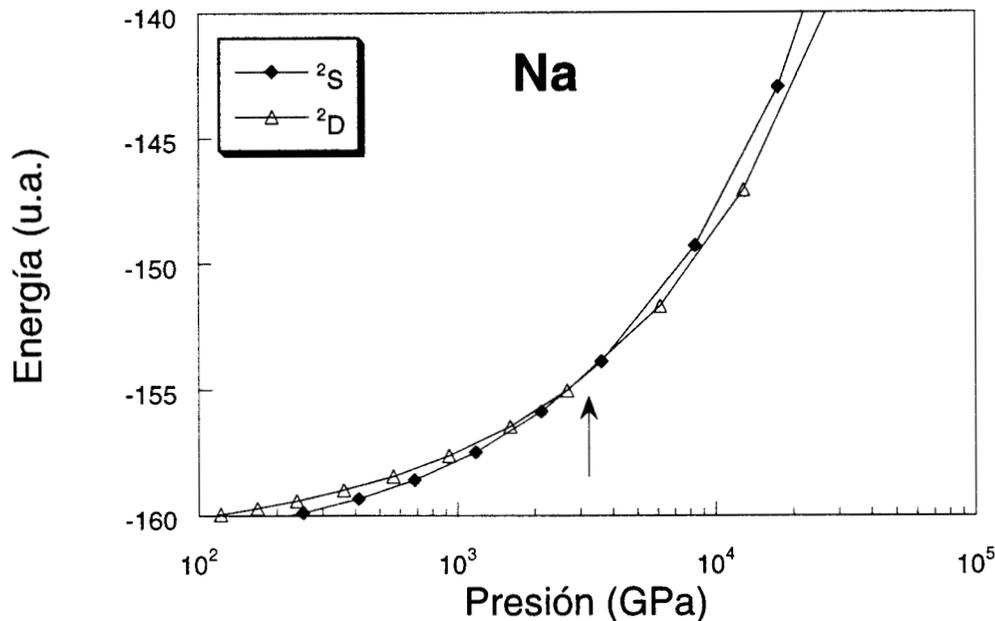


Figura 5. E+PV como función de la presión en el Na, con diferentes configuraciones electrónicas.

Al igual que la energía electrónica total, la energía libre presenta un cruce entre las dos configuraciones electrónicas del Sodio, concluyendo de aquí que efectivamente se tiene una transición de fase cuando este átomo se encuentra presionado. Además, es interesante mencionar que la presión donde se presenta este cruce,  $2.7 \times 10^3$  GPa, es más parecida al cruce que presentan las energías orbitales y no a la energía total. La conclusión de que se presenta una transición de fase, debe reflejarse en los cambios de volumen que exhiba el átomo con diferente configuración electrónica. En la Figura 6 se presenta la variación de la presión como función del volumen en el Sodio con diferentes configuraciones electrónicas. De esta Figura se observa que el volumen ocupado por el átomo dependerá de la configuración que tenga y de la presión en que se encuentre.

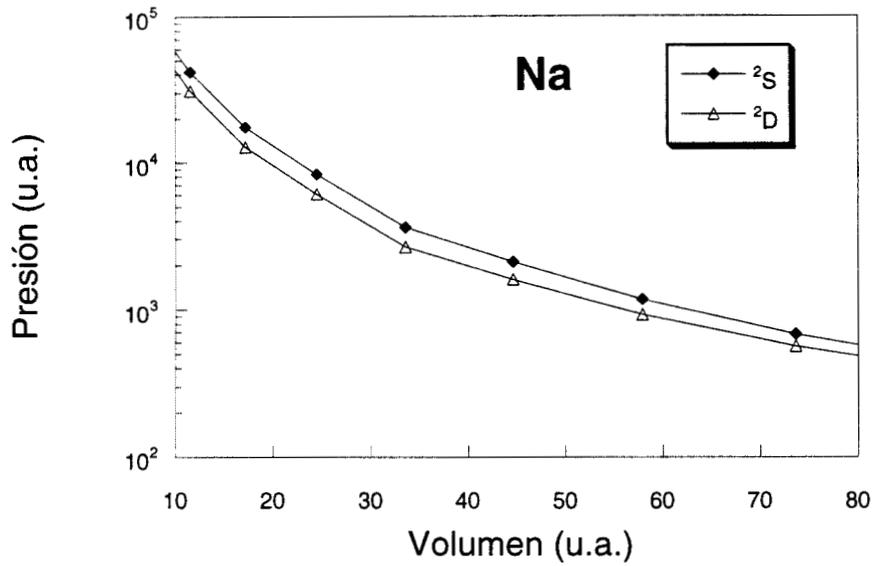


Figura 6. Diagrama P vs V en el Na con diferentes configuraciones.

Pensando en un experimento hipotético, si al átomo de Sodio se le empieza a comprimir, la configuración electrónica del estado basal será  $[Ne]3s^1$  con su respectivo volumen, pero en el momento que la configuración  $[Ne]3d^1$  sea la dominante se tendrán necesariamente cambios en el volumen, así que el diagrama de fases para este sistema tendrá la forma de la Figura 7

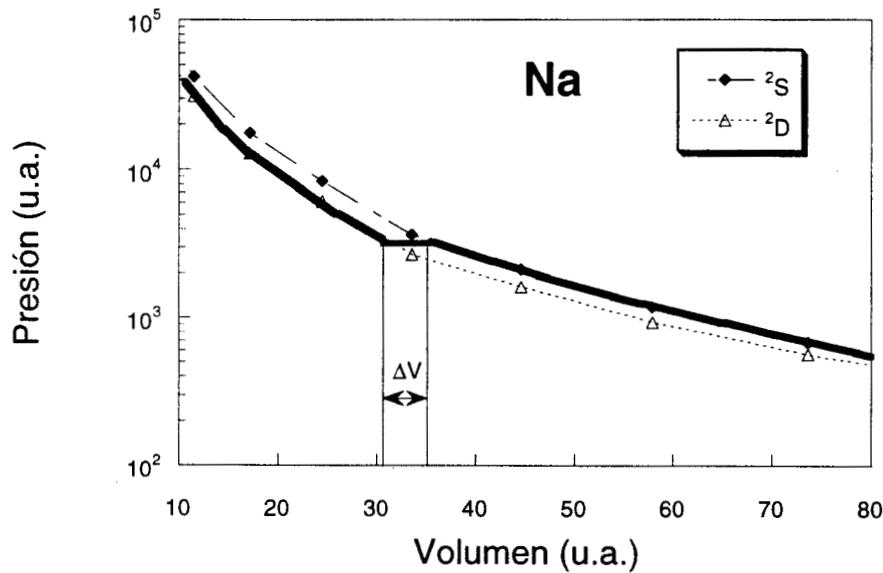


Figura 7. Diagrama de fases para el Na comprimido.

La Figura 7 muestra que la transición *s-d* lleva consigo cambios en el volumen. Esto implica que existirán cambios estructurales en el material que se esté estudiando, concluyendo así que la transición *s-d* genera transiciones de fase de primer orden.

El análisis realizado anteriormente se aplicó también a los metales alcalinos Li, K y Rb. En la Figura 8 se muestran las energías electrónicas de los cuatro metales alcalinos con diferentes configuraciones electrónicas, cuando se encuentran bajo presión.

