



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"FUERZAS DE VAN DER WAALS ENTRE SISTEMAS DE CAPAS CERRADAS. ESTUDIOS SCF DE CUMULOS DE NEON Y BERILIO"

TESIS PROFESIONAL

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A**

FRANCISCO RAMON NIEVES JIMENEZ

MEXICO, D. F.

1982



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	pag.
INTRODUCCION	
CAPITULO I.- TEORIA DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES CLASICA ...	1
I.1.- TRATAMIENTO DE LAS FUERZAS DE VAN DER WAALS A NIVEL TERMODINAMICO	1
I.2.- TRATAMIENTO DE LAS FUERZAS DE VAN DER WAALS A NIVEL ELECTROSTATICO.	8
A.- FUERZAS DE VAN DER WAALS "DIPOLO-DIPOLO".	9
B.- FUERZAS DE VAN DER WAALS "POLARIZABILIDAD-POLARIZABILIDAD".....	10
CAPITULO II.- TEORIA DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES NO-CLASICA..	13
II.1.- LA IMPORATANCIA DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES.....	13
A.- TEORIAS ELECTROSTATICAS	
B.- TRATAMIENTO DE PRIMER ORDEN INCLUYENDO INTERCAMBIO.....	17
C. TRATAMIENTO DE ALTO ORDEN.....	18
CAPITULO III.- TEORIA DE FUERZAS INTERMOLECULARES DE LARGO ALCANCE	21
III.1.- INTRODUCCION A LA TEORIA GENERAL DE PERTURBACIONES.....	21
A.- TEORIA DE PERTURBACIONES INDEPENDIENTE DEL TIEMPO NO-DEGENERADA.....	22
B. TEORIA DE LONDON DE FUERZAS INTERMOLECULARES.....	27
CAPITULO IV.- FUERZAS INTERMOLECUALRES A CORTAS DISTANCIAS.....	32
IV.1.- TEORIA DE PERTURBACIONES USANDO FUNCIONES DE ONDA ANTISIMETRIZADAS.....	32
IV.2.- TEORIA DE PERTURBACIONES DE LA FORMA DE ITERACIONES SUCESIVAS USANDO (ANT) ⁰ AB COMO FUNCION DE ONDA DE ORDEN CERO.	40
IV.3.- ENERGIAS DE INTERACCION DE PRIMERO Y SEGUNDO ORDEN PARA SISTEMAS DE CAPAS CERRADAS A DISTANCIAS CORTAS.....	47

CAPITULO V.-	LA APROXIMACION LCAO-MO-SCF/HF-ROOTHAAN PARA SIS- TEMAS DE CAPA CERRADA.....	50
V.1.-	APROXIMACION DE HARTREE-FOCK DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE: HF-SCF.....	51
V.2.-	EL USO DE LA APROXIMACION DE ORBITALES MOLECULARES (MO) PARA CALCULAR LAS ENER- GIAS DE INTERACCION DEL SISTEMA AB.....	66
CAPITULO VI.-	CALCULOS DE ENERGIA NO-ADITIVA PARA CUMULOS DE NEON Y BERILIO CON EL METODO LCAO-MO-SCF ROOTHAAN.....	74
VI.1.-	CALCULO DE LA SUPERFICIE DE POTENCIAL DE ENERGIAS NO-ADITIVAS PARA EL SISTEMA Ne_3	77
VI.2.-	CALCULO DE TERMINOS NO ADITIVOS PARA CON- FIGURACIONES TETRAHEDRALES Y TRIANGULA- RES EN CUMULOS DE BERILIO.....	80
CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.....		83

ANEXOS

BIBLIOGRAFIA y REFERENCIAS

NOTACION

EN ESTE TRABAJO SE UTILIZA EL SIGUIENTE SISTEMA PARA DESCRIBIR LOS CAPITULOS, LAS ECUACIONES Y LAS REFERENCIAS.

PARA LOS CAPITULOS, SE UTILIZAN NUMEROS ROMANOS.

LOS APARTADOS DE CADA CAPITULO ESTAN IDENTIFICADOS POR EL NUMERO DEL CAPITULO SEGUIDO DEL NUMERO DEL APARTADO EN ARABIGO. --

Ejemplo III-1.

EN CUANTO A LAS ECUACIONES, ESTAS SE ENUMERAN TAMBIEN EN ORDEN PROGRESIVO EMPEZANDO DEL NUMERO UNO EN CADA CAPITULO SOLO CON NUMEROS ARABIGOS). EN OTRO CAPITULO SE EMPIEZAN DE NUEVO EN EL MISMO ORDEN EMPEZANDO DEL UNO. CUANDO SE HACE REFERENCIA A ALGUNA ECUACION DE CAPITULOS ANTERIORES, SE SEÑALA EL NUMERO DE LA ECUACION, EL CAPITULO DONDE FUE ESCRITA Y EL APARTADO.

RESPECTO A LAS REFERENCIAS A LIBROS O ARTICULOS, SE PONEN DE LAS SIGUIENTE FORMA: 15 QUE SE ENCUENTRAN AL FINAL DEL TRABAJO.

0:- INTRODUCCION

EL PRESENTE TRABAJO, TRATA FUNDAMENTALMENTE, DE LA --
TEORÍA DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES DEL TIPO DE VAN DER WAALS, LAS
MÁS DÉBILES CONOCIDAS HASTA AHORA, PARTICULARMENTE EN SISTEMAS DE CAPA
CERRADA, COMO ES EL CASO DE MOLÉCULAS DE NEÓN; Y ASIMISMO DE SISTEMAS
DE CAPA SEMI-CERRADA, COMO ES EL CASO DEL BERILIO, ELEMENTOS AMBOS DEL SE-
GUNDO PERÍODO DE LA TABLA PERIÓDICA.

EL ESTUDIO DE ESTE TIPO DE FUERZAS, SE HIZO SOBRE LA -
LA BASE DE CONSIDERAR QUE ENTRE ESTOS SISTEMAS APARECE UNA CUALIDAD -
DE LOS POTENCIALES INTER-ATÓMICOS QUE ES LA DE ADITIVIDAD POR PA-
RES. ESTE IMPORTANTE HECHO, HACE POSIBLE TRATAR LAS INTERACCIONES DE
SISTEMAS NEUTROS A TRAVÉS DE CONSIDERAR APROXIMAR LOS POTENCIALES -
INTERATÓMICOS COMO UNA SUMA DE TERMINOS POR PARES DE PARTÍCULAS.

LA APROXIMACIÓN POR PARES NOS DÁ PIE A QUE TRATEMOS DE
EXPLICAR LA FORMACIÓN DE MOLECULAS ENTRE SISTEMAS DE CAPAS CERRADAS
ASIMISMO COMO DEMOSTRAR LA INEXISTENCIA DE ESE TIPO DE MOLECULAS -
DE ALGÚN INTERES PARTICULAR. EN ESPECIAL, LOS RESULTADOS DE LOS CÚMU-
LOS DE NEÓN, MUESTRAN LA IMPOSIBILIDAD DE CONFORMACIÓN MOLECULAR.

POR OTRO LADO, EN LA SEGUNDA PARTE DE ESTOS CÁLCULOS,
SE TRATA DEL ESTUDIO DEL BERILIO METÁLICO QUE EXISTE EN FORMA CRIS-
TALINA. TEÓRICAMENTE ESTE ELEMENTO ES INESTABLE, SIN EMBARGO, HACIEN-
DO UN ESTUDIO DE LAS CONTRIBUCIONES NO ADITIVAS, SE ENCUENTRA QUE LOS
ASPECTOS NO ADITIVOS DE TRES CUERPOS, MUESTRAN LA EXPLICACIÓN DE LA -
LIGAZÓN DE LOS CÚMULOS DE BERILIO CUATRO A DISTANCIAS MUY CERCANAS -
A LAS EXPERIMENTALES. ES ENTONCES IMPORTANTE EL ESTUDIO DE ESTE TIPO
DE CONTRIBUCIONES DE POTENCIALES INTERATOMICOS PARA SISTEMA DE CAPA
CERRADA. EN GENERAL, ESTO ES LO QUE TRATA LA PRESENTE TÉSIS.

LA JUSTIFICACION DE ESTE TIPO DE ESTUDIOS, NOS CONDUCE
A HACER UN TRATAMIENTO CUALITATIVO DE LOS ASPECTOS TEÓRICOS QUE APOYAN
ESTA APROXIMACIÓN, HACIENDO USO DE ALGUNOS ELEMENTOS, QUE EN SU GÉNESIS
DAN UN PANORAMA DEL PORQUE DE LA IMPORTANCIA DE LAS FUERZAS INTERMOLE-
CULARES DE VAN DER WAALS. PARA ELLO, HEMOS DIVIDIDO ESTA TÉSIS EN SEIS
CAPÍTULOS. EL PRIMERO, ES UNA INTRODUCCIÓN TEORICA DE LA PROBLEMÁTICA
QUE DEJÓ LA TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES EN EL PLANTEAMIENTO DE LAS ECUA-
CIONES DE ESTADO DE SISTEMAS TERMODINAMICOS ASÍ COMO LA ALTERNATIVA -
QUE VAN DER WAALS LE DÁ. EN ESTE CAPÍTULO SE MUESTRAN LAS LIMITACIONES
DE LA TEORÍA DE LOS GASES IDEALES Y LAS CORRECCIONES DE LA MISMA HECHAS
POR VAN DER WAALS, MISMAS QUE CONSIDERAN QUE LOS POTENCIALES INTERATÓMICOS
PARA GASES REALES SE PUEDEN SUBDIVIDIR EN DOS PARTES: UNA PARTE ATRACTI-
VA QUE COMPRENDE INTERACCIONES A GRANDES DISTANCIAS; Y UNA PARTE REPULSI-
VA QUE CORRESPONDE A INTERACCIONES A CORTAS DISTANCIAS. AMBOS RESULTADOS
SE HACEN SOBRE LA FORMA ESTRUCTURAL DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS Y RÍGIDAS CLÁ-
SICAS. ESTA TEORÍA DE FUERZAS INTERMOLECULARES CLÁSICA EXPLICA EL COMPOR-
TAMIENTO DE MUCHAS PROPIEDADES DE LOS GASES REALES EN EL ASPECTO TERMODINA-
MICO. SIN EMBARGO, CUANDO TRATA DE EXPLICAR PROPIEDADES ELECTROMAGNÉTICAS,
FALLA CONSIDERABLEMENTE: PORQUE EL MODELO DE LA ESFERA RÍGIDA E IMPENETRABLE
SE TRANSFORMA EN EL MODELO DE LA CARGA ELECTRICA DE MAXWELL LORENTZ.

POR ESO EN LA SEGUNDA PARTE DEL CAPÍTULO I TRATA DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES A NIVEL ELECTROSTÁTICO, FUNDAMENTALMENTE AQUELLAS QUE SE DAN ENTRE DIPOLOS Y POLARIZABILIDADES. EL TRATAMIENTO A TRAVÉS DEL MODELO DE CARGA PUNTUAL, CONSIDERA NUEVOS ASPECTOS Y PLANTEA NUEVAS PREGUNTAS QUE SÓLO RESUELVE UNA RECONSIDERACION DE LAS PROPIEDADES DE LAS PARTICULAS ELECTRICAS; ES DECIR, EL PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA LO HACE CON PRECISIÓN LA TEORÍA CLÁSICA DEL CAMPO, PERO LA SOLUCIÓN APROXIMADA A LOS HECHOS EXPERIMENTALES LA DA LA MECÁNICA CUÁNTICA. EN EL SEGUNDO CAPÍTULO, SE HACE UN RESUMEN Y UNA JUSTIFICACIÓN DE LAS LIMITACIONES DE LAS TEORÍAS ELECTROSTÁTICAS, DEL TRATAMIENTO DE PRIMER ORDEN INCLUYENDO INTERCAMBIO Y LOS TRATAMIENTOS DE ALTO ORDEN, CON EL FIN DE DEJAR PLANTEADA LA PROBLEMÁTICA PARA EL SIGUIENTE NIVEL.

SOBRE LAS LIMITACIONES DE LA TEORÍA CUÁNTICA CUANDO TRATA SISTEMAS DE MUCHOS CUERPOS, SE PLANTEAN ENTONCES, PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS PLANTEADOS POR LAS DEMAS TEORÍAS, UN CONJUNTO DE APROXIMACIONES DESTACANDO EN PRIMER PLANO LA APROXIMACIÓN TRATADA CON TEORÍA DE PERTURBACIONES EN GENERAL Y EN PARTICULAR LA TEORÍA DE LONDON PARA EL ESTUDIO DE SISTEMAS DE POCOS ELECTRONES COMO EL EL CASO DE LA MOLÉCULA DE HIDROGENO. EN RESUMEN ESO ES LO QUE TRATA EL TERCER CAPITULO: LA TEORÍA DE FUERZAS INTERMOLECULARES DE LARGO ALCANCE Y SUS LIMITACIONES PARA EL TRATAMIENTO PARA SISTEMAS DE CAPA CERRADA Y A DISTANCIAS CORTAS.

EL CUARTO CAPITULO PLANTEA UNA SERIE DE ALTERNATIVAS A LAS LIMITACIONES PRESENTADAS POR LA TEORÍA DE LONDON EN CUANTO A LA TEORÍA DE PERTURBACIONES Y EN PARTICULAR A LAS FUNCIONES DE ONDA PRUEBA PARA LOS COMPLEJOS MOLECULARES. EN ESTE CAPÍTULO, SE HACE UN TRATAMIENTO ALTERNATIVO A LA TEORÍA DE PERTURBACIONES CONVENCIONAL DE LONDON MOSTRANDO QUE UNA MEJOR APROXIMACION AL PROBLEMA DE SISTEMAS DE CAPA CERRADA ES HACER QUE ACORTAS DISTANCIAS LAS FUNCIONES DE ONDA PRUEBA SEAN ANTISIMÉTRICAS EN VIRTUD DE TOMAR EN CUENTA LOS EFECTOS DE INTERCAMBIO QUE APARECEN A LAS DISTANCIAS DE VAN DER WAALS, CALCULÁNDOSE DE ESTE MODO, LAS ENERGÍAS DE INTERACCIÓN A PRIMERO Y SEGUNDO ORDEN DE PERTURBACIÓN.

EL CAPITULO CINCO, CONSIDERA LOS MÉTODOS DE REALIZAR LOS CÁLCULOS QUE TEÓRICAMENTE SE HABÍAN PLANTEADO EN EL CAPITULO ANTERIOR. EN PARTICULAR, SE DESCRIBEN EL MÉTODO DE ORBITALES MOLECULARES A TRAVÉS DE LA COMBINACIÓN DE ORBITALES ATÓMICOS. ESTE TIPO DE CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS SE TRATA A SU VEZ POR MEDIO DEL MÉTODO DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE DE HARTREE-FOCK - ROOTHAN PARA SISTEMAS DE CAPA CERRADA.

FINALMENTE, EN EL ÚLTIMO CAPITULO, SE HACE EXPOSICIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR LOS MÉTODOS DESCRITOS EN EL CAPITULO CINCO, HACIENDO REFERENCIA AL MÉTODO DE CÁLCULO DE LAS ENERGÍAS NO ADITIVAS HACIENDO POSIBLE EL PLANTEAMIENTO DE QUE TRATAMOS CON FUERZAS INTERMOLECULARES PURAS DEL TIPO DE VAN DER WAALS. PARA EL DETALLE, SE ANEXAN TABLAS Y GRÁFICAS DE LOS ESTUDIOS DE ESTE TIPO DE SISTEMAS DE CAPA CERRADA.

CAPITULO I: TEORIA DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES CLASICA

I.1.- TRATAMIENTO DE LAS FUERZAS DE VAN DER WAALS A NIVEL TERMODINAMICO.

LA INTERPRETACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LAS SUSTANCIAS EN FUNCIÓN DE LOS MOVIMIENTOS Y DISTRIBUCIONES ESPACIALES DE-ÁTOMOS Y MOLÉCULAS, HA SIDO LOGRADA PRÁCTICAMENTE EN EL ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LOS GASES A BAJAS PRESIONES (ES DECIR, A PRESIONES INFERIORES A UNAS CUANTAS ATMÓSFERAS Y A TEMPERATURAS ORDINARIAS), EN ESTAS CONDICIONES, LA ESTRUCTURA DE LOS GASES SE MUESTRA PARTICULARMENTE SIMPLE: ESTOS CONSTAN DE GRUPOS DE MOLÉCULAS QUE SE MUEVEN AZAROSAMENTE EN EL ESPACIO - Y QUE CHOCAN ENTRE SÍ CON RELATIVA Poca FRECUENCIA EN VIRTUD DE ENCONTRARSE MUY ALEJADAS? DEBIDO A ESTAS CIRCUNSTANCIAS, LAS POSIBILIDADES DE INTERACCIÓN INTERMOLECULAR SE REDUCEN AL MÍNIMO. EN BASE A ESTA HIPÓTESIS ES COMO SURGE UNA PRIMERA INTERPRETACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS GASES CONFORMÁNDOSE LA TEORÍA DE LOS GASES IDEALES. ÉSTA TEORÍA ESTABLECE QUE SI "P" ES LA PRESIÓN DEL SISTEMA GASEOSO, "V" EL VOLUMEN Y "T" SU TEMPERATURA, ENTONCES LA RELACION FUNCIONAL ESTA DADA POR LA EXPRESIÓN:

$$PV = RT \quad \dots \quad (1)$$

EN ESTA TEORÍA SE SUPONE QUE, SI BIÉN EN UN GAS "PERFECTO" LAS MOLÉCULAS NO EJERCEN FUERZAS MUTUAS DE ATRACCIÓN, PODEMOS CONSIDERARLAS ENTONCES COMO ESFERAS RÍGIDAS EN MOVIMIENTO PERMANENTE EN LINEA RECTA Y UNIFORME, CAMBIANDO SÓLO CUANDO SE EFECTÚAN CHOQUES ENTRE SÍ; EN ESTE MOMENTO, SUCEDE QUE APARECE UNA REPULSIÓN INSTANTÁNEA DEBIDO A LA IMPENETRABILIDAD DE LAS ESFERAS RÍGIDAS.

ES DE ESPERARSE QUE ESTE MODELO SEA VÁLIDO SÓLO CUANDO EL ESTADO FÍSICO DE LAS SUSTANCIAS GASEOSAS ESTÉ MUY POR ENCIMA DE SU PUNTO DE CONDENSACIÓN. POR ESO SE DICE QUE LOS GASES NOBLES SON EJEMPLOS CLÁSICOS DE GASES "IDEALES", EN CONDICIONES FÍSICO-QUÍMICAS ORDINARIAS. EN POCAS PALABRAS, LA DEDUCCIÓN DE LA LEY DE LOS GASES IDEALES PARTE DE DOS HIPÓTESIS FUNDAMENTALES:

HIP:A.- LA ESTRUCTURA DE LOS GASES CONSTA DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS RÍGIDAS, MISMAS QUE SON DESPRECIABLES, EN TAMAÑO COMPARATIVO, AL VOLUMEN DEL RECIPIENTE QUE LOS CONTIENE.

HIP.B.- DENTRO DE SU MOVIMIENTO CAÓTICO, LOS CHOQUES MUTUOS SON POCO FRECUENTES, ENTONCES SE CONSIDERA QUE LAS PARTÍCULAS SE ENCUENTRAN MUY SEPARADAS ENTRE SÍ, POR TANTO, LAS ATRACCIONES INTERMOLECULARES SON DESPRECIABLES.

JUSTAMENTE, ESTOS SON LOS PUNTOS DE PARTIDA QUE DANIEL BERNOULLI EXPUSO EN SU OBRA "HIDRODYNAMIK" EN 1738.

SIN EMBARGO, EL HECHO DE QUE TODOS LOS GASES SE PUEDAN LICUAR, SUGIERE QUE ENTRE SUS MOLÉCULAS EXISTAN FUERZAS INTERMOLECULARES ATRACTIVAS. ANTE ESTO, ESTANDO LOS GASES EN CONDICIONES CERCANAS A SU PUNTO DE CONDENSACIÓN SE HIZO NECESARIO CORREGIR ESTA TEORÍA, CONSTRUYÉNDOSE DE ESTE MODO, LA TEORÍA DE LOS GASES REALES. HISTÓRICAMENTE ESTE PROBLEMA FUE ATACADO POR VAN DER WAALS Y SUS COLABORADORES. LA IDEA CENTRAL DE ESTE NUEVO PLANTEAMIENTO

TO ES REFORMULAR LA ECUACIÓN DEL GAS IDEAL BAJO CONSIDERACIONES PURAMENTE FÍSICAS DISTINTAS; ES DECIR, POR EJEMPLO, CUANDO LAS PRESIONES SON ALTAS. SE TRATA ENTONCES DE RESPONDER A LA PREGUNTA SIGUIENTE: ¿QUÉ FACTORES HABRÍA QUE AGREGAR Y/O DESPRECIAR EN LA ECUACIÓN DE LOS GASES PERFECTOS PARA QUE A CONDICIONES EXTREMAS DE PRESIÓN Y TEMPERATURA SEA VÁLIDA PARA GASES REALES?. LA RESPUESTA DADA POR PARTE DE VAN DER WAALS, SURGE DEL ANÁLISIS DE LA ECUACIÓN (1):

- 1).- SI LA TEMPERATURA PERMANECE CONSTANTE, Y SI LA PRESIÓN DE UN GAS PERFECTO CRECE INDEFINIDAMENTE, ES CONSECUENCIA INMEDIATA DE LA ECUACIÓN (1) QUE EL VOLUMEN DEL GAS TIENDA A CERO. ES DECIR,

$$\text{SI } (T)_{\text{CTE.}} \text{ Y } P \rightarrow \infty \implies V \rightarrow 0$$

- 2).- SI LA PRESIÓN PERMANECE CONSTANTE, Y SI LA TEMPERATURA DE UN GAS PERFECTO TIENDE A CERO, ES TAMBIÉN CONSECUENCIA DE LA ECUACIÓN (1) QUE EL VOLUMEN TIENDA A CERO. ES DECIR,

$$\text{SI } (P)_{\text{CTE.}} \text{ Y } T \rightarrow 0 \implies V \rightarrow 0$$

COMO EL RESULTADO DE LOS PUNTOS 1) Y 2) SON FÍSICAMENTE ABSURDOS, EN CONSECUENCIA, EL VOLUMEN DEL GAS DEBERÁ TENDER A UN LÍMITE FINITO. ESTE VOLUMEN SERÁ LA SUMA DE LOS VOLUMENES INDIVIDUALES DE CADA MOLÉCULA EN PRIMERA APROXIMACIÓN, TOMANDO EN CUENTA QUE EL VOLUMEN MOLECULAR SE TRATA CON EL MODELO DE ESFERA RÍGIDA CLÁSICA. ES CLARO ENTONCES QUE EXISTIRÁ UN VOLUMEN LÍMITE DEL SISTEMA. ASÍ, BAJO ESTE NUEVO CRITERIO, LAS IMPLICACIONES SON LAS SIGUIENTES:

- 1').- SI LA TEMPERATURA PERMANECE CONSTANTE, Y SI LA PRESIÓN CRECE INDEFINIDAMENTE, EL VOLUMEN DE UN GAS REAL TIENDE A UN MÍNIMO. A ESTE VOLUMEN LÍMITE LO DENOTAREMOS POR "b".

- 2').- SI LA PRESIÓN PERMANECE CONSTANTE Y SI LA TEMPERATURA DE UN GAS REAL TIENDE A CERO, ENTONCES EL VOLUMEN TENDRÁ A UN LÍMITE "b".

ESTOS PUNTOS DESCRIBEN EL COMPORTAMIENTO DEL VOLUMEN CRÍTICO DE UN GAS REAL. EN CUANTO AL PROBLEMA DE LA PRESIÓN LA IDEA PARTE DE LAS SIGUIENTES CONSIDERACIONES.

SI SE SUPONE QUE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES, PARA UN GAS IDEAL, SON DESPRECIABLES, UNA MOLÉCULA QUE SE DIRIJA HACIA LA PARED DEL RECIPIENTE, ANTES DE LLEGAR HACIA ELLA, SERÁ FRENADA POR LAS FUERZAS ATTRACTIVAS DE LAS MOLÉCULAS VECINAS. ESTAS FUERZAS SE Oponen A LA FUERZA QUE LA MOLÉCULA EJERCE SOBRE LA PARED, EN UN GAS REAL. LO ANTERIOR TRAE COMO CONSECUENCIA QUE LA PRESIÓN DE UN GAS REAL SEA INFERIOR A LA PRESIÓN DE UN GAS IDEAL, ESTANDO AMBOS EN LAS MISMAS CONDICIONES. ENTONCES, EL TÉRMINO P' QUE HAY QUE RESTARLE A LA PRESIÓN DE UN GAS IDEAL, ES DIRECTAMENTE PROPORCIONAL AL NÚMERO "n" DE MOLÉCULAS POR CENTÍMETRO CÚBICO QUE ATRAEN A LA MOLÉCULA CONSIDERADA; AL MISMO TIEMPO, TAMBIÉN SERÁ DIRECTAMENTE PROPORCIO--

NAL AL MISMO NÚMERO DE MOLÉCULAS "n" QUE CHOCAN CONTRA LA PARED.

ES DECIR, $P' \sim n^2$. AHORA, SEGÚN LA ECUACIÓN DEL GAS PERFECTO, LA PRESIÓN "P" ES DIRECTAMENTE PROPORCIONAL A "n", ASI COMO A $(1/V)$, ENTONCES, "n" ES DIRECTAMENTE PROPORCIONAL A $(1/V)$, POR LO TANTO P' ES DIRECTAMENTE PROPORCIONAL AL CUADRADO DE $(1/V)$. SI LLAMAMOS "a" AL COEFICIENTE DE PROPORCIONALIDAD, LA ECUACION DEL GAS IDEAL SE TRANSFORMA EN LA LEY LLAMADA DE LOS "GASES REALES" O ECUACIÓN DE "VAN DER WAALS".

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \dots\dots\dots(2)$$

LA DEDUCCIÓN CUALITATIVA HECHA ANTERIORMENTE, SE PUEDE DEMOSTRAR FORMALMENTE A TRAVES DEL LLAMADO TEOREMA DEL "VIRIAL" DE CLAUSIUS.

CLAUSIUS CONSIDERA QUE UNA MOLÉCULA DE MASA "m" QUE SE ENCUENTRE DENTRO DE UN CAMPO DE FUERZAS "F", OBEDECERÁ LA 2DA. LEY DE NEWTON:

$$\bar{F} = m \frac{d^2 \bar{r}}{dt^2} \dots\dots\dots (3)$$

SI SE REALIZA EL PRODUCTO ESCALAR A AMBOS MIEMBROS POR \bar{r} Y USANDO LA IDENTIDAD VECTORIAL

$$\frac{d^2}{dt^2} (\bar{r}^2) = 2 \left[\bar{r} \cdot \frac{d^2 \bar{r}}{dt^2} + \left(\frac{d\bar{r}}{dt} \right)^2 \right]$$

Y SI MULTIPLICAMOS POR (m/ 2), OBTENEMOS:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} (\bar{r}^2) = \bar{F} \cdot \bar{r} + m \left(\frac{d\bar{r}}{dt} \right)^2 \dots\dots\dots(4)$$

SI EL GAS SE ENCUENTRA EN ESTADO DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO, ES DECIR, QUE LA SUMA DE UNA VARIABLE DEL GAS, EXTENDIDA AL TOTAL DE LAS MOLÉCULAS, ES INDEPENDIENTE DEL TIEMPO. PARTICULARMENTE SI TOMAMOS

$$\frac{d}{dt} \left[\sum_j m_j \bar{r}_j^2 \right] = 0 \dots\dots\dots(5)$$

ENTONCES LA ECUACIÓN (4) SE TRANSFORMA EN

$$(1/2) \sum_j m_j \bar{v}_j^2 = - (1/2) \sum_j (\bar{r}_j \cdot \bar{F}_j)$$

O EN SU DEFECTO

$$\langle (1/2) m \bar{v}^2 \rangle = - (1/2) \langle \bar{r} \cdot \bar{F} \rangle \dots\dots\dots(6)$$

EN ESTA ECUACIÓN EL SEGUNDO MIEMBRO EXPRESA EL MOMENTO RESULTANTE, RESPECTO A UN PUNTO DE REFERENCIA "0", QUE ES EL ORIGEN DEL CONJUNTO DE VECTORES DE LAS FUERZAS APLICADAS A CADA MOLÉCULA, ES DECIR, LA LLAMADA "VIRIAL DE FUERZAS". ENTONCES EL TEOREMA DE CLAUSIUS SE EXPONE DE LA SIGUIENTE MANERA: "EL PROMEDIO DE LAS ENERGÍAS CINÉTICAS MOLECULARES DE UN GAS EN EQUILIBRIO -- TERMODINÁMICO ES IGUAL Y DE SIGNO CONTRARIO A LA MITAD DEL VIRIAL PROMEDIO DE LAS FUERZAS QUE SE EJERCEN SOBRE LAS MOLÉCULAS".

ESTE TEOREMA, HACE POSIBLE ENCONTRAR LA ECUACION DE ESTADO DE LOS GASES REALES, EN FUNCIÓN DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES. PARA ELLO BASTA CON CONOCER LA ENERGIA POTENCIAL INTERMOLECULAR EN FUNCIÓN DE LA DISTANCIA DE SEPARACION DE LAS MOLÉCULAS.

HABÍAMOS MENCIONADO ANTERIORMENTE QUE LA ECUACIÓN DE VAN DER -- WAALS SUPONE QUE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES SON REPULSIVAS CUANDO LAS DISTANCIAS DE SEPARACION SON MUY PEQUEÑAS, PERO SON ATRACTIVAS DÉBILMENTE CUANDO LAS DISTANCIAS SON GRANDES. LO QUE A CONTINUACIÓN SIGUE, ES DEDUCIR FORMALMENTE LA EXPRESION DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES TIPO DE VAN DER WAALS, CON EL FIN DE SENTAR UN PUNTO DE PARTIDA DE POSTERIORES TEORÍAS Y DE ESE MODO NOS SIRVA DE REFERENCIA EN LO SUBSIGUIENTE.