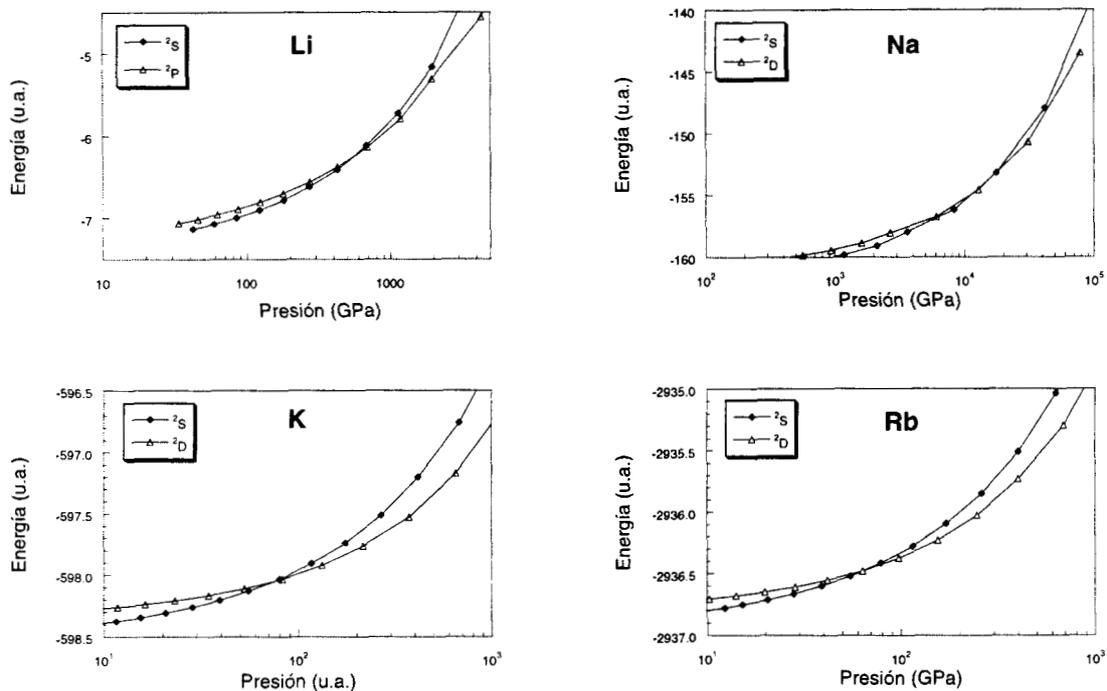


Figura 8. Energía electrónica total de algunos átomos alcalinos cuando se encuentran bajo presión y con diferentes configuraciones electrónicas.

De los átomos estudiados, el Li es un caso particular, ya que muestra una transición de tipo *s-p* ya que la capa  $n=2$  no puede tener un orbital d. Por otro lado, en la Figura 9 se presenta la energía libre de estos sistemas, donde se puede observar que existe una transición de fase en cada uno de estos elementos. Al analizar las gráficas mostradas en la Figura 10, se concluye que estos elementos sufren una transición de fase de primer orden pues presentan cambios abruptos en el volumen cuando ocurre la transición *s-d* o *s-p*.

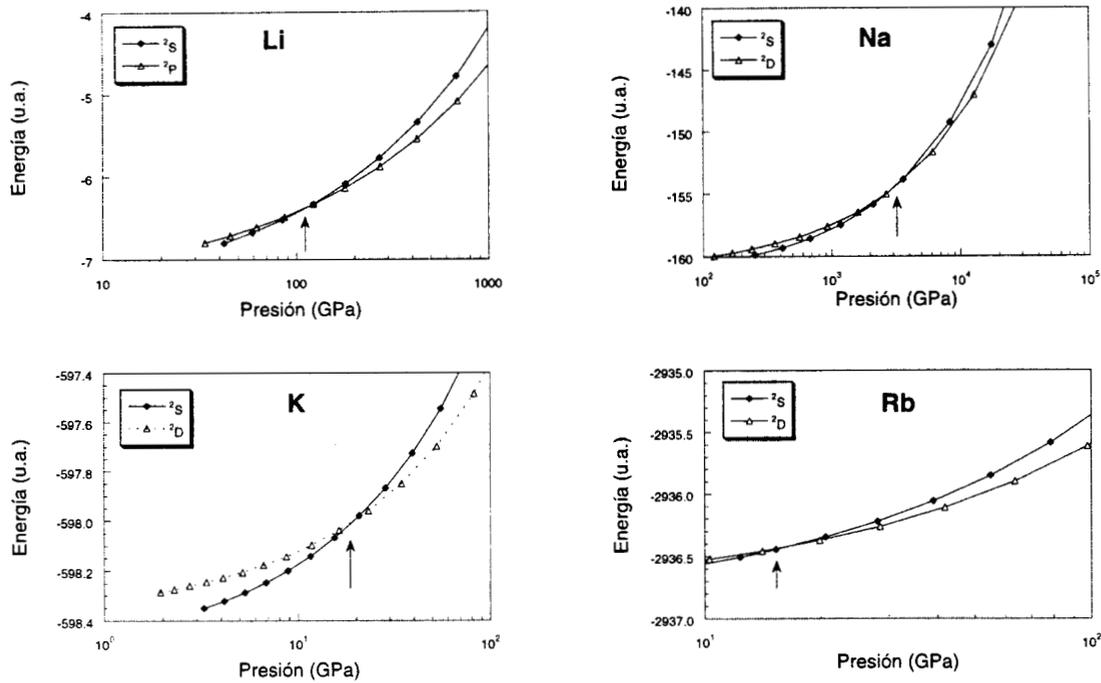


Figura 9. Energía libre ( $E+PV$ ) de algunos átomos alcalinos cuando se encuentran bajo presión y con diferentes configuraciones electrónicas.

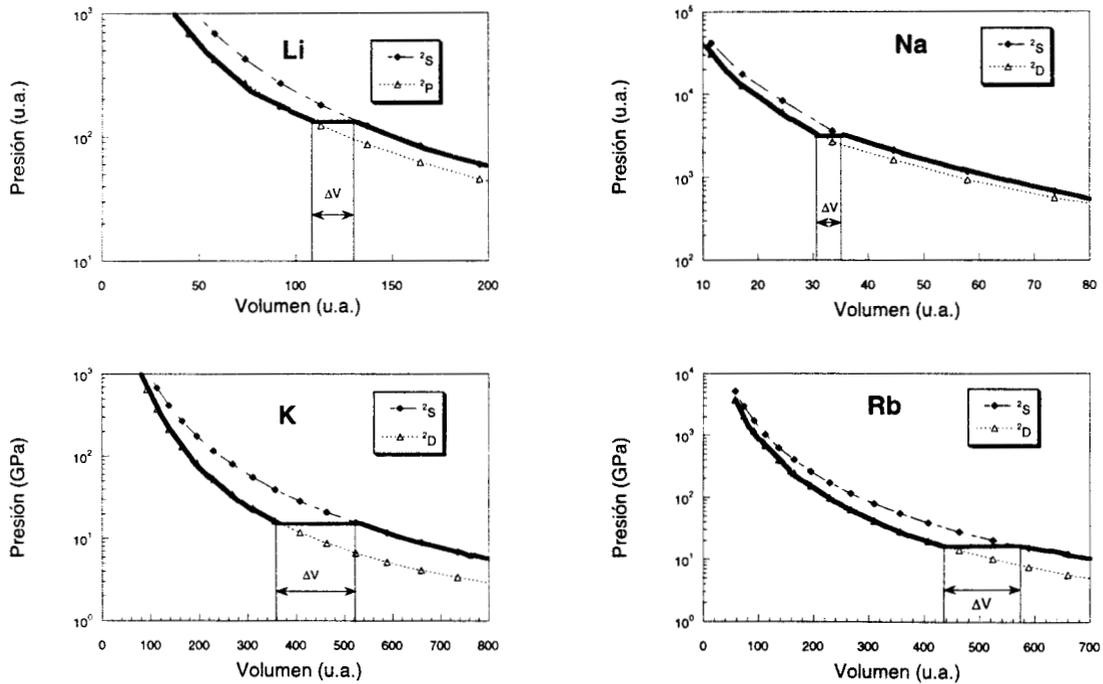


Figura 10. Diagramas de fase de algunos átomos alcalinos cuando se encuentran bajo presión y con diferentes configuraciones electrónicas.

De la Figura 9, se observa que, de los átomos que tienen una transición  $s-d$ , el sodio es el que presenta la mayor presión de transición. Además, por ser el más

pequeño, tiene menor cambio de volumen en la transición de fase, como lo muestra la Figura 10.

A modo de resumen, en la Tabla II se reportan la presiones de transición de fase en estos átomos, comparando con los resultados obtenidos con el método LMTO y con los valores experimentales, los cuales han sido obtenidos en el bulto. Para obtener estos valores se utilizaron cinco puntos alrededor de la presión de transición y se usó una interpolación con un polinomio de orden cuatro.

Tabla II. Presiones en donde se presenta la transición *s-d* o *s-p* en algunos metales alcalinos.

Atomo	Presión(GPa)	Presión (Gpa)	Presión (Gpa)
	Este Trabajo	Experimental	LMTO
Li	116.35	-----	-----
Na	2659.26	-----	-----
K	19.21	11.6	60
Rb	16.53	7	53

Al comparar los resultados obtenidos con los valores experimentales, se observa que se sobrestima la presión de transición, esto puede ser debido a que la pared de la esfera que confina al átomo tiene un potencial de barrera infinita, lo cual no permite que la densidad electrónica tenga un valor diferente de cero en la superficie de la esfera. Sin embargo, se puede asumir que los valores que se están reportando en este trabajo son la cota superior a las presiones de transición. Es notable que aunque se está trabajando con un solo átomo, se puede obtener en forma aproximada, el comportamiento de un sólido, y muestra que al menos en estos sistemas, los procesos a altas presiones se pueden analizar a nivel atómico.

Finalmente, en la Figura 11 se presenta la densidad de espín evaluada en el origen para los cuatro metales alcalinos. Esta cantidad está relacionada con el término de contacto de Fermi, el cual a su vez es importante para las propiedades magnéticas que exhibe un átomo[119].

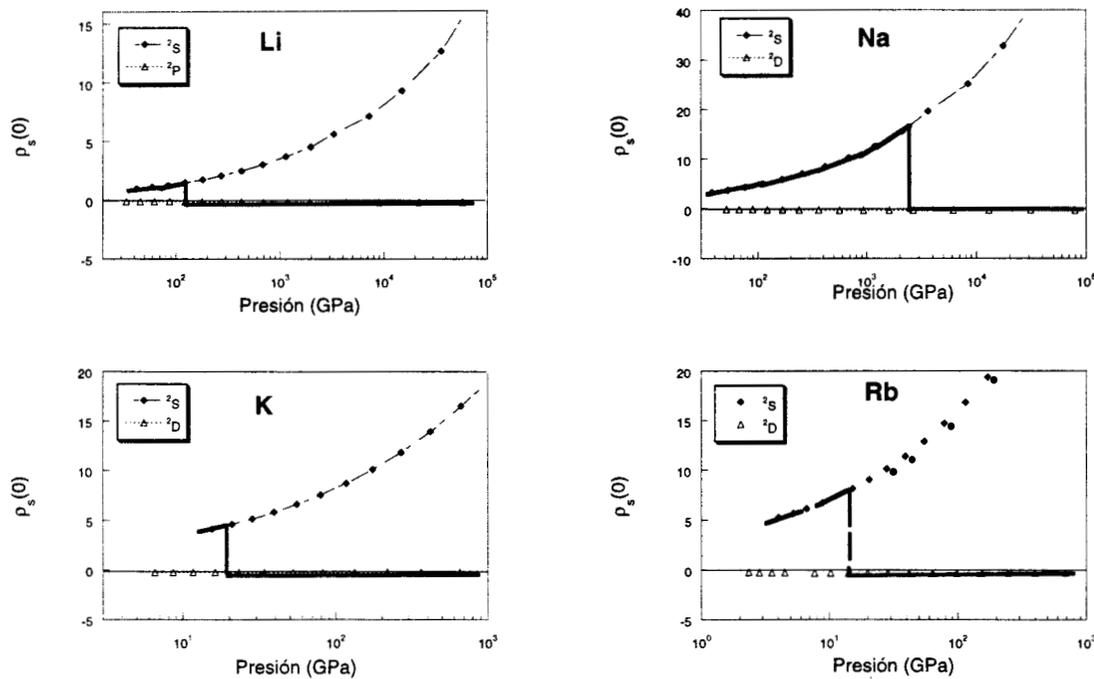


Figura 11. Densidad de espín evaluada en el origen para algunos átomos alcalinos cuando se encuentran bajo presión y con diferentes configuraciones electrónicas.

Como era de esperarse, se observa que la densidad de espín se anula cuando ocurre la transición de fase, ya que el orbital de la capa de valencia contiene un nodo en el origen y por lo tanto no tendrá ningún efecto en la evaluación de esta cantidad.

Si se hiciera exclusivamente el cálculo del átomo con el electrón de valencia en el orbital s, se esperaría que la magnetización del átomo confinado vaya en aumento, ya que de la Figura 11 se observa un rápido crecimiento de la densidad de espín, cuando la presión ejercida sobre el átomo se incrementa. Sin embargo, al presentarse la transición de fase, se pierde cualquier posibilidad de magnetización.

## Conclusiones

Aunque en cada capítulo se han discutido los resultados obtenidos, es pertinente hacer énfasis en algunos puntos:

- El Modelo de Thomas y Fermi Modificado permite cancelar la divergencia de la densidad electrónica en el núcleo que muestra el modelo original. Sin embargo, esta corrección tiene muy poca influencia sobre los valores de la densidad fuera de la vecindad del núcleo, excepto para átomos con números atómicos pequeños. Esto implica que la ecuación de estado obtenida por ambos modelos será la misma en átomos con número atómico grande, siendo el límite de validez del modelo.
- La metodología presentada en el capítulo 4 para la solución numérica de las ecuaciones de Kohn-Sham sujetas a las condiciones a la frontera de Dirichlet, es adecuada para el estudio de átomos confinados. Dentro de esta metodología, el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr es inadecuado cuando la densidad electrónica toma valores grandes, como es el caso de átomos confinados. Sin embargo, la propuesta de Perdew y Zunger para incorporar la auto-interacción, es muy útil en estas circunstancias.
- La estructura de capas se ve afectada en un átomo confinado, llegando a sufrir un colapso en el caso de confinamiento extremos. Por otro lado, la condición de cusp nuclear se satisface para todo confinamiento.
- La transición *s-d* que se presenta en los metales alcalinos sometidos a altas presiones, se puede aproximar utilizando solamente las propiedades de un átomo y la metodología del capítulo 4, obteniendo buenas estimaciones en las presiones de transición de fase.