SUPONGÁMOS QUE SOBRE UNA MOLECULA "M" EXISTA UNA FUERZA RESULTANTE \bar{F}_{RM} . ESTA FUERZA SE COMPONE DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES Y LAS FUERZAS EXTERNAS, ES DECIR, \bar{F}_{MI} Y \bar{F}_{ME} , RESPECTIVAMENTE. HACIENDO USO DEL TEOREMA DE CLAUSIUS EXPRESADO EN LA ECUACIÓN (6)

$$(1/2) \sum_M m_M \bar{v}_M^2 = - (1/2) \left(\sum_M \bar{r}_M \cdot \bar{F}_{RM} \right)$$

SI $\bar{F}_{RM} = \bar{F}_{MI} + \bar{F}_{ME}$; ENTONCES,

$$(1/2) \sum_M m_M \bar{v}_M^2 = - (1/2) \left[\sum_M (\bar{r}_M \cdot \bar{F}_{MI}) + \sum_M (\bar{r}_M \cdot \bar{F}_{ME}) \right] \dots (7)$$

SUPONGAMOS AHORA QUE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES SON FUERZAS CENTRALES, ES DECIR, SI SE CONSIDERA QUE LAS MOLECULAS NO POLARES, ENTONCES SE TIENE QUE LA FUERZA QUE SIENTE "M" ES

$$\bar{F}_{MI} = \sum_{M \neq N} \frac{(\bar{r}_M - \bar{r}_N)}{|\bar{r}_M - \bar{r}_N|} \cdot F(r_{MN}) \quad , \text{ DONDE } r_{MN} = |\bar{r}_M - \bar{r}_N|$$

SI SUSTITUIAMOS \bar{F}_{MI} EN LA ECUACIÓN (7) TENEMOS:

$$(1/2) \sum_M m_M \bar{v}_M^2 = - (1/2) \sum_M \bar{r}_M \cdot \sum_{M \neq N} \frac{(\bar{r}_M - \bar{r}_N)}{|\bar{r}_M - \bar{r}_N|} \cdot F(r_{MN}) - (1/2) \sum_M \bar{r}_M \cdot \bar{F}_{ME}$$

SI $\bar{r}_M = (\bar{r}_M - \bar{r}_N) - \bar{r}_N$ Y LO SUSTITUIAMOS ADECUADAMENTE, QUEDA FINALMENTE:

$$(1/2) \sum_M m_M \bar{v}_M^2 = - (1/2) \left[\sum_{MN} \bar{r}_{MN} \cdot F(r_{MN}) + \sum_M \bar{r}_M \cdot \bar{F}_{ME} \right] \dots (8)$$

SI LA TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES PERFECTOS PREDICE QUE LA ENERGÍA INTERNA DE UNA MOLÉCULA GRAMO ES IGUAL A LA SUMA DE LAS ENERGÍAS CINÉTICAS DE LAS MOLÉCULAS, LO HACE BAJO EL SUPUESTO QUE LAS MOLÉCULAS SON ESFERAS RÍGIDAS - IMPENETRABLES. POR ESO TAL ENERGÍA ES VÁLIDA SOLAMENTE PARA GASES MONOATÓMICOS. SIN EMBARGO, CUANDO SE TRATA DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS, HAY QUE CONSIDERAR - EL PRINCIPIO DE EQUIPARTICIÓN DE LA ENERGÍA, LA CUAL DICE QUE... "CADA GRADO DE LIBERTAD DE UNA MOLÉCULA TIENE UNA ENERGÍA PROMEDIO IGUAL A $(1/2) \cdot kT$..." EN VIRTUD DE ESTE PRINCIPIO, SE TIENE QUE SI "N" ES EL NÚMERO TOTAL DE MOLÉCULAS DEL GAS, ENTONCES

$$(3/2) \cdot N \cdot kT = (1/2) \cdot \sum_M m_M \cdot v^2 = -(1/2) \sum_{MN} r_{MN} \cdot F(r_{MN}) - (1/2) \sum_M r_M \cdot \bar{F}_{EM}$$

QUEDANDO FINALMENTE

$$N \cdot k \cdot T = -(1/3) \sum_{MN} r_{MN} \cdot F(r_{MN}) - (1/3) \sum_M r_M \cdot \bar{F}_{EM} \quad \dots\dots (9)$$

PARA CALCULAR LA FUERZA EXTERNA \bar{F}_{EM} QUE INTERACCIONA SOBRE LA MOLÉCULA "M", SE TOMA EN CUENTA LA PRESIÓN DE LAS PAREDES FIJAS. NO ES DIFÍCIL DARSE CUENTA QUE LA FUERZA TOTAL EXTERIOR ES P.V. ENTONCES

$$P \cdot V = -(1/3) \sum_M r_M \cdot \bar{F}_{EM} \quad \text{SI SIBSTITUIMOS ESTA ECUACION EN (9),}$$

$$P \cdot V = N \cdot k \cdot T + (1/3) \sum_{MN} r_{MN} \cdot F(r_{MN}) \quad \dots\dots\dots (10)$$

LA EXPRESIÓN (10) ES LA ECUACIÓN DE ESTADO DEL GAS, EN FORMA GENERALIZADA. ESTA ECUACIÓN SOLO ES VÁLIDA CUANDO LAS FUERZAS INTERMOLECULARES SON CENTRALES. COMO SE PUEDE DEMOSTRAR QUE SI LAS FUERZAS INTERMOLECULARES SON - NULAS, ENTONCES LA ECUACIÓN (10) SE REDUCE A LA ECUACIÓN (1) DE ESTE APARTADO; ES DECIR, A LA ECUACIÓN DE ESTADO DEL GAS PERFECTO.

A PARTIR DE LA ECUACIÓN (10) SE TRATA RESOLVER AHORA LA SUMATORIA DEL SEGUNDO MIEMBRO. COMO ES DE NOTARSE, LA SUMATORIA SE EXTIENDE A LOS PARES DE MOLÉCULAS "I Y J"; SI HEMOS SUPUESTO QUE "N" ES EL NÚMERO DE MOLÉCULAS DEL GAS, ENTONCES, EL NÚMERO DE COMBINACIONES DE MOLÉCULAS DE "2 EN 2" QUE SE PUEDEN HACER SON:

$$N^C_R = \frac{N!}{R!(N-R)!} = \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)\dots}{2!(N-2)(N-3)\dots} = (N/2)(N-1)$$

SI "N" ES MUCHO MAYOR QUE LA UNIDAD, ENTONCES EL NUMERO TOTAL PARES DE -
MOLÉCULAS ES:

$$\sum_{I,J} r_{IJ} \cdot F(r_{IJ}) = (1/2)N(N-1) \langle r \cdot F \rangle \approx (1/2) \cdot N^2 \langle r \cdot F \rangle$$

POR LO TANTO, LA ECUACIÓN (9) QUEDA:

$$P \cdot V = N \cdot k \cdot T + (1/6) \cdot N^2 \langle r \cdot F \rangle \dots\dots\dots (11)$$

EL PASO SIGUIENTE ES CALCULAR EL PROMEDIO $\langle r \cdot F \rangle$; PARA ELLO SE EXPRESA DICHO PROMEDIO EN FUNCION DE LA ENERGIA POTENCIAL $U(r)$. CUANDO ESTO SE -
HACE, SE OBTIENEN LA DEDUCCION DE LA ECUACION DE VAN DER WAALS, PARA DOS -
CASOS 1) CUANDO EL POTENCIAL ES "CERO" SI LA DISTANCIA ES MENOR QUE EL DIÁ-
METRO DE LA MOLÉCULA; CUANDO EL POTENCIAL ES "INFINITO" SI LA DISTAN-
CIA ES MAYOR QUE EL DIÁMETRO MOLECULAR, Y, 2) CUANDO EL POTENCIAL ES -
UNA FUNCION DE LA FORMA $(1/r)$ A LA $(-n)$ POTENCIA.. EN EL PRIMER CASO,
SE OBTIENE EL LÍMITE DISCUTIDO CUALITATIVAMENTE MAS ARRIBA. O SEA "b". Y EN
ES SEGUNDO CASO, SE OBTIENE $P'(\cdot)$

DE TODO LO ANTERIOR SE DESPRENDE QUE LA ECUACION CLÁSICA DE VAN-
DER WAALS SE FUNDAMENTA EN LA SUPOSICIÓN DE QUE LAS FUERZAS INTERMOLECULA-
RES SON FUERTES Y REPULSIVAS A DISTANCIAS CORTAS; Y, SON DÉBILES Y ATRAC-
TIVAS A DISTANCIAS GRANDES. POR LO TANTO, SI CONSIDERAMOS QUE EL VOLÚMEN DEL
RECIPIENTE ES MUCHO MAYOR QUE EL VOLUMEN "b" DE LAS MOLÉCULAS, ENTONCES LA
ECUACION (11) SÓLO ES VÁLIDA A DENSIDADES BAJAS.

(•) PARA UNA DEDUCCION DETALLADA DE ESTE PROBLEMA, VÉASE A J. LEITE LÓPEZ "
"FUNDAMENTOS DE FÍSICA ATÓMICA"; EDIT. TRILLAS, MEX., 1978, P. 90-93.

I.2.- TRATAMIENTO DE LAS FUERZAS DE VAN DER WAALS A NIVEL ELECTROSTÁTICO.

EL MODELO DISCUTIDO EN LA SECCIÓN ANTERIOR, EXPLICA CIERTAS PROPIEDADES DE LOS GASES. SE LIMITA A CONSIDERAR QUE LAS MOLÉCULAS SE PUEDEN REPRESENTAR COMO ESFERAS RÍGIDAS E IMPENETRABLES QUE INTERACTUAN SOLO CUANDO CHOCAN. SIN EMBARGO, PARA GASES REALES, ESTE MODELO NO SATISFACE OTRAS PROPIEDADES YA QUE EXISTEN FUERZAS REPULSIVAS A DISTANCIAS PEQUEÑAS Y FUERZAS ATRACTIVAS A DISTANCIAS GRANDES. ASÍ CUANDO SE TRATA DE EXPLICAR, POR EJEMPLO, PROPIEDADES ELECTROMAGNÉTICAS DE LOS GASES, LA ESTRUCTURA CORPUSCULAR DE LA ESFERA RÍGIDA ES INCAPAZ DE RESOLVER EL PROBLEMA.

PARA ELLO SE PROPONE OTRO MODELO DE LA ESTRUCTURA DE LA MATERIA. ESTE ES AQUEL QUE CONSIDERA QUE LOS CORPUSCULOS ESTAN CONSTITUIDOS POR SISTEMAS DE ELECTRONES QUE GIRAN ALREDEDOR DE UN NÚCLEO PESADO DE CARGA POSITIVA. ASÍ POR EJEMPLO, EN UNA MOLÉCULA, LA DISTRIBUCIÓN DE LOS ELECTRONES ESTA DETERMINADA POR LA DENSIDAD PROMEDIO DE LOS ELECTRONES, MISMA QUE DETERMINA LA DISTANCIA PROMEDIO DE LOS NÚCLEOS ATÓMICOS DE LAS MOLÉCULAS. ESTA DENSIDAD ES MÁS GRANDE ENTRE LOS PROTONES PARA ASÍ COMPENSAR LA REPULSIÓN DE LOS MISMOS, Y ES PEQUEÑA, FUERA DE ELLOS.

CUANDO LOS ÁTOMOS ELECTRICAMENTE NEUTROS, ASÍ COMO LAS MOLÉCULAS SIMÉTRICAS, SE COLOCAN EN UN CAMPO ELÉCTRICO "E" UNIFORME Y SUFICIENTEMENTE DÉBIL (PARA NO CAMBIAR LA DISTRIBUCIÓN ORIGINAL DE LOS CORPUSCULOS) SUCEDE QUE NO EXISTE INTERACCIÓN CON ESTE CAMPO.

LAS MOLÉCULAS NEUTRAS Y SIMÉTRICAS, ASÍ COMO LOS ÁTOMOS ELECTRICAMENTE NEUTROS QUE CUMPLAN CON ESTAS PROPIEDADES SE LLAMAN "HOMOPO-
LARES".

PODEMOS ENTONCES CLASIFICAR A LAS MOLÉCULAS EN "POLARES" Y "NO-POLARES". SE CONSIDERA QUE UNA MOLÉCULA ES "POLAR", CUANDO TIENE UN MOMENTO DIPOLAR PERMANENTE, AÚN EN AUSENCIA DE UN CAMPO POLARIZANTE. LAS MOLÉCULAS SON "NO-POLARES" CUANDO EN PRESENCIA DE UN CAMPO ELÉCTRICO EXTERNO Y DÉBIL, NO MODIFICAN SU ESTRUCTURA; ES DECIR, CUANDO SUS "CENTROS DE GRAVEDAD" DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGAS POSITIVAS Y NEGATIVAS COINCIDEN, HACIENDO QUE SU MOMENTO DIPOLAR SEA CERO. POR ESO LAS MOLÉCULAS SIMÉTRICAS DE LOS GASES DIATÓMICOS DE "HIDRÓGENO, NITRÓGENO, OXÍGENO, ETC.", O LAS MOLÉCULAS MONOATÓMICAS DE "HELIO, NEÓN, ETC.", ESTÁN EN ESTA CATEGORÍA. UN CRITERIO ENTONCES, PARA DETERMINAR SI UNA MOLÉCULA ES SIMÉTRICA, ES AQUEL CUANDO EL MOMENTO DIPOLAR DE ELLA SEA DIFERENTE DE CERO.

EN GENERAL, LAS MOLECULAS POLARES DE UN GAS ESTÁN ANIMADAS DE UN MOVIMIENTO DE AGITACIÓN TÉRMICA. LOS CHOQUES INTERMOLECULARES CAMBIAN LA DIRECCIÓN DE SUS MOMENTOS DIPOLARES. CUANDO UN CAMPO ELÉCTRICO EXTERNO HOMOGÉNEO, TIENDE A ALINEAR LOS MOMENTOS DIPOLARES DE CADA MOLÉCULA SEGÚN SU PROPIA DIRECCIÓN DE TAL MANERA QUE LA ENERGÍA POTENCIAL SEA MÍNIMA, SUCEDE QUE LA AGITACIÓN TÉRMICA SE OPONE A ESTA DIRECCIÓN.

ESTA MODIFICACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGA DE UNA MOLÉCULA POR APLICACIÓN DEL CAMPO ELÉCTRICO, APARECE COMO UN MOMENTO DIPOLAR INDUCIDO QUE SE LE SUMA AL MOMENTO DIPOLAR PERMANENTE.

LA FÍSICA CLÁSICA FUNDADA EN LA MECÁNICA DE NEWTON Y LA - ELCTRODINÁMICA DE MAXWELL LORENTZ, EXPLICA LA EXISTENCIA DE FUERZAS DE VAN DER WAALS ENTRE MOLÉCULAS NEUTRAS, CONSIDERANDOLAS COMO RESULTADO DE INTERACCIONES ELÉCTRICAS ENTRE SUS MOMENTOS DIPOLARES PERMANENTES, EN EL CASO DE QUE SE TRATE DE MOLÉCULAS POLARES U HOMOPOLARES, ENTRE MOMENTOS DIPOLARES INDUCIDOS POR LOS CAMPOS ELECTRICOS CREADOS POR LA DISTRIBUCIÓN DE CARGAS.

SI LAS MOLÉCULAS POSEEN UN MOMENTO DIPOLAR PERMANENTE, COMO LA MOLÉCULA DE AGUA POR EJEMPLO, LA FUERZA ATRACTIVA DE VAN DER WAALS, APARECE COMO UNA INTERACCIÓN "DIPOLO-DIPOLO", EN VIRTUD DE LA AGITACIÓN TÉRMICA MOLECULAR. EN CAMBIO, CUANDO LAS MOLÉCULAS NO TIENEN UN MOMENTO DIPOLAR PERMANENTE, COMO EL CASO DE LOS ÁTOMOS NEUTROS, LA FUERZA DE VAN DER WAALS APARECE COMO UNA INTERACCIÓN "DIPOLO INDUCIDO" ENTRE LOS - ÁTOMOS, EN VIRTUD DE LA PRESENCIA DE LAS CARGAS ELÉCTRICAS DEL OTRO.

YA HEMOS DICHO QUE LAS MOLÉCULAS HOMOPOLARES, EN PRIMERA INSTANCIA SU ENERGÍA DE INTERACCIÓN ES NULA EN PRESENCIA DE CAMPOS ELECTRICOS EXTERIORES DÉBILES. PERO EN SEGUNDA APROXIMACIÓN, PUEDE PASAR QUE TAL - ENERGÍA SEA DIFERENTE DE CERO, EN RAZÓN DE QUE EL CAMPO SEA CAPAZ DE MODIFICAR LA DISTRIBUCIÓN ORIGINAL DE LAS CARGAS DE LAS MOLÉCULAS NEUTRAS CREANDO UN PEQUEÑO MOMENTO DIPOLAR INDUCIDO. EL CAMPO "E" PRODUCIDO POR ESTAS CARGAS Y POR LOS DIPOLOS INSTANTÁNEOS DE UNA MOLÉCULA, INTERACCIONA CON LAS CARGAS Y DIPOLOS DE LAS OTRAS MOLÉCULAS; POR LO TANTO, EXISTE UN MOMENTO DIPOLAR INDUCIDO. TAL TIPO DE INTERACCION ES LA LLAMADA ATRACCIÓN DE VAN DER WAALS "POLARIZABILIDAD-POLARIZABILIDAD".

A) FUERZAS DE "ATRACCIÓN DE VAN DER WAALS DIPOLO-DIPOLO"

CLASICAMENTE, LA FUERZA DE ATRACCIÓN ENTRE MOLECULAS POLARES, ES LA INTERACCION ENTRE DIPOLOS. LA EXPRESIÓN DEL POTENCIAL PARA UN DIPOLO "P" QUE SE PRODUCE A UNA DISTANCIA "R", ESTA DADA POR:

$$\Phi(R) = (1/4\pi\epsilon)(\vec{p}\cdot\vec{r})/R^3$$

EL CAMPO, EN FUNCIÓN DE ESTE POTENCIAL ES

$$\vec{E} = -\nabla\Phi = -\vec{p}/4\pi\epsilon R^3 + (3/4)(\vec{p}\cdot\vec{r})\vec{r}/4\pi\epsilon R^5$$

SI EN PRESENCIA DE OTRO DIPOLO \vec{p}' , INTERACTÚA CON EL PRIMERO, ENTONCES, LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN ENTRE LOS MOMENTOS DIPOLARES "P Y P'", A UNA DISTANCIA "R" ES

$$U(R) = -(\bar{p}' \cdot \bar{E}) = \frac{\bar{p}' \cdot \bar{p}}{4\pi\epsilon_0 R^3} - (3/4\pi\epsilon_0)(\bar{p}' \cdot \bar{R})(\bar{p} \cdot \bar{R})/R^5 \quad \dots(12)$$

ESTA ECUACIÓN MUESTRA QUE LA ENERGÍA POTENCIAL ENTRE DOS MOLÉCULAS POLARES NO DEPENDE SOLAMENTE DE SU DISTANCIA MUTUA, SINO AL MISMO TIEMPO DE LOS ANGULOS QUE LOS MOMENTOS DIPOLARES FORMAN ENTRE SÍ CON LA LINEA RECTA DE SEPARACIÓN. COMO SE VÉ, EN ESTE CASO, EL CAMPO NO ES CENTRAL.

SIN EMBARGO, LA ECUACIÓN (12) NO REPRESENTA AÚN LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN DE VAN DER WAALS; PARA ELLO ES NECESARIO TOMAR EN CUENTA EL HECHO DE QUE LAS MOLÉCULAS ESTAN EN MOVIMIENTO TERMICO PERMANENTE; ENTONCES ES NECESARIO CONSIDERAR EL PROMEDIO DE LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN DE LOS DIPOLOS EN TODAS LAS DIRECCIONES POSIBLES DEL ESPACIO.

EL CALCULO DEL VALOR MAS PROBABLE DE LA ENERGÍA PARTE DEL SUPUESTO FÍSICO SIGUIENTE. QUE LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN INTERDIPOLAR SEA MUY PEQUEÑA COMPARADA CON LA ENERGÍA TERMICA "K.T". EN ESTAS CIRCUNSTANCIAS, LOS DIPOLOS PUEDEN GIRAR CON FACILIDAD AL CHOCAR MUTUAMENTE LAS MOLECULAS. CON ESTA OBSERVACIÓN, ENTONCES LA FUNCIÓN DE PROBABILIDAD DE BOLTZMAN, EN SU EXPRESIÓN EXPONENCIAL, SE REDUCE A UNA ECUACIÓN LINEAL "1 - (U/K.T)". FINALMENTE QUEDA, RESOLVIENDO LAS INTEGRALES NECESARIAS, QUE EL VALOR PROMEDIO DE LA ENERGÍA MOLECULAR ESTA DADOR POR

$$U(R) = -(2/3)(p^2 p'^2) / K.T.R^6 4\pi\epsilon_0$$

DE ESTE MODO, LA ENERGÍA MOLECULAR DE LAS FUERZAS ATRACTIVAS DE VAN DER WAALS PARA GASES DE MOLÉCULAS POLARES, DE MOMENTO DIPOLAR "P" ES

$$U(R) = -(A)/R^6 \quad ; \text{ DONDE } A = (2/3)(p^4) / 4\pi\epsilon_0 K.T \quad \dots(13)$$

TAL ES LA INTERACCIÓN "DIPOL-DIPOL" DE VAN DER WAALS. ESTE TIPO DE INTERACCIÓN EXPLICA LA ASOCIACIÓN DE MOLÉCULAS EN NÚCLEOS.

B).- FUERZAS DE "ATRACCIÓN DE VAN DER WAALS POLARIZABILIDAD-POLARIZABILIDAD".

ESTA INTERACCIÓN SE REALIZA ENTRE ÁTOMOS NEUTROS Y MOLÉCULAS NEUTRAS Y SIMÉTRICAS

EL MOMENTO DIPOLAR INSTANTÁNEO QUE SE FORMA A TRAVES DEL MOVIMIENTO ELECTRONICO Y SUS NÚCLEOS, PRODUCE UN CAMPO ELECTRICO

HACIENDO QUE ESTE INTERACCIONE CON EL CAMPO PRODUCIDO POR OTRAS CARGAS Y DIPOLOS DE OTRAS MOLÉCULAS, APARACIENDO UN MOMENTO DIPOLAR INDUCIDO. ESTO SE DEBE A QUE LOS NÚCLEOS ATÓMICOS SON MUY PESADOS CON RESPECTO A LOS ELECTRONES, ENTONCES LA DISTRIBUCIÓN ELECTRÓNICA SE MODIFICA. PARA CAMPOS DÉBILES, EL MOMENTO DIPOLAR INDUCIDO "P_I" ES PROPORCIONAL AL CAMPO ELECTRICO E, DE LA SIGUIENTE FORMA:

$$P_I = \alpha \epsilon_0 E$$

DONDE AQUÍ "ALFA" ES LA CONSTANTE DE POLARIZABILIDAD ELECTRICA, SIENDO UN UNA MAGNITUD ESCALAR. ENTONCES, LA ENERGIA DE UN DIPOLO DE MOMENTO "P", COLOCADO EN UN CAMPO ELECTRICO E ES, PARA CAMPOS DÉBILES

$$W = - \int_0^E (P dE) = - \int_0^E \alpha \epsilon_0 E \cdot dE = (-\alpha \epsilon_0 / 2) \cdot E^2$$

LORENTZ DEMUESTRA QUE EL CAMPO PRODUCIDO POR LAS CARGAS Y DIPOLOS INSTANTANEOS DE UN GAS TIENEN UN VALOR PROMEDIO DE CERO, POR LO TANTO EL VALOR PROMEDIO DE EL MOMENTO DIPOLAR "P" ES TAMBIEN CERO.

SIN EMBARGO, EL VALOR PROMEDIO DE LA ENERGÍA ES

$$W = - (1/2) \alpha \epsilon_0 \langle E^2 \rangle$$

COMO YA VIMOS QUE EL CAMPO ELECTRICO DEBIDO A UN DIPOLO ES PROPORCIONAL AL CUBO DEL INVERSO DE LA DISTANCIA, ENTONCES, DESCOMPONIENDO EL CAMPO ELECTRICO EN FORMA RADIAL Y ANGULAR,

$$E_R = (2/4\pi\epsilon_0 R^3) \sum_N P_N \cos \theta_N \quad ; \quad E_\theta = (1/4\pi\epsilon_0 R^3) \sum_N P_N \sin \theta_N$$

ENTONCES FINALMENTE, RESOLVIENDO LAS INTEGRALES DEL VALOR PROMEDIO QUEDA

$$U = \alpha_I \alpha_J / R^6 \quad ; \quad \text{DONDE} \quad \alpha_J = (1/(4\pi\epsilon_0)^2) \left[4 \left(\sum_N P_N \cos \theta_N \right)^2 - \left(\sum_N P_N \sin \theta_N \right)^2 \right]$$

TAL ES LA EXPRESIÓN DE LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN DE VAN DER WAALS ENTRE MOLÉCULAS HOMOPOLARES. ESTA INTERACCIÓN ES LA QUE EXISTE ENTRE LOS ÁTOMOS DE CAPA CERRADA, EN PARTICULAR ENTRE LOS GASES NOBLES. EL PRODUCTO DE LAS POLARIZABILIDADES ENTRE LAS MOLECULAS SOLO SE PUEDE CALCULAR A TRAVES DE MECANICA CUÁNTICA.

RESUMIENDO SE TIENE QUE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES A NIVEL TERMODINÁMICO SOLO SON VÁLIDAS A DENSIDADES BAJAS. PERO CUANDO LAS DENSIDADES SON ALTAS, NUEVOS PROBLEMAS APARECEN, DE TAL FORMA QUE LA EXPLICACIÓN DE LAS NUEVAS PROPIEDADES RESULTA INSUFICIENTE A TRAVES DE LA TEORÍA DE LA ESFERA RÍGIDA E IMPENETRABLE, COMO UNA FORMA ESTRUCTURAL DE LOS GASES. SE HACE NECESARIO ENTONCES, PROPONER NUEVAS EXPLICACIONES MODIFICANDO EL MODELO TEORICO DE LA ESTRUCTURA DE LA MATERIA. ESTA MODIFICACIÓN PARTE DEL HECHO AHORA DE QUE LAS PARTICULAS ESTAN CONSTITUIDAS EN ÚLTIMA INSTANCIA POR CARGAS NEGATIVAS GIRANDO MUY RÁPIDAMENTE ALREDEDOR DE UN NUCLEO POSITIVO. ESTE MODELO LLAMADO DE CARGA "PUNTUAL" ENTRA A RESOLVER PROBLEMAS QUE SALÍAN DE LA COMPETENCIA DE UN MODELO, DE ESFERA RÍGIDA. LA INTRODUCCIÓN DE UN MODELO DE CARGA PUNTUAL PLANTEA QUE LAS INTERACCIONES A PRESIONES ALTAS RESULTAN SER ELECTROSTÁTICAS, SEGÚN QUE LAS MOLELCULAS SEAN POLARIZABLES O POLARES O NO POLARES. SEGÚN EL TIPO DE QUE SE TRATE, PROPORCIONA NUEVAS INTERACCIONES TIPO DE VAN DER WAALS, COMO SON EL CASO DE LA INTERACCIÓN "DIPOLO-DIPOLO". CUANDO LA COSA SE COMPLICA UN POCO MAS, APARECEN NUEVOS TERMINOS ELECTROSTÁTICOS DENTRO DE UN DESARROLLO MULTIPOLAR DE LAS INTERACCIONES ELECTROSTÁTICAS. SE HACE NECESARIO DE NUEVO RECONSIDERAR EL MODELO DE CARGA PUNTUAL, ADJUDICÁNDOLE PROPIEDADES NUEVAS A LA CARGA ELECTRICA Y EN CONSECUENCIA A LOS SISTEMAS ATOMICOS Y MOLELCULARES CONFORMADOS POR ESTAS CARGAS. EN ESTAS CIRCUNSTANCIAS, LA INTERACCION POLARIZABILIDAD-POLARIZABILIDAD, RESULTA TRATABLE.

SIN EMBARGO, LA IDEA DE VAN DER WAALS DE TRATAR EL PROMEDIO DEL VIRIAL DADO EN LA ECUACIÓN (11), DA PIE A CONSIDERAR LAS FUERZAS INTERMOLECULARES EN FUNCIÓN DE LA DESCOMPOSICION DEL POTENCIAL EN DOS PARTES: UN POTENCIAL NEGATIVO QUE CORRESPONDE A LA PARTE ATRACTIVA DE LA INTERACCIÓN; Y UN POTENCIAL POSITIVO QUE CORRESPONDE A LA PARTE REPULSIVA. EL PRIMER POTENCIAL DISMINUYE MODERADAMENTE CON LA DISTANCIA; Y, EL SEGUNDO, DISMINUYE RAPIDAMENTE CON LA DISTANCIA.

BAJO ESTA IDEA, LOS SIGUIENTES APARTADOS TRATARÁN DE PLANTEAR LOS PROBLEMAS CONCERNIENTES A ESTE TIPO DE POTENCIALES.

CAPITULO II.- TEORIA DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES NO-CLASICA

II.1.- LA IMPORTANCIA DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES.

EL HECHO DE QUE LOS GASES PUEDAN CONDENSARSE EN LÍQUIDOS NOS SUGIERE QUE LAS FUERZAS ENTRE LAS MOLÉCULAS DEBEN SER ATRACTIVAS A DISTANCIAS GRANDES; EL QUE LOS LÍQUIDOS SEAN POCO COMPRESIBLES NOS INDICA QUE, A PEQUEÑAS SEPARACIONES INTER-MOLECULARES, LA FUERZA QUE SE MANIFIESTA ENTRE ELLAS SE PUEDE CONSIDERAR REPULSIVA.

SEGÚN LO ANTERIOR, Y COMO YA TAMBIÉN LO SUGIERE EL ANÁLISIS CLÁSICO DE VAN DER WAALS, CONVIENE ENTONCES DIVIDIR EL POTENCIAL INTERMOLECULAR EN DOS PARTES: UNA PARTE NEGATIVA, QUE CORRESPONDE AL ASPECTO ATRACTIVO DE LA INTERACCIÓN, QUE DISMINUYE A MEDIDA QUE LA DISTANCIA-INTERMOLECULAR CRECE; Y UNA PARTE POSITIVA, QUE CORRESPONDE AL ASPECTO REPULSIVO DE LA INTERACCIÓN, QUE AUMENTA FUERTEMENTE A MEDIDA QUE LA DISTANCIA DISMINUYE.

EN EL CAPÍTULO PRECEDENTE HABÍAMOS OBSERVADO QUE, PARA EL CASO DE QUE LAS FUERZAS DE INTERACCIÓN ENTRE MOLÉCULAS FUERAN CENTRALES, TRAÍA COMO CONSECUENCIA QUE TAL INTERACCIÓN FUERA POR PARES. ES DECIR, SI LA ENERGÍA POTENCIAL DE UN SISTEMA DE "N" PARTÍCULAS SE PUEDE TRATAR COMO UNA SUMA DE TERMINOS;

$$U(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = U_1 + U_2 + U_3 + \dots + U_N \quad \dots (1)$$

DONDE U_1 ES EL POTENCIAL DEBIDO A LAS FUERZAS EXTERNAS, QUE, EN AUSENCIA DE UN CAMPO EXTERNO ES IGUAL A CERO. U_2 SERÁ ENTONCES LA ENERGIA DE INTERACCIÓN ENTRE TODOS LOS PARES POSIBLES DE MOLÉCULAS Y ES IGUAL

$$U_2 = \sum_{I < J} U(r_{IJ}) \quad \dots (2)$$

; DONDE $U(r_{IJ})$ ES LA ENERGÍA POTENCIAL DE INTERACCIÓN ENTRE LA MOLÉCULA "I" Y LA MOLÉCULA "J".

EN GENERAL, LA ENERGÍA DE INTERIACCIÓN ENTRE UNA COMBINACIÓN DE MOLECULAS TOMADAS DE "K EN K" SERÍA:

$$U_K = \sum_{1 \ 2 \ 3 \ \dots \ K} U_{123\dots K} \quad \dots (3)$$

ASI POR EJEMPLO, LA ENERGÍA POTENCIAL DE UN SISTEMA DE CUATRO MOLÉCULAS ESTARÍA DADO POR:

$$U(R_1, R_2, R_3, R_4) = U_{12} + U_{23} + U_{34} + U_{13} + U_{14} + U_{24} + \\ U_{123} + U_{234} + U_{134} + U_{124} + U_{1234}$$

O SEA, QUE LA ENERGÍA POTENCIAL ENTRE PARES ESTAN DADAS POR LOS TÉRMINOS U_{IJ} , DONDE "I ES DIFERENTE DE J". LOS TÉRMINOS SIGUIENTES SE REFIEREN A LAS CONTRIBUCIONES A LA ENERGÍA DADOS POR LAS CONFIGURACIONES TRIANGULARES, TETRAEDRALES, ETC., ES DECIR, POR LAS "R-TUPLAS POSIBLES".

LOS CALCULOS MUESTRAN, QUE EN GENERAL, LAS ENERGÍAS POTENCIALES OBEDECEN LA SIGUIENTE ORDENACIÓN:

$$U_2 > U_3 > U_4 \dots \dots \dots (4)$$

DEBIDO A ESTA CIRCUNSTANCIA (4), LA ECUACIÓN (1) SE PUEDE APROXIMAR A LA ECUACIÓN (2); ES DECIR,

$$U(R_1, R_2, R_3, \dots, R_N) \approx U_2 = \sum_{I < J}^N U(R_{IJ}) \dots \dots (5)$$

A ESTA APROXIMACIÓN SE LE LLAMA "ADITIVIDAD POR PARES DE FUERZAS INTERMOLECULARES. LA APLICACIÓN CLÁSICA DE ESTA APROXIMACIÓN ESTA CENTRADA, COMO YA LO HABÍAMOS DICHO, EN SISTEMAS MUY DILUIDOS, COMO EN UN GAS CASI IDEAL, PORQUE CUANDO ESTO PASA, LA ENERGÍA POTENCIAL SE PUEDE CONSIDERAR DESCRITA POR LA ECUACIÓN (5), EN VIRTUD DE QUE LA PROBABILIDAD DE QUE INTERACCIONEN TRES MOLÉCULAS A LA VEZ ES MUCHO MENOR A AQUELLA ENCONTRADA PARA QUE INTERACCIONEN DOS. SE PUEDE ENTENDER, ENTONCES QUE ESTA APROXIMACIÓN SEA IMPRECISA A PRESIONES ALTAS.

JUSTAMENTE ESTE TRABAJO TRATA FUNDAMENTALMENTE SOBRE LA TEORÍA DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES DENTRO DEL RANGO CUYAS DISTANCIAS SON MENORES O IGUALES A LAS DE VAN DER WAALS (ES DECIR, DEL ORDEN DE ALGUNOS ANGSTROMS). A ESTAS DISTANCIAS LOS PROCEDIMIENTOS CLÁSICOS FALLAN CONSIDERABLEMENTE, LO QUE NOS CONDUCE A TRATAR DE ENCONTRAR OTRA TEORÍA ALTERNATIVA PARA SITUACIONES NO-CLÁSICAS. SIN EMBARGO, EN VIRTUD DEL CARÁCTER DE ESTE TIPO DE FUERZAS, SE HACE NECESARIO INTENTAR UNA SERIE DE APROXIMACIONES QUE ENTRE ELLAS SE ENCUENTRA LA APROXIMACIÓN POR PARES DE FUERZAS INTERMOLECULARES

ESTAMOS INTERESADOS EN AQUEL TIPO DE FUERZAS EN DONDE LA INTERACCIÓN SE EFECTUA ENTRE SISTEMAS DE CAPA CERRADA (ÁTOMOS O MOLÉCULAS) -- ESTAS FUERZAS SE DISTINGUEN DEL RESTO EN QUE SON LAS MÁS DÉBILES CONOCIDAS HASTA HOY, COMPARADAS CON UNA UNIÓN QUÍMICA NORMAL, A TAL GRADO DE QUE -- UN ESTUDIO PROFUNDO DE ELLAS, PODRÍAN LLEGAR A SER DECISIVAS PARA EXPLICAR ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LOS GASES NOBLES^{/1}, ADEMÁS, DE ALGUNAS PROPIEDADES DE LÍQUIDOS Y SÓLIDOS. EN GENERAL, DICHA INTERACCIÓN TIENE UN RADIO DE ACCIÓN COMPARATIVAMENTE GRANDE, DECRECIENDO EXPONENCIALMENTE COMO LA DISTANCIA INTERMOLECULAR AUMENTA.

ALGUNAS PROPIEDADES DE SISTEMAS ATÓMICOS Y MOLECULARES HAN SIDO TRATADAS BAJO UNA SERIE DE APROXIMACIONES, EN PARTICULAR, EN SISTEMAS DE GASES NOBLES, LA MAYORÍA DE ELLAS CONDUCE A PREDECIR LA INEXISTENCIA DE MOLÉCULAS PARA ESOS GASES, A PESAR DE LA EXISTENCIA DE CRISTALES IÓNICOS DE LOS MISMOS. SIN EMBARGO, INVESTIGACIONES ACTUALES HAN DEMOSTRADO LA POSIBILIDAD DE CIERTAS PROPIEDADES ADITIVAS DE POTENCIALES INTERATÓMICOS Y QUE HA SIDO BASE PARA ESTOS SISTEMAS DE CAPA CERRADA E INCLUSO SEMICERRADA.

LA IDEA ENTONCES DE CONSIDERAR LA INTERACCIÓN INTERATÓMICA O INTERMOLECULAR COMO UNA SUMA DE CONTRIBUCIONES DE PARES ELECTRONICOS AISLADOS DE UN SISTEMA DADO, CONDUCE A QUE DICHAS INTERACCIONES SE ESTABLEZCAN ENTRE LAS INDEFORMABLES NUBES DE CARGA DE LOS SISTEMAS DE CAPA CERRADA. USANDO ESTA APROXIMACIÓN DE ADITIVIDAD POR PARES DE POTENCIALES INTERATÓMICOS O MOLECULARES, A LAS DISTANCIAS DEL MÍNIMO DE VAN DER WAALS, HAN DADO PRUEBAS CONTUNDENTES DE QUE TRATAMOS CON FUERZAS INTERMOLECULARES PURAS.^{/2}

LA ADITIVIDAD POR PARES DE INTERACCIONES MOLECULARES HA SIDO TRATADA A TRAVÉS DE TEORÍA DE PERTURBACIONES EN LAS REGIONES DONDE EL TRASLAPE ENTRE LAS FUNCIONES DE ONDA SE PUEDE CONSIDERAR PEQUEÑA O EN SU DEFECTO, DESPRECIABLE. SIN EMBARGO, LAS CONTRIBUCIONES QUE SURGEN DE LOS DIFERENTES TÉRMINOS DE ESTA TEORÍA, SON EN GENERAL DIFÍCILES DE EVALUAR^{/3}. POR ESTA RAZÓN, Y DEBIDO A LA IMPORTANCIA DE DICHOS ENLACES, NOS PARECE IMPRESCINDIBLE TRATAR BREVEMENTE LOS ARGUMENTOS QUE CONDUCE A LAS ANTERIORES AFIRMACIONES PARA ASÍ TENER UN PANORAMA GENERAL DEL PROBLEMA. PARA ELLO, RESUMIREMOS LOS TRATAMIENTOS QUE HAN INTENTADO EXPLICAR ESTAS FUERZAS, PARTIENDO DE UN RECORDATORIO DE LAS TEORÍAS ELECTROSTÁTICAS; SEGUIREMOS CON LOS TRATAMIENTOS DE PRIMER ORDEN INCLUYENDO TÉRMINOS DE INTERCAMBIO; Y, FINALMENTE, HABLAREMOS DE LOS TRATAMIENTOS DE ALTO ORDEN.

A) TEORÍAS ELECTROSTÁTICAS.

DEBYE Y KEESON EN 1921, PARTIENDO DE LOS FUNDAMENTOS DE LA FÍSICA CLÁSICA, ARGUMENTARON UNA EXPLICACIÓN DE LA FORMACIÓN DE ENLACES DE SISTEMAS DE CAPA CERRADA. DECÍAN QUE LA FORMACIÓN DE ESTOS ENLACES NO PERTURBAN CONSIDERABLEMENTE A LOS SISTEMAS PARTICIPANTES. ES DECIR, MUESTRAN QUE UNA MOLÉCULA QUE TIENE UN MOMENTO DIPOLAR PERMANENTE, COMO POR EJEMPLO, LA MOLÉCULA DE AGUA, PUEDE INDUCIR SOBRE UNA MOLÉCULA SIMÉTRICA UN MOMENTO DIPOLAR Y ATRAERLO. SEGUN LO ANTERIOR SE SUGERÍA QUE UNA BUENA APROXIMACIÓN A LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN E_T DEL SISTEMA, PUEDE OBTENERSE CALCULANDO LA ENERGÍA ELECTROSTÁTICA CLÁSICA O ENERGÍA DE COULOMB (E_{COUL}) QUE ES DEBIDA A LA INTERACCIÓN ENTRE EL NÚCLEO Y LA NUBE DE CARGA NO PER-

TURBADA DE UNA MOLÉCULA "A" Y UNA MOLÉCULA "B". PARA REALIZAR ESTE CÁLCULO, SE SUPONE QUE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGA MOLECULAR SE PUEDE REPRESENTAR POR UN CONJUNTO DE CARGAS PUNTUALES INDEPENDENTES.

SI LA ENERGÍA ELECTROSTÁTICA DE UNA DISTRIBUCIÓN DE CARGA MOLECULAR SE PUEDE CALCULAR COMO EL TRABAJO NECESARIO PARA REUNIRLAS CARGA POR CARGA, DESDE EL INFINITO HASTA UN PUNTO "O", SIN HACER USO DE OTRA FORMA DE ENERGÍA, ESTO NOS CONDUCE A EXPRESAR EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN FUNCIÓN DE SU MOMENTO DIPOLAR. ENTONCES CLÁSICAMENTE, EL POTENCIAL EN EL PUNTO "R" ESTA DADO POR:

$$U(\vec{R}) = \int_{V'} D(\vec{r}') dV' / |\vec{R} - \vec{r}'|^{-1} = \int_{V'} (R^2 - 2\vec{R} \cdot \vec{r}' + r'^2)^{-1/2} D(\vec{r}') dV'$$

DONDE $D(\vec{r}')$ NOS REPRESENTA LA DENSIDAD DE CARGA EN EL PUNTO r' . SI SE DESARROLLA EL MÓDULO " $|\vec{R} - \vec{r}'|$ " EN SERIE DE POTENCIA CRECIENTES r'/R , SE ENCUENTRA QUE:

$$U(R) = \int_{V'} D(\vec{r}') dV' + (\vec{R}/R^3) \int_{V'} \vec{r}' D(\vec{r}') dV' +$$

$$(6) \dots\dots\dots (1/2R^5) \int_{V'} (3(\vec{R} \cdot \vec{r}')^2 - r'^2 R^2) D(\vec{r}') dV'$$

LA PRIMERA INTEGRAL ES PRECISAMENTE LA CARGA TOTAL DE LA DISTRIBUCIÓN, CUYO TÉRMINO CONFORMA EL POTENCIAL QUE SE MIDE EN "R" COMO SI ESTA CARGA TOTAL SE CONCENTRARA EN EL ORIGEN DE LA DISTRIBUCIÓN. LA SEGUNDA INTEGRAL ES EL LLAMADO MOMENTO DIPOLAR DE LA DISTRIBUCIÓN, DE TAL FORMA QUE EL TÉRMINO REPRESENTA EL POTENCIAL QUE RESULTARÍA SI UN DIPOLO PUNTUAL IGUAL AL MOMENTO DIPOLAR SE LOCALIZARA EN EL ORIGEN DE LA DISTRIBUCIÓN. Y FINALMENTE, EL TERCER TÉRMINO REPRESENTA UNA EXTENSIÓN DEL CONCEPTO DE MOMENTO DIPOLAR, CUYA INTEGRAL FORMA EL TENSOR DE CUADRIPOLO.

SE SUPUSO QUE CALCULANDO (6) SE TENDRÍA UNA BUENA APROXIMACIÓN A LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN, PERO DESPUES SE DIERON CUENTA QUE DICHO CÁLCULO CONDUCÍA A VALORES DE LA ENERGÍA DE UN ADECUADO ORDEN DE MAGNITUD SÓLO CUANDO EL SISTEMA MOLECULAR NO ERA AFECTADO CONSIDERABLEMENTE POR CAMPOS EXTERNOS. POR ESO ALGUNOS AUTORES ARGUMENTARON QUE AHÍ PODRÍA ESTAR UNA POSIBLE CORRELACIÓN ENTRE LA ENERGÍA TOTAL Y LOS MOMENTOS DIPOLARES. Y ESTO ERA ASÍ PORQUE COMO HAY MUCHAS MOLÉCULAS QUE TIENEN MOMENTOS DIPOLARES PERMANENTES (ES DECIR, LAS LLAMADAS MOLÉCULAS POLARES), ESTAS TIENEN UNA TENDENCIA A ALINERARSE UNAS CON OTRAS DE TAL MODO QUE LOS EXTREMOS DE SIGNO OPUESTO SE ATRAEN FUERTEMENTE ENTRE SI. ADEMÁS COMO UNA MOLÉCULA POLAR GENERALMENTE ES CAPAZ DE ATRAER TAMBIÉN OTRAS MOLÉCULAS QUE NORMAL-

MENTE NO POSEEN MOMENTO DIPOLAR, LA EXPLICACIÓN MAS VIABLE ERA QUE EL CAMPO ELECTRICO DE LA MOLÉCULA POLAR INFLUYE EN OTRA, PRODUCIÉNDOSE UNA SEPARACIÓN DE LAS CARGAS, CREANDO UN MOMENTO DIPOLAR INDUCIDO EN EL MISMO SENTIDO AL DE LA PRIMERA, DANDO COMO RESULTADO UNA FUERZA ATRACTIVA. ES ENTONCES QUE LA MEJOR FORMA DE DETERMINAR LAS CARACTERISTICAS DE ESTAS FUERZAS FUE UTILIZAR EL CAMPO ELECTRICO MOLECULAR COMO UN DESARROLLO MULTIPOLAR RESULTANDO PRECISAMENTE, LA TERCERA INTEGRAL DE (6):

SIN EMBARGO, A PESAR DE TODO, CON ESTE TRATAMIENTO CLÁSICO DE CARGA PUNTUAL, ES IMPOSIBLE EXPLICAR PORQUE LOS GASES NOBLES SE CONDENSARÍAN PRIMERO Y LUEGO SE SOLIDIFICARÍAN (EXCEPTO EL HELIO) A BAJAS TEMPERATURAS/ 4 . ADEMÁS UNA FALLA MUY SERIA DE ESTOS MODELOS, ES QUE NO PUEDEN USARSE PARA CALCULAR DISTANCIAS DE EQUILIBRIO.. UN MODO DE PONER FIN A ESTAS DIFICULTADES, FUE INDICADO POR LONDON Y EINSENSCHITZ EN EL AÑO DE 1930 /5 . ESTOS AUTORES DEMOSTRARON, USANDO TRATAMIENTOS MECANICO-CUANTICOS, QUE LA INTERACCIÓN ENTRE ÁTOMOS INERTES O MOLÉCULAS SIMÉTRICAS DEPENDEN DE SUS DEFORMACIONES MUTUAS. ASÍ POR EJEMPLO, EN 1963 FUE DEMOSTRADO POR VARIOS AUTORES QUE EN EL CASO DE LA ESTRUCTURA "HF-HF", DONDE LA ENERGÍA DE COULOMB ES MUCHO MAS ATRACTIVA QUE AQUELLA CALCULADA POR MEDIO DE UN MODELO CARGA PUNTUAL, ENCONTRÁNDOSE QUE LA ATRACCIÓN ADICIONAL SE DEBÍA A LA PENETRACIÓN (TRASLAPÉ) MUTUA DE LAS NUBES DE CARGA MOLECULARES. DESDE ENTONCES SE LE CONOCE COMO LA ENERGÍA DE "PENETRACIÓN". EN REALIDAD ESTA ENERGÍA FORMA PARTE DE LA ENERGÍA DE COULOMB COMO VEREMOS MAS ADELANTE, NADA MÁS QUE ES IGNORADA POR EL USO DE ESTE MODELO.

LA TANCIA DE LA ENERGÍA DE PENETRACIÓN ESTRIBA QUE ACORTAS DISTANCIAS LA ENERGÍA DE COULOMB ES DOMINADA POR REPULSIONES NÚCLEO-NÚCLEO, SIENDO ENTONCES EN ESTE CASO LA ENERGÍA DE PENETRACIÓN DE TIPO REPULSIVA. POR ESA RAZÓN SE PUEDE CONCLUIR QUE ES INADECUADO BASARSE EN MODELO DE CARGA PUNTUAL , EN VIRTUD DE QUE NO HAY ACUERDO ENTRE LOS CALCULOS Y LAS ENERGÍAS DE INTERACCIÓN EXPERIMENTALES, CONDUCIÉNDONOS A LA BUSQUEDA DE MEJORES TRATAMIENTOS.

B). TRATAMIENTO DE PRIMER ORDEN INCLUYENDO INTERCAMBIO.

PARA OBTENER UNA MEJOR APROXIMACIÓN PARA LA ENERGÍA TOTAL DE INTERACCIÓN ENTRE SISTEMAS DE CAPA CERRADA, SUPÓNGASE DOS MOLÉCULAS --- "A Y B" CUYOS HAMILTONIANOS DEL COMPLEJO ESTA DADO POR:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{U}_{AB} \dots\dots\dots(7)$$

DONDE LAS INTERACCIONES ELECTROSTÁTICAS ENTRE A Y B ESTAN REPRESENTADAS POR EL OPERADOR \hat{U}_{AB} . SI LAS FUNCIONES DE ONDA CORRESPONDIENTES DEL ESTADO BASE PARA LA MOLÉCULAS A Y B SON

ψ_A^0 Y ψ_B^0 , RESPECTIVAMENTE, ENTONCES UNA FUENCIÓN PRUEBA RAZONABLE PARA EL SISTEMA SERÍA EL PRODUCTO DE LAS FUNCIONES BASE DE CADA MOLÉCULA, ES DECIR,

$$\psi_{AB}^0 = \psi_A^0 \psi_B^0 \text{ , SI ESTO ES CIERTO, LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN SERÍA:}$$

$$\int_V (\psi_{AB}^0)^* \hat{H} (\psi_{AB}^0) dV = E_A^U + E_B^U + \int_V |\psi_A^0|^2 \hat{H} |\psi_B^0|^2 dV \dots (8)$$

Es decir, LA ENERGÍA TOTAL ES LA SUMA DE LAS ENERGÍAS DE LAS MOLÉCULAS AISLADAS Y UN TÉRMINO QUE REPRESENTA LA INTERACCIÓN ELECTROSTÁTICA ENTRE LAS NUBES DE CARGA DE A Y B. DE ESTE MODO LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN E_T ES IGUAL A LA E_{COUL} . AQUÍ SE VE MÁS CLARAMENTE LAS FALLAS DE LAS TEORÍAS ELECTROSTÁTICAS. PORQUE COMO SE ARGUMENTARÁ MÁS ADELANTE, LA IDENTIDAD DE LAS PARTICULAS DA NUEVOS ELEMENTOS, DEBIDO A QUE EL HECHO DE INTERCAMBIAR UN PAR DE PARTICULAS EN EL COMPLEJO "AB", CAMBIA RADICALMENTE LA FUNCIÓN DE ONDA PRODUCTO DEL ESTADO BASE Y ESTO EN REALIDAD VIOLA EL "PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN DE PAULI". ES DE ESPERARSE QUE UNA POSIBLE SOLUCIÓN SERÍA ENCONTRAR UNA FUNCIÓN DE ONDA PRUEBA QUE CUMPLA CON LOS REQUISITOS DE SIMETRÍA, HACIENDO USO DE ESTE ARGUMENTO, SE ENCUENTRA QUE LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN CONSTARÁ AHORA DE DOS TÉRMINOS UNO DEBIDO A LOS EFECTOS DE INTERCAMBIO, QUE LLAMAREMOS E_{INT} ; Y EL OTRO TÉRMINO SERÁ E_{COUL} , ENCONTRADO ANTERIORMENTE.

BAJO ESTAS CONSIDERACIONES EL TÉRMINO MÁS IMPORTANTE ES E_{INT} POR EL PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN. PORQUE COMO SE HA SEÑALADO, LA ENERGÍA DE INTERCAMBIO CONTRIBUYE DE MANERA REPULSIVA A LA ENERGÍA TOTAL, SIENDO ACORDE CON EL HECHO DE QUE LA E_{COUL} SOBRE ESTIMA LA ATRACCIÓN.

HASTA HACE POCO LA MAGNITUD E_{INT} NO FUE PRECISADA, PERO ÚLTIMAMENTE LOS CÁLCULOS MUESTRAN QUE DICHA ENERGÍA SE COMPORTA DE MANERA EXPONENCIAL, SIENDO PEQUEÑA A GRANDES DISTANCIAS Y SE INCREMENTA RÁPIDAMENTE CUANDO LAS DISTANCIAS INTERMOLECULARES SE ACORTAN, AL MISMO TIEMPO, EN EL RANGO DE LAS DISTANCIAS EN LAS CUALES ESTAMOS INTERESADOS, E_{INT} ES DEL MISMO ORDEN DE MAGNITUD COMO E_{PEN} , PERO DE SIGNO CONTRARIO. CONSECUENTEMENTE, LA SUMA DE ESTAS ENERGÍAS ES BASTANTE PEQUEÑA Y CASI INDEPENDIENTE DE LA POLARIDAD DEL COMPLEJO. PUEDE NOTARSE, ENTONCES, ESTOS DOS ÚLTIMOS ARGUMENTOS SON PRECISOS PARA ABANDONAR DEFINITIVAMENTE LOS MODELOS ELECTROSTÁTICOS.

C) TRATAMIENTOS DE ALTO ÚRDEN.

PERO, AUN NO PODEMOS ASEGURAR QUE POR EL SÓLO HECHO DE UTILIZAR UNA FUNCIÓN DE ONDA CON SIMETRÍA ADECUADA LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN POR ESTE PROCEDIMIENTO ENCONTRADA, NO REPRESENTA TODAVÍA LA ENERGÍA EXACTA DEL SISTEMA. EN REALIDAD, PODRÍA DECIRSE QUE APENAS NOS DA INFORMACIÓN, USANDO LENGUAJE DE TEORÍA DE PERTURBACIONES, DE QUE ES LA ENERGÍA DE PRIMER ÚRDEN SOLAMENTE. ES DECIR, SI QUEREMOS PREDECIR LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN DE FORMA CUANTITATIVA DEBEMOS CONSIDERAR QUE LAS FUNCIONES DE ONDA DEL ESTADO BASE DE LAS MOLÉCULAS "A Y B" SON PERTURBADAS POR LA PRESENCIA DE LAS DEMÁS MOLÉCULAS. ESTE TIPO DE PROBLEMAS

PUEDA SER ANALIZADO DE VARIAS FORMAS; HACIENDO UN TRATAMIENTO DE VARIACION DE SISTEMAS SEPARADOS; TRATAMIENTOS DE VARIACION DE SUPERSISTEMAS Y MÉTODOS PERTURBATIVOS.

EL PRIMER TRATAMIENTO CONSTA EN HACER UN MEJORAMIENTO A LA FUNCION DE ONDA NO PERTURBADA ANTISIMETRIZADA, SUMÁNDOLE CORRECCIONES QUE SON CONSTRUIDAS A PARTIR DE ESTADOS EXCITADOS DE LAS MOLÉCULAS AISLADAS. EL PESO DE ESTAS CORRECCIONES ESTA DETERMINADO POR LA APLICACIÓN DEL MÉTODO VARIACIONAL. EN ESTE TIPO DE APROXIMACIÓN SE CONSIDERA LA POSIBILIDAD DE QUE LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES SON DEBIDOS A EFECTOS DE TRASFERENCIA DE CARGA. EN EFECTO, CUANDO HAY UNA TRANSFERENCIA DE CARGA CASI COMPLETA DE UN ELECTRON, COMO POR EJEMPLO EL "FLORURO DE LITIO", UNA BUENA APROXIMACIÓN DE LA ENERGÍA SERÍA REPRESENTAR A DICHA MOLÉCULA COMO UNA INTERACCIÓN ENTRE IONES, PUESTO QUE LA COMPARTICIÓN DESIGUAL DEL PAR DE ELECTRONES DE UN ORBITAL DE UNA MOLÉCULA, ES CUANDO UNO DE LOS ÁTOMOS TIENE UNA ELECTRONEGATIVIDAD MUY ALTA Y EL OTRO POSEE UN POTENCIAL DE IONIZACIÓN MUY PEQUEÑO. EN ESTE CASO, EL ELECTRÓN QUE ORIGINALMENTE PERTENECE AL ATOMO DE BAJA ELECTRONEGATIVIDAD ES EFECTIVAMENTE TRANSFERIDO AL DE ELEVADO POTENCIAL DE IONIZACIÓN. A ESTE TIPO DE ENLACES SE LES LLAMA IÓNICO HETERONUCLEAR. SIN EMBARGO, LA EXPERIENCIA HA SUGERIDO QUE SUMAR CORRECCIONES A LAS FUNCIONES DE PRUEBA CON SIMETRIA CORRECTA, NO SE OBTIENEN ENERGÍA PRECISAS; SEÑALÁNDOSE ENTONCES QUE ESTE PROCEDIMIENTO NO ES MUY BUENO DEBIDO A QUE EL USO DEL MÉTODO VARIACIONAL OSCURESE LOS TÉRMINOS COMO LA ENERGÍA DE POLARIZACIÓN Y DE TRASFERENCIA DE CARGA; POR LO QUE ES MUCHO MEJOR USAR TEORÍA DE PERTURBACIONES.

EN EL TRATAMIENTO DE VARIACIÓN DE SUPERSISTEMAS, LAS INTERACCIONES ENTRE SISTEMAS NEUTROS SON CONSIDERADAS COMO UN ENLACE QUIMICO ORDINARIO DENTRO DE UNA MOLECULA COMPUESTA EN LA CUAL CADA UNA DE ELLAS HA PERDIDO SU IDENTIDAD. AQUÍ SE EMPLEA COMUNMENTE LA TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES PARA APROXIMAR LA FUNCION DE ONDA Y LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN DEL SISTEMA. ESTO IMPLICA QUE LOS EFECTOS DE POLARIZACIÓN Y DE TRASFERENCIA DE CARGA, SON ADMITIDOS AUTOMÁTICAMENTE OBTENIENDO LA ENERGÍA DE ENLACE COMO LA DIFERENCIA ENTRE LAS ENERGÍA DE LOS SUPERSISTEMAS Y LA ENERGÍA DE SUS COMPONENTES SEPARADOS A UNA DISTANCIA INFINITA.

A PESAR DE QUE ESTOS CÁLCULOS SON DIFÍCILES DE REALIZAR, POR LA GRAN CANTIDAD DE ELECTRONES QUE INTERVIENEN, SE HAN HECHO INTENTOS TENDIENTES A SOLUCIONAR ESTOS PROBLEMAS UTILIZANDO CIERTOS METODOS COMO EL "SEMI-EMPÍRICO DE HÜCKEL, EL "CNDO) COMPLETE NEGLECT OF DIFFERENTIAL OVERLAP); EL MO-SCF, ETC. ES CIERTO QUE LA APROXIMACIÓN DE HÜCKEL/6 PARA CONSTRUIR LOS ORBITALES MOLECULARES DESPRECIA LA REPULSIÓN INTER-ELECTRÓNICA Y LA ANTISIMETRÍA DE LA FUNCION DE ONDA, PERO HA SIDO ESPECIALMENTE ÚTIL EN QUIMICA URGÁNICA. HÜCKEL CONSIDERA LA REPRESENTACION DE LOS ORBITALES MOLECULARES POR MEDIO DE UNA SERIE DE ORBITALES ATÓMICOS QUE SON ORTOGONALIZADOS POR EL METODO DE LÖWDIN/7, DE TAL MODO QUE LOS OM DE ENERGÍA MÁS BAJA SE IRÁN OCUPANDO, CADA UNO CON UN PAR DE ELECTRONES ANTIPARALELOS, HASTA AGOTAR LOS

QUE ESTAN DISPONIBLES, EN VIRTUD DEL PRINCIPIO DE PAULI. PARA EL CASO DE LA APROXIMACIÓN CNDO LAS FUNCIONES BASE SON "SPINORBITALES ATOMICOS" ORTOGONALIZADOS DE LOWDIN, DONDE LOS COEFICIENTES SE DETERMINAN POR DIAGONALIZACIÓN Y CALCULO ITERATIVO, AL IGUAL QUE EL MÉTODO DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE, SE HACE CON LA MATRIZ DE FOCK. EN ESTAS APROXIMACIONES COMUNMENTE SE HAN UTILIZADO FUNCIONES ORBITALES TIPO SLATER DE SIMETRÍA ESFÉRICA.

AUNQUE ESTE TIPO DE CALCULOS NO EXPLICAN PORQUÉ CIERTOS ENLACES SON MÁS FUERTES QUE OTROS, NO LES RESTA VALIDEZ. PERO SI SE HACE USO DE MÉTODOS PERTURBATIVOS, ESTOS SUGIEREN QUE LAS DIFERENCIAS SON DEBIDAS A DESVIACIONES A LA ENERGÍA DE PRIMER ORDEN, LO QUE JUSTIFICA UTILIZAR PRODUCTO DE FUNCIONES DE ONDA DEL ESTADO BASE DE SIMETRÍA CORRECTA DE LOS SUPERSISTEMAS, HACIENDO USO DE LA APROXIMACIÓN SCF.

FINALMENTE, SI LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES DE "CAPA CERRADA" SE DESGLOZAN EN TERMINOS ELECTROSTÁTICOS, DE INTERCAMBIO, DE POLARIZACIÓN Y DE TRASFERENCIA DE CARGA, PERO DEBIDO A QUE SE HABÍA USADO UNA APROXIMACIÓN VARIACIONAL, LOS DOS ÚLTIMOS TÉRMINOS NO ESTABAN BIEN DEFINIDOS. NO FUE HASTA QUE LONDON EN 1930, USANDO MÉTODOS PERTURBATIVOS, DESARROLLÓ UNA TEORÍA DE FUERZAS INTERMOLECULARES DONDE LOS TÉRMINOS DE POLARIZACIÓN SON CANTIDADES PRECISAS. SIN EMBARGO, EN LA TEORÍA DE LONDON, SE UTILIZAN FUNCIONES DE ONDA NO PERTURBADAS QUE NO CUMPLEN LOS REQUISITOS DE SIMETRÍA, EXIGIDOS POR EL PRINCIPIO DE INDISTINGUIBILIDAD DE LAS PARTÍCULAS Y COMO LOS EFECTOS DE INTERCAMBIO SON LOS RESPONSABLES DE EXPLICAR LAS FUERZAS QUÍMICAS DE ATRACCIÓN Y REPULSIÓN, EN LOS SISTEMAS DE CAPA CERRADA, SOLO ES VÁLIDA EN REGIONES DONDE ESTOS EFECTOS SON DESPRECIABLES; ES DECIR, A GRANDES DISTANCIAS.

LAS FUNCIONES DE ONDA DE LONDON SON MEJORADAS POR LA ADICIÓN DE PRODUCTOS DE FUNCIONES DE ONDA DE ESTADOS EXCITADOS. LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN QUE SE OBTIENE CON ESTAS MEJORAS, CONSTA DE LA SUMA DE LA ENERGÍA DE PRIMER ORDEN QUE ES IDENTIFICADA CON LA ENERGÍA DE COULOMB, Y UN SEGUNDO ORDEN DE ENERGÍA QUE CONSISTE EN UN TÉRMINO DE POLARIZACIÓN Y OTRO DE DISPERSIÓN, ADEMÁS DE OTROS ALTOS ORDENES DE ENERGÍA QUE SON SUPUESTOS DESPRECIABLES.

POR ESTA RAZÓN, COMO NUESTRO TRABAJO SE CENTRA EN INTERACCIONES DE SUPERSISTEMAS DE CAPA CERRADA Y A DISTANCIAS CORTAS, DEMOSTRAREMOS EN EL SIGUIENTE CAPÍTULO LO AFIRMADO ANTERIORMENTE RESPECTO A LA INEFICACIA DE LA TEORÍA DE PERTURBACIONES DE FUERZAS INTERMOLECULARES DE LONDON A LAS DISTANCIAS DE NUESTRO INTERÉS.

CAPITULO III: TEORIA DE FUERZAS INTERMOLECULARES DE LARGO ALCANCE

III.1 INTRODUCCION A LA TEORÍA GENERAL DE PERTURBACIONES

EN EL CAPÍTULO ANTERIOR FUE ANOTADO QUE LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN PODÍA APROXIMARSE CON EL CÁLCULO DE LA ENERGÍA ELÉCTROSTÁTICA POR MEDIO DE UN MODELO DE CARGA PUNTUAL EN AQUELLOS SISTEMAS ATÓMICOS O MOLECULARES CUYAS CONFIGURACIONES SON DE CAPA CERRADA. DESAFORTUNADAMENTE LA APROXIMACIÓN FUE LO BASTANTE IMPRECISA COMO PARA CONFIAR EN SUS RESULTADOS CUANDO SURGIERON PROBLEMAS CON TÉRMINOS NUEVOS POR EL HECHO DE USAR - MECÁNICA CUÁNTICA. FUÉ PRECISAMENTE CON LA FORMULACIÓN DESARROLLADA A NIVEL MOLECULAR DE LA APROXIMACIÓN DE LA TEORÍA DE PERTURBACIONES COMO DIÓ EXPLICACIONES ADECUADAS A LOS NUEVOS TÉRMINOS COMO EL DE POLARIZACIÓN, ETC. SIN EMBARGO, LAS FUNCIONES DE ONDA DEL ESTADO BASE DE LAS MOLÉCULAS INTERACTUANTES, VIOLABAN EL PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN CUANDO SE TRATABA DE EXPLICAR ENLACES A MUY CORTAS DISTANCIAS. ES DECIR, AL NO TOMAR EN CUENTA LOS EFECTOS DE CORRELACIÓN E INTERCAMBIO, LIMITABAN LOS RESULTADOS A UN RANGO DE SEPARACIÓN DONDE NO INFLUYERAN ESOS EFECTOS.

PERO PARA EL PROPÓSITO DE ESTE CAPÍTULO, ES IMPORTANTE TENER UNA CLARA APRECIACIÓN DE LAS LIMITACIONES COMENTADAS ARRIBA Y ASÍ DE ESTE MODO NOS DAREMOS CUENTA DE LA NECESIDAD DE BUSCAR UN PROCEDIMIENTO ALTERNATIVO QUE NOS RESUELVAN RELATIVAMENTE LOS CASOS DONDE LAS DISTANCIAS INTERMOLECULARES SON LAS DE NUESTRO INTERÉS.

ENTONCES, EL OBJETIVO DE LAS PRÓXIMAS SECCIONES ES DEMOSTRAR QUE EL TRATAMIENTO CON MÉTODOS PERTURBATIVOS PARA EXPLICAR LAS FUERZAS INTERMOLECULARES A CORTAS DISTANCIAS ES INADECUADO POR LAS RAZONES ANTES EXPUESTAS. EN OTRAS PALABRAS, LA TEORÍA DE PERTURBACIONES DESARROLLADA POR LONDON²⁸, PARA SISTEMAS MOLECULARES SÓLO ES PROPIA PARA DISTANCIAS INTERMOLECULARES GRANDES Y NO A PEQUEÑAS.