## Trabajo Futuro

La metodología que se presentó en el capítulo 4 abre muchas posibilidades en el estudio de átomos confinados, y que por supuesto no han sido agotadas en este trabajo de tesis. Por ejemplo:

Es necesario utilizar más funcionales de intercambio - correlación no locales para mostrar su validez en estos sistemas. Además, se necesitan estudiar bajo estas circunstancias los parámetros de reactividad química que ha generado la Teoría de Funcionales de la Densidad.

Por otro lado, es importante implementar en esta metodología el caso del potencial de barrera finita, ya que permitirá dar una mejor estimación de la presión ejercida sobre un átomo.

Al margen de esta metodología, es claro que el tema de sistemas confinados reviste un gran interés y debe explorarse desde varios puntos de vista. En este sentido, se tiene contemplado implementar el confinamiento en sistemas moleculares, empezando con moléculas diatómicas, utilizando el método de Ritz y el método de elemento finito en estos sistemas.

## APENDICE I

### Solución Numérica de las Ecuaciones de Kohn-Sham con el Programa de Herman y Skillman.

#### IA. El Método de Numerov.

En el programa de Herman y Skillman[70] se trabaja con la parte radial de la densidad electrónica ya que se hace un promedio esférico del potencial de intercambio y correlación. Por esta razón se trabaja sólo con las ecuaciones radiales de Kohn-Sham, las cuales tienen la forma (ec. (1.34))

$$\frac{d y_{n,l_i}^\sigma}{dr^2} - 2 g_{l_i}^\sigma(r) y_{n,l_i}^\sigma + 2 \epsilon_{n,l_i}^\sigma y_{n,l_i}^\sigma = 0. \quad (\text{AI.1})$$

En general, problemas en una dimensión de este tipo pueden ser representados como[77]

$$\frac{d^2 \psi(r)}{dr^2} - P(r) \psi(r) + \lambda \psi(r) = 0, \quad (\text{AI.2})$$

siendo  $P(r)$  una función conocida y  $\{\psi, \lambda\}$  el conjunto de funciones y valores propios a encontrar.

Una técnica muy utilizada para la solución de tales problemas es usar el método de Numerov[78], el cual se discute en detalle en algunos trabajos, pero por conveniencia será descrito a continuación.

Este método está basado en la expansión de la función  $\psi(r)$  alrededor del punto  $r$ , con lo que

$$\psi(r+h) = \sum_{n=0,2,4}^{\infty} \frac{h^n}{n!} \psi^{(n)}(r) + \sum_{n=1,3,5}^{\infty} \frac{h^n}{n!} \psi^{(n)}(r), \quad (\text{A1.3})$$

y

$$\psi(r-h) = \sum_{n=0,2,4}^{\infty} \frac{h^n}{n!} \psi^{(n)}(r) - \sum_{n=1,3,5}^{\infty} \frac{h^n}{n!} \psi^{(n)}(r), \quad (\text{A1.4})$$

siendo  $\psi^{(n)}(r) = \frac{d^n \psi}{d r^n}$ .

Sumando las ecs. (A1.3) y (A1.4) y dividiendo entre 2, la ecuación resultante es

$$\frac{1}{2} [\psi(r+h) + \psi(r-h)] = \sum_{n=0,2,4,\dots}^{\infty} \frac{h^n}{n!} \psi^{(n)}. \quad (\text{A1.5})$$

Derivando dos veces la ecuación anterior, multiplicándola por  $h^2$  y dividiendo entre 12 se llega a

$$\frac{h^2}{24} [\psi^{(2)}(r+h) + \psi^{(2)}(r-h)] = \frac{1}{12} \sum_{n=0,2,4,\dots}^{\infty} \frac{h^{n+2}}{n!} \psi^{(n+2)}. \quad (\text{A1.6})$$

Haciendo la resta de la ec.(A1.5) menos la ec.(A1.6), se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} [\psi(r+h) + \psi(r-h)] - \frac{h^2}{24} [\psi^{(2)}(r+h) + \psi^{(2)}(r-h)] = \\ \psi(r) + \frac{5}{12} h^2 \psi^{(2)}(r) + O(h^6) \end{aligned} \quad (\text{A1.7})$$

donde los términos proporcionales a  $h^4$  se han eliminado, y como de la ec.(A1.2) se tiene que

$$\psi^{(2)}(r) = P(r)\psi(r) - \lambda\psi(r),$$

entonces

$$\frac{\psi(r+h) - 2\psi(r) + \psi(r-h)}{h^2} - \frac{1}{12} [P(r+h)\psi(r+h) + 10P(r)\psi(r) + P(r-h)\psi(r-h)] + \frac{\lambda}{12} [\psi(r+h) + 10P(r)\psi(r) + \psi(r-h)] = O(h^4) \quad (\text{AI.8})$$

Denotando  $f_i=f(r)$ ,  $f_{i+1}=f(r+h)$  y  $f_{i-1}=f(r-h)$ , y despreciando términos de orden de  $h^4$ , se llega a la discretización de Numerov:

$$\frac{\psi_{i+1} - 2\psi_i + \psi_{i-1}}{h^2} - \frac{1}{12} (P_{i+1}\psi_{i+1} + 10P_i\psi_i + P_{i-1}\psi_{i-1}) + \frac{\lambda}{12} (\psi_{i+1} + 10\psi_i + \psi_{i-1}) = 0 \quad (\text{AI.9})$$

En principio se tienen errores del orden de  $h^4$  con este método, sin embargo se ha mostrado que para potenciales coulómicos se presentan errores del orden de  $h^2$ .

El resolver la ec.(AI.9), significa que se obtendrán los valores de la función  $\psi(r)$  evaluada en  $X_0, X_1, X_2, \dots, X_N$ , siendo  $N$  el número de elementos en que está discretizado el espacio donde se desea la solución, teniendo solamente como información los valores de  $P(r)$  en los puntos de la malla donde se dio la discretización.

Para resolver la ec.(AI.9) se tienen dos estrategias:

- Escribir la ecuación como una relación de recurrencia de  $\psi_{i+1}$  en términos de  $\psi_i$  y  $\psi_{i-1}$ .
- Escribir la ecuación en forma matricial como un problema de valores propios generalizado.

La primer estrategia será discutida en este Apéndice ya que es donde está basado el programa de Herman y Skillman, y en el Apéndice III se discutirá la segunda estrategia.

## IB. La Relación de Recurrencia y los Métodos de Disparo.

La ec.(A1.9) se puede escribir de la forma

$$\Psi_{i+1} = \frac{\left(\frac{2}{h^2} + \frac{10}{12}P_i - \frac{10}{12}\lambda\right)}{\left(\frac{1}{h^2} - \frac{1}{12}P_{i+1} + \frac{1}{12}\lambda\right)}\Psi_i + \frac{\left(-\frac{1}{h^2} + \frac{1}{12}P_{i-1} - \frac{1}{12}\lambda\right)}{\left(\frac{1}{h^2} - \frac{1}{12}P_{i+1} + \frac{1}{12}\lambda\right)}\Psi_{i-1}. \quad (\text{A1.10})$$

De esta manera, conocidos  $\Psi_i$  y  $\Psi_{i-1}$  se puede obtener  $\Psi_{i+1}$ . Por supuesto que para poder utilizar esta relación de recurrencia es necesario proponer un valor de  $\lambda$ , además de saber el valor de  $\Psi_0$  y  $\Psi_1$ .