DEBIDO A ESTO, ES NECESARIO DAR UNA REVISTA GENERAL A LOS FUNDAMENTOS DE TEORÍA DE PERTURBACIONES Y PARTIENDO DE AHÍ LO APLICAREMOS, A MANERA DE EJEMPLO CLÁSICO, AL PROBLEMA ESTUDIADO POR LONDON Y EISENSCHITZ²⁹ PARA LA MOLÉCULA DE HIDRÓGENO.

ES OPORTUNO DEJAR SENTADO QUE EL DESARROLLO DE ESTA TEORÍA SE HARÁ PARA SISTEMAS DE ESTADOS ESTACIONARIOS Y ESPECTROS DISCRETOS DE ENERGÍA LO QUE QUIERE DECIR QUE LA PERTURBACIÓN NO ES FUNCIÓN EXPLÍCITA DEL TIEMPO.

A) TEORÍA DE PERTURBACIONES INDEPENDIENTES DEL TIEMPO NO DEGENERADA.

HISTÓRICAMENTE EL DESARROLLO Y APLICACIÓN DE TEORÍA DE PERTURBACIONES COMO UNA APROXIMACIÓN A PROBLEMAS DONDE LA ECUACIÓN DE SCHROEDINGER NO SE PUEDE RESOLVER DE MANERA EXACTA, FUE HECHO POR MAX BORN, ¹⁰ BASÁNDOSE EN EL PROBLEMA RESUELTO POR KRAMERS CON SU LEY DE DISPERSIÓN DE ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS POR MEDIOS MATERIALES ¹¹. LA IDEA DE BORN FUE TRATAR LA INTERACCIÓN DE SISTEMAS CUÁNTICOS DE LA MISMA MANERA EN QUE LO HIZO KRAMERS CON EL PROBLEMA ENTRE EL CAMPO DE RADIACIÓN Y LOS ÁTOMOS ¹². MÁS TARDE, JUNTO CON JORDÁN Y HEISENBERG DESARROLLA UN MÉTODO PARA CALCULAR APROXIMACIONES DE ORDENES SUPERIORES ¹³.

BORN EMPIEZA HACIENDO UNA EXPOSICIÓN DE LAS IDEAS CLÁSICAS DE TEORÍA DE PERTURBACIONES, CONSIDERANDO PARALELAMENTE LAS MÁS IMPORTANTES PROPIEDADES DE LOS ÁTOMOS. DE ESTA MANERA PROPONE QUE EL HAMILTONIANO TOTAL DEL SISTEMA SE PUEDE SEPARAR EN DOS PARTES, LA PRIMERA DE ELLAS PUEDE SER TRATADO COMO EL HAMILTONIANO DE UN SISTEMA SIMPLIFICADO O NO PERTURBADO, QUE SE PUEDE ESTUDIAR RIGUROSAMENTE, MIENTRAS LA OTRA PARTE REPRESENTARÍA UNA PEQUEÑA CORRECCIÓN DE LA NATURALEZA DE UNA PERTURBACIÓN A LA SOLUCIÓN DEL SISTEMA NO PERTURBADO. LA CAUSA DE ESTA PERTURBACIÓN PUEDE PROVENIR POR LA INFLUENCIA DE CAMPOS EXTERNOS, ALGUNA FUERZA PERIÓDICA O AMBAS COSAS, LAS CUALES SON PREVIAMENTE DESPRECIABLES.

ENTONCES, PARA CALCULAR LAS VARIACIONES DE LOS NIVELES DE ENERGÍA DE UN SISTEMA PRODUCIDAS POR UNA PERTURBACIÓN, SE SUPONE QUE LA ENERGÍA DE ESTA, ASIMISMO COMO EL HAMILTONIANO DEL SISTEMA NO PERTURBADO, NO SON FUNCIONES EXPLÍCITAS DEL TIEMPO. ADEMÁS, SIEMPRE Y CUANDO LOS NIVELES DE ENERGÍA SEAN DISCRETOS, Y LAS DIFERENCIAS ENTRE ELLOS SEAN GRANDES EN COMPARACIÓN CON LOS CAMPOS QUE LA PERTURBACIÓN INTRODUCE EN ELLOS.

TOMANDO EN CUENTA LAS ANTERIORES RESTRICCIONES, EL PASO SIGUIENTE ES PRECISAMENTE TRATAR LA PERTURBACIÓN, ESTUDIARLA ADECUADAMENTE. EN EFECTO, ESTE PROBLEMA ES DESARROLLADO Y RESUELTO EN LA REFERENCIA 11 CITADA EN ESTA SECCIÓN, DE MANERA RIGUROSA POR BORN Y SUS COLEGAS, APROXIMANDO LA PERTURBACIÓN POR MEDIO DE UNA SERIE DE FOURIER Y EFECTUANDO UNA SERIE DE TRANSFORMACIONES CANÓNICAS ENCUENTRA ECUACIONES GENERALES Y RELACIONES DE RECURRENCIA A PRIMERO, SEGUNDO Y ENÉSIMO ORDEN DE PERTURBACIÓN, SIEMPRE EN FUNCIÓN DE LAS SOLUCIONES NO PERTURBADAS.

EN REALIDAD, NO ESTAMOS INTERESADOS AQUÍ EN HACER UN DESARROLLO RIGUROSO ALTERNATIVO COMO LO HICIERON LOS AUTORES CITADOS, SINO SÓLO HAREMOS LAS ARGUMENTACIONES MÁS NECESARIAS PARA DEJAR CLARAS LAS BASES DE ESTA TEORÍA, ASÍ COMO PARA ANALIZAR SOMERAMENTE LOS LÍMITES DE APLICACIÓN DE ESTA APROXIMACIÓN.

ASÍ PUES, EN RESUMEN, LA TEORÍA DE PERTURBACIONES PARTE DE LAS SUPOSICIONES SIGUIENTES: I) QUE EL HAMILTONIANO TOTAL DEL SISTEMA PUEDE SER ESCRITO COMO LA SUMA DE DOS PARTES H^0 Y V . AQUÍ H^0 REPRESENTA EL HAMILTONIANO NO PERTURBADO Y V UNA PEQUEÑA PERTURBACIÓN CUYA MAGNITUD ESTÁ DADA POR UN PARÁMETRO ARBITRARIO RESTRINGIDO AL INTERVALO $(0,1)$, DE TAL FORMA QUE EL ORDEN DE PERTURBACIÓN LO DARÁ LAS POTENCIAS EN λ Y II) QUE EN EL SISTEMA NO PERTURBADO, EN DONDE NO HAY DEGENERANCIA, SE CUMPLE

$$\hat{H}^0 \phi_m^0 = E_m^0 \phi_m^0 \quad \dots \dots \dots (1)$$

DONDE ϕ_m^0 ES LA FUNCIÓN PROPIA NO PERTURBADA DEL ESTADO MISMO DEL OPERADOR H^0 Y E_m^0 ES SU CORRESPONDIENTE VALOR PROPIO.

ENTONCES EL PROBLEMA SE REDUCE A RESOLVER LA ECUACIÓN DE SCHRÖEDINGER APLICANDO EL NUEVO HAMILTONIANO TOTAL DEL SISTEMA A UNA FUNCIÓN Φ Y ENCONTRAR LOS CORRESPONDIENTES VALORES PROPIOS E . ES DECIR

$$\hat{H} \Phi = E \Phi \quad \dots \dots \dots (2)$$

SEGÚN LA CONDICIÓN (1) DONDE V ES UNA PEQUEÑA PERTURBACIÓN, SIENDO λ EL ORDEN DE "PEQUEÑEZ", SUGIERE QUE LA FUNCIÓN Φ SE PUEDA DESARROLLAR, EN UNA VECINDAD CUYO RADIO ESTÉ EN EL INTERVALO $(0,1)$, EN SERIE DE TAYLOR. ES DECIR, LA FUNCIÓN DE ONDA Φ SERÁ FUNCIÓN DEL PARÁMETRO λ COMO SIGUE:

$$\Phi = \sum_n C_n \phi_n \quad (3)$$

DONDE EL COEFICIENTE C_n ESTÁ DADO POR $C_n = \delta_{mk} + \lambda C_n^{(1)} + \lambda^2 C_n^{(2)} + \dots \dots \dots$ (4). IGUALMENTE, PARA DETERMINAR LAS CORRECCIONES A LA ENERGÍA, LOS VALORES PROPIOS E TAMBIÉN SERÁN FUNCIÓN DE "LAMBDA" Y EXPRESABLES EN SERIE DE TAYLOR

$$E = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \dots \dots (5)$$

EN (4) Y EN (5) LOS SUPERÍNDICES INDICAN CORRECCIONES A CERO, PRIMERO, SEGUNDO, ETC. ETC. ORDEN EN LA FUNCIÓN Y EN LA ENERGÍA, RESPECTIVAMENTE. SI SUTITUÍMOS (3) EN (2) SE FORMA UN SISTEMA INFINITO DE ECUACIONES ALGEBRAICAS

$$(E - E_n^0) C_n = \lambda \sum_k V_{kn} C_k \quad (6)$$

EN (6) HEMOS USADO EL HECHO DE QUE $\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{V}$, DE ESTE MODO, V_{KN} REPRESENTA LOS ELEMENTOS DE MATRIZ DEL OPERADOR PERTURBACIÓN \hat{V} , SUSTITUYENDO LAS SERIES (4) Y (5) EN (6) OBTENEMOS EL SISTEMA DE ECUACIONES

$$(E_K^0 - E_N + \lambda E_K + \lambda E_K + \dots) (\delta_{NK} + \lambda C_N + \lambda C_N + \dots) = \sum_M V_{NM} (\delta_{MK} + \lambda C_M + \lambda C_M + \dots)$$

AHORA, SI HACEMOS $N = K$, E IGUALANDO TÉRMINOS CON LAS MISMAS POTENCIAS EN LAMDA TENEMOS QUE

$$E_K^{(1)} = V_{KK} \tag{7}$$

$$E_K^{(2)} + E_K^{(1)} C_K^{(1)} = \sum_M V_{KM} C_M^{(1)}$$

.....ETC.

SIMILARMENTE, SI $N \neq K$, ENCONTRAMOS

$$C_N^{(1)} (E_K^0 - E_N^0) = V_{NK}, \quad N \neq K \tag{9}$$

$$E_K^{(1)} C_N^{(1)} + (E_K^0 - E_N^0) C_N^{(2)} = \sum_M V_{NM} C_M^{(1)}$$

.....ETC.

DE ESTE JUEGO DE ECUACIONES SE PUEDE CONCLUIR QUE LA ENERGÍA A PRIMERO Y SEGUNDO ORDEN DE PERTURBACIÓN SON, FINALMENTE

$$E = E_K^0 + \lambda E_K^{(1)} = E_K^0 + V_{KK} \dots \tag{11}$$

$$E = E_K^0 + V_{KK} + \sum_{KN} \frac{|V_{KN}|^2}{E_K^0 - E_N^0} \dots \tag{12}$$

EN ESTAS ÚLTIMAS EXPRESIONES HEMOS USADO LA ECUACIÓN (5). VEMOS EN (11) QUE LA CORRECCIÓN A LA ENERGÍA A PRIMER ORDEN DE APROXIMACIÓN ES IGUAL AL VALOR MEDIO DEL OPERADOR PERTURBACIÓN \hat{V} EN EL ESTADO CORRESPONDIENTE A LA FUNCIÓN DE ONDA ϕ_k DE LA APROXIMACIÓN DE ORDEN CERO. EN (12) SE ENCUENTRA QUE LA CORRECCIÓN PARA LA ENERGÍA EN LA APROXIMACIÓN DE SEGUNDO ORDEN ES EL TERCER TÉRMINO QUE RESULTA DE CONSIDERAR LO SIGUIENTE. SI VEMOS QUE LA FUNCIÓN Ψ SE EXPRESA COMO UNA COMBINACIÓN LINEAL DE LAS FUNCIONES NO PERTURBADAS ϕ_n 'S, USANDO (10) TENEMOS QUE, UNA FORMA DE EXPRESARSE (3) SERÍA, PARA EL ESTADO K-ÉSIMO, A PRIMER APROXIMACIÓN

$$\Psi = \phi_k + \lambda c_k^{(1)} \phi_k + \sum_{k \neq n} \frac{V_{nk}}{(E_k^0 - E_n^0)} \phi_n$$

EN ESTE CASO LA CANTIDAD $c_k^{(1)}$ SE DETERMINA POR LA CONDICION DE NORMALIZACION DE LA FUNCION DE ONDA TOTAL. SI LAS FUNCIONES DE ONDA NO PERTURBADAS ESTAN NORMALIZADAS, ENTONCES SI MULTIPLICAMOS POR LA IZQUIERDA A (13) POR SU COMPLEJO CONJUGADO E INTEGRAMOS A TODO EL ESPACIO TENEMOS QUE LA CONDICION DE NORMALIZACION HASTA LOS TERMINOS A SEGUNDO ORDEN DE LAMDA SE ENCUENTRA LA SIGUIENTE CONDICION:

$c_k^{(1)} + c_k^{(1)*} = 0$, LO QUE QUIERE DECIR QUE $c_k^{(1)} = i$. SI LAMDA ES UN PARAMETRO ARBITRARIO, ENTONCES LOS HACEMOS IGUAL A LA UNIDAD; ADEMAS SI SE DESARROLLA EN SERIE LA FUNCION $\exp(\lambda)$ SUS PRIMEROS DOS TERMINOS SERAN: $(1 + \lambda)$. ENTONCES, (13) SE TRANSFORMA EN

$$\Psi = \phi_k (1 + \lambda) + \sum \frac{V_{nk}}{(E_k^0 - E_n^0)} \phi_n$$

LO QUE QUIERE DECIR QUE A PRIMERA APROXIMACION, LA FUNCION DE ONDA SON DETERMINADAS SOLO HASTA UN FACTOR DE FASE, - DONDE ES UN COEFICIENTE QUE REPRESENTA ESE FACTOR Y QUE NO JUEGA NINGUN PAPEL, ENTONCES LA FUNCION DE ONDA A PRIMER ORDEN DE PERTURBACION ES, EN EL ESTADO k-ésimo

$$\Psi = \left\{ \vartheta_k + \sum_{n \neq k} \frac{V_{kn}}{(E_k^0 - E_n^0)} \vartheta_n \right\} e^{iR} \quad \dots (14)$$

SI \mathcal{R} NO TIENE NINGUN INTERES FISICO, ENTONCES LO PODEMOS CONSIDERAR INGUAL A CERO, TENIENDO QUE (14) ES

$$\Psi = \vartheta_k + \sum_{n \neq k} \frac{V_{kn}}{(E_k^0 - E_n^0)} \vartheta_n \quad \dots (15)$$

PERO, OTRO VALOR DE $c_k^{(1)}$ TAMBIEN ES CERO, POR LO TANTO, (15) RESULTA DE MANERA DIRECTA DE (13). POR ESO, SI SE SUBSTITUYE EL VALOR DE $c_n^{(1)}$ DE LA ECUACION (9) EN (8) Y TOMANDO EN CUENTA EL RESULTADO ANTERIOR $c_k^{(1)} = 0$, RESULTA DIRECTAMENTE (12).

NOTESE QUE DE (12) SE SIGUE QUE LA CORRECCION DE SEGUNDO ORDEN PARA LA ENERGIA DEL ESTADO BASE (DONDE $E_m - E_k$ PARA TODA m) ES SIEMPRE NEGATIVA.

CON ESTO ES SUFICIENTE PARA DARNOS CUENTA EN QUE CONDICIONES ES VALIDA LA TEORIA AQUI ESBOZADA. CLARAMENTE, ES SOLO CUANDO LA SERIE DE SUCESIVAS APROXIMACIONES CONVERGEN. Y UNA CONDICION NECESARIA PARA ESTO ES QUE CADA TERMINO DEBERA SER MUCHO MAS PEQUEÑO QUE SU PRECEDENTE. POR LO TANTO, ESTA CONDICION DE APLICABILIDAD PODRIA SER ESCRITO COMO.

$$|V_{kn}| \ll |E_k^0 - E_n^0|, \text{ PARA CUALQUIER } n \neq k, \dots (16)$$

QUE ES PRECISAMENTE AQUELLO QUE YA HABIAMOS COMENTADO AL PRINCIPIO DE ESTA SECCION. NADA MAS QUE EN LA FORMA DE (16) SE REDUCE A QUE LOS ELEMENTOS NO DIAGONALES DEL OPERADOR PERTURBACION- V_{kn} SERAN PEQUEÑOS COMPARADOS CON LOS VALORES DE LA DIFERENCIA DE LOS CORRESPONDIENTES ENERGIAS NO PERTURBADAS. UN COMENTARIO FINAL SE PODRIA HACER AQUI. ESTE ES EN EL SENTIDO DE QUE EN LAS APLICACIONES PRACTICAS DEL METODO DE TEORIA DE PERTURBACIONES SOLO SE USA LA APROXIMACION A PRIMER ORDEN EN LA FUNCION DE ONDA Y A SEGUNDO ORDEN DE APROXIMACION PARA LA ENERGIA. SIN EM-

BARGO, EN ALGUNOS CASOS ES NECESARIO USAR ALTOS ORDENES DE PERTURBACION (15).

B.- TEORIA DE LONDON DE FUERZAS INTERMOLECULARES.

EN EL CAPITULO ANTERIOR DEMOSTRAMOS LA INEFICACIA - DE LOS MODELOS DE CARGA PUNTUAL PARA ENCONTRAR LA INTERACCION - ENTRE SISTEMAS CON FUERZAS DEBILES. LA TEORIA ALTERNATIVA QUE - EXPLICA ESTA INTERACCIONES, LA DIO LONDON EN 1930 UTILIZANDO LA - TEORIA CUANTICA DE PERTURBACIONES. LA DEDUCCION BASICA DE ESTA - TEORIA MUESTRA POR EJEMPLO QUE LAS INTERACCIONES DE LOS GASES - NOBLES O MOLECULAS SIMETRICAS DEPENDEN DE DEFORMACIONES MUTUAS.

LA IDEA CENTRAL DE ESTE NUEVO TRATAMIENTO CONSIDERA - QUE LAS INTERACCIONES ENTRE ESTOS SISTEMAS A DISTANCIAS DONDE - SUS FUNCIONES DE ONDA ELECTRONICAS NO ~~TRASLAPAN~~, DESPRECIANDO - SE POR LO TANTO, CUALQUIER EFECTO DE INTERCAMBIO. ES DECIR, NO - SE TOMA EN CUENTA LAS PROPIEDADES DE SIMETRIA DE LA FUNCION DE - ONDA MISMAS QUE SURGEN DE LA IDENTIDAD DE LOS ELECTRONES.

ESTA TEORIA EMPIEZA POR CONSIDERAR LA INTERACCION - ENTRE DOS SISTEMAS MOLECULARES A Y B. LAS MOLECULAS A Y B CON - TIENEN N Y M ELECTRONES, RESPECTIVAMENTE. CADA ELECTRON ESTA - DESCRITO POR UNA FUNCION DE ONDA CORRESPONDIENTE ψ_A^k Y ψ_B^l QUE - SON SOLUCIONES DE LAS ECUACIONES DE SCHROEDINGER

$$\begin{aligned} \hat{H}_A \psi_A^k &= E_A^k \psi_A^k \\ \hat{H}_B \psi_B^l &= E_B^l \psi_B^l \end{aligned} \quad \dots (17)$$

SI LAS ECUACIONES (17) SE RESUELVEN ADIABATICAMENTE (ES DECIR EN LA APROXIMACION DEL NUCLEO FIJO), ENTONCES LOS - HAMILTONIANOS \hat{H}_A Y \hat{H}_B CONSISTEN DE LOS OPERADORES DE ENERGIA CI - NETICA DE SUS N Y M ELECTRONES, Y DE LOS OPERADORES DE ENERGIA - POTENCIAL \hat{U}_A Y \hat{U}_B REPRESENTANDO ESTOS LA REPULSION INTERELECTRO - NICA Y LA ATRACCION NUCLEO-ELECTRON.

ENTONCES EL OPERADOR HAMILTONIANO QUE REPRESENTA AL COMPLEJO AB PUEDE SER ESCRITO COMO

$$\hat{H} = \hat{H}_A(\vec{r}_N) + \hat{H}_B(\vec{r}_M) + \hat{V}_{AB}(\vec{r}_N, \vec{r}_M, R) \quad \dots (18)$$

DONDE $\vec{r}_N = \sum_{i=1}^N \vec{r}_{iA}$ Y $\vec{r}_M = \sum_{1=}^M \vec{r}_{iB}$ SON LAS COORDENAS DE LOS ELEC - TRONES CON RESPECTO A LOS CENTROS CORRESPONDIENTES Y R ES LA -- DISTANCIA ENTRE LOS CENTROS DE LAS MOLECULAS. COMO SE PARTE --

DEL SUPUESTO DE QUE LAS FUNCIONES DE ONDA NO TRASLAPAN, ESTO QUIERE DECIR QUE SON APLICABLES A GRANDES SEPARACIONES INDICANDONOS ESTAS EL HECHO DE QUE r_n, r_m SON MUCHO MENORES QUE R . EN ESTAS CONDICIONES SIGNIFICA QUE EL OPERADOR \hat{V}_{AB} SE PUEDE TRATAR COMO UNA PEQUEÑA PERTURBACION. EL PROBLEMA AHORA ES SABER CUAL ES LA FORMA DE ESTE POTENCIAL.

COMO VIMOS EN EL CAP. II SECCION A, EL DESARROLLO MULTIPOLAR DEL POTENCIAL ELECTROSTATICO CONDUCE A UN TERMINO -- (EL TERCERO DE LA ECUACION 6) QUE ES UNA EXTENSION AL CONCEPTO DE MOMENTO DIPOLAR. JUSTAMENTE ESTA INTEGRAL NOS REPRESENTA LA PERTURBACION BUSCADA. ES DECIR, EL OPERADOR PARA LA INTERACCION ENTRE LAS MOLECULAS CORRESPONDE AL OPERADOR ENTRE DOS DIPOLOS ELECTRICOS FORMADOS POR LOS ELECTRONES MOLECULARES Y SUS CORRESPONDIENTES NUCLEOS.

DICHO DE OTRO MODO, SI TRANSFORMAMOS ESE TERCER TERMINO EN FUNCION DE SUS MOMENTOS DIPOLARES, SOLO SUSTITUYENDO $\bar{d} = D(\bar{r})\bar{r}$, SIENDO \bar{d} EL MOMENTO DIPOLAR, $D(r)$ LA DENSIDAD ELECTRONICA Y r LA DISTANCIA PROMEDIO DEL DIPOLO. ENTONCES, EL TERMINO EN CUESTION SE REDUCE A LA ECUACION (12) DEL CAP. I, APARTADO (A)

$$\hat{V}_{AB} = \frac{1}{4\pi R^3 \epsilon_0} \left\{ \bar{d}_A \cdot \bar{d}_B - 3 \frac{(\bar{d}_A \cdot \bar{R})(\bar{d}_B \cdot \bar{R})}{R^2} \right\} \dots (19)$$

DONDE \bar{d}_A Y \bar{d}_B SON LOS RESPECTIVOS MOMENTOS DIPOLARES. ES CIERTO QUE EN GENERAL LOS ATOMOS NEUTROS NO TIENEN MOMENTOS DIPOLARES PROMEDIO PARA ASEGURAR LO ANTERIOR. PERO CUANDO EL MOVIMIENTO DE LOS ELECTRONES DE LAS DOS MOLECULAS ESTAN CORRELACIONADOS, O SE SITUAN A LA MAXIMA DISTANCIA POSIBLE, EL RESULTADO ES UNA ATRACCION DIPOLO INDUCIDO-DIPOLO INSTANTANEO. ESTO NOS DA VALIDEZ AL OPERADOR (19).

EN OTRO RESPECTO, LA FUNCION DE ONDA PARA EL ESTADO BASE DEL SISTEMA NO PERTURBADO, SERA PRECISAMENTE EL PRODUCTO DE LAS FUNCIONES DE ONDA NORMALIZADAS NO PERTURBADAS DE LAS MOLECULAS AISLADAS, DE LA FORMA SIGUIENTE

$$\psi_{AB}^0 = \psi_A \psi_B \dots (20)$$

O SEA QUE ESTA FUNCION ES PROPIA DEL HAMILTONIANO \hat{H}_{AB}^0 CUYOS VALORES PROPIOS SON E_{AB}^0 . ENTONCES LA ECUACION SCHROEDINGER NO PERTURBADA ESTA DADA POR

$$\hat{H}_{AB}^0 \psi_{AB}^0 = E_{AB}^0 \psi_{AB}^0 \dots (21)$$

AQUI LOS SUPERINDICES "0" INDICAN QUE NO HAY PERTURBACION Y EL SUBINDICE "AB" DENOTA QUE A ESTA EN EL K-ésimo ESTADO Y B EN EL l-ésimo ESTADO. LAS FUNCIONES PROPIAS DE H_{AB}^0 FORMAN UN CONJUNTO COMPLETO ORTO-NORMAL LO QUE SIGNIFICA QUE CUALQUIER FUNCION-DEPENDE DE LAS COORDENADAS DE NUMERO TOTAL DE ELECTRONES DEL COMPLEJO, PUEDE EXCRIBIRSE COMO UNA COMBINACION LINEAL DE LAS ψ_{AB}^0 .

CUANDO \hat{H}_{AB}^0 REPRESENTA LA SUMA DE HAMILTONIANOS NO PERTURBADOS SE QUIERE DECIR QUE TAL CASO ES CUANDO A Y B ESTAN-SEPARADAS A UNA DISTANCIA INFINITA, DONDE LA INTERACCION \hat{V}_{AB} NO INFLUYE. PERO CUANDO ESTO ULTIMO OCURRE, ENTONCES ESTAMOS HABLANDO DE RESOLVER LA ECUACION DE SCHROEDINGER QUE ENGLOBE A TODO EL SISTEMA A + B. ES DECIR, LA ENERGIA DEL ESTADO BASE Y LA FUNCION DE ONDA ψ_{AB} EN PRINCIPIO PUEDEN SER OBTENIDAS A TRAVES-DE RESOLVER

$$\hat{H}_{AB} \psi_{AB} = E_{AB} \psi_{AB} \quad \dots (22)$$

COMO A NOSOTROS NOS INTERESA ENCONTRAR EL VALOR DE LA ENERGIA DEL ESTADO BASE CUANDO "A" SE APROXIMA A "B" DESDE EL INFINITO, ENTONCES ESTA SERA TAL QUE A UNA DISTANCIA DETERMINADA SEA UN MINIMO. CONDUCIENDONOS A TRATAR EL PROBLEMA POR MEDIO DE TEORIA DE PERTURBACIONES.

EN EFECTO, LONDON USANDO ESTE TRATAMIENTO DE FORMA-CONVENCIONAL APROXIMO LA FUNCION DE ONDA TOTAL ψ_{AB} , A PRIMER ORDEN DE PERTURBACION, DE LA MISMA MANERA COMO LA ECUACION (15), HACIENDO UNA SIMPLE SUSTITUCION DE FUNCIONES DE ONDA Y OPERADOR DE PERTURBACION CORRESPONDIENTES A ESTAS SITUACIONES

$$\psi_{AB} = \psi_{AB}^0 + \sum_{m,n} \frac{\langle \psi_{AB}^{mn} | \hat{V}_{AB} | \psi_{AB}^0 \rangle \psi_{AB}^{mn}}{(E_{AB}^0 - E_{AB}^{mn})} \quad \dots (23)$$

DONDE ψ_{AB}^{mn} REPRESENTA LA FUNCION DE ONDA NORMALIZADA EN EL ESTADO mn-ésimo DEL COMPLEJO AB.

Y LA ENERGIA DE INTERACCION A SEGUNDO ORDEN DE PERTURBACION ES, PROCEDIENDO SIMILARMENTE A LO ANTERIOR

$$E_{AB} = \langle \psi_{AB}^0 | \hat{V}_{AB} | \psi_{AB}^0 \rangle + \sum_{m,n \neq 0} \frac{\langle \psi_{AB}^0 | \hat{V}_{AB} | \psi_{AB}^{mn} \rangle}{(E_{AB}^0 - E_{AB}^{mn})} \quad \dots (24)$$

EXAMINEMOS LA ECUACION (24). EL PRIMER TERMINO, EN EL LENGUAJE PERTURBATIVO, CORRESPONDE A LA CORRECCION DE PRIMER ORDEN EN LA ENERGIA DEMOSTRANDO ESTO AQUELLO TRATADO AL PRINCIPIO DEL APARTADO B DEL CAP. II CUANDO DIGIMOS QUE EL TERCER TERMINO DE (8) REPRESENTA LA INTERACCION ELECTROSTATICA CLASICA ENTRE LAS NUBES DE CARGA DEL COMPLEJO AB, ARGUMENTANDO QUE EL TRATAMIENTO USADO EN ESA SECCION SOLO NOS DARIA UNA APROXIMACION A PRIMER ORDEN. EL SEGUNDO TERMINO, QUE CORREPONDE A LA CORRECCION DE SEGUNDO ORDEN EN LA ENERGIA DE INTERACCION, ES LLAMADA ENERGIA DE LONDON QUE ES SIEMPRE NEGATIVA EN VIRTUD DE QUE LA DIFERENCIA DE ENERGIAS DEL DENOMINADOR DE (23) Y (24) ES SIEMPRE MENOR QUE CERO DEBIDO AL PRINCIPIO VARIACIONAL.

EN PARTICULAR, LONDON Y EISENSCHITZ APLICARON ESTATERORIA AL PROBLEMA DE LA MOLECULA DE HIDROGENO. EN ESTE SISTEMA, LAS FUNCIONES DE ONDA SON HIDROGENOIDES TIPO $1s$ DEL ESTADO-BASE DEL ATOMO DE HIDROGENO Y EL OPERADOR V_{AB} ES PRECISAMENTE (19) EXCEPTO QUE POR SIMPLICIDAD ES APLICADO EN LA FORMA DE PRODUCTOS ESCALARES ENTRE LAS COORDENADAS x , y , y z , SALIENDO COMO CONSTANTE PARA EL CALCULO LA CARGA DEL ELECTRON Y LA DISTANCIA INTERNUCLEAR R . COMO LOS ATOMOS SEPARADOS SON NEUTRALES, LO QUE QUIERE DECIR QUE NO TIENEN UN MOMENTO DIPOLAR PROMEDIO, ENTONCES LA CORRECCION A PRIMER ORDEN EN LA ENERGIA ES CERO, POR LA RAZON DE QUE $V_{AB} = 0$. SIN EMBARGO, LA CORRECCION A SEGUNDO ORDEN DE PERTURBACION ES DIFERENTE DE CERO, COMO LO DEMOSTRARON LOS AUTORES CITADOS. PARA ELLO, TOMARON EN CUENTA LA SIMETRIA-ESFERICA DE LAS FUNCIONES ORBITALES $1s$ Y HACIENDO UN CORRECTO DESARROLLO DE LA SUMATORIA DE (24) OBTUVIERON, FINALMENTE QUE LA ENERGIA A SEGUNDO ORDEN DE PERTURBACION (ENERGIA DE LONDON), PARA LA MOLECULA DE HIDROGENO ES (15)

$$E(\text{LONDON}) = - 6.47 e^2 a_0^5 / R^6 \quad \dots (25)$$

EN GENERAL, PARA CUALQUIER SISTEMA QUE CONSTE DE ATOMOS NEUTROS, INTERACTUAN CON ESTE TIPO DE FUERZAS DEBILES CUYA ENERGIA POTENCIAL DEPENDE DE R DE ACUERDO A (25)

$$V(R) = - L/R^6 \quad \dots (26)$$

SIENDO "L" (CONSTANTE LONDON) POSITIVA. EN LA TABLA II-A ESTAN EN LISTADAS, POR PAR DE INTERACCION, LAS CONSTANTES DE LONDON PARA LOS GASES NOBLES.

EL TIPO DE FUERZAS DADA POR (26) ESTAN CARACTERIZADAS PORQUE DISMINUYEN MAS LENTAMENTE CON EL INCREMENTO DE R QUE LAS FUERZAS QUIMICAS DADAS POR E_{int} YA QUE ESTA TIENE UN COMPORTAMIENTO EXPONENCIAL A CORTAS DISTANCIAS. LA FORMA ANALITICA DE ESTAS INTERACCIONES ESTA DADA POR (16)

$$V_{(int)R} = b \text{Exp}(-aR) \quad \dots (27)$$

DONDE a Y b SON CONSTANTES QUE PUEDEN SER CALCULADOS PARA DIFERENTES INTERACCIONES DE PARES ATOMOS O MOLECULAS (VEASE TABLA II-A)

SEGUN ESTA TABLA, OBSERVAMOS QUE LA CONSTANTE DE LONDON SE INCREMENTA A MEDIDA QUE AUMENTA EL NUMERO ATOMICO, LO QUE QUIERE DECIR QUE LA ENERGIA DE LONDON DE DOS MOLECULAS DISTINTAS Y A IGUALES SEPARACIONES ES MENOR DONDE EL NUMERO ATOMICO ES MAYOR. TAMBIEN EN ESA MISMA TABLA ESTAN LAS CONSTANTES " a " Y " b " DONDE NOTAMOS QUE LA E_{int} SEGUN (27) DISMINUIRA MAS RAPIDAMENTE EN LOS PARES ARGON-ARGON Y XENON-XENON, SIENDO MENOS LENTO EN Ne-Ne Y Kr-Kr- E INSIGNIFICANTE EN EL PARA He-He, CUANDO LA DISTANCIA DE SEPARACION AUMENTE.

LA ENERGIA DE LONDON Y LA ENERGIA DE INTERCAMBIO FORMAN PARTE DE LA LLAMADA ENERGIA DE VAN DER WAALS. A GRANDES DISTANCIAS, ES MAS IMPORTANTE LA ENERGIA DE LONDON, PERO A PEQUEÑAS DISTANCIAS LA PREDOMINANTE ES E_{int} DE MANERA REPULSIVA DEBIDO A LA INTERACCION ENTRE PARES ELECTRONICOS DE LOS ORBITALES COMPLETOS, POR LO TANTO $E(LONDON)$ ES DESPRECIABLE. POR ESTA RAZON, A GRANDES DISTANCIAS EL TRATAMIENTO QUE SE HACE PARA OBTENER E_{int} , COMO YA HABIAMOS COMENTADO ANTERIORMENTE CONDUCE Y DA EL MISMO RESULTADO QUE EL TRATAMIENTO HECHO POR LONDON CUANDO ESTAMOS A GRANDES SEPARACIONES. ES DECIR, SI USAMOS FUNCIONES DE ONDA PRUEBA QUE CONSIDEREN LOS EFECTOS DE INTERCAMBIO O NO, ES INDIFERENTE PARA LAS DISTANCIAS DE LONDON.

PERO COMO NOSOTROS ESTAMOS INTERESADOS EN LAS INTERACCIONES ENTRE SISTEMAS DE CAPA CERRADA DONDE LAS FUNCIONES DE ONDA SE TRASLAPAN, ENTONCES LOS EFECTOS DE CORRELACION ELECTRONICA JUEGAN UN PAPEL IMPORTANTE EN ESTAS DISTANCIAS CORTAS. ENTONCES, UN PROCEDIMIENTO ALTERNATIVO PARA RESOLVER ESTO ES UTILIZAR FUNCIONES DE ONDA PRUEBA CON CORRECTA SIMETRIA DEBIDO A QUE LA TEORIA DE LONDON DE FUERZAS INTERMOLECULARES ES IMPRECISA A PEQUEÑAS SEPARACIONES PORQUE UTILIZA FUNCIONES QUE IGNORAN LOS EFECTOS DE INTERCAMBIO.

EL PROXIMO CAPITULO HABLARA PRECISAMENTE DE ESTOS PROBLEMAS DANDO UNAS SOLUCIONES APROXIMADAS A LOS MISMOS.

CAPITULO IV.- FUERZAS INTERMOLECULARES A CORTAS DISTANCIAS

LA DESCRIPCION DE LONDON HA DEMOSTRADO SER EFICIENTE A GRANDES SEPARACIONES PERO FALLA A CORTAS DISTANCIAS. ADEMÁS, SE OBSERVO EN EL CAPITULO PRECEDENTE QUE LA ENERGIA DE INTERACCION AUMENTA REPULSIVAMENTE A MEDIDA QUE SE ACERCAN LAS MOLECULAS A Y B. ESTOS EFECTOS EN REALIDAD NO LOS REFLEJA LA SOLUCION (24) DEL CAPITULO ANTERIOR.

LA RAZON DE ESTO ES QUE LA ECUACION (24) VIOLA EL PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI QUE SUGIERE QUE LA SOLUCION ψ_{AB} SEA ANTISIMETRICA CON RESPECTO AL INTERCAMBIO DE DOS ELECTRONES ENTRE A Y B. Y COMO CON UN PROCEDIMIENTO PERTURBATIVO NO GARANTIZA ESTO, AL MENOS QUE SE CONSIDERE UN PRODUCTO DE FUNCIONES DE ONDA PRUEBA DE ORDEN CERO ANTISIMETRIZADAS. PERO DEBIDO A QUE ψ_{AB}^0 NO CUMPLE CON ESTE REQUISITO, ENTONCES EL RESULTADO (24) NO CONTIENE EL TERMINO DE INTERCAMBIO QUE ES RESPONSABLE DE LA ESTABILIDAD DE H_2 Y LA FUERTE REPULSION ENTRE SISTEMAS DE CAPACERRADA COMO SON² LOS CASOS DE LOS GASES NOBLES.

PERO ESTO NO QUIERE DECIR QUE BASTE CON QUE HAGAMOS UN SIMPLE CAMBIO DE LA FUNCION DE ONDA PRUEBA NO SIMETRICA A ANTISIMETRICA Y ASI CUMPLIR EL REQUISITO EXIGIDO EN ESTAS CONDICIONES: YA QUE DESAFORTUNADAMENTE ESTE TIPO DE FUNCION DE ONDA ANTISIMETRIZADA NO ES UNA FUNCION PROPIA DEL OPERADOR NO PERTURBADO H_{AB}^0 . POR LA SENCILLA RAZON DE QUE A DISTANCIAS INFINITAS NOS ES IMPOSIBLE EFECTUAR UN INTERCAMBIO DE ELECTRONES DE A CON ELECTRONES DE B VIOLANDOSE DE MANERA INEVITABLE EL PRINCIPIO DE NO PERTURBACION DEL SISTEMA UTILIZANDO TEORIAS DE PERTURBACIONES.

POR LO TANTO, NO PODEMOS USAR TEORIA DE PERTURBACIONES CONVENCIONAL COMO EN LA SECCION "B" DEL CAP. III PARA ENCONTRAR LAS CORRECCIONES A LA FUNCION DE ONDA NO PERTURBADA ANTISIMETRIZADA.

POR TODAS ESTAS RAZONES, HAREMOS UN TRATAMIENTO ALTERNATIVO SIMILAR AL USADO POR VAN DIJNEVEDT ¹⁷ QUE TRABAJO ESTE PROBLEMA USANDO UNA FORMA DE ITERACION CON FUNCIONES DE ONDA ANTISIMETRIZADAS PARA SISTEMAS MOLECULARES A CORTAS DISTANCIAS DE INTERACCION.

IV.1.- TEORIA DE PERTURBACIONES USANDO FUNCIONES DE ONDA ANTISIMETRIZADAS

ANTES DE EMPEZAR CON ESTE TRATAMIENTO, ES NECESARIO HACER UNA SERIE DE CONSIDERACIONES RESPECTO A LOS EFECTOS DE SIMETRIA DE PARTICULAS IDENTICAS COMO ES EL CASO DE LOS ELECTRONES, Y JUSTIFICAR SU NECESIDAD.

EN MECANICA CUANTICA EL CONCEPTO DE PARTICULA IDENTICA DIFIERE DE MANERA RADICAL DE LA VIEJA IDEA CLASICA. MIENTRAS QUE EN ESTA ULTIMA SE PUEDEN "IDENTIFICAR" LAS PARTICULAS EN LA PRIMERA TAL COSA ES IMPOSIBLE. LA EXPLICACION DE ESTA DIFERENCIA ES DADO POR EL PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE DE HEISEN --

BERG ^L18 . POR ESO SE ENTIENDE QUE LA IDENTIDAD DE LAS PARTICULAS EN MECANICA CUANTICA VA LIGADO INTIMAMENTE EN QUE ESTAS SON ABSOLUTAMENTE INDISTINGUIBLES. A ESTO SE LE DA EL NOMBRE DE PRINCIPIO DE INDISTINGUIBILIDAD DE LAS PARTICULAS IDENTICAS QUE JUEGA UN PAPEL FUNDAMENTAL EN EL ESTUDIO MECANICO-CUANTICO DE UN SISTEMA CONSTITUIDO POR PARTICULAS IDENTICAS.

EN REALIDAD CUANDO SE EFECTUAN CALCULOS EN SISTEMAS DE MUCHAS PARTICULAS Y EN LA APROXIMACION DEL NUCLEO FIJO, LAS INTERACCIONES SE EFECTUAN ENTRE ESTE TIPO DE PARTICULAS IDENTICAS, ES DECIR, LOS ELECTRONES EN NUESTRO CASO. DE ESTE MODO, SI TODAS LAS PARTICULAS SON IDENTICAS (ES DECIR, $m = m_j$, DONDE $j = 1, \dots, Z$ ELECTRONES), ESTO QUIERE DECIR QUE LAS PARTICULAS NO DIFIEREN UNAS DE OTRAS Y FORMALMENTE, SIGNIFICA QUE EL HAMILTONIANO DEL SISTEMA NO CAMBIA BAJO EL INTERCAMBIO DE CUALQUIER PAR DE PARTICULAS. O SEA, EN VIRTUD DE SU IDENTIDAD, LOS ESTADOS O VALORES PROPIOS QUE SE OBTENGAN EN ESTE SISTEMA MEDIANTE LA PERMUTACION DE UN PAR DE PARTICULAS, DEBEN SER COMPLETAMENTE EQUIVALENTES DESDE EL PUNTO DE VISTA FISICO. LO QUE QUIERE DECIR QUE LA FUNCION DE ONDA DEL SISTEMA VARIARA EN UN FACTOR DE FASE SIN IMPORTANCIA.

DENOTEMOS A ESTE PROCESO DE INTERCAMBIO DE UN PAR DE PARTICULAS k Y r COMO \hat{P}_{kr} . SEA ADEMAS $\psi_{AB}(k,r)$ LA FUNCION DE ONDA DEL SISTEMA, DONDE \hat{P}_{kr} LAS VARIABLES k Y r DESIGNAN EL CONJUNTO DE TRES COORDENADAS Y LA PROYECCION DEL SPIN DE CADA UNA DE LAS PARTICULAS. ENTONCES LA CONDICION DE QUE LAS PARTICULAS SEAN IDENTICAS SE EXPRESA MATEMATICAMENTE COMO QUE EL OPERADOR HAMILTONIANO \hat{H}_{AB} CONMUTA CON EL OPERADOR DE INTERCAMBIO \hat{P}_{kr} ; O SEA

$$[\hat{P}_{kr}, \hat{H}_{AB}] = 0 \quad \dots (1)$$

SI EN ESTAS CONDICIONES LA FUNCION DE ONDA DEL SISTEMA PUEDE VARIAR SOLAMENTE EN UN FACTOR DE FASE, ENTONCES DEBE TENERSE

$$\hat{P}_{kr} \psi(\xi_k, \xi_r) = e^{i\theta} \psi(\xi_k, \xi_r) \quad \dots (2)$$

SIENDO θ UNA CONSTANTE REAL. EL RESULTADO DE APLICAR DE NUEVO EL OPERADOR DE INTERCAMBIO \hat{P}_{kr} ES VOLVER DE NUEVO AL ESTADO INICIAL. ES DECIR,

$$(\hat{P}_{kr})^2 \psi(\xi_k, \xi_r) = \hat{P}_{kr} \cdot (\hat{P}_{kr} \psi(\xi_k, \xi_r)) \quad \dots (3)$$

SUBSTITUYENDO (2) EN (3) TENEMOS

$$\begin{aligned} (\hat{P}_{kr})^2 \Psi(\vec{r}_k, \vec{r}_r) &= \hat{P}_{kr} e^{i\delta} \Psi(\vec{r}_k, \vec{r}_r) = e^{i\delta} \hat{P}_{kr} \Psi(\vec{r}_k, \vec{r}_r) \\ &= e^{i\delta} \cdot e^{i\delta} \Psi(\vec{r}_k, \vec{r}_r) = e^{2i\delta} \Psi(\vec{r}_k, \vec{r}_r) \end{aligned}$$

$$\therefore (\hat{P}_{kr})^2 \Psi(\vec{r}_k, \vec{r}_r) = e^{2i\delta} \Psi(\vec{r}_k, \vec{r}_r) \dots (4)$$

COMO PUEDE VERSE EN (4) LA FUNCION DE ONDA QUEDA MULTIPLICADA POR EL FACTOR $e^{2i\delta}$. TOMANDO ESTE RESULTADO EN CUENTA TENEMOS QUE SI

$$\hat{P}_{kr} \Psi(\vec{r}_k, \vec{r}_r) = \Psi(\vec{r}_r, \vec{r}_k) \quad \text{y} \quad (\hat{P}_{kr})^2 \Psi(\vec{r}_k, \vec{r}_r) = \Psi(\vec{r}_k, \vec{r}_r)$$

LO QUE QUIERE DECIR QUE $e^{2i\delta} = 1$, O EN SU DEFECTO $e^{i\delta} = \pm 1$

ESTO ES, EL OPERADOR DE INTERCAMBIO \hat{P}_{kr} TIENE SOLO DOS IEGEN VALORES ± 1 . AQUI HEMOS LLEGADO AL RESULTADO DE QUE EXISTEN SOLO DOS POSIBILIDADES: QUE LA FUNCION DE ONDA $\Psi(\vec{r}_k, \vec{r}_r)$ O ES SIMETRICA, O ES ANTISIMETRICA. UNA EIGENFUNCION $\Psi_s(\vec{r}_k, \vec{r}_r)$ QUE CORRESPONDE AL EIGENVALOR $e^{i\delta} = 1$, ES LLAMADA UNA FUNCION - SIMETRICA DEFINIDA POR LA ECUACION

$$\hat{P}_{kr} \Psi_s(\vec{r}_k, \vec{r}_r) = \Psi_s(\vec{r}_k, \vec{r}_r)$$

ES DECIR, LA FUNCION SIMETRICA ES AQUELLA QUE NO CAMBIA EN ABSOLUTO COMO RESULTADO DEL INTERCAMBIO DE UN PAR DE PARTICULAS --- IDENTICAS k y r. OTRA EIGENFUNCION $\Psi_a(\vec{r}_k, \vec{r}_r)$ QUE CORRESPONDE AL-

EIGENVALOR $e^{i\delta} = -1$, ES LLAMADA UNA FUNCION ANTISIMETRICA DEFINIDA POR LA ECUACION $\hat{P}_{kr} \Psi_a(\vec{r}_k, \vec{r}_r) = -\Psi_a(\vec{r}_k, \vec{r}_r)$. ES DECIR, ESTO NOS INDICA QUE LA FUNCION DE ONDA CAMBIA DE SIGNO AL INTERCAMBIO DE UN PAR DE PARTICULAS k DE LA MOLECULA A y r DE LA MOLECULA B.

EN GENERAL, LA PROPIEDAD DE LAS PARTICULAS IDENTICAS DE PODER DESCRIBIRSE POR FUNCIONES DE ONDA SIMETRICAS O FUNCIONES DE ONDA ANTISIMETRICAS DEPENDERA DE QUE GENERO DE PARTICULAS SE ESTA HABLANDO. EN EFECTO, EXPERIMENTALMENTE SE HA DEMOSTRADO QUE AQUELLAS PARTICULAS QUE SON DESCRITAS POR FUNCIONES DE ONDA SIMETRICAS SON LLAMADAS BOSONES PORQUE OBEDECEN LA ESTADISTICA DE BOSE-EINSTEIN Y PARTICULAS QUE SON DESCRITAS POR FUNCIONES DE ONDA ANTISIMETRICA SON LLAMADAS FERMIONES PORQUE -

OBEDECEN LA ESTADISTICA DE FERMI-DIRAC, COMO LOS ELECTRONES.

LA GENERALIZACION DEL RESULTADO APUNTADO ARRIBA DE UN SISTEMA QUE ESTE CONSTITUIDO POR UN NUMERO ARBITRARIO DE Z - FERMIONES ES INMEDIATA. ESTO SE PUEDE REALIZAR POR INDUCCION - PARTIENDO DE UN SISTEMA QUE CONSTE DE DOS PARTICULAS IDENTICAS - k y r CUYA FUNCION ES $\Psi(A_k, B_r)$ LA CUAL ES UNA SOLUCION DE LA - ECUACION DE SCHROEDINGER. ENTONCES, EN VIRTUD DE SU PROPIE - DAD, LOS FERMIONES SE PUEDEN INTERCAMBIAR RESULTANDO, A TRAVES - DE APLICAR EL OPERADOR DE INTERCAMBIO, LA FUNCION $\Psi(A_r, B_k)$ MIS - MA QUE SERA TAMBIEN UNA SOLUCION DE LA ECUACION DE SCHROEDINGER. DE ESTAS DOS SOLUCIONES SE CONSTRUYE UNA NUEVA SOLUCION QUE CUM - PLA CON LOS REQUISITOS DE SIMETRIA.

SIGUIENDO CON ESTE CASO PARTICULAR, EL HAMILTONIA - NO QUE DESCRIBIERA A ESTAS DOS PARTICULAS k y r SERA

$$(5) \dots \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V_k(r_k, \sigma_{zk}) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V_r(r_r, \sigma_{zr})$$

DONDE σ_{zr} y σ_{zk} REPRESENTAN LAS COMPONENTES DEL SPIN DE LA - PARTICULA r y k RESPECTIVAMENTE. A PRIMERA APROXIMACION CUANDO LAS PARTICULAS NO INTERACTUAN, LAS FUNCIONES DE ONDA PARA EL -- SISTEMA TOTAL PUEDE SER EXPRESADO COMO UN PRODUCTO DE FUNCIONES DE ONDA DE LAS PARTICULAS INDIVIDUALES. SEAN POR EJEMPLO,

$$\Psi_{Ek}(r_k, \sigma_{zk}) \quad \gamma \quad \Psi_{Er}(r_r, \sigma_{zr})$$

FUNCIONES DE ONDA DE LAS PARTICULAS k y r RESPECTIVAMENTE DONDE E_k Y E_r REPRESENTAN EL ESTADO EN QUE SE ENCUENTRA LA PARTICULA - k y E_r EL ESTADO DE LA PARTICULA r. USANDO ESTA NOTACION, UNA - FUNCION DE ONDA NORMALIZADA PARA EL SISTEMA TOTAL PUEDE SER ES - CRITA EN FORMA ESPECIFICA COMO

$$\Psi(k, r) = \Psi_{Ek}(r_k, \sigma_{zk}) \cdot \Psi_{Er}(r_r, \sigma_{zr}) \dots (6)$$

ESTA FUNCION DE ONDA NO ESTA FORMADA NECESARIAMENTE DEL POSTULA - DO DE LAS PARTICULAS IDENTICAS, YA QUE NO PODEMOS ASEGURARLO. •
ESTA DIFICULTAD ES REMEDIADA HACIENDO LA

SIGUIENTE COMBINACION

$$\Psi_{\pm}(k, r) = N \left[\Psi_{Ek}(r_k, \sigma_{zk}) \Psi_{Er}(r_r, \sigma_{zr}) \pm \Psi_{Er}(r_r, \sigma_{zr}) \Psi_{Ek}(r_k, \sigma_{zk}) \right]$$

LA CUAL CUMPLE LOS REQUISITOS DE SIMETRIA PORQUE SI NOSOTROS TO - MAMOS EL SIGNO POSITIVO DE LA FUNCION SE TRATA DE PARTICULAS DE - BOSE Y POR EL CONTRARIO, SI TOMAMOS EL SIGNO NEGATIVO, SE TRATA - RA DE PARTICULAS DE FERMI. POR LO TANTO LAS FUNCIONES SIMETRI - CA Y ANTISIMETRICA ESTARAN DADAS POR

$$\Psi_s(k, r) = N_s \left[\Psi(k, r) + \Psi(r, k) \right] \quad \dots (8)$$

$$\Psi_a(k, r) = N_a \left[\Psi(k, r) - \Psi(r, k) \right] \quad \dots (9)$$

DONDE N_s Y N_a SON CONSTANTES DE NORMALIZACION DE FUNCIONES SIMETRICA Y ANTISIMETRICA RESPECTIVAMENTE. PARA ENCONTRAR ESTAS -- CONSTANTES DE LAS ECUACIONES (8) Y (9) QUEDAN DETERMINADAS POR LA CONDICION DE NORMALIZACION DE DICHAS FUNCIONES:

$$\int \Psi_s^* \Psi_s dv = 1 ; \quad \int \Psi_a^* \Psi_a dv = 1$$

SUBSTITUYENDO LAS FUNCIONES (8) Y (9) BAJOS ESTAS CONDICIONES, SE ENCUENTRA QUE

$$\begin{aligned} \int [\Psi_s(k, r)]^2 dv &= \int \left[N_s \{ \Psi(k, r) + \Psi(r, k) \} \right]^2 dv \\ &= N_s^2 \left[\int (\Psi(k, r))^2 dv + \int (\Psi(r, k))^2 dv + 2 \int \Psi(k, r) \Psi(r, k) dv \right] = 1 \quad \dots (10) \end{aligned}$$

LA TERCERA INTEGRAL DEL LADO DERECHO DE LA ECUACION QUE CONSTA DE $\Psi(k, r)$ Y $\Psi(r, k)$ SE LE LLAMA INTEGRAL DE SOLAPAMIENTO Y SE LE DENOTA CON LA LETRA S.

DE ESTA FORMA, LA ECUACION (10) SE REDUCE A

$$(N_s)^2 [2 - 2S] = 1 \quad \dots (11)$$

Y ESTO SUCEDE PORQUE LAS FUNCIONES DE ONDA $\Psi(k, r)$ Y $\Psi(r, k)$ ESTAN NORMALIZADAS A LA UNIDAD

POR LO TANTO

$$N_s = \pm \sqrt{\frac{1}{2(1+S)}} \quad \dots (12)$$

COMO HABIAMOS COMENTANDO ANTERIORMENTE LA INTERACCION ENTRE LOS ELECTRONES SE PUEDE APROXIMAR, EN CIERTOS CASOS, SEA DESPRECIA-

BLE, LO QUE SIGNIFICA QUE LA INTEGRAL DE SOLAPAMIENTO SEA IGUAL A 0. ENTONCES LA CONSTANTE DE NORMALIZACION TENDRA QUE SER --- $N_s = (\frac{1}{2})$. CUANDO SE TRATA DE LA SOLUCION ANTISIMETRICA, LA - CONSTANTE DE NORMALIZACION SERA $N_a = (1/2(1-s))^{\frac{1}{2}}$, QUE APROXIMAN DO LAS $s = 0$ QUEDA $N_a = (1/2)^{\frac{1}{2}}$

NOTESE QUE ESTAMOS CONSIDERANDO UNA CONDICION MUY- IMPORTANTE Y ES EL HECHO DE QUE LOS ESTADOS E EN QUE SE ENCUEN- TRAN LAS PARTICULAS IDENTICAS, SON DISTINTOS; COMO QUE SON FER- MIONES. ES DECIR, $E_k \neq E_r$. SIN EMBARGO, CUANDO $E_k = E_r$ SE TRA TA DE BOSONES. FINALMENTE TENEMOS QUE PARA UN SISTEMA DE DOS - PARTICULAS

$$\Psi_{\pm}(k, r) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi(k, r) \pm \Psi(r, k)] \quad \dots \quad (13)$$

TOMEMOS NADA MAS LA REPRESENTACION DE UN SISTEMA - DE FERMIONES. PARA CONTINUAR CON EL DESARROLLO, CONSIDEREMOS - UN SISTEMA DE TRES PARTICULAS IDENTICAS. POR LO ANTERIOR, TENE MOS QUE LA FUNCION QUE LOS DESCRIBE TIENE QUE SER ANTISIMETRICA

$$\Psi_2(r, k, j) = N_2 [\Psi(r, k, j) - \Psi(k, r, j) + \Psi(k, j, r) - \Psi(j, k, r) + \Psi(j, r, k) - \Psi(r, j, k)]$$

UTILIZANDO EL HECHO DE QUE LAS FUNCIONES ESTAN NORMALIZADAS DOS A DOS Y QUE DESPRECIAMOS LA INTERACCION MUTUA, TENEMOS QUE EL - FACTOR DE NORMALIZACION LLEGA A SER $N = (1/6)^{\frac{1}{2}} = (1/1.2.3)^{\frac{1}{2}} = (1/3!)^{\frac{1}{2}}$. FINALMENTE, GENERALIZANDO^a A Z FERMIONES ESTE PROCE- SO DE ANTISIMETRIZACION DE LAS FUNCIONES DE ONDA RESULTA SER -- QUE EXISTEN Z! PERMUTACIONES DIFERENTES DE LAS PARTICULAS. EN- TONCES LAS SUCESIVAS PERMUTACIONES O INTERCAMBIOS DE PARES DE - PARTICULAS IDENTICAS CONDUCE A LA CONSTRUCCION DE LA FUNCION -- ANTISIMETRICA DE LA SIGUIENTE FORMA

$$\begin{aligned} \Psi_2(1, 2, 3, \dots, Z) &= (1/Z!)^{\frac{1}{2}} \sum (-1)^n \hat{P}_n \Psi(1, 2, 3, \dots, Z) \\ \dots (15) \quad &= (1/Z!)^{\frac{1}{2}} \sum (-1)^n \hat{P}_n \Psi_{E_1}(1) \Psi_{E_2}(2) \dots \Psi_{E_Z}(Z) \end{aligned}$$

DONDE E_z ES LA COLECCION DE NUMEROS CUANTICOS QUE CARACTERIZAN- AL ESTADO CUANTICO DE LA PARTICULA Z, Y n ES EL NUMERO DE PERMU TACIONES. PODEMOS EXPRESAR LA FUNCION (15) EN FORMA DE UN DE TERMINANTE

$$\Psi_2(1, 2, \dots, Z) = (Z!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \Psi_{E_1}(1) & \Psi_{E_1}(2) & \dots & \Psi_{E_1}(Z) \\ \Psi_{E_2}(1) & \Psi_{E_2}(2) & \dots & \Psi_{E_2}(Z) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_{E_Z}(1) & \Psi_{E_Z}(2) & \dots & \Psi_{E_Z}(Z) \end{vmatrix}$$

$$\psi_a(1, 2, 3, \dots, Z) = \frac{1}{Z!} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(Z) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_Z(1) & \dots & \psi_Z(Z) \end{vmatrix} \dots (15)$$

AL CONSIDERAR LOS REQUISITOS DE SIMETRIA DE LA FUNCION DE ONDA, HEMOS CONSTRUIDO UNA FUNCION DETERMINANTAL (15) CUYO DETERMINANTE ES CONOCIDO COMO DETERMINANTE DE SLATER. EN GENERAL, SE DICE QUE UN SISTEMA DE PARTICULAS IDENTICAS SATISFACE EL PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI SI SON DESCRITAS POR FUNCIONES DE ONDA QUE SON ANTISIMETRICAS CON RESPECTO AL INTERCAMBIO DE CUALQUIER PAR DE PARTICULAS. Y ADEMAS, CUANDO TRATAMOS EN LA APROXIMACION NO RELATIVISTA, EL OPERADOR HAMILTONIANO NO CONTIENE LOS OPERADORES DE SPIN. DE AQUI QUE LA FUNCION DE ONDA PRODUCTO SE REDUCE A LA FORMA DE UN PRODUCTO DE FUNCIONES -- QUE DEPENDEN SOLAMENTE DE LAS COORDINADAS ESPACIALES O EN UNA COMBINACION LINEAL DE LAS MISMAS.

EXAMINEMOS MAS DETALLADAMENTE LA SOLUCION (15) Y SUPONGAMOS UN SISTEMA DE DOS MOLECULAS A Y B CON UN NUMERO DE ELECTRONES N Y M RESPECTIVAMENTE. ENTONCES LA SOLUCION ENCONTRADA POR MEDIO DE TEORIA DE PERTURBACIONES NECESITA CONVERGER A UNA SOLUCION ψ_{AB} QUE SEA ANTISIMETRICA CON RESPECTO AL INTERCAMBIO DE LOS ELECTRONES, COMO HEMOS ENCONTRADO ANTERIORMENTE. PERO DEBIDO A LA PECULIARIDAD DEL SISTEMA DE N + M ELECTRONES, SU HAMILTONIANO $\hat{H}_{AB} = \hat{H}_{AB}^0 + \hat{V}_{AB}$ NO ES LA UNICA MANERA DE REPRESENTARSE SINO QUE HAY UNA COMBINACION DE N + M ELECTRONES TOMADOS DE N EN N O M EN M; ES DECIR, LOS N + M ELECTRONES SE PUEDEN DIVIDIR EN DOS GRUPOS, UNO QUE CONTENGA N ELECTRONES Y OTRO M ELECTRONES; EN OTRAS PALABRAS HAY LA SIGUIENTE COMBINACION

$$C_{N+M}^N = \frac{(N+M)!}{N!(N+M-N)!} = \frac{(N+M)!}{N!M!} = C \quad (16)$$

ENTONCES LOS CORRESPONDIENTES C DIFERENTES HAMILTONIANOS DE ORDEN CERO CADA UNO TIENE SU CORRESPONDIENTE FUNCION DE ONDAS PROPIAS ψ_{AB}^0 Y TODAS ESTAS SON FUNCIONES PROPIAS DEGENERADAS DEL -

HAMILTONIANO TOTAL A SEPARACION INFINITA. DE ESTA FORMA LA UNICA COMBINACION ANTISIMETRICA SE PUEDE CONSTRUIR SUMANDO LAS C DIFERENTES Ψ_{AB}^0 , CON SUS RESPECTIVOS SIGNOS DEPENDIENDO DEL NUMERO DE INTERCAMBIOS (PAR O IMPAR) QUE SE REQUIERA PARA REPRODUCIR EL ORIGINAL, DEL MISMO MODO COMO EN (15).

EN EFECTO, SI EN VEZ DE HABER Z! PERMUTACIONES ENTRE LOS ELECTRONES, EN ESTAS CONDICIONES HABRA C COMBINACIONES, SUSTITUYENDO POR LO TANTO Z! POR C QUEDANDO FINALMENTE

$$\Psi_{AB}^0 = (c)^{-1/2} \sum_n (-1)^n \hat{P}_n \Psi_{E_1} (1) \dots \Psi_{E_{N+M}} (17)$$

HAGAMOS LA SIGUIENTE DEFINICION: UNA FUNCION DE ONDA ESTA ANTISIMETRIZADA SI SE APLICA EL OPERADOR (\widehat{ANT}) A LA FUNCION DE ONDA DE ORDEN CERO Ψ_{AB}^0 , O SEA DE (17)

$$(\widehat{ANT}) = (c)^{-1/2} (1 - \hat{P}_{AB}^1 + \hat{P}_{AB}^2 - \dots) (18)$$

DONDE $c^{-1/2}$ ASEGURA QUE Ψ_{AB}^0 ESTA NORMALIZADA SI LAS MOLECULAS A Y B ESTAN SEPARADAS INFINITAMENTE. EN ESTAS ECUACIONES (18) EL OPERADOR $(1 - \hat{P}_{AB}^1 + \hat{P}_{AB}^2 - \dots)$ GENERA C DIFERENTES FUNCIONES INCLUYENDO SU SIGNO. DE ESTE MODO, EL OPERADOR UNIDAD NO INTERCAMBIA NINGUN ELECTRON, Y EL OPERADOR \hat{P}_{AB}^1 INTERCAMBIA UN SIMPLE PAR DE ELECTRONES ENTRE Ψ_A^0 Y Ψ_B^0 ETC.^{AB} NOTESE QUE SI SE OPERA SOBRE UNA FUNCION ANTISIMETRIZADA CON EL OPERADOR (18), SE OBTIENE C VECES LA FUNCION OPERADA, LO QUE QUIERE DECIR QUE EL OPERADOR ANTISIMETRIZADOR APLICADA A SI MISMO ES $c^{1/2} (\widehat{ANT})$ O SEA

$$(\widehat{ANT})(\widehat{ANT}) = c^{1/2} (\widehat{ANT}) \dots (19)$$

ASI UTILIZANDO UNA FUNCION DE ONDA DE LA FORMA -- (17), ESTA NO SUFRIRA DE LOS DEFECTOS DE AQUELLA FUNCION QUE NO SEA ANTISIMETRICA; ENTONCES LA ENERGIA ASOCIADA A LA FUNCION $(\widehat{ANT})\Psi_{AB}^0$ CONTENDRA LOS TERMINOS DE INTERCAMBIO QUE SON ESSENCIALES PARA UNA CORRECTA DESCRIPCION DE LAS INTERACCIONES A CORTAS DISTANCIAS. ADEMÁS PARA QUE ESTA SOLUCION SEA PRECISA, ES NECESARIO QUE, EN EL LIMITE CUANDO LAS MOLECULAS A Y B ESTAN SEPARADAS INFINITAMENTE $(\widehat{ANT})\Psi_{AB}^0$ DE LA MISMA ENERGIA -- QUE LA FUNCION NO ANTISIMETRIZADA Ψ_{AB}^0 ESTO NOS LLEGA A CONCLUIR QUE DICHA FUNCION ANTISIMETRIZADA SEA UNA ACEPTABLE FUN-

CIÓN DE ONDA DE ORDEN CERO.