En el programa de Herman y Skillman se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham en átomos libres, esto significa que

$$y_{n_i, l_i}^\sigma(0) = 0 \quad \text{y} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} y_{n_i, l_i}^\sigma(r) = 0. \quad (\text{A1.11})$$

Dentro del esquema de Numerov, la primera condición en (A1,11) implica que  $\Psi_0=0$ , por lo que es necesario recurrir a condiciones adicionales para conocer el valor de  $\Psi_1$ , lo cual se puede realizar si se hace un desarrollo en series de potencias para  $\Psi(r)$  alrededor del origen.

Comparando las ecs.(A1.1) y (A1.2) se observa que  $P(r)=2 g^\sigma(r)$ , o también de la ec.(4.6) se obtiene que

$$P(r) = -\frac{2Z}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2} + 2 \int dr' \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + 2 \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(r)}, \quad (\text{A1.12})$$

y como  $\rho(r)$  es esféricamente simétrica

$$P(r) = -\frac{2Z}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{8\pi}{r} \int_0^r dr' (r')^2 \rho(r') + \quad (\text{A1.13}) \\ + 8\pi \left[ \int_0^\infty dr' r' \rho(r') - \int_0^r dr' (r')^2 \rho(r') \right] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(r)}$$

por lo que en el límite  $r \rightarrow 0$

$$P(r) \cong -\frac{2Z}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}. \tag{AI.14}$$

Al proponer que en este límite  $\psi(r) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k r^k$ , se encuentra que

$$\begin{aligned} c_k &= 0 & , & \text{ para } k < l+1 \\ c_k &= 1 & , & \text{ para } k = l+1 \\ c_k &= \frac{-2Zc_{k-1} - 2\lambda c_{k-2}}{k(k-1) - l(l+1)} & , & \text{ para } k > l+1. \end{aligned} \tag{AI.15}$$

De esta manera se tiene el comportamiento de  $\psi(r)$  alrededor de  $r=0$ , con lo que se puede conocer el valor de  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  o algún otro valor de la función cerca del origen, pudiendo así hacer uso de la relación de recurrencia de la ec.(AI.10). En principio se puede conocer la función a lo largo de todo el espacio, sin embargo como se está interesado en  $r \rightarrow \infty$ , se sabe que

$$\psi(r) \cong e^{-2\sqrt{|\lambda|} r}. \tag{AI.16}$$

Por lo tanto, dado un valor de  $\lambda$ , se comprueba que en algún punto de la región asintótica

$$\psi_{\text{Izquierda}} = \psi_{\text{Derecha}}, \tag{AI.17a}$$

y

$$\psi'_{\text{Izquierda}} = \psi'_{\text{Derecha}}, \tag{AI.17b}$$

teniendo que variar el valor de  $\lambda$  hasta que se cumplan las condiciones de la ec.(AI.17). Por esta razón a estos métodos se les conoce como métodos de disparo[79]. Queda claro entonces, que el programa de Herman y Skillman requiere de una primera aproximación al conjunto de valores propios para poder funcionar.

## IC. Solución Iterativa y Método de Integración.

El procedimiento anterior se tiene que realizar para cada orbital del sistema, y con las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham se construye la densidad electrónica para construir un nuevo  $P(r)$  hasta alcanzar la auto-consistencia.

Es pertinente mencionar que la malla de Herman y Skillman no es igualmente espaciada, ya que consta de 11 bloques con 40 puntos cada uno. El primer bloque empieza con un valor de 0.0025 y se duplica consecutivamente de un bloque a otro. Por lo tanto, para evaluar cualquier integral dentro de este programa se debe utilizar algún método numérico adaptado a esta malla.

Finalmente, con la densidad electrónica convergida se obtienen las componentes de la energía. Para la parte electrostática de la energía deben realizarse las siguientes integrales

$$V_C = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left( -\frac{Z}{r} \right) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{AI.18})$$

La energía de intercambio y correlación se obtiene evaluando  $E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ . La energía cinética se calcula a partir de la ecuación

$$T_s[\rho_\sigma] = \sum_{i=1}^{N_\sigma} \varepsilon_i^\sigma - \sum_{i=1}^{N_\sigma} \left\langle \psi_i^\sigma \left| -\frac{Z}{r} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_\sigma} \right| \psi_i^\sigma \right\rangle, \quad (\text{AI.19})$$

con lo que

$$E_T = \sum_{\sigma} T_s[\rho_\sigma] + V_C + E_{xc}. \quad (\text{AI.20})$$

## APENDICE II

### Solución Numérica del Modelo de Thomas-Fermi Modificado usando Mathematica.

La programación en Mathematica[73] para resolver numéricamente la ec.(3.35) está dividida en dos partes; en la primer parte se generan los coeficientes de la ec.(3.41), donde es necesario generar la derivada  $j$ -ésima de la función definida en la ec.(3.37) para después aplicar el método de Runge-Kutta[63]. En la segunda parte se aplica el método de la bisección para encontrar el valor de la densidad en el origen de un átomo libre. Para evitar confusiones, las letras con el font Courier New denotarán las instrucciones en Mathematica.

A continuación se define la función  $f[w]$  en términos de las sumatorias  $t1$  y  $t2$  de la ec.(3.41), las cuales en este caso corren de 1 hasta 18 términos

```
nt=18;
t1[w_]:=Sum[c[j+2] w^j,{j,0,nt}];
mult[j_]:= (1/j!) (-1)^j (1/2+1/(j+1)) (k/alf)^(j+1);
t2[w_]:=Sum[mult[j] w^(2 j),{j,0,nt}];
f[w_]:= (t1[w]+t2[w])^(3/2);
```

Con  $f[w]$  se puede obtener la  $n$ -ésima derivada

```
df[w_,n_]:=D[f[w],{w,n}];
```

y se puede evaluar en cero

```
k1[n_]:= (df[w,n] /. w->0)/(n!);
```

imponiendo el valor de los coeficientes iniciales

```
c[0]=1; c[1]=0; c[3]=0; c[4]=0; c[5]=0;
```

se puede ahora definir la relación de recurrencia

```
coef[n_]:=Sqrt[2] k1[n-6]/(n (n-2)) /; n >= 6
Print["Comienzo a evaluar coeficientes"]; (*Comienza*)
Do[c[j]=coef[j],{j,6,nt}];
Print["Termine coeficientes"]; (*Termina*)
```

Se toman los primeros  $nt-2$  términos en la serie

```
serie[w_]:=Sum[c[n] w^n,{n,0,(nt-2)}];(*Calculo de la serie*)
```

y se evalúa numéricamente en el punto  $w$

```
numserie[w_]:=N[serie[x] /. x->w];
```

también la derivada se evalúa en el punto  $w$

```
derserie[w_]:=N[D[serie[x],x] /. x->w];
```

Con el procedimiento anterior se evalúan los términos que aparecen en la serie de la ec.(3.25), y así se encuentra la función entre cero y  $w_0$ . Finalmente para obtener la función a lo largo de todo el espacio se presenta a continuación la programación del método de Runge-Kutta de orden cuatro, en donde se ha elegido  $w_0=0.26$ . Con el procedimiento `solucion` se encuentra la solución numérica de la ec.(3.35) dependiendo del valor de la densidad en el origen y del valor del paso  $h$ . A diferencia del modelo original de Thomas y Fermi, en este caso se tendrá que resolver la ec.(3.35) para cada valor del número atómico  $Z$ .

```
funu1[u2i_]:=u2i;
fad[rel_,w_]:=Exp[-rel w^2] (rel w^2/2.0-1.0);
funu2[xi_,uli_,u2i_,rel_]:=u2i/xi+xi Sqrt[2.0]
(uli+fad[rel,xi])^(3/2);
solucion[rho0_,h_,alf_]:=Block[{},
    k=Sqrt[5.0 cf/9.0] rho0^(1.0/3.0);
    rel=k/alf;
    c[2]=3.0 rel (k/z-1.0)/2.0;
    xtest=0.26; (*Elección de w_0*)
    jin=Round[xtest/h];
    j=jin;
    xi=h j;
    x[0]=0.0;
    x[jin]=xi;
    u12=numserie[xi];
    If[u12 < 0,
        ncut=1;
        imax=j;
        Return[]];
    If[u12 > 2.0,
        ncut=0;
        imax=j;
        Return[]];
    u22=derserie[xi];
    q[0]=1.0;
    q[jin]=u12;
    ncut=0;
    While[Abs[u12] <= 2.0,
        r11=h funu1[u22];
```

```

If[(u12+fad[rel,xi]) < 0,
  ncut=1;
  Break[];
  r12=h funu2[xi,u12,u22,rel];
  r21=h funu1[u22+r12/2.0];
  aux=u12+r11/2.0;
  If[(aux+fad[rel,xi+h/2.0]) < 0,
    ncut=1;
    Break[];
  r22=h
  funu2[xi+h/2.0,aux,u22+r12/2.0,rel];
  r31=h funu1[u22+r22/2.0];
  aux=u12+r21/2.0;
  If[(aux+fad[rel,xi+h/2.0]) < 0,
    ncut=1;
    Break[];
  r32=h
  funu2[xi+h/2.0,aux,u22+r22/2.0,rel];
  r41=h funu1[u22+r32];
  aux=u12+r31;
  If[(aux+fad[rel,xi+h]) < 0,
    ncut=1;
    Break[];
  r42=h funu2[xi+h,aux,u22+r32,rel];
  u1p=u12+(r11+2.0r21+2.0r31+r41)/6.0;
  u2p=u22+(r12+2.0r22+2.0r32+r42)/6.0;
  If[u1p < 0,
    ncut=1;
    Break[];
  u12=u1p;
  j=j+1;
  xi=h j;
  q[j]=u12;
  imax=j;
  x[j]=xi;
  u22=u2p;
];
Return[];
];

```

En las siguientes líneas se muestra como se obtiene la densidad evaluada en el origen para un átomo libre, usando el método de bisección, requiriendo para esto de dos valores iniciales. En este caso se han tomado los valores  $Z^3/10$  y  $Z^3$  debido a que resultaron ser la cota máxima y mínima de esta cantidad. Como ejemplo se eligió el átomo de Helio.

```

h=0.04;
z=2.0;
alf=(128.0 z/(9.0 Pi^2))^(1.0/3.0);

```

```

cf=(3.0/10.0) (3.0 Pi^2)^(2.0/3.0);
rhomin=z^3/10;
rhomax=z^3;
solucion[rhomin,h,alf];
If[ncut==0,Print["Es incorrecto slopemin"];Abort[]];
solucion[rhomax,h,alf];
If[ncut==1,Print["Es incorrecto slopemax"];Abort[]];
dif=10.0;
tol=10^-5;
rhoold=0.0;
While[Abs[dif]>tol,
  rho=(rhomin+rhomax)/2.0;
  solucion[rho,h,alf];
  If[ncut == 1,rhomin=rho,rhomax=rho];
  Print["rho0=",PaddedForm[rho,{20,6}],
        "Rel=",N[rho/z^3,6]];
  dif=rho-rhoold;
  rhoold=rho;
];
Print["Termine"];

```

Como salida del programa, en este caso, se debe obtener lo siguiente

```

Comienzo a evaluar coeficientes
Termine coeficientes
rho0=      4.400000 Rel=0.55
rho0=      2.600000 Rel=0.325
.
.
rho0=      1.818412 Rel=0.227302
Termine

```

## APENDICE III

### Localización Eficiente de los Valores Propios en Problemas Cuánticos en Una Dimensión.

En este apéndice se revisará el método de Lindberg[77] para la solución de problemas de valores propios en una dimensión, ya que la metodología del capítulo 4 está basada en este método. Como se menciona en el apéndice I, la ecuación

$$\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} - P(r)\psi(r) + \lambda\psi(r) = 0, \quad (\text{AIII.1})$$

se puede discretizar como

$$\frac{\psi_{i+1} - 2\psi_i + \psi_{i-1}}{h^2} - \frac{1}{12}(P_{i+1}\psi_{i+1} + 10P_i\psi_i + P_{i-1}\psi_{i-1}) + \frac{\lambda}{12}(\psi_{i+1} + 10\psi_i + \psi_{i-1}) = 0 \quad (\text{AIII.2})$$

Estas ecuaciones se pueden escribir como un problema matricial de valores propios, esto es

$$\mathbf{A}\Psi + \lambda\mathbf{M}\Psi = 0, \quad (\text{AIII.3})$$

donde  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{M}$  son las matrices tridiagonales

$$\mathbf{A} = \text{trid}\left(1 - \frac{h^2}{12}P_{k-1}, -2 - \frac{10}{12}h^2P_k, 1 - \frac{h^2}{12}P_{k+1}\right), \text{ con } k=1,2, \dots, N \quad (\text{AIII.4})$$

$$\mathbf{M} = \frac{h^2}{12} \text{trid}(1,10,1), \tag{AIII.5}$$

y  $\Psi$  es el vector columna

$$\Psi = \begin{cases} \Psi_0 = \psi(a) = 0 \\ \Psi_1 \cong \psi(a + h) = 0 \\ \vdots \\ \Psi_k \cong \psi(a + k h) = 0 \\ \vdots \\ \Psi_{N+1} = \psi(b) = 0 \end{cases} \tag{AIII.6}$$

Cuando se está interesado en resolver la ec.(AIII.1) con condiciones a la frontera de Dirichlet  $\Psi(a)= \Psi(b)=0$ , el espaciamiento de la malla se puede es  $h=(b-a)/(N+1)$ , siendo N igual al número de puntos internos en la malla. Precisamente en este caso Lindberg enuncia y demuestra dos teoremas[77] para encontrar los valores propios  $\lambda$ .