Y COMO DECÍAMOS ANTERIORMENTE, AL INICIO DE ESTA SECCIÓN, LA FUNCIÓN DE ONDA ANTISIMETRIZADA DEL TIPO (17) NO ES UNA FUNCIÓN PROPIA DEL OPERADOR HAMILTONIANO DE ORDEN CERO, VIOLANDO EL POSTULADO FUNDAMENTAL DE TEORÍA DE PERTURBACIONES. ES POR ESO QUE EL TRATAMIENTO ALTERNATIVO A ESTA TEORÍA DEBE DARSE PARA PODER ENCONTRAR LAS CORRECCIONES A LA FUNCIÓN DE ONDA (ANT) Ψ_{AB}^0 . EL PROCEDIMIENTO QUE SE SIGUE ES DE ITERACIONES SUCCESIVAS USANDO FUNCIONES DE ONDA ANTISIMETRIZADAS, EN PARTICULAR DE LA FORMA (17).

IV.2.- TEORÍA DE PERTURBACIONES DE LA FORMA DE ITERACIONES SUCCESIVAS USANDO (ANT) Ψ_{AB}^0 COMO FUNCIÓN DE ONDA DE ORDEN CERO.

LA FUNCIÓN ANTISIMETRIZADA (ANT) Ψ_{AB}^0 ES ENTONCES UNA FUNCIÓN DE ORDEN CERO DE BUENA APROXIMACIÓN A LA FUNCIÓN EXACTA DEL ESTADO BASE DE LA FUNCIÓN Ψ_{AB} DE \hat{H}_{AB}^0 Y CUYA ENERGÍA DEL ESTADO BASE ESTA DADA POR $E_{AB} = E_{AB}^0 + E'_{AB}$ SIENDO E'_{AB} LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN DE NUESTRO INTERÉS Y SUPONGAMOS ADEMÁS QUE LA FUNCIÓN Ψ_{AB} PUEDE SER OBTENIDA SUMÁNDOLE UNA CORRECCIÓN A (ANT) Ψ_{AB}^0 ; LLAMEMOS A ESTA CORRECCIÓN Ψ'_{AB} . ENTONCES NUESTRO TRABAJO SUCCESIVO SERÁ DETERMINAR ESTA FUNCIÓN CORRECCIÓN ASÍ COMO LA ENERGÍA DE INTERACCIÓN CORRESPONDIENTE.

LA FUNCIÓN Ψ'_{AB} PUEDE SER DETERMINADA SEGUN LA CONDICIÓN DE QUE LA FUNCIÓN DEL ESTADO BASE Ψ_{AB} DEBA CUMPLIR LA ECUACIÓN DE SCHROEDINGER

$$(\hat{H}_{AB} - E_{AB}) \Psi_{AB} = 0 \quad \dots \quad (20)$$

SUBSTITUYENDO LA FUNCIÓN Ψ_{AB} DE LA ECUACIÓN (20) POR (ANT) $\Psi_{AB}^0 + \Psi'_{AB}$, TENEMOS UNA ECUACIÓN LINEAL HOMOGÉNEA DE LA FORMA SIGUIENTE

$$(\hat{H}_{AB} - E_{AB})(\text{ANT}) \Psi_{AB}^0 + (\hat{H}_{AB} - E_{AB}) \Psi'_{AB} = 0$$

PERO COMO LOS OPERADORES (ANT) Y \hat{H}_{AB} CONMUTAN, ENTONCES LA ECUACIÓN ANTERIOR SE PUEDE PONER COMO

$$(\text{ANT})(\hat{H}_{AB} - E_{AB}) \Psi_{AB}^0 + (\hat{H}_{AB} - E_{AB}) \Psi'_{AB} = 0 \quad (21)$$

AL MISMO TIEMPO SI SUBSTITUIMOS EL HAMILTONIANO --
TOTAL Y LA ENERGIA TOTAL DEL ESTADO BASE POR

$\widehat{H}_{AB}^0 + \widehat{V}_{AB}$ Y $E_{AB}^0 + E_{AB}'$, RESPECTIVAMENTE, LA ECUACION (21) SE ---
TRANSFORMA FINALMENTE EN

$$(\widehat{ANT})(\widehat{H}_{AB}^0 + \widehat{V}_{AB})\psi_{AB}^0 + (\widehat{ANT})(\widehat{V}_{AB} - E_{AB}')\psi_{AB}^0 + (\widehat{H}_{AB} - E_{AB})\psi_{AB}' = 0; (23)$$

EL PRIMER TERMINO DE (23) ES NECESARIAMENTE CERO-
POR LA RAZON DE $(\widehat{H}_{AB}^0 - E_{AB}^0)\psi_{AB}^0 = 0$ REPRESENTA LA ECUACION DE -
SCHROEDINGER DEL SISTEMA SEPARADO INFINITAMENTE, POR LO TANTO -
(23) SE CONVIERTE EN LA SIGUIENTE ECUACION LINEAL CUYAS FUNCIO-
NES TENDRAN QUE SER LINEALMENTE INDEPENDIENTES, ES DECIR, ORTO-
GONALES ENTRE SI

$$(\widehat{ANT})(\widehat{V}_{AB} - E_{AB}')\psi_{AB}^0 + (\widehat{H}_{AB} - E_{AB})\psi_{AB}' = 0 \dots (24)$$

CON $\langle (\widehat{ANT})\psi_{AB}^0 | \psi_{AB}' \rangle = 0 \dots (25)$

AHORA SI OPERAMOS POR LA IZQUIERDA POR EL $C^{-1/2}$ --
(ANT), UTILIZANDO LAS PROPIEDADES DE QUE EL OPERADOR ANTISIME--
TRIZADOR CONMUTA CON EL HAMILTONIANO TOTAL Y EL HECHO DE (19) -
TENEMOS

$$C^{-1/2}(\widehat{ANT}) \left[(\widehat{ANT})(\widehat{V}_{AB} - E_{AB}')\psi_{AB}^0 + (\widehat{H}_{AB} - E_{AB})\psi_{AB}' \right] = C^{-1/2}(\widehat{ANT})^2(\widehat{V}_{AB} - E_{AB}')\psi_{AB}^0$$

$$+ C^{-1/2}(\widehat{ANT})(\widehat{H}_{AB} - E_{AB})\psi_{AB}' = C^{-1/2}C^{+1/2}(\widehat{ANT})(\widehat{V}_{AB} - E_{AB}')\psi_{AB}^0 + C^{-1/2}(\widehat{ANT}) \cdot$$

$$(\widehat{H}_{AB} - E_{AB})\psi_{AB}' =$$

$$= (\widehat{ANT})(\widehat{V}_{AB} - E_{AB}')\psi_{AB}^0 + (\widehat{H}_{AB} - E_{AB})C^{-1/2}(\widehat{ANT})\psi_{AB}' \quad (26)$$

ESTA ECUACION (26) NOS CONDUCE A UNA IMPORTANTE --
PROPIEDAD DE LA FUNCION CORRECCION ψ_{AB}' : QUE SI COMPARAMOS ESTA
ECUACION CON (24) TENEMOS

$$C^{-1/2}(\widehat{ANT})\psi_{AB}^0 = \psi_{AB}' \quad (27)$$

LO QUE QUIERE DECIR ES QUE (27) ES UNA SOLUCION DE (24) Y -
ADEMAS QUE ESTA TIENE QUE SER ANTISIMETRICA.

OBSERVEMOS MAS DE CERCA LA ECUACION (24). EN EL
SEGUNDO TERMINO SUBSTITUYAMOS LOS VALORES CORRESPONDIENTE AL --
HAMILTONIANO Y A LA ENERGIA ADQUIRIENDO LA FORMA SIGUIENTE

$$(\widehat{ANT})(\widehat{V}_{AB}-E'_{AB})\Psi_{AB}^0 + (\widehat{H}_{AB}-E_{AB})\Psi_{AB}^1 = (\widehat{ANT})(\widehat{V}_{AB}-E'_{AB})\Psi_{AB}^0 + (\widehat{H}_{AB}^0-E_{AB}^0)\Psi_{AB}^1 + (\widehat{V}_{AB}-E'_{AB})\Psi_{AB}^1 = 0$$

SI MULTIPLICAMOS POR LADO IZQUIERDO POR EL COMPLEJO CONJUGADO --
DE Ψ_{AB}^0 E INTEGRANDO A TODO EL ESPACIO TENEMOS, EN LA ECUACION --
ANTERIOR

$$0 = \langle \Psi_{AB}^0 | (\widehat{ANT})(\widehat{V}_{AB}-E'_{AB}) | \Psi_{AB}^0 \rangle + \langle \Psi_{AB}^0 | (\widehat{H}_{AB}-E_{AB}^0) | \Psi_{AB}^1 \rangle + \langle \Psi_{AB}^0 | (\widehat{V}_{AB}-E'_{AB}) | \Psi_{AB}^1 \rangle$$

DESPEJANDO EL TERCER TERMINO, APROVECHANDO LA HERMITICIDAD DE --
 \widehat{H} Y DESARROLLANDO EL PRIMER TERMINO TENEMOS

$$\langle \Psi_{AB}^0 | (\widehat{V}_{AB}-E'_{AB}) | \Psi_{AB}^1 \rangle = -\langle \Psi_{AB}^0 | (\widehat{ANT})\widehat{V}_{AB} | \Psi_{AB}^0 \rangle + E'_{AB} \langle \Psi_{AB}^0 | (\widehat{ANT})\Psi_{AB}^0 \rangle + \langle \Psi_{AB}^1 | \widehat{H}_{AB}^0 - E_{AB}^0 | \Psi_{AB}^0 \rangle$$

PERO COMO $(\widehat{H}_{AB}^0 - E_{AB}^0)\Psi_{AB}^0 = 0$, EL RESULTADO ANTERIOR SE REDUCE
A DOS TERMINOS UNICAMENTE. FINALMENTE, DESPEJANDO E'_{AB} TENEMOS-

$$N \langle \Psi_{AB}^0 | (\widehat{V}_{AB}-E'_{AB}) | \Psi_{AB}^1 \rangle = E'_{AB} - E_{AB}^1 \quad (28)$$

DONDE $N = \langle \Psi_{AB}^0 | (\widehat{ANT})\Psi_{AB}^0 \rangle^{-1}$ y $E_{AB}^1 = \frac{\langle (\widehat{ANT})\Psi_{AB}^0 | \widehat{V}_{AB} | \Psi_{AB}^0 \rangle}{\langle \Psi_{AB}^0 | (\widehat{ANT}) | \Psi_{AB}^0 \rangle}$

ESTA ULTIMA RELACION NOS DICE QUE SEGUN EL PRINCIPIO VARIACIONAL, E_{AB}^1 SERA UNA COTA SUPERIOR A LA ENERGIA DE INTERACCION E'_{AB} . POR LO TANTO (28) SERA SIEMPRE NEGATIVA. COMO PUEDE VERSE, EL PROBLEMA SE REDUCE AHORA A ENCONTRAR UNA FUNCION DE ONDA Ψ_{AB}^1 ADECUADA.

EN EFECTO, COMO YA SE DEMOSTRO MAS ARRIBA QUE LA -

SOLUCION EXACTA DE (24) NECESITA SER ANTISIMETRICA RESPECTO AL INTERCAMBIO DE UN PAR DE ELECTRONES ENTRE EL SISTEMA AB, ES NATURAL EXPRESAR Ψ_{AB}^i EN TERMINOS DE UN CONJUNTO COMPLETO DE FUNCIONES ANTISIMETRIZADAS DEL TIPO $(\widehat{ANT}) \Psi_{AB_i}$; ES DECIR

$$\Psi_{AB}^i = \sum b_i (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_i} \quad (29)$$

SUSTITUYAMOS (29) EN (24). MULTIPLICANDO A LA IZQUIERDA POR $(\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j}^*$ E INTEGRANDO DA LA FORMA ADECUADA DE LOS COEFICIENTES b_i 's

$$\langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} | (\widehat{ANT}) (\widehat{V}_{AB} - E_{AB}) | \Psi_{AB}^0 \rangle + b_j \langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB} - E_{AB} | (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} \rangle + \sum_{i \neq j} b_i \langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB} - E_{AB} | (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_i} \rangle = 0$$

UTILIZANDO LAS PROPIEDADES DE HERMITICIDAD DE \widehat{H} Y LA RELACION (19) TENEMOS

$$0 = c^{1/2} \langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} | \widehat{V}_{AB} - E_{AB} | \Psi_{AB}^0 \rangle + c^{1/2} b_j \langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB} - E_{AB} | \Psi_{AB_j} \rangle + c^{1/2} \sum_{i \neq j} b_i \langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB} - E_{AB} | \Psi_{AB_i} \rangle$$

DESPEJANDO b_j TENEMOS

$$b_j = - \frac{\langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} | \widehat{V}_{AB} - E_{AB} | \Psi_{AB}^0 \rangle}{\langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB} - E_{AB} | \Psi_{AB_j} \rangle} - \sum_{i \neq j} b_i \frac{\langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB} - E_{AB} | \Psi_{AB_i} \rangle}{\langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB} - E_{AB} | \Psi_{AB_j} \rangle}; \quad (30)$$

HAY UNA ECUACION COMO (30) PARA CADA UNA DE LAS FUNCIONES Ψ_{AB_j}

EN ESTA APROXIMACION LOS COEFICIENTES b_j 's SON ES-

PERADOS SER PEQUEÑOS DE TAL FORMA QUE RESOLVIENDO ITERATIVAMENTE PODEMOS ENCONTRAR LA EXPRESION MAS PRECISA PARA DICHO COEFICIENTE USANDO EL HECHO DE QUE LAS FUNCIONES Ψ_{AB_i} SON FUNCIONES ORTOGONALES PROPIAS DEL HAMILTONIANO DE ORDEN CERO. ENTONCES-- SUSTITUYENDO EL COEFICIENTE b_i -ESIMO DE LA EXPRESION (30) EN-ELLA MISMA, OBTENEMOS

$$\begin{aligned}
 b_j = & - \frac{\langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} | \widehat{V}_{AB-E_{AB}} | \Psi_{AB}^0 \rangle}{\langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB-E_{AB}} | \Psi_{AB_j} \rangle} - \sum_{i \neq j} \frac{\langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_i} | \widehat{V}_{AB-E_{AB}} | \Psi_{AB}^0 \rangle}{\langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_i} | \widehat{H}_{AB-E_{AB}} | \Psi_{AB_i} \rangle} + \\
 \times & \frac{\langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB-E_{AB}} | \Psi_{AB_i} \rangle}{\langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB-E_{AB}} | \Psi_{AB_j} \rangle} - \sum_{i \neq j} \sum_{k \neq i} b_k \frac{\langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_k} | \widehat{H}_{AB-E_{AB}} | \Psi_{AB_k} \rangle}{\langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_k} | \widehat{H}_{AB-E_{AB}} | \Psi_{AB_k} \rangle} \times \\
 \times & \frac{\langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB-E_{AB}} | \Psi_{AB_j} \rangle}{\langle (\widehat{ANT}) \Psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB-E_{AB}} | \Psi_{AB_j} \rangle} ; \quad (31)
 \end{aligned}$$

PODEMOS CONSEGUIR ITERACIONES DE ALTO ORDEN POR -- SUSTITUCIONES SUCESIVAS CONLLEVANDO A UNA SERIE INFINITA. LA -SERIE CONVERGERA SI LOS COEFICIENTES b_j 's SON PEQUEÑOS. SI ES-TA CONDICION SE CUMPLE, ENTONCES DIREMOS QUE EL PRIMER TERMINO-EN (31) CONSTITUYE "EL PRMER ORDEN EN PEQUEÑEZ", EL SEGUNDO TER-MINO " EL SEGUNDO ORDEN..." , ETC. SI EL PRIMER TERMINO DE --- (31) SE SUSTITUYE EN (29) DIREMOS QUE SU RESULTADO ES LA FUN-CION DE ONDA" A PRIMER ORDEN DE PERTURBACION" DE Ψ_{AB_i} ; EL SEGUN-DO TERMINO DE (31) SIGUIENDO ESTE MISMO PROCESO SERA LA FUNCION DE ONDA " A SEGUNDO ORDEN DE PERTURBACION, Y ASI SUCESIVAMEN-TE. POR LO TANTO, SI SUSTITUIMOS LAS FUNCIONES DE ONDA OBTENI-DAS ANTERIORMENTE EN (28) OBTENEMOS LAS CONTRIBUCIONES O CORREC-CIONES DE LA ENERGIA DEL ESTADO BASE APROXIMADAS A SEGUNDO Y --TERCER ORDEN RESPECTIVAMENTE. CONTINUADO DE ESTE MODO, EL VA--LOR FINAL PARA LA ENERGIA DE INTERACCION DE NUESTRO INTERES --- E_{AB} SE OBTIENE SUSTITUYENDO LA FUNCION Ψ_{AB} EVALUADA A ENESIMO-ORDEN, EN LA ECUACION (28).

CONCRETAMENTE EN EL CASO DE NUESTRO TRABAJO PARA - SISTEMAS DE CAPA CERRADA, UTILIZAREMOS LA FUNCION A PRIMER OR--DEN DE PERTURBACION Y POR LO TANTO, LA ENERGIA A SEGUNDO ORDEN--CONSIDERANDOSE UNA BUENA PRECISION PARA E_{AB} . USANDO ESTE CRITE-RIO LA ENERGIA DE INTERACCION BUSCADA SE APROXIMA A LA ENERGIA-

A PRIMER ORDEN DE PERTURBACION, ES DECIR, $E'_{AB} \approx E_{AB}^1$.

TOMANDO EN CUENTA ESTAS CONSIDERACIONES, LA RELACION (31) TOMARA UNA FORMA CONSISTENTE. VEAMOS COMO.

SI BIEN ES CIERTO HABIAMOS DICHO QUE LA SERIE INFINITA PRODUCTO DE LAS ITERACIONES SUCESIVAS TIENE QUE CONVERGER, ESTO SIGNIFICA QUE LOS COEFICIENTES DEBEN SER PEQUEÑOS. O SEA, QUE LOS ELEMENTOS DE LA RELACION (31), POR EJEMPLO, EL PRIMER TERMINO DE LA MISMA, TIENE QUE SER MENOR QUE LA UNIDAD. EN OTRAS PALABRAS QUE LOS ELEMENTOS DE LA MATRIZ $\langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB} - E_{AB} | \psi_{AB_j} \rangle$ SERAN MAYORES QUE $\langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{V}_{AB} - E'_{AB} | \psi_{AB}^0 \rangle$

ANALISEMOS EL DENOMINADOR DE (31). SI SUSTITUIMOS

$$\widehat{H}_{AB} \text{ Y } E_{AB} \text{ POR } \widehat{H}_{AB}^0 + \widehat{V}_{AB} \text{ Y } E_{AB}^0 + E'_{AB}$$

RESPECTIVAMENTE, OBTENEMOS:

$$\begin{aligned} \langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB} - E_{AB} | \psi_{AB_i} \rangle &= \langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB}^0 + \widehat{V}_{AB} - E_{AB}^0 - E'_{AB} | \psi_{AB_i} \rangle = \\ &= \langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB}^0 | \psi_{AB_i} \rangle + \langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{V}_{AB} - E'_{AB} | \psi_{AB_i} \rangle - E_{AB}^0 \langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \psi_{AB} \rangle \end{aligned}$$

POR LO TANTO

$$\begin{aligned} \langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB} - E_{AB} | \psi_{AB_i} \rangle &= \langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \psi_{AB_i} \rangle (E_{AB_i}^0 - E_{AB}^0) + \langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{V}_{AB} - \\ &E'_{AB} | \psi_{AB_i} \rangle \end{aligned} \quad (32);$$

PARA LLEGAR A ESTA EXPRESION HEMOS UTILIZADO EL HECHO DE QUE $\widehat{H}_{AB} \psi_{AB_i} = E_{AB_i}^0 \psi_{AB_i}$

Y LA PROPIEDAD (25). AHORA BIEN, LA EXPRESION (32) SE PUEDE REDUCIR, EN VIRTUD DE LAS CONDICIONES SEÑALADAS ANTERIORMENTE RESPECTO A E'_{AB} , LLEGAMOS A LA CONCLUSION QUE EL SEGUNDO TERMINO DE (32) ES DESPRECIABLE POR LA RAZON DE QUE EL TERMINO EN CUESTION SE REDUCE O TIENDE A CERO DEBIDO A LA RELACION (28) CUANDO

$E'_{AB} - E_{AB}^1 \approx 0$. ENTONCES (32) SE REDUCE A UN TERMINO SI Y SOLO SI $i = j$. ES POR ESO QUE SI EN (31) DESPRECIAMOS EL TERCER TER

MINO POR CRITERIO DE CONVERGENCIA, LA EXPRESION QUEDA EN DOS --
 TERMINOS. EN CONCLUSION UTILIZANDO (32) ENCONTRAMOS QUE EL COE
 FICIENTE b_j A PRIMER ORDEN ESTARA EXPRESADO SEGUN EL PRIMER TER
 MINO DE (31) COMO

$$(33) ; \quad b_j^1 = - \frac{\langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{V}_{AB-E_{AB}} | \psi_{AB}^0 \rangle}{\langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \psi_{AB_j} \rangle (E_{AB_j}^0 - E_{AB}^0)} = - \frac{c^{-1/2} \langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_i} | \widehat{V}_{AB-E_{AB}} | \psi_{AB}^0 \rangle}{(E_{AB_j}^0 - E_{AB}^0)}$$

PARA LLEGAR A ESTA FORMA HEMOS RECURRIDO A LAS PROPIEDADES DE --
 HERMITICIDAD DEL HAMILTONIANO Y (29) ADEMÁS DE ORTOGONALIDAD DE
 LAS FUNCIONES DE ONDA, Y DE LA PROPIEDAD DE ANTISIMETRIA DE LAS
 MISMAS DADA POR (27). TENIENDO ESTA ULTIMA RELACION DE LOS COE
 FICIENTES b_j 's A PRIMER ORDEN SUSTITUYAMOSLO EN LA ECUACION (31)
 EN SU PRIMEJRA ITERACCION; ES DECIR, LA ECUACION (30), AL MISMO
 TIEMPO UTILIZAR (32) PARA LOS ELEMENTOS DE MATRIZ DEL NUMERADOR
 DEL SEGUNDO TERMINO DE ESTA MISMA EXPRESION (30) QUEDANDO

$$b_j = - \frac{\langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{V}_{AB-E_{AB}} | \psi_{AB}^0 \rangle}{\langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB-E_{AB}} | \psi_{AB_j} \rangle} -$$

$$\sum_{i \neq j} \frac{\langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_i} | \widehat{V}_{AB-E_{AB}} | \psi_{AB}^0 \rangle \langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB-E_{AB}} | \psi_{AB}^0 \rangle}{\langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_i} | \widehat{H}_{AB-E_{AB}} | \psi_{AB_i} \rangle \langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB-E_{AB}} | \psi_{AB_j} \rangle}$$

ENTONCES PONIENDO b_j^1 EN EL PRIMER TERMINO Y b_i^1 EN EL SEGUNDO --
 (31) SE APROXIMA A

$$b_j = b_j^1 - \sum_{i \neq j} b_i^1 \frac{\langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{V}_{AB-E_{AB}} | \psi_{AB_i} \rangle}{\langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{H}_{AB-E_{AB}} | \psi_{AB_j} \rangle} \quad (34)$$

NOTESE QUE (34) HA RESULTADO ASI PORQUE HACIENDO USO DE (32) --
 EN EL NUMERADOR DE EL SEGUNDO TERMINO DE (31) SE EXPANDE EN SU--
 EQUIVALENTE Y EL PRIMER TERMINO DE (32) SE ANULA POR LA RAZON --
 DE QUE LAS FUNCIONES DE ONDA SON ORTOGONALES EN PARTICULAR CUAN
 DO $i \neq j$.

TENIENDO YA LA EXPRESION DEL COEFICIENTE DE LAS --

FUNCIONES DE ONDA SE PROCEDE A EXPRESAR LA FUNCION DE ONDA DEL SISTEMA A PRIMERA APROXIMACION CON SOLO SUBSTITUIR b_j^1 EN (29) - RESULTARON SER

$$\psi_{AB}^1 = - c^{-1/2} \sum_{i \neq j} \frac{\langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{V}_{AB-E_{AB}}^1 | \psi_{AB}^0 \rangle}{(E_{AB_j}^0 - E_{AB}^0)} (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} ; (35)$$

COMO PUEDE VERSE, LA ECUACION (35) ES UNA EXPRESION ALTERNATIVA PARA CASOS DONDE LAS INTERACCIONES SON A CORTAS DISTANCIAS; ES DECIR, SI COMPARAMOS (35) CON AQUELLA ENCONTRADA POR TEORIA DE PERTURBACIONES CONVENCIONAL, VEMOS QUE LA DIFERENCIA ESTIBA EN QUE LAS FUNCIONES DE ONDA EN LA ANTERIOR TEORIA NO SE DISTINGUIAN EN LA ANTISIMETRIZACION O SEA LES ERA INDIFERENTE. PERO COMO SE HA DEMOSTRADO EN SECCIONES ANTERIORES, AL RANGO EN DONDE ESTAMOS INTERESADOS ES NECESARIO CONSIDERAR LOS EFECTOS DE SIMETRIA DE LA FUNCION DE ONDA. SOLO NOS RESTA OBTENER LAS ENERGIAS DE INTERACCION PARA ESTOS CASOS.

IV.3.- ENERGIAS DE INTERACCION DE PRIMERO Y SEGUNDO ORDEN PARA SISTEMAS DE CAPAS CERRADAS A DISTANCIAS CORTAS.

LA INTERACCION EN EL SISTEMA AB CUANDO EL TRASLAPAMIENTO DE LAS FUNCIONES DE ONDA ES PEQUEÑO ES EL OBJETO DE ESTA SECCION. LAS EXPRESIONES CORRESPONDIENTES PARA LAS ENERGIAS E_{AB}^1 Y E_{AB}^2 SE PUEDEN OBTENER HACIENDO USO DE LAS FUNCIONES DE ONDA DE ORDEN CERO Y PRIMER ORDEN DE PERTURBACION, RESPECTIVAMENTE. EN EFECTO, VEAMOS LA EXPRESION PARA LA ENERGIA DE PRIMER ORDEN EN (28) ES

$$E_{AB}^1 = \frac{\langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB}^0 | \widehat{V}_{AB} | \psi_{AB}^0 \rangle}{\langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB}^0 | \psi_{AB}^0 \rangle} ; (36)$$

Y PARA LA ENERGIA DE SEGUNDO ORDEN SERA, EN (28), SUBSTITUYENDO ψ_{AB}^1 POR (29)

$$E_{AB}^2 = - c^{-1/2} N \sum_j \frac{\langle \psi_{AB}^0 | \widehat{V}_{AB-E_{AB}}^1 | (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} \rangle \langle (\widehat{ANT}) \psi_{AB_j} | \widehat{V}_{AB-E_{AB}}^1 | \psi_{AB}^0 \rangle}{(E_{AB_j}^0 - E_{AB}^0)}$$

i (37)

ASI PUES SE HA DEMOSTRADO QUE EL METODO ITERATIVO ES UNA FORMA DE PROCEDER ALTERNATIVA AL METODO DE TEORIA DE PERTURBACIONES CONVENCIONAL.

PARA LOS CASOS EN QUE LOS SOLAPAMIENTOS ENTRE LAS FUNCIONES-- DE ONDA SON CONSIDERADAS PEQUEÑAS SI ESTAS SON FUNCIONES ANTISI METRIZADAS Y QUE CUMPLEN EL PRINCIPIO DE PAULI. A PARTIR DE ES TAS EXPRESIONES PARA LAS ENERGIAS DE INTERACCION, SE PUEDE DESA RROLLAR FORMULAS PARA LAS ENERGIAS DE INTERCAMBIO, DE DISPER -- SION, DE INDUCCION Y FINALMENTE LA ENERGIA DE LONDON. Y NO ES- DIFICIL CONSTRUIRLAS. SIN EMBARGO NOSOTROS NO LO HAREMOS EN -- DETALLE SINO SOLO HAREMOS COMENTARIOS DE LOS ARGUMENTOS USADOS- PARA OBTENERLAS, POR LA RAZON QUE LA REFERENCIA (17) DE ESTE CA- PITULO LO TRATA RIGUROSAMENTE Y NO ES NUESTRO INTERES REPETIR-- LO.

LO UNICO QUE SE HACE ES DESARROLLAR, DE ACUERDO AL OPERADOR ANTISIMETRIZADOR DADO POR (18), LOS ELEMENTOS DE MA--- TRIZ DE LA ECUACION PARA LA ENERGIA DE PRIMER ORDEN DE INTERAC-

CION (36) $\langle (\hat{A}N\hat{T}) \psi_{AB}^0 | \psi_{AB}^0 \rangle$, ASI COMO $\langle (\hat{A}N\hat{T}) \psi_{AB}^0 | \hat{V}_{AB} | \psi_{AB}^0 \rangle$. INMEDIA

TAMENTE SE EXTIENDE ESTE DESARROLLO PARA EL CASO DE LAS ENER -- GIAS DE ORDEN DOS DE MANERA SIMILAR OBTENIENDOSE CUATRO ECUACIO NES FUNDAMENTALES QUE GENERARAN LAS ENERGIAS COMENTADAS MAS -- ARRIBA. DESPUES DE ESTO, SE HACEN UNA SERIE DE APROXIMACIONES. POR EJEMPLO, PARA LA CONSTANTE DE NORMALIZACION N, QUE NO ES -- OTRA COSA MAS QUE EL INVERSO DE LOS ELEMENTOS DE MATRIZ DEL DE- NOMINADOR DE (36), SE DESARROLLA EN SERIE DE POTENCIAS Y SE CON- SIDERA SOLAMENTE LA INTEGRAL DE SOLAPAMIENTO ENTRE LAS FUNCIO-- NES DE ONDA PRODUCTO DE ORDEN CERO $\psi_{AB}^0 = \psi_A^0 \psi_B^0$, APROVECHANDO A-

QUE LAS FUNCIONES DE ONDA ESTAS ESTAN NORMALIZADAS. Y PARA EL- NUMERADOR DE (36) RESULTA DEL DESARROLLO DE EL OPERADOR ANTISI- METRIZADOR CONSIGUIENDOSE LAS INTEGRALES CORRESPONDIENTES O -- VALORES MEDIOS DEL POTENCIAL \hat{V}_{AB} PROMEDIADO POR LAS FUNCIONES -

PRODUCTO DE ORDEN CERO ψ_{AB}^0 . SIMILARMENTE SE CALCULAN LAS INTE- GRALES PARA LOS CASOS DE LAS ENERGIAS A SEGUNDO ORDEN DE APRO-- XIMACION SEGUN LA ECUACION (37)

DESPUES DE OBTENER LOS CORRESPONDIENTES DESARRO- - LLOS DE LOS CITADOS ELEMENTOS DE MATRIZ DE LAS ECUACIONES DE -- LAS ENERGIAS A PRIMER Y SEGUNDO ORDEN, SE SUBSTITUYEN EN ELLAS- RESULTANDO EN ESTA TEORIA, CINCO PRINCIPALES CONTRIBUCIONES A - LA ENERGIA DE INTERACCION. POR UN LADO, DE LA ECUACION (36), ES DECIR, LA ENERGIA A PRIMER ORDEN DE PERTURBACION, NOS DA LOS - DOS PRIMEROS TERMINOS O CONTRIBUCIONES: LA CLASICA ENERGIA DE - COULOMB (E_{cou1}) QUE ES ATRACTIVA O REPULSIVA ENTRE LAS "RIGIDAS"

DISTRIBUCIONES DE CARGA DEL SISTEMA AB. ESTE TERMINO YA HABIA - SIDO ENCONTRADO POR HEITLER Y LONDON AL ESTUDIAR LA MOLECULA - DE HIDROGENO (19).