El primer teorema establece que los valores propios de la ec.(AIII.1) son reales y están localizados dentro del intervalo  $[p_{\min}+d_1, p_{\max}+d_N]$  donde

$$P_{\substack{\min \\ (\max)}} = \left\{ \begin{matrix} \min \\ \max \end{matrix} \right\}_{1 \leq k \leq N} P_k \tag{AIII.7}$$

y

$$d_k = \frac{48}{h^2} \frac{\text{sen}^2[k\pi / 2(N + 1)]}{8 + 4 \cos^2[k\pi / 2(N + 1)]} \tag{AIII.8}$$

El segundo teorema permite encontrar los valores propios, ya que una implicación directa de éste muestra que el número de valores propios menores a un valor  $\theta$ , será igual al número de elementos positivos de la matriz diagonal  $\Delta_\theta$  cuyos elementos se obtienen a partir de

$$(\Delta_\theta)_i = a_i + \theta \alpha$$

$(\Delta_\theta)_i = a_i + \theta \alpha - (b_i + \theta \beta)(b_{i-1} + \theta \beta) / d_{i-1}$  para  $i=2,3,\dots,N$ ,

con  $a_i = -2 - (10/12)h^2 P_i$ ,  $b_i = 1 - (1/12)h^2 P_i$ ,  $\alpha = (10/12)h^2$  y  $\beta = (1/12)h^2$ .

Desde el punto de vista práctico, esta última propiedad es muy importante ya que se puede aislar el número de valores propios totales ( $N_T$ ) que se necesiten, aplicando bisecciones sucesivas. Obteniendo así el conjunto de intervalos

$$I_i = [\varepsilon_i^{\min}, \varepsilon_i^{\max}], \quad i=1,2,\dots,N_T, \quad (\text{AIII.9})$$

tal que el número de eigenvalores contenidos en  $I_i$  es exactamente uno. El intervalo  $I_i$  se puede acortar al aplicar nuevamente bisecciones, para usar finalmente el método de la secante[63] en la ecuación

$$\det\{\Delta_\theta\} = 0, \quad \text{para } \theta \in I_i \text{ e } i=1,2,\dots,N_T. \quad (\text{AIII.10})$$

Con los valores propios se pueden encontrar las funciones propias usando el método de la iteración inversa[120], como lo sugiere Lindberg.

El método se ha aplicado exitosamente en pozos cuánticos unidimensionales[80,121], y resulta ser muy eficiente en la búsqueda de los valores propios.

## REFERENCIAS

- 1) S. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Revised First Edition. McGraw-Hill. U. S. A. (1989).
- 2) R. McWeeny. *Methods of molecular quantum mechanics*. Second Edition. Academic Press. U. S. A. (1992).
- 3) I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. 4th de. Prentice Hall. U. S. A. (1991).
- 4) N. H. March. *Self-consistent fields in atoms*. Pergamon International Library. U. K. (1975).
- 5) D. R. Hartree. *Proc. Camb.Phil. Soc.* **24**, 111(1927).
- 6) J. C. Slater. *Phys. Rev.* **81**, 385(1951).
- 7) P.-O. Lwdin. *Advances in Chemical Physics.* **2**, 207(1959).
- 8) L. H. Thomas. *Proc. Cam. Phil. Soc.* **23**, 542(1927).
- 9) E. Ferm. *Rend. Accad. Lincei* **6**, 602(1927).
- 10) W. Yang. *Phys. Rev.* **A34**, 4575(1986).
- 11) E. H. Lieb and B. Simon. *Phys. Rev. Lett.* **31**, 681(1973).
- 12) E. H. Lieb and B. Simon. *Adv. In Math.* **23**, 22(1977).
- 13) P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.* **B136**, 864(1964).
- 14) R. G. Parr and W. Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press. U. S. A. (1989).
- 15) W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.* **A140**, 1133(1965).
- 16) P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26**, 376(1930).
- 17) R. Gáspár. *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **3**, 263(1954).
- 18) J. C. Slater. *Adv. Quantum Chem.* **6**, 1(1972).
- 19) J. W. D. Connolly. *Semiempirical methods of electronic structure calculations: Techniques*. G. A. Segal. Plenum Press. U. S. A. (1977).
- 20) B. Y. Tong and L. J. Sham. *Phys. Rev.* **144**, 1(1966).
- 21) M. Gell-Mann and K. A. Brueckner. *Phys. Rev.* **106**, 364(1957).
- 22) W. J. Carr and A. A. Maradudin. *Phys. Rev.* **A133**, 371(1964).
- 23) W. J. Carr Jr. *Phys. Rev.* **122**, 1437(1961).
- 24) P. Nozieres and D. Pines. *The theory of quantum liquids I*. Benjamin Press. U. S. A. (1966).
- 25) U. von Barth and L. Hedin. *J. Phys.* **C5**, 1629(1972).
- 26) L. Hedin and B. I. Lundqvist. *J. Phys. C:Solid State Phys.* **4**, 2064(1971).

- 27) O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist. *Phys. Rev. B***13**, 4274(1976).
- 28) S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair. *Can. J. Phys.* **58**, 1200(1980).
- 29) D. M. Ceperly and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566(1980).
- 30) J. P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B***45**, 13244(1992).
- 31) J. P. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B***23**, 5048(1981).
- 32) A. D. Becke. *Phys. Rev. A***38**, 3098(1988).
- 33) J. P. Perdew. *Phys. Rev. B***33**, 8822(1986).
- 34) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. *Phys. Rev. B***46**, 6671(1992).
- 35) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr. *Phys. Rev. B***37**, 785(1988).
- 36) E. Fermi and E. Amaldi. *Accad. Ital. Rome.* **6**, 117(1934).
- 37) I. Lindgren. *Int. J. Quantum Chem.* **5**,411(1971).
- 38) P. Cortona. *Phys. Rev. A***38**, 3850(1988).
- 39) J. G. Harrison. *J. Chem. Phys.* **78**, 4562(1983).
- 40) J. G. Harrison. *J. Chem. Phys.* **86**, 2849(1987).
- 41) A. Michels, J. De Boer and A. Bijl. *Physica* **4**, 981(1937).
- 42) S. R. De Groot and C. A. Ten Seldam. *Physica* **12**, 669(1946).
- 43) B. F. Gray and I. Gonda. *J. Chem. Phys.* **62**, 2007(1975).
- 44) D. Suryanarayana and J. A. Weil. *J. Chem. Phys.* **64**,510(1976).
- 45) E. V. Ludeña. *J. Chem. Phys.* **66**, 468(1977).
- 46) E. Ley-Koo and S. Rubinstein. *J. Chem. Phys.* **71**, 351(1979).
- 47) J. A. Weil. *J. Chem. Phys.* **71**, 2803(1979).
- 48) W. Wilcox. *Am. J. Phys.* **57**, 526(1992).
- 49) S. Goldman and C. Joslin. *J. Phys. Chem.* **96**, 6021(1992).
- 50) J. L. Marín and S. A. Cruz. *J. Phys. B: Mol. Opt. Phys.* **24**, 2899(1991).
- 51) J. L. Marín and S. A. Cruz. *Am. J. Phys.* **59**, 931 (1991).
- 52) N. Aquino. *Int. J. Quantum Chem.* **54**, 107(1995).
- 53) B. M. Gimarc. *J. Chem. Phys.* **47**, 5110(1967).
- 54) J. Gorecki and W. Byers Brown. *J. Chem. Phys.* **89**, 2138(1988).
- 55) J. L. Marín and S. A. Cruz. *J. Phys. B: Mol. Opt. Phys.* **25**, 4365(1992).
- 56) E. V. Ludeña and M. Gregori. *J. Chem. Phys.* **71**, 2235(1979).
- 57) E. V. Ludeña. *J. Chem. Phys.* **69**, 1770(1978).

- 58) C. Zicovich-Wilson, J. H. Paneles and W. Jaskólski. *Int. J. Quantum Chem.* **50**, 429(1994).
- 59) J. C. A. Boeyens. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 3377(1994).
- 60) W. Jaskólski. *Physics Reports.* **271**, 1(1996).
- 61) J. C. Slater and H. M. Krutter. *Phys. Rev.* **47**, 559(1935).
- 62) R. P. Feynman, N. Metropolis and E. Teller. *Phys. Rev.* **75**, 1561(1949).
- 63) R. L. Burden y J. D. Faires. *Análisis Numérico*. Grupo Editorial Interamérica, México 1985.
- 64) A. M. Abrahams and S. L. Shapiro. *Phys. Rev.* **A42**, 2530(1990).
- 65) L. Knopoff. *In High pressure physics and chemistry*. ed. R. S. Bradley. Academic Press. U. S. A. (1963).
- 66) G. A. Arteca, F. M. Fernández and E. A. Castro. *J. Chem. Phys.* **80**, 1569(1984).
- 67) E. Ley-Koo and S. Rubinstein. *J. Chem. Phys.* **73**, 887(1980).
- 68) E. Ley-Koo and S. A. Cruz. *J. Chem. Phys.* **74**, 4603(1981).
- 69) S. A. Cruz, E. Ley-Koo, J. L. Marín and A. Taylor-Armitage. *Int. J. Quantum Chem.* **54**, 3(1995).
- 70) F. Hermann and S. Skillman. *Atomic Structure Calculations*, Prentice-Hall, N. J. 1963.
- 71) R. G. Parr and S. K. Ghosh. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **83**, 3577(1986)
- 72) Z. Zhou and R. G. Parr. *Int. J. Quantum Chem.* **42**, 1759(1992).
- 73) S. Wolfram. *Mathematica: A system for doing mathematics by computer*. Second Edition, Addison-Wesley. U. S. A.(1991).
- 74) C. Froese Fischer. *The Hartree-Fock method: A numerical approach*. John Wiley ans Sons. U. S. A.(1977).
- 75) J. C. Slater. *The calculation of molecular orbital*. John Wiley ans Sons. U. S. A.(1979)
- 76) E. Clementi and C. Roetti. *Atomic data and nuclear data tables.* **14**, 177(1974).
- 77) B. Lindberg. *J. Chem. Phys.* **88**, 3805(1988).
- 78) J. C. Blatt. *J. Comput. Phys.* **1**, 382(1967).
- 79) J. P. Killingbeck. *Microcomputer algorithms: Action from algebra*. Adam Hilger. England (1991).
- 80) R. Vargas, J. Garza and A. Vela. *Phys. Rev.* **E53**, 1954(1966).
- 81) R. Santamaría. *Int. J. Quantum Chem.* **61**, 891(1997).
- 82) M. Kohout, A. Savin and H. Preuss. *J. Chem. Phys.* **95**, 1928(1991).
- 83) R. F. W. Bader and H. Essen. *J. Chem. Phys.* **80**, 1943(1984).

- 84) P. Politzer, R. G. Parr and D. R. Murphy. *J. Chem. Phys.* **79**, 3859(1983).
- 85) R. G. Parr and W. Yang. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4049(1984).
- 86) A. D. Becke and K. E. Edgecombe. *J. Chem. Phys.* **92**, 5397(1990).
- 87) P. Politzer and R. G. Parr. *J. Chem. Phys.* **64**, 4634(1976).
- 88) R. J. Boyd. *J. Chem. Phys.* **66**, 356(1977).
- 89) R. J. Boyd. *Can. J. Phys.* **56**, 780(1978).
- 90) A. M. Simas, R. P. Sagar, A. C. T. Ku and V. H. Smith Jr. *Can. J. Chem.* **66**, 1923(1988).
- 91) P. Politzer. *J. Chem. Phys.* **72**, 3027(1980).
- 92) P. Politzer. *J. Chem. Phys.* **73**, 3264(1980).
- 93) K. D. Sen, T. V. Gayatri, R. Krishnaveni, M. Kakkar, H. Toufar, G. O. A. Janssens, B. G. Baekelandt, R. A. Schoonheydt and W. J. Mortier. *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 399(1995).
- 94) F. De Proft, K. D. Sen and P. Geerlings. *Chem. Phys. Lett.* **247**, 154(1995).
- 95) T. Kato. *Commun. Pure Appl. Math.* **10**, 151(1957).
- 96) M. Hoffmann-Ostenhof, T. Hoffmann-Ostenhof and W. Thirring. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **11**, L571(1978).
- 97) M. Hoffmann-Ostenhof and R. Seiler. *Phys. Rev.* **A23**, 21(1981).
- 98) E. R. Davidson. *Reduced density matrices in quantum chemistry*. Academic Press. U. S. A. (1976)
- 99) S. Liu, R. G. Parr and A. Nagy. *Phys. Rev.* **A52**, 2645(1995).
- 100) S. K. Sikka and V. Vijayakumar. *In Electronic band structure and its applications*. ed. M. Yussouff, pag. 210. Spinger-Verlag. Germany (1987).
- 101) A. S. Balchan and H. G. Drickamer. *J. Chem. Phys.* **34**, 1948(1961).
- 102) K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, Y. Fujii and J. D. Axe. *Phys. Rev.* **B26**, 998(1982).
- 103) K. Syassen, K. Takemura, H. Tups and A. Otto. *In Physics of solids under high pressure*. ed. J. S. Schilling and R. N. Shelton. North-Holland, Amsterdam.
- 104) H. Olijnyk, S. K. Sikka and W. B. Holzapfel. *Phys. Lett.* **103A**, 137(1984).
- 105) J. Z. Hu and I. L. Spain. *Solid St. Commun.* **51**, 263(1984).
- 106) K. A. Goettel, J. H. Eggert and Y. F. Silvera. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 665(1989).
- 107) H. Tups, K. Takemura and K. Syassen. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1776(1982).
- 108) J. A. Moriarty and A. K. McMahan. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 809(1982).
- 109) A. K. McMahan and J. A. Moriarty. *Phys. Rev.* **B27**, 3235(1983).
- 110) O. K. Andersen. *Phys. Rev.* **B12**, 3060(1975).

- 111) O. K. Andersen and O. Jepsen. *Physica B***91**, 317(1977).
- 112) H. L. Skriver. *Muffin-tin orbitals and electronic structure*. Springer-Verlag. Germany (1984).
- 113) A. K. Mcmahan. *Phys. Rev. B***29**, 5982(1984).
- 114) L. J. Parker, T. Atou and J. V. Badding. *Science* **273**, 95(1996).
- 115) H. Olijnyk and W. B. Holzapfel. *Phys. Lett.* **99A**, 381(1983).
- 116) H. T. Hall, L. Merril and J. D. Barnett. *Science* **146**, 1297(1964).
- 117) K. Takemura and K. Syassen. *Phys. Rev. B***28**, 1193(1983).
- 118) K. Takemura and K. Syassen. *Solid St. Commun.* **44**, 1161(1982).
- 119) N. M. Atherton. *Principles of electron spin resonance*. Ellis Horwood PTR Prentice Hall. England. (1993).
- 120) J. H. Wilkinson. *The algebraic eigenvalue problem*. Claredon. Oxford. (1965).
- 121) R. Vargas, J. Garza and A. Vela. *Phys. Rev. E*. En prensa.