EN ESTE ARTÍCULO LOS CITADOS AUTORES CONSIDERAN A H_2 COMO UN SISTEMA QUE ES DEGENERADO PORQUE EN ESTADO BASE Y A SEPARACIÓN INFINITA, SU ENERGIA ES LA MISMA; AL MISMO -- TIEMPO LAS FUNCIONES DE ONDA LAS CONSIDERAN APROXIMADAMENTE COMO UNA COMBINACION LINEAL DE PRODUCTOS DE LAS FUNCIONES INDIVIDUALES DE CADA UNO DE LOS ELECTRONES DE MANERA -- SIMETRICA Y ANTISIMETRICA Y ATRAVES DE UN CALCULO PERTURBATIVO CUANDO EL SISTEMA SE ACERCA CONSIDERABLEMENTE, LOS VALORES PROPIOS DEL SISTEMA NO ACOPLADO, ES DECIR, LA SUMA -- DE LAS DOS ENERGIAS DEL ESTADO BASE QUE ES IGUAL A DOS VECES LA ENERGIA DE UN SOLO ATOMO, DESCOBLA EN DOS VALORES. -- ESOS VALORES ESTAN DADOS POR UNA EXPRESIÓN QUE COINCIDE EN FORMA CON LA ENCONTRADA CON ESTE PROCEDIMIENTO, POR ESO SE AFIRMA QUE LAS ECUACIONES ENCONTRADAS AQUI SON EQUIVALENTES A LAS OBTENIDAS POR H-L. SIN EMBARGO, LA INTEGRAL DE -- INTERCAMBIO ES MUY DIFICIL DE EVALUAR COMO UNA FUNCIÓN DE LA DISTANCIA INTERMOLECULAR Y ES POR ESO QUE DICHS CALCULOS SE SUSPENDIERON TEMPORALMENTE POR LA AUSENCIA DE COMPUTADORAS Y SE SUSTITUYERON POR TEORIAS SEMI-EMPIRICAS. A PE -- SAR DE TODO, NO DEJA DE SER EQUIVALENTE ESTA INTEGRAL RESPECTO A LA ENCONTRADA EN EL TRABAJO VAN DIJNEVEDT, Y COMO SE HABIA COMENTADO AL PRINCIPIO, ESTA INTEGRAL ES RESPONSABLE POR UNA MAYOR PARTE, DE LA REPULSION ENTRE MOLECULAS -- DE CAPAS CERRADAS A DISTANCIAS CORTAS.

FINALMENTE, LAS ENERGÍAS DE INDUCCIÓN Y DISPERSIÓN SON A -- QUELLAS OBTENIDAS EN LA TEORÍA DE LONDON A SEGUNDO ORDEN -- DE PERTURBACIÓN DONDE ES SIEMPRE ATRACTIVA, EN EL CASO DE -- QUE NO EXISTA TRASLAPSE ENTRE LAS FUNCIONES DE ONDA CORRESPONDIENTES AL SISTEMA AB, LA ENERGÍA DE INDUCCIÓN ENCONTRADA POR ESTE MÉTODO INTERATIVO NO ES OTRA COSA MÁS -- QUE AQUELLA ECUACIÓN DEDUCIDA POR LONDON EN SU TEORÍA PARA EL CASO DE LA MOLÉCULA DE HIDRÓGENO, ETC.

ASÍ ESTA TEORÍA NOS PROPORCIONA UNA LIGAZÓN NATURAL ENTRE LA TEORÍA DE LONDON Y LA DE H-L A AGRANDES DISTANCIAS PARA MOLECULAS DE CAPA CERRADAS.

EMPERO, LA TEORÍA DE FUERZAS INTERMOLECULARES EN SISTEMAS DE CAPAS CERRADAS A DISTANCIA QUE SON MENORES O IGUALES A LAS DE VAN-DER-WAALS, ES PROBLEMA DE MUCHOS CUERPOS -- LO QUE CONDUCE AHORA YA NO A TENER CIERTAS EXPRESIONES DE LAS ENERGÍAS PARA ESTAS CONDICIONES, SINO PODER APROXIMAR -- AHORA ESTAS ENERGÍAS CON MÉTODOS ADECUADOS. EN PARTICULAR, UN MÉTODO MUY ÚTIL ES SIN DUDA LA APROXIMACIÓN DE ORBITALES MOLECULARES (MO) A TRAVÉS DEL MÉTODO DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE (SCF).

JUSTAMENTE EL OBJETIVO DE LOS SIGUIENTES CAPITULOS ES DAR LAS BASES SUFICIENTES PARA ENTENDER EL PROBLEMA Y LLEGAR -- A TENER UNA VISIÓN MÁS CLARA SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE -- SISTEMAS DE CAPA CERRADA (COMO LOS GASES NOBLES) A DISTANCIA CORTA.

CAPITULO V. LAS APROXIMACION LCAO-MO-SCF/HF-ROOTHAAN PARA SISTEMAS DE CAPA CERRADA.

TEORIA DE PERTURBACIONES, COMO HEMOS VISTO, NOS CONDUCE A EXPRESIONES APROXIMADAS EN CIERTO GRADO PARA LAS ENERGIAS DE INTERACCION, QUE EN PARTICULAR, HEMOS CONSIDERADO QUE CONSTITUYEN SISTEMAS EN LA APROXIMACION DEL NUCLEO FIJO-NO RELATIVISTA. ESTAS APROXIMACIONES PARA LAS ENERGIAS VEIAMOS QUE SE HACIAN EN BASE A FUNCIONES DE ONDA PRUEBA DE ESTADO BASE SUPUESTAMENTE CONOCIDAS. ADEMÁS SOLO CUANDO ESTAS FUNCIONES PRUEBA ERAN CONOCIDAS EN SU ESTADO BASE DIRIAMOS QUE ESTA APROXIMACION ES VALIDA. DE LA MISMA FORMA SE CONSIDERA QUE EL POTENCIAL, A LA APROXIMACION CONSIDERADA, ES DEBIDO AL NUCLEO FIJO Y A LOS ELECTRONES CIRCUNDANTES DE UN ATOMO Y ENTRE LOS MISMOS ELECTRONES, CONOCIDO ESTE POTENCIAL Y LAS FUNCIONES DE ONDA DEL ESTADO BASE, DIRIAMOS, PARA ACOMPLETAR, QUE LAS ENERGIAS DE INTERACCION DEL SISTEMA ESTABAN FORMALMENTE CONOCIDAS, CALCULADAS.

ES CIERTO, SI NOSOTROS CONOCEMOS, EN UN SISTEMA DONDE LOS ELECTRONES SON CONSIDERABLES EN NUMERO, LAS FUNCIONES CORRESPONDIENTES AL COMPLEJO Y AL MISMO TIEMPO CONOCEMOS EL POTENCIAL, ENTONCES ESTAMOS EN POSIBILIDAD DE CALCULAR SU ENERGIA. SIN EMBARGO, EN UN SISTEMA DE MUCHOS ELECTRONES, LA COMPLEJIDAD DE LA ECUACION DE SCHRÖEDINGER AUMENTA, LO QUE QUIERE DECIR, QUE EN EL CASO DE LA FORMULACION PARA EL POTENCIAL PIERDE REALMENTE SU SIMETRIA ESFERICA, ASI COMO LA EXPRESION PARA LA FUNCION DE ONDA PRUEBA AUMENTA SUS GRADOS DE LIBERTAD.

ANTE ESTO, EL PROBLEMA CONSISTE EN ENCONTRAR UNA FORMA DE RESOLVER ESTAS DIFICULTADES Y EXPRESAR DE UNA MANERA LO MAS PRECISA POSIBLE LAS FORMAS CORRESPONDIENTES AL POTENCIAL Y FUNCION DE ONDA PRUEBA DEL COMPLEJO AB. PARA ELLO SE HAN DESARROLLADO METODOS DE APROXIMACION BASADOS EN EL PRINCIPIO VARIACIONAL Y DE EXCLUSION DE PAULI, Y LA APROXIMACION DE BORN - OPPENHEIMER. ESTOS METODOS RESUELVEN, DE MANERA APROXIMADA, EL POTENCIAL Y LAS FUNCIONES DE ONDA PRUEBA.

EL OBJETIVO DE ESTE CAPITULO ES MOSTRAR COMO ES QUE SE REALIZAN ESTOS CALCULOS PARA EL POTENCIAL Y LAS FUNCIONES DE ONDA PARA OBTENER LAS ENERGIAS CORRESPONDIENTES AL SISTEMA, APLICANDOS PARA NUESTRO CASO DE COMPLEJOS DE CAPA CERRADA. ASI ENMARCANDONOS EN ESTE OBJETIVO SE TRATARA DE DESARROLLAR LO MAS SINTETICO POSIBLE, EL CONTENIDO DE ESTOS METODOS Y SU CONECCION. POR EJEMPLO, EN LA SECCION V-1 HABLAREMOS DE LA APROXIMACION DE HARTREE-FOCK (HF) EN BASE A LA APROXIMACION DE HARTREE DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE Y CALCULAR A TRAVES DE EL UN POTENCIAL EQUIVALENTE. EN LA SECCION SIGUIENTE HABLAREMOS SOBRE LA MANERA DE APROXIMAR LAS FUNCIONES DE ONDA PRUEBA DEL SISTEMA POR MEDIO DE LA APROXIMACION DE LA COMBINACION LINEAL DE ORBITALES ATOMICOS PARA FORMAR ORBITALES MOLECULARES.

PARA EL CASO DE LA APROXIMACION DE HF SE CONSIDERA QUE LAS FUNCIONES DE ONDA PRUEBA, REPRESENTADAS A DIFERENCIA DE LA APROXIMACION DE HARTREE, POR UNA FUNCION DETERMINANTAL ANTISIMETRICA, SE CONSIDERAN TRADICIONALMENTE DEL TIPO DE SLATER,

ES DECIR HIDROGENOIDES DE LA FORMA $Nr^{n-1}e^{-r/a}$ CON N Y a CONSTANTES - Y A TRAVES DE UN PROCESO ITERATIVO SE APROXIMA HASTA QUE EL CAMPO SEA AUTOCONSISTENTE CON LA PARTICULARIDAD QUE EL POTENCIAL EN ESTE CASO ES PROMEDIADO ESFERICAMENTE ELIMINANDO AQUEL PROBLEMA COMENTADO AL PRINCIPIO DE ESTE CAPITULO RESPECTO AL POTENCIAL.

PARA EL CASO DE LA APROXIMACION DE ORBITALES MOLECULARES LO UNICO QUE SE HACE ES CONSTRUIR UNA ADECUADA COMBINACION LINEAL DE LAS FUNCIONES DE ONDA DE TAL FORMA QUE CUMPLAN LOS REQUISITOS EXIGIDOS POR EL PRINCIPIO DE PAULI HACIENDO USO DE CONSIDERACIONES ALTERNATIVAS COMO EL METODO DE ORTOGONALIZACION DE LOWDIN, ETC.

DESPUES DE RESOLVER ESTOS PROBLEMAS, SE PROCEDE A EVALUAR LAS MATRICES RESULTANTES, COMO SON LA MATRIZ DE FOCK, LAS DE INTERCAMBIO, DE COULOMB, ETC, QUE PARA ELLO HAY MULTIPLES METODOS COMO SON EL "AB INITIO" QUE UTILIZA METODOS COMPUTACIONALES Y LA INTEGRALES SE EVALUAN NUMERICAMENTE, EL METODO SEMIEMPIRICO (PPP), LA APROXIMACION CNDO, ETC. EN NUESTRO TRABAJO UTILIZAMOS EL METODO DE Roothaan BASADO EN LA APROXIMACION MO-SCF- HACIENDO USO DE FUNCIONES DE ONDA TIPO GAUSSIANAS (GTO) Y NO TIPO SLATER (STO) POR LA RAZON DE QUE GTO CONVERGE MAS RAPIDAMENTE QUE STO Y EL TIEMPO DE COMPUTADORA SE REDUCE CONSIDERABLEMENTE. EN RESUMEN ESTO ES EL CONTENIDO DE LA ULTIMA SECCION DE ESTE CAPITULO.

V.1.- APROXIMACION DE HARTREE-FOCK DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE: HF-SCF

EN ESTA SECCION MOSTRAREMOS COMO SE CONSTRUYE LA TEORIA DE HARTREE PARA SISTEMAS POLIELECTRONICOS Y COMO FOCK RESUELVE LAS DIFICULTADES PRESENTADAS EN LA APROXIMACION DE HARTREE HACIENDO USO DE UNA FUNCION DETERMINANTAL ANTISIMETRICA UNICA FORMA DE REALIZAR CALCULOS DE SISTEMAS DE MUCHOS ELECTRONES A DISTANCIAS CORTAS, EN COMPLEJOS DE CAPA CERRADA. PARA FUNDAMENTAR LA APROXIMACION DE HF ES NECESARIO DESARROLLAR BREVEMENTE LA APROXIMACION DE HARTREE PARA DESPUES DISTINGUIR DONDE ESTAN LAS DIFICULTADES CUANDO LAS FUNCIONES DE ONDA SE SOLAPAN, ES DECIR, CUANDO EL ACERCAMIENTO ENTRE SISTEMAS AISLADOS ATOMICOS CONDUCE A TRATAR LOS EFECTOS DE INTERCAMBIO Y CORRELACION.

YA HEMOS ANOTADO EN CAPITULOS ANTERIORES QUE LA TEORIA DE PERTURBACIONES CONVENCIONAL NO FUNCIONA PARA DISTANCIAS INTERMOLECULARES DONDE LAS FUNCIONES DE ONDA DE ORDEN CERO INTERCATUAN POR LA RAZON DE QUE DICHAS FUNCIONES DE ONDA NO SON APROPIADAS A LAS CONDICIONES IMPUESTAS POR RANGOS CORTOS DE SEPARACION. TAMBIEN HABIAMOS DICHO QUE UN TRATAMIENTO VARIACIONAL NO NOS CONDUCE A BUENOS RESULTADOS SI USAMOS ESE TIPO DE FUNCIONES SIMETRICAS. PERO ESTO NO QUIERE DECIR QUE DE ALGUNAMANERA ESTOS PRINCIPIOS COMO EL VARIACIONAL NO SEA UTIL PARA DICHS PROBLEMAS DONDE SE TRATE DE APROXIMAR UN POTENCIAL LO MEJOR POSIBLE. EN EFECTO, EL PRINCIPIO VARIACIONAL ES LA BASE DE LA TEORIA DE HARTREE Y EN CONSECUENCIA DE LA TEORIA DE FOCK A -

PESAR QUE AMBOS NO UTILICEN EL MISMO TIPO DE FUNCION (RESPECTO A LA SIMETRIA). PORQUE COMO ES SABIDO, EL PRINCIPIO VARIACIONAL NOS MUESTRA QUE SI UNA FUNCION ESTA SUJETA A LA CONDICION DE NORMALIZACION, VARIANDO ESTA FUNCION VARIACIONALMENTE, SE ENCUENTRA COMO CAMBIA EL VALOR PROMEDIO DEL HAMILTONIANO DEL SISTEMA, PROBANDO ADEMAS QUE PARA CIERTOS VALORES DE LA FUNCION DE ONDA EL VALOR ESPERADO DEL OPERADOR HAMILTONIANO SERA ESTACIONARIO; ES DECIR, QUE UNA PEQUEÑA VARIACION DE LA FUNCION DE ONDA NO PRODUCE UN CAMBIO DE PRIMER ORDEN EN LA ENERGIA SINO DE SEGUNDO ORDEN. ASIMISMO SE DEMUESTRA QUE ESTAS FUNCIONES DE ONDA SON FUNCIONES PROPIAS DE LA ECUACION DE SCHRÖEDINGER. DICHO EN OTROS TERMINOS, LA ECUACION DE SCHRÖEDINGER SE PUEDE REEMPLAZAR POR UN PRINCIPIO VARIACIONAL.

DE ESTE MODO, SI EL VALOR PROMEDIO DEL HAMILTONIANO DEL SISTEMA ES ESTACIONARIO, ESTO SIGNIFICA QUE LA INTEGRAL ES UN MINIMO ABSOLUTO PORQUE SI NO LO FUERA ALGUNOS CAMBIOS EN LA FUNCION DE ONDA PODRIAN HACER CRECER O DECRECER EL VALOR DE LA INTEGRAL CONTRADIENDOSE CON ESTO LA HIPOTESIS DE QUE LA ENERGIA ES ESTACIONARIA. COMO PUEDE VERSE ESTO SE REDUCE A UN PROBLEMA DE MAXIMOS Y MINIMOS, ENTONCES PODEMOS USAR EL METODO DE LOS MULTIPLICADORES INDETERMINADOS DE LAGRANGE.

DE MANERA SIMILAR, COMO CUALQUIER SISTEMA, LA ECUACION DE SCHRÖEDINGER PUESTA EN LA FORMA DE HARTREE SE PUEDE REEMPLAZAR POR UN PRINCIPIO VARIACIONAL SIEMPRE Y CUANDO LA VARIACION DEL VALOR PROMEDIO DEL HAMILTONIANO DEL SISTEMA EN CUESTION SEA UN MINIMO RESPECTO A LAS VARIACIONES DE LAS FUNCIONES DE ONDA Y QUE ESTAS SEAN ORTONORMALES. EN PARTICULAR, LAS FUNCIONES DE ONDA DE HARTREE SON HIDROGENOIDES, ES DECIR TIPO STO, DANDO COMO CONSECUENCIA LA FACILIDAD DE APROXIMAR EL POTENCIAL EQUIVALENTE DE MANERA ESFERICA, QUE ES EL RESULTADO IMPORTANTE DE LA TEORIA DE HARTREE.

ES IMPORTANTE HACER NOTAR QUE HARTREE APLICO SU METODO A SISTEMAS ATOMICOS POLIELECTRONICOS NO SIGNIFICANDO ESTO QUE NO SE PUEDA EXTENDER SU METODO A SISTEMAS MOLECULARES DE MANERA RIGUROSA. Y ESTO ES POSIBLE POR LA SENCILLA RAZON DE QUE ESTAMOS HACIENDO USO DE LA LLAMADA APROXIMACION ADIABATICA O DE BORTH-OPPEN-HEIMER. INTRODUSCAMONOS PUES EN ESTA APROXIMACION.

PARA TRATAR EL PROBLEMA DE SISTEMAS ATOMICOS MULTIELECTRONICOS, HARTREE PARTE DE DOS IDEAS CENTRALES QUE TIENEN UN CARACTER DE POSTULADOS: i) QUE CADA ELECTRON EN UN ATOMO SE MUEVE EN UN POTENCIAL ESFERICAMENTE SIMETRICO $V(r)$ QUE ES PRODUCTO DE LA INTERACCION ENTRE EL NUCLEO Y LAS FUNCIONES DE ONDA DE LOS DEMAS ELECTRONES PROMEDIADO SOBRE TODOS SUS RADIOS VECTORES r ; y ii) QUE CADA ELECTRON SE SUPONE QUE SE MUEVE INDEPENDIENTEMENTE Y QUE SOLO ACTUAN ENTRE ELLOS DE MANERA PROMEDIADA.

BAJO ESTAS SUPOSICIONES SE PUEDEN ESCOGER LAS FUNCIONES DE ONDA ADECUADAS PARA EL CASO. EN EFECTO, SE PUEDE DEMOSTRAR QUE EN ESTAS CONDICIONES LA FUNCION MAS ADECUADA ES UNA FUNCION QUE CONSISTE EN UN PRODUCTO DE FUNCIONES DE ONDA INDIVIDUALES DE CADA UNO DE LOS ELECTRONES DEL SISTEMA SIENDO CONGRUENTE CON EL POSTULADO (ii). LA FORMA DE ESTA FUNCION TIENE-

QUE SER AQUELLA, SEGUN EL POSTULADO (i), QUE POSEA LA PROPIEDAD DE SIMETRIA ESFERICA. ES CLARO QUE DICHA FUNCION TIENE QUE SER HIDROGENOIDE, ES DECIR, TIPO SLATER, DE TAL FORMA QUE LA FUNCION PRUEBA TOTAL SERA EL PRODUCTO DE FUNCIONES HIDROGENOIDES. EN SU FORMA MAS GENERAL LAS FUNCIONES HIDROGENOIDES ESCRIBIREMOS COMO

$$P_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = \frac{(-1)^{(m_l + |m_l|)/2}}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!}} R_n(r) P_l^{|m_l|}(\cos\theta) e^{im_l\phi} \dots (1)$$

POR LO TANTO UTILIZANDO (1) TENEMOS QUE LA FUNCION PRUEBA SERA COMO SIGUE

$$\psi(r, \theta, \phi) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(r_1, \theta_1, \phi_1) \dots \psi_{n_n l_n m_n}(r_n, \theta_n, \phi_n)$$

DONDE R_n ES LA PARTE RADIAL DE LA FUNCION DE ONDA. A ESTA FUNCION SE LE ASIGNARON LOS NUMEROS CUANTICOS $n_1, l_1, m_1, \dots, n_n, l_n, m_n$ A LOS ELECTRONES DE ACUERDO A LAS CONFIGURACIONES EN QUE ESPERAMOS ENCONTRAR EL SISTEMA. ESTA FUNCION NO DEPENDE DEL NUMERO CUANTICO DEL SPIN m_s , PERO DE ACUERDO AL PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI SOLO DOS ELECTRONES LE CORRESPONDERAN A UN JUEGO DE NUMEROS CUANTICOS (n, l, m) SUPONIENDOSE QUE m_s TIENE SOLO DOS VALORES: $\pm 1/2$.

ENTONCES EL HAMILTONIANO PARA UN SISTEMA QUE CONTENGA Z ELECTRONES SE PUEDE REPRESENTAR PRIMERAMENTE POR EL OPERADOR DE ENERGIA CINETICA Y UN OPERADOR DE ENERGIA POTENCIAL MAS UN TERMINO EXTRA QUE DE ACUERDO AL SEGUNDO POSTULADO DEBERA SER LA INTERACCION INTERELECTRONICA. ES DECIR, QUE PARA EL ELECTRON K-EISMO DESCRITO POR UNA FUNCION DE ONDA NORMALIZADA $\psi(r_k)$ ESTA SERA UNA FUNCION PROPIA DEL HAMILTONIANO \hat{H}_k QUE TENDRA LA FORMA DE

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{r_k} + \sum_{j>k} \frac{e^2}{r_{kj}} \quad (3)$$

DONDE r_{kj} ES LA DISTANCIA ENTRE EL ELECTRON K Y EL ELECTRON J - CUYOS VALORES CORREN DE 1 A Z. SI EL SISTEMA CONSTA DE Z ELECTRONES, ENTONCES EL HAMILTONIANO TOTAL ESTARA DADO POR LA SUMA SOBRE k de (3).

$$\hat{H} = \sum_k \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{r_k} \right) + \sum_k \sum_{j>k} \frac{e^2}{r_{kj}} \quad (4)$$

LA FUNCION DE ONDA DEL ELECTRON r_k ES PROPIA DEL HAMILTONIANO (3) Y POR LO TANTO ES SOLUCION DE LA ECUACION DE SCHRÖEDINGER $\hat{H}_k \psi_k = E_k \psi_k$. ENTONCES PARA EL SISTEMA COMPLETO -- DESCRITO POR LA ECUACION $\hat{H} \psi = E \psi$, EL PROBLEMA ES RESOLVER UN SISTEMA ECUACIONES INTEGRO DIFERENCIALES NO LINEALES. PARA -- ELLO EMPEZAREMOS POR SIMPLIFICAR LA NOTACION DE (4).

DENOTEMOS POR \hat{H}_k^i A LA SUMA DE OPERADORES DEL PRIMER-TERMINO DE (4) y \hat{V}_{kj} AL OPERADOR POTENCIAL QUE REPRESENTA LA INTERACCION ENTRE EL k ESIMO Y EL j ESIMO ELECTRON; ES DECIR (4) SE TRANSFORMA EN

$$\hat{H} = \sum_k \hat{H}_k^i + \frac{1}{2} \sum_{k,j} \hat{V}_{kj} \quad (5)$$

DONDE $\hat{H}_k^i = -\nabla_k^2 - \frac{Z}{r_k}$ y $\hat{V}_{kj} = 1/r_{kj}$. LA PRIMA EN LA SUMATORIA-SEGUNDA DE (5) INDICA QUE LA SUMA SOBRE k y j SE LLEVA A CABO -- BAJO LA CONDICION DE QUE $k \neq j$ Y EL FACTOR $1/2$ NOS DICE QUE LA-INTERACCION ENTRE LOS ELECTRONES SE LLEVA DOS VECES. LOS DIS--TINTIVO ENTRE LOS OPERADORES \hat{H}_k^i y \hat{V}_{kj} ES QUE EL PRIMERO ACTUA -- SOBRE LAS COORDENADAS DEL k ESIMO ELECTRON Y EL SEGUNDO OPERA SO--BRE LAS COORDENADAS DEL k ESIMO Y EL j ESIMO ELECTRON. BAJO ESTE CRITERIO SE PUEDE CALCULAR POR EJEMPLO LA CONTRIBUCION DE LA -- ENERGIA QUE RESULTA DE APLICAR EL OPERADOR \hat{H}_k^i A LA FUNCION DE -- ONDA DEL k ESIMO ELECTRON $\psi(r_k)$ DADA POR (1). SI MULTIPLICAMOS A LA ECUACION DE SCHROEDINGER DEL k ESIMO ELECTRON A SU LADO IZ--QUIERDO POR EL COMPLEJO CONJUGADO DE (1) E INTEGRAMOS A TODO EL ESPACIO, RESULTA QUE LA CONTRIBUCION DEL OPERADOR \hat{H}_k^i AL VALOR -- PROMEDIO DEL HAMILTONIANO TOTAL \hat{H} ES, TOMANDO EN CUENTA LA PRO--PIEDAD DE NORMALIZACION DE LAS FUNCIONES (1)

$$\int_{v_k} \psi_{n_k k m_k}^*(r_k, \theta_k, \phi_k) \hat{H}_k^i \psi_{n_k k m_k}(r_k, \theta_k, \phi_k) dv_k = \langle \psi_k | \hat{H}_k^i | \psi_k \rangle \quad (6)$$

DONDE LA NOTACION $\langle \psi_k | \hat{H}_k^i | \psi_k \rangle$ ES UNA ABREVIACION DE LA INTEGRAL EN LA FORMULACION DE DIRAC.

TOMEMOS AHORA EL CASO DEL OPERADOR \hat{V}_{kj} . SEGUN EL -- POSTULADO DOS (11) DE LA TEORIA, ESTE ACTUA SOBRE DOS ORBITALES CUYOS INDICES SON j y k . ENTONCES LA CONTRIBUCION A LA ENERGIA

TOTAL DEL OPERADOR \hat{V}_{kj} SERA SU VALOR PROMEDIO QUE RESULTA DE LA INTEGRACION SOBRE LAS COORDENADAS DE TODOS LOS ELECTRONES EXCEPTO k Y j DE LA SIGUIENTE MANERA

$$\int \psi_k^* \psi_j \hat{V}_{kj} \psi_k \psi_j^* dv_k dv_j = \langle \psi_k | \hat{V}_{kj} | \psi_j \rangle$$

ESTE PROMEDIO SE REALIZA ESFERICAMENTE. COMBINANDO (6) Y (7), - EL VALOR MEDIO DEL HAMILTONIANO TOTAL DEL SISTEMA SERA

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_k \langle \psi_k | \hat{H}_k | \psi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k,j} \langle \psi_k \psi_j | \hat{V}_{kj} | \psi_k \psi_j \rangle \quad (8)$$

LAS INTEGRALES DEL TIPO (7) REPRESENTAN LA ENERGIA - DE INTERACCION ENTRE DOS DISTRIBUCIONES DE CARGA. UNA DADA POR ψ_k Y OTRA POR ψ_j .

LA ECUACION (8) ES LA EXPRESION MAS GENERAL PARA EL VALOR MEDIO DEL HAMILTONIANO TOTAL DEL SISTEMA. ENTONCES EL -- PROCEDIMIENTO INMEDIATO ES CALCULAR LA ENERGIA DEL ESTADO BASE -- DEL MISMO. PARA ESTO HACEMOS USO DEL METODO VARIACIONAL QUE -- POSTULA LA EXISTENCIA DE ENERGIAS QUE SON COTA SUPERIOR DE LA -- VERDADERA ENERGIA DEL ESTADO BASE BUSCADA. POR LO TANTO COMO -- YA HABIAMOS SEÑALADO MAS ARRIBA EL PRINCIPIO ESTABLECE QUE REA -- LIZANDO UNA VARIACION AL VALOR MEDIO DEL HAMILTONIANO \hat{H} ESTA TE -- NIA QUE SER UN MINIMO BAJO LA RESTRICCION DE QUE LAS FUNCIONES -- VARIADAS ψ Y ψ^* SEAN ORTONORMALES ENTRE SI. ES DECIR,

$$\delta \langle \hat{H} \rangle = \delta \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = 0 \quad (9)$$

y

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (10)$$

Y HACIENDO USO DEL TEOREMA VARIACIONAL DE LOS MULTIPLICADORES - INDETERMINADOS LAGRANGE, ENTONCES APLICANDO EL PRINCIPIO VARIA -- CIONAL A (10) Y MULTIPLICANDOLO POR UN MULTIPLICADOR INDETERMI -- NADO $-E_k$ TENEMOS QUE (9) Y (10) COMBINADOS RESULTA

$$\delta \left[\hat{H} + (-1) E_k (\psi_k | \psi_k) \right] = 0 ; \text{ donde } E_k \text{ es real} \quad (11)$$

DESARROLLANDO (11) SUSTITUYENDO $\langle \hat{H} \rangle$ POR SU VALOR TENEMOS QUE SI "I" REPRESENTA LA FUNCION DENTRO DE LOS CORCHETES DE (11) -- TENEMOS

$$\delta I = \sum_k \delta \langle \psi_k | \hat{H}'_k - E_k + \sum_{k,j} \langle \psi_k | \hat{V}_{kj} | \psi_j \rangle \rangle |\psi_j\rangle + \text{Complejo conjugado} = 0 \quad (12)$$

Y COMO LAS INTEGRALES DE (12) ES REAL, ENTONCES ES IGUAL A SU -- PROPIO COMPLEJO CONJUGADO.

LAS VARIACIONES SEGUN EL PRINCIPIO VARIACIONAL DE -- LAS FUNCIONES ψ_k SON INDEPENDIENTES, ENTONCES LA ECUACION (12) -- SERA SATISFECHA SOLAMENTE SI EL TERMINO ENTRE LLAVES ES IGUAL -- CON CERO PARA TODA $k = 1, 2, \dots, Z$; ENTONCES PUEDO MULTIPLICAR POR LA DERECHA A ESTE TERMINO POR LA FUNCION $|\psi_k\rangle$

$$\left[\hat{H}'_k + \sum_{k \neq j} \langle \psi_k | \hat{V}_{kj} | \psi_j \rangle - E_k \right] |\psi_k\rangle = 0 \quad (13)$$

O EN SU DEFECTO ARREGARLA COMO

$$\left[\hat{H}'_k + \sum_{k \neq j} \langle \psi_k | \hat{V}_{kj} | \psi_j \rangle \right] |\psi_k\rangle = E_k |\psi_k\rangle \quad (14)$$

COMO PUEDE VERSE (14) MUESTRA QUE TAMBIEN LA FORMULA DE HARTREE CORRESPONDE Y ES CONGRUENTE CON LA ECUACION DE SCROEDINGER DE MANERA CONVENCIONAL. NOTESE QUE LA MINIMIZACION DEL HAMILTONIANO TOTAL SE REALIZA VARIANDO TODAS Y CADA UNA DE LAS FUNCIONES DE ONDA TIPO HIDROGENOIDES EN SU PARTE RADIAL, -- POR LA RAZON DE QUE AL PROMEDIAR LAS INTEGRALES SE HAGA ESFERICAMENTE SEGUN EL POSTULADO (i). SI EN LA ECUACION (14) SUSTI-- TUIMOS EL HAMILTONIANO KESIMO POR LA ECUACION CORRESPONDIENTE --

$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{r_k} \right)$ OBTENEMOS FINALMENTE LA ECUACION DE SCHOE-- DINGER DE LA SIGUIENTE FORMA

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{r_k} + \sum_{j \neq k} \langle p_k | \hat{v}_{kj} | p_j \rangle \right] |\varphi_k\rangle = E_k |p_k\rangle \quad (15)$$

ESTA ULTIMA EXPRESION NOS FORMALIZA LA TEORIA DE HARTREE DEBIDO A QUE SU INTERPRETACION ESTA DE ACUERDO CON LOS PUNTOS DE PARTIDA COMO SON LOS POSTULADOS (i) Y (ii). EN EFECTO, LA ECUACION (15) NOS DICE QUE LA ENERGIA E_k DEL K-ESIMO ELECTRON LOCALIZADO EN LA POSICION r_k SE MUEVE EN UN POTENCIAL EQUIVALENTE CUYO VALOR ES $-e$ VECES LA DENSIDAD DE PROBABILIDAD DE ENCONTRARLO EN ESA POSICION. O SEA DE LA EXPRESION (15) SEPARAMOS EL POTENCIAL.

$$\hat{v}_k(r_k) = -\frac{Ze^2}{r_k} + \sum_{j \neq k} \langle p_k | \hat{v}_{kj} | p_j \rangle \quad (16)$$

DONDE EL PRIMER TERMINO CORRESPONDE AL POTENCIAL COULOMBIANO -- DEBIDO A LA CARGA NUCLEAR Z Y EL SEGUNDO TERMINO ES, PRECISAMENTE LA CONTRIBUCION REPULSIVA DEBIDA A LA DENSIDAD DE CARGA DE TODOS LOS DEMAS ELECTRONES.

EN SISTEMA DE ECUACIONES DE LA FORMA (15) FUE OBTENIDA USANDO EL METODO VARIACIONAL POR V. FOCK [20]. HARTREE RESOLVIO ESTE SISTEMA A TRAVES DE UN PROCESO DE APROXIMACIONES SUCCESIVAS CON SOLO SUSTITUIR LAS FUNCIONES CORRESPONDIENTES AL ESTADO FUNDAMENTAL DEL COMPLEJO, ES DECIR, φ_k . DE ESTA FORMA -- CONSTRUYE UN POTENCIAL $\hat{v}_k^0(r_k)$ Y PARTIENDO DE EL LO SUSTITUYE EN LA ECUACION INTEGRO-DIFERENCIAL (15) DETERMINANDO LAS FUNCIONES DE ONDA A PRIMER ORDEN DE APROXIMACION. DESPUES DE RESOLVER ESTE SISTEMA, PROPONE UN NUEVO POTENCIAL $\hat{v}_k^1(r_k)$ QUE LO SUSTITUYE EN (15) CONSTITUYENDO OTRO SISTEMA NUEVO DE ECUACIONES INTEGRODIFERENCIALES DETERMINADO ASI LAS FUNCIONES CORRESPONDIENTES AL SEGUNDO ORDEN DE PERTURBACION Y ASI SUCESIVAMENTE.

SIGUIENDO ESTE PROCESO, APROXIMADO CADA VEZ MAS, Y SI ESTE PROCESO CONVERGE, SE PUEDE CONTINUAR HASTA QUE ENCONTREMOS UN POTENCIAL OPTIMO $\hat{v}_k(r_k)$ QUE SUSTITUIDO EN (15) NOS CONDUZCA A UN CONJUNTO DE FUNCIONES φ_k^i LAS CUALES SON CASI LAS MISMAS A AQUELLAS USADAS PARA CALCULAR $\hat{v}_k(r_k)$. FINALMENTE, EL POTENCIAL OBTENIDO DE ESTA FORMA ES EL LLAMADO CAMPO AUTOCONSISTENTE DE HARTREE (SCF-H).

USANDO ESTE METODO, LOS SISTEMAS MULTIELECTRONICOS - SE REDUCEN AL PROBLEMA DE UN SOLO ELECTRON. ES DECIR, EL ESTADO DE UN ATOMO ES APROXIMADAMENTE COMO UN CONJUNTO DE ESTADOS - DE UN SOLO ELECTRON. ESTO ES DEBIDO PORQUE LAS FUNCIONES PRUEBA DEL ESTADO BASE SON STO COMO UN PRODUCTO FUNDAMENTADO EN EL POSTULADO (ii).

PRACTICAMENTE ESTOS CALCULOS QUE SE LLEVAN A CABO -- POR ESTE METODO, SE PROMEDIAN SOBRE TODAS LAS DIRECCIONES DE -- LOS RADIOS r_k ; DE ESTE MODO, EL POTENCIAL LLEGA A SER ESFERICAMENTE SIMETRICO JUSTIFICACION BASICA PARA USAR SOLAMENTE FUNCIONES DE ONDA PRODUCTO STO. POR ESTO, (16) SE SUBSTITUYE POR MEDIO ESFERICO, DANDOLE A ESTA APROXIMACION EL NOMBRE DE APROXIMACION DEL CAMPO CENTRAL Y A TODO EL PROCESO DE CALCULAR EL POTENCIAL COMO POTENCIAL AUTOCONSISTENTE CENTRAL.

FINALMENTE, LA ENERGIA TOTAL DEL SISTEMA SE CALCULA UTILIZANDO LA ECUACION (15) MULTIPLICANDOLA POR LA IZQUIERDA -- POR ψ_k^* E INTEGRANDO RESULTANDO

$$\langle \psi_k | \hat{H}_k | \psi_k \rangle = E_k - \sum_{j \neq k} \langle \psi_k \psi_j | \hat{v}_{kj} | \psi_k \psi_j \rangle$$

SUSTITUYENDO ESTE RESULTADO EN (8) TENEMOS

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_k E_k - \sum_k \cdot \sum_{j \neq k} \langle \psi_k \psi_j | \hat{v}_{kj} | \psi_k \psi_j \rangle + \frac{1}{2} \cdot \sum_{k,j} \langle \psi_k \psi_j | \hat{v}_{kj} | \psi_k \psi_j \rangle$$

QUEDANDO

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_k E_k - \frac{1}{2} \sum_{k,j} \langle \psi_k \psi_j | \hat{v}_{kj} | \psi_k \psi_j \rangle \quad (17)$$

PARA LLEGAR AL RESULTADO (17) DEBE NOTARSE QUE CONSIDERAMOS QUE LA ENERGIA, PRODUCTO DE LA INTERACCION ELECTROSTATICA, SE TOMA DOS VECES PUDIENDOSE SUMAR ENTONCES LOS ULTIMOS DOS TERMINOS DE LA ECUACION ANTERIOR A (17).

LA EXPRESION (17) NOS MUESTRA QUE LA ENERGIA TOTAL DEL SISTEMA NO ES SOLO LA SUMA TOTAL DE LAS ENERGIAS E_k 's, SINO LA SUMA DE DOS TERMINOS: ENERGIAS INDIVIDUALES Y ENERGIAS DE INTERACCION ELECTROSTATICA.

A MANERA DE RESUMEN DE ESTA SECCION DIREMOS QUE SE--

GUN LOS POSTULADOS DE HARTREE, ESTOS NO TOMAN EN CUENTA LOS - - EFECTOS DE CORRELACION DEL MOVIMIENTO DE LOS ELECTRONES DEBIDO A LA ANTISIMETRIA DE LA FUNCION DE ONDA. IGNORAR ESTOS EFECTOS, IGNORA EN REALIDAD, EL PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI.

COMO UNA CONSIDERACION DE ESTOS EFECTOS, FOCK HIZO - USO DE UNA FUNCION PRUEBA QUE TUVIERA UNA CORRECTA FORMA ANTISI METRICA CON RESPECTO AL INTERCAMBIO DE DOS PARES ARBITRARIOS DE ELECTRONES ENTRE LOS ATOMOS DE UN COMPLEJO AB O ENTRE LOS MIS- MOS ATOMOS.

EN LA CORRECCION DE FOCK SE CONSTRUYE LA FUNCION - - PRUEBA CON FUNCIONES DE ONDA DE ELECTRONES INDIVIDUALES LAS CUA- LES DEPENDEN AHORA DEL SPIN ELECTRONICO, ADEMAS DE LAS VARIA--- BLES ESPACIALES, ES DECIR CONSTRUYE SPINORBITALES EN FORMA DE - UN DETERMINANTE DE SLATER. A ESTE TRATAMIENTO SE LE CONOCE CO- MO METODO DE HARTREE-FOCK DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE (SCF-HF). DE TODO ESTO ULTIMO TRATARA LA PROXIMA PARTE DE ESTA SECCION.

DEMOSTRAREMOS MAS ABAJO COMO EL TRATAMIENTO DE HAR-- TREE SE TRANSFORMA EN EL DE FOCK PARTIENDO DE LA INTEGRAL (7).-- PERO ANTES DIGAMOS UNAS PALABRAS RESPECTO A LAS IDEAS DETERMI-- NANTES A LA CORRECCION DE LA TEORIA.

YA HEMOS VISTO COMO A PARTIR DE LOS POSTULADOS PRO-- PUESTOS POR HARTREE PARA ESTUDIAR SISTEMAS POLIELECTRONICOS SE- EXPRESA LA ECUACION DE SCHROEDINGER ADECUADAMENTE. Y ES NATU-- RAL QUE AL HACER USO DE TALES POSTULADOS LA FUNCION PRUEBA DEL- ESTADO BASE TENIA QUE SER UN PRODUCTO DE FUNCIONES DE LA FORMA- STO Y CONSECUENTEMENTE DE ACUERDO FUNDAMENTALMENTE AL POSTULADO (ii), LOS EFECTOS DE LA REPULSION Y ANTISIMETRIA, EN VIRTUD A - LA PROPIEDAD DE LAS PARTICULAS IDENTICAS, SE IGNORABAN SIN EM- BARGO EN EL MODELO HARTREE-FOCK, LA FUNCION DE ONDA SE APROXIMA MEDIANTE UN DETERMINANTE DE LA FORMA (15). ESTE TIPO DE FUN- CION DE ONDA INTRODUCIDA POR J.C. SLATER, ES ANTISIMETRICA CON- RESPECTO A LA OPERACION DE INTERCAMBIAR LAS COORDENADAS DE DOS- ELECTRONES, SIENDO UNA FORMA DE REPRESENTAR EL PRINCIPIO DE EX- CLUSION DE PAULI. EN EFECTO, YA QUE SI DOS COLUMNAS DEL DETER- MINANTE SE INTERCAMBIAN CAMBIA EL SIGNO DE ESTE, SIENDO CON- - GRUENTE CON EL PRINCIPIO DE INDISTINGUIBILIDAD DE LAS PARTICU-- LAS IDENTICAS. EN PARTICULAR CUANDO TRATAMOS CON SISTEMAS DE - CAPA CERRADA QUE INTERACTUAN A CORTAS DISTANCIAS, LOS EFECTOS - DE CORRELACION E INTERCAMBIO NO PUEDEN IGNORARSE, DEMUESTRAN -- QUE UNA BUENA FUNCION DE ONDA PRUEBA DEL ESTADO BASE TIENE QUE- SER DE LA FORMA DE UN DETERMINANTE DE SLATER.

SIN EMBARGO, EN ESTE METODO SE SUPONE QUE LA FUNCION VERDADERA AL REPRESENTARSE POR UN UNICO DETERMINANTE DE SLATER- CUYOS SPIN-ORBITALES SON ORTOGONALES Y NORMALIZADOS, PERO ESTE- NO ES EL TIPO MAS GENERAL DE UNA FUNCION DE ONDA ANTISIMETRICA. LA FORMA MAS GENERAL SERA UNA SUMA DE DETERMINANTES TIPO SLATER, YA QUE TODOS LOS DETERMINANTES DE LA SUMA CAMBIARAN DE SIGNO -- CUANDO SE INTERCAMBIEN LAS COORDENADAS DE DOS ELECTRONES.

EL PROCEDIMIENTO DE FOCK, ES ENTONCES, SIMILAR AL DE HARTREE POR LA RAZON DE QUE AMBOS EMPLEARON EL PRINCIPIO VARIA-

CIONAL PARA ENCONTRAR UN CONJUNTO DE ECUACIONES DIFERENCIALES - QUE DETERMINAN LOS SPINORBITALES OPTIMOS. PERO ESTAS ECUACIONES INTEGRODIFERENCIALES DE LA FORMA (15) EN FOCK ESTAN DENTRO DE LA RESTRICCIÓN DE UN DETERMINANTE UNICO, EN CAMBIO EN HARTREE ESTAN DENTRO DE UNA MULTIPLICACION DE FUNCIONES DE ONDA HIDROGENOIDES.

ASI EN EL METODO HF EL PROBLEMA SE REDUCE, BAJO LA RESTRICCIÓN DEL DETERMINANTE UNICO, A EVALUAR LOS ELEMENTOS DE MATRIZ RESULTANTES DE LOS OPERADORES \hat{H}'_k y \hat{V}_{kj} .

AQUI NOSOTROS DAREMOS UNA FORMA ALTERNATIVA PARA ENCONTRAR LAS ECUACIONES DE HARTREE-FOCK UTILIZANDO NUESTRO OPERADOR ANTISIMETRIZADOR (18), Y LA PROPIEDAD (19). EN OTRAS PALABRAS, ESTA FORMA ALTERNATIVA SUSTITUYE O SINTETIZA LAS REGLAS DE J.C. SLATER Y E.U. CONDON.

EN EFECTO, SI RECORDAMOS QUE EL OPERADOR \hat{V}_{kj} REPRESENTA LA INTERACCION ENTRE LOS ELECTRONES k y j ES AHI DONDE EL OPERADOR ANTISIMETRICO SE DEBE CONSIDERAR. ES CLARO COMO SE HA DEMOSTRADO EN LA SEC. 2 DEL CAP. IV ECUACION (27), QUE EN LAS CONDICIONES DE INTERACCIONES A CORTO RANGO DONDE LA INDEPENDENCIA DE LOS ELECTRONES SE PIERDE Y SOBRESALEN LOS EFECTOS DE INTERCAMBIO, SE DEBE CONSIDERAR LA ANTISIMETRIA DE LA FUNCION DE ONDA PRUEBA. CIERTAMENTE, EL VALOR PROMEDIO DEL OPERADOR \hat{V}_{kj} SE DESDOBLARA SEGUN EL GRADO DE APROXIMACION QUE SE QUIERA COMO SE VIO EN TEORIA DE PERTURBACIONES A CORTAS DISTANCIAS, EN VIRTUD DE LA FORMA DEL OPERADOR DE INTERCAMBIO. EN PARTICULAR, EL ORDEN DE LA APROXIMACION MAS OPTIMA QUE HEMOS ESTABLECIDO ES LA MISMA TRATADA EN LA SECCIONES 1 Y 2 DEL CAPITULO IV.

FIJEMOS LA ATENCION PUES EN LOS ELEMENTOS DE MATRIZ DE LA INTEGRAL (7). COMO LAS FUNCIONES DE ONDA PRUEBA DE LA FORMA STO SON ANTISIMETRICAS PARA LAS CONDICIONES DE NUESTRO INTERES ENTONCES SI CONSIDERAMOS ESTA PROPIEDAD REPRESENTADA POR LO TANTO SUSTITUYENDO ESTA FORMA EN (7) Y USANDO (18) Y (19) DE LA SECCION I DEL CAPITULO IV. TENEMOS

$$\begin{aligned} \langle \psi_k \psi_j | \hat{V}_{kj} | \psi_k \psi_j \rangle &= \langle c^{-1/2} (\widehat{ANT})_k c^{-1/2} (\widehat{ANT}) \psi_j | \hat{V}_{kj} | c^{-1/2} (\widehat{ANT}) \psi_k c^{-1/2} (\widehat{ANT}) \psi_j \rangle \\ &= c^{-2} \langle (\widehat{ANT})^2 (\widehat{ANT})^2 \psi_k \psi_j | \hat{V}_{kj} | \psi_k \psi_j \rangle \\ &= c^{-2} c^{+1} \langle (\widehat{ANT})^2 \psi_k \psi_j | \hat{V}_{kj} | \psi_k \psi_j \rangle \end{aligned}$$

FINALMENTE

$$\langle \psi_k \psi_j | \hat{V}_{kj} | \psi_k \psi_j \rangle = c^{-1/2} \langle (\widehat{ANT}) \psi_k \psi_j | \hat{V}_{kj} | \psi_k \psi_j \rangle \quad (18)$$

PARA LLEGAR AL RESULTADO (18) HEMOS CONSIDERADO QUE-
LOS SPINORBITALES MONOELECTRONICOS $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_Z$ SON ORTONORMA--
LES DOS A DOS Y QUE EL OPERADOR ANTISIMETRIZADOR CONMUTA CON EL
OPERADOR POTENCIAL.

ENSEGUIDA SUSTITUYAMOS AL OPERADOR (ANT) POR SU EQUI-
VALENTE SEGUN LA ECUACION (IV-1-18) Y CONVENGAMOS AL IGUAL QUE--
EL CAPITULO ANTERIOR, QUE A PRIMERA APROXIMACION (ANT) $\approx c^{-1/2}$.
($1-P_{AB}^1$) ENTONCES LOS ELEMENTOS DE MATRIZ SE REPRESENTARAN AHORA
COMO

$$\langle \psi_k \psi_j | \hat{v}_{kj} | \psi_k \psi_j \rangle = c^{-1} \left[\langle \psi_k \psi_j | \hat{v}_{kj} | \psi_k \psi_j \rangle - \langle P_{AB}^1 \psi_k \psi_j | \hat{v}_{kj} | \psi_k \psi_j \rangle \right]$$

SI APLICAMOS EL SIGNIFICADO DEL OPERADOR \hat{P}_{AB} ENTONCES EL SEGUN-
DO MIEMBRO SE TRANSFORMA EN

$$\langle \psi_k \psi_j | \hat{v}_{kj} | \psi_k \psi_j \rangle = c^{-1} \left[\langle \psi_k \psi_j | \hat{v}_{kj} | \psi_k \psi_j \rangle - \langle \psi_j \psi_k | \hat{v}_{kj} | \psi_k \psi_j \rangle \right] \quad (19)$$

ENTONCES EL VALOR MAS PROBABLE PARA EL OPERADOR \hat{H} -
SERA, DE ACUERDO A (19)

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_k \langle \hat{H}_k \rangle + \sum_{k,j} \left[\langle \psi_k \psi_j | \hat{v}_{12} | \psi_k \psi_j \rangle - \langle \psi_k \psi_j | \hat{v}_{12} | \psi_j \psi_k \rangle \right] \quad (20)$$

VEAMOS MAS DE CERCA LA ECUACION (20). SI LAS FUNCIO-
NES DE ONDA PRUEBA DETERMINANTAL ES COMO UN PRODUCTO DE FUNCIO-
NES ESPACIALES Y ESPIN DE LA FORMA $\psi_k(i) = \psi_k(r_i) \chi_k(\sigma_i)$, DONDE
 $\chi_k(\sigma_i)$ ES LA FUNCION MATRIZ SPIN DEFINIDA POR

$$\chi_k(1/2) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad y \quad \chi_k(-1/2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (21)$$

QUE SON FUNCIONES PROPIAS DEL OPERADOR SPIN $\hat{\sigma}_z$ CUYOS VALORES --
PROPIOS SON $\sigma_z = + \hbar/2$. FORMAN UN CONJUNTO COMPLETO ORTONORMAL LO
QUE SIGNIFICA QUE CUALQUIER FUNCION QUE DEPENDA DEL SPIN, ESTA-
PUEDE EXPANDIRSE COMO UNA COMBINACION LINEAL DE ESE CONJUNTO --
COMPLETO. AL SER ESTAS FUNCIONES ORTONORMALES, LOS VALORS PRO-
PIOS DISCRETOS TOMAN LA FORMA DE UNA SUMACION SOBRE DOS POSI- -

BLES VALORES DE $\hat{\sigma}_z$

$$\sigma_z = +1/2$$

$$\sum \chi_k^*(\sigma) \chi_j(\sigma) = \delta(m_{sk}, m_{sj}) \quad (22)$$

$$\sigma_z = -1/2$$

ENTONCES FORMALMENTE (20) PUEDE SER EXPRESADA EXPLICITAMENTE EN FUNCION DE SUS COORDENAS ESPACIALES Y ESPINORIALES COMO

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle = & \sum_k \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \int p_k^*(r) \chi_k^*(\sigma) \hat{H}_k p_k(r) \chi_k(\sigma) dv + \sum_{k < j} \left[\sum_{\sigma_1, \sigma_2} p_k^*(r_1) \chi_k^*(\sigma_1) \right. \\ & p_j(r_2) \chi_j(\sigma_2) \hat{v}_{12} p_k(r_1) \chi_k(\sigma_1) dv_1 dv_2 - \sum_{\sigma_1, \sigma_2} p_k^*(r_1) \chi_k^*(\sigma_1) p_j(r_2) \chi_j(r_2) \hat{v}_{12} \times \\ & \left. p_k(r_2) \chi_k(\sigma_2) p_j(r_1) \chi_j(\sigma_1) dv_2 dv_1 \right] \end{aligned}$$

COMO LAS VARIABLES ESPACIALES Y SPIN SON INDEPENDIENTES, PODEMOS SEPARAR LAS INTEGRACIONES Y SUMATORIAS RESPECTIVAS, USANDO ADEMÁS LA HERMITICIDAD DEL OPERADOR \hat{v}_{12} y (22)

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle = & \sum_k \int \chi_k(\sigma) p_k(r) \hat{v}_{12} p_k(r) dv + \sum_{k < j} \left[\int \sum |\chi_k(\sigma_1)|^2 |\chi_j(\sigma_2)|^2 \right. \\ & p_k^*(r_1) p_j^*(r_2) \hat{v}_{12} p_k(r_2) p_j(r_2) dv_1 dv_2 - \chi_k^*(\sigma_1) \chi_j^*(\sigma_2) \chi_k(\sigma_2) \chi_j(\sigma_1) \times \\ & \left. p_k^*(r_1) p_j^*(r_2) \hat{v}_{12} p_k(r_2) p_j(r_1) dv_2 dv_1 \right] = \sum_k \langle p_k(r) | \hat{H}_k | p_k(r) \rangle + \end{aligned}$$

$$\sum_{k < j} \left[\langle p_k(r_1) p_j(r_2) | \hat{v}_{12} | p_k(r_1) p_j(r_2) \rangle - \delta(m_{sk}, m_{sj}) \langle p_k(r_1) p_j(r_2) \hat{v}_{12} p_k(r_2) p_j(r_1) \rangle \right]$$

... (2)

AL PRIMER TERMINO DE LA SEGUNDA SUMATORIA SE LE LLAMA INTEGRAL DE COULOMB Y AL SEGUNDO, TERMINO DE INTERCAMBIO. NOTESE QUE ESTE ULTIMO TERMINO ES CERO, AL MENOS QUE LOS SPINES SEAN LOS MISMOS PARA LOS DOS ESTADOS DE CADA PAR, EN VIRTUD DEL PRINCIPIO DE PAULI; ES DECIR, LOS EFECTOS DE INTERCAMBIO NO EXISTEN PARA PARTICULAS IDENTICAS SI SUS FUNCIONES DE ONDA NO TRASLAPAN. -- CON ESTO PODEMOS DECIR QUE, EL METODO DE H-F SE REDUCE EN EL LIMITE CUANDO EL TRASLAPE ENTRE LAS FUNCIONES DE ONDA PRUEBA, A LA APROXIMACION DE HARTREE.

TENIENDO YA LA EXPRESION PARA EL VALOR MAS PROBABLE PARA LA ENERGIA DEL SISTEMA, POR UN PRINCIPIO VARIACIONAL SE PROCEDE A MINIMIZAR LA ENERGIA TOTAL SUPONIENDO QUE LAS FUNCIONES DE ONDA PRUEBA SON ORTONORMALES, TRANSFORMANDOSE EN UN PROBLEMA DE MAXIMOS Y MINIMOS. ENTONCES, SI LA VARIACION DEL VALOR PROMEDIO DE LA ENERGIA TOTAL SE REALIZA DE TAL MODO QUE SEA ESTACIONARIO Y BAJO LA CONDICION DE ORTONORMALIDAD DE LAS FUNCIONES DE ONDA, LUEGO PODEMOS USAR DE NUEVO EL METODO DE LOS MULTIPLICADORES INDETERMINADOS DE LAGRANGE, SIENDO JUSTAMENTE ESTOS MULTIPLICADORES CONSTANTES REALES Y LOS VALORES PROPIOS DEL OPERADOR H DEL SISTEMA.

POR LO TANTO, SI NOSOTROS EXPRESAMOS LA CONDICION DE ORTONORMALIDAD DE LAS FUNCIONES DE ONDA Y LA VARIACION DEL HAMILTONIANO TOTAL \hat{H} SEGUN EL PRINCIPIO VARIACIONAL COMO

$$\begin{aligned} \langle \delta \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= 0 \\ \langle \delta \psi | \psi \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (24)$$

SIGUIENDO EL MISMO PROCESO A QUE SE LLEGO (12) TENEMOS QUE LA MINIMIZACION DE LA ENERGIA PROMEDIO TOTAL SE REDUCE A LOS SIGUIENTES ELEMENTOS DE MATRIZ.

$$\langle \psi_k(r_1) | \hat{F}(r_1) | \psi_j(r_1) \rangle = 0 \quad (25)$$

DONDE $\hat{F}(r_1)$ SIMBOLIZA AL OPERADOR DE FOCK Y ESTA DADO, A DIFERENCIA DEL OPERADOR DE HARTREE, SEGUN EL SISTEMA DE ECUACIONES (13), COMO

$$\hat{F}(r_1) = \hat{H}_k + \sum_{s=1}^Z \left[\langle \psi_s(r_2) | \hat{v}_{12} | \psi_s(r_2) \rangle - \hat{P}_s \langle \psi_s(r_2) | \hat{v}_{12} | \psi_s(r_2) \rangle \right] \dots (26)$$

LA ECUACION (25) NOS INDICA QUE LA FUNCION $\hat{F}(r_1) \psi_j(r_1)$ ES ORTOGONAL A $\psi_k(r_1)$, lo que quiere decir que $\hat{F}\psi$ SE PUEDE EXPANDIR COMO UNA COMBINACION LINEAL DE UN CONJUNTO COMPLETO $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k, \dots, \psi_Z$ DE LA FORMA

$$\hat{F}(r_1) \psi_j(r_1) = \sum_{\ell=1}^Z \lambda_{j\ell} \psi_{\ell}(r_1) \quad (27)$$

SUSTITUYENDO (27) EN (25), Y UTILIZANDO LA PROPIEDAD DE ORTONORMALIDAD DE LAS FUNCION DE ONDA $\langle \psi_k(r_1) | \psi_j(r_1) \rangle = \delta_{kj}$ TENEMOS

$$\langle \psi_k(r_1) | \hat{F}(r_1) \psi_j(r_1) \rangle = \sum_{\ell} \langle \psi_k(r_1) | \psi_{\ell}(r_1) \rangle \lambda_{j\ell} = \lambda_{j\ell} \quad (28)$$

LUEGO LAS CONSTANTES (REALES) $\lambda_{j\ell}$ (CON $\ell, j = 1, 2, \dots, Z$) FORMAN UNA REPRESENTACION MATRICIAL DEL OPERADOR DE FOCK \hat{F} . COMO EL OPERADOR DE FOCK ES HERMITIANO, ESTO SIGNIFICA QUE, EN LA REPRESENTACION MATRICIAL, ES POSIBLE PONERLO EN FORMA DIAGONAL MEDIANTE UNA TRANSFORMACION UNITARIA, Y TAL TRANSFORMACION DEJA INVARIANTE A LA FUNCION DETERMINANTAL Ψ . ENTONCES EN LA REPRESENTACION DIAGONAL, LAS ECUACIONES PARA LOS SPIN-ORBITALES MO-NOELECTRONICOS TIENE EN LA FORMA ANALOGA A (14)

$$\left[\hat{F}(r_1) - E_k \right] | \psi_k(r_1) \rangle = 0 \quad (29)$$

DONDE LAS CONSTANTES E_k SON LOS VALORES PROPIOS DE LA MATRIZ $\{\lambda_{ij}\}$. DE LAS ECUACIONES (26) Y CONSIDERANDO LA PROPIEDAD DEL OPERADOR \hat{P}_{AB}^1 , QUE CAMBIA LAS COORDENADAS ESPACIALES Y DE SPIN DEL ELECTRON 1 CON LAS DEL ELECTRON 2, EL OPERADOR DE FOCK PUEDE REPRESENTARSE EN LA FORMA

$$\hat{F}(r_1) = \hat{H}'_k(r_1) + \sum_{i=1}^Z \left[\hat{J}_i(r_1) - \hat{K}_i(r_1) \right] \quad (30)$$

Y DE ACUERDO A (29) SE DEFINEN LOS SIGUIENTES OPERADORES

6) Relación de los principales problemas que afrontan las empresas entrevistadas en la recuperación de sus ventas a crédito

$$\hat{J}_{i,j,k}(r_1) = \langle \psi_i(r_2) | \hat{V}_{12} | \psi_j(r_2) \psi_k(r_1) \rangle \quad (31)$$

Problema	Grado de importancia (No. respuestas)	Frecuencia	Z
$\psi_i(r_1) \psi_k(r_1)$	$\langle \psi_i(r_2) \hat{V}_{12} \psi_k(r_2) \psi_j(r_1) \rangle$	(32)	

- A) Morosidad 1 1 25
- B) Quiebra 1 1 25

EL OPERADOR \hat{J} SE LE NOMBRA INTEGRAL DE COULOMB Y PUEDE INTERPRETARSE COMO EL POTENCIAL PRODUCIDO POR UN SEGUNDO ELECTRON SITUADO EN EL SPIN-ORBITAL ψ_i , QUE ACTUA SOBRE EL ELECTRON ψ_j ES LA INTEGRAL DE INTERCAMBIO Y PUEDE INTERPRETARSE COMO EL POTENCIAL POR LOS DEMAS ELECTRONES Y EL NUCLEO. ESTE OPERADOR SE RELACIONA CON LA INTERDEPENDENCIA DE LA REPULSION INTERELECTRONICA Y CON LA ANTISIMETRIA DE LA FUNCION DE ONDA POLIELECTRONICA. SI $\psi_i(r_1)$ TRASPASA MUY LEVEMENTE AL SPIN-ORBITAL $\psi_k(r_1)$, EL TERMINO DE INTERCAMBIO (32) SE PUEDE DESPRECIAR Y SOLO HABRA CONTRIBUCION DEL POTENCIAL REPULSIVO DE COULOMB, QUE SE CANCELA CON EL POTENCIAL ATRACTIVO DEL NUCLEO CUANDO APARECEN ASOCIADOS.

7) Relación de Aproximación de H-F Reduce el Problema de 7 Electrones de un Complejo AB en un Conjunto de Ecuaciones Integrodiferenciales no Lineales de la Forma (29), que se Resuelve como una de estas se puede interpretar como la ecuación de onda - - Aproximada para un solo electron moviendose en un potencial - - equivalente producido por el nucleo y los demas electrones. Este sistema de ecuaciones (29) se resuelve tambien por un metodo de aproximaciones sucesivas. Es decir, se supone que se empieza por una funcion prueba determinantal de spin-orbitales monoelectronicas para calcular las funciones de coulomb e intercambio y encontrar con ellas el operador de Fock (26), calculando se con este los spin-orbitales nuevos. Estos spin-orbitales mejorados se emplean de nuevo para construir el operador de Fock mejorado, y asi sucesivamente hasta que la diferencia entre los orbitales resultantes de dos iteraciones sucesivas sea despreciable hasta un grado determinado de precision, llegandose a una solucion autconsistente. Tal es el metodo de aproximacion de Hartree-Fock del campo autoconsistente. Sin embargo, el problema es escoger una funcion de onda prueba exacta del complejo AB, que aunque si bien es cierto se suponen conocidas las formulas, en realidad esto no es practica comun. Por eso, la necesidad de aproximar la funcion de onda determinantal de la forma mas optima, es el objetivo central de la siguiente seccion: El metodo de combinacion lineal de spin-orbitales atomicos para formar orbitales moleculares precisos, para un complejo molecular AB.

8) Relación de porcentajes de cuentas incobrables en las empresas encuestadas.

V.2.- EL USO DE LA APROXIMACION DE ORBITALES MOLECULARES (MO) PARA CALCULAR LA ENERGIA DE INTERACCION DEL SISTEMA AB.

<u>Rangos</u>	<u>Frecuencia</u>	<u>%</u>
---------------	-------------------	----------

Más del 10% EN EL CAPITULO ANTERIOR SE HA SUPUESTO QUE LAS FUNCIONES DE ONDA PRUEBA EXACTAS DE UN SISTEMA DE ATOMOS INTERACTUANTES SE CONOCEN, EVALUANDO A TRAVES DE ELLAS LA ENERGIA DE INTERACCION DE MANERA APROXIMADA. SIN EMBARGO, SE PUEDEN APROXIMAR ESTAS FUNCIONES DE ONDA PRUEBA DEL SISTEMA HACIENDO USO DE COMBINACIONES LINEALES DE ORBITALES ATOMICOS AISLADOS Y FORMAR LO QUE SE LLAMA UN ORBITAL MOLECULAR. 100

PARA FORMAR ESTAS COMBINACIONES, HAY CIERTAS CONDICIONES FISICAS QUE SUGIEREN EL PROCEDIMIENTO. CONSIDERESE POR EJEMPLO, LO SIGUIENTE. SI UN ATOMO A SE APROXIMA A OTRO ATOMO B, LAS FUNCIONES DE ONDA DE ORDEN CERO DE AMBOS ESTARA DESCRITA, EN LA APROXIMACION DEL NUCLEO FIJO, POR ORBITALES ATOMICOS, GENERALMENTE HIDROGENOIDES. ENTONCES, AL ACERCAR DICHOS ATOMOS, PARA FORMAR UNA SISTEMA ESTABLE, EXIGE QUE LA ENERGIA DEL SISTEMA AB DISMINUYA. ES DECIR, LOS ELECTRONES DEL SISTEMA TIENEN MAS "ESPACIO" PARA MOVERSE, QUE EN SUS ATOMOS AISLADOS, LO QUE CONDUCE A UNA ENERGIA ASOCIADA A LA FUNCION DE ONDA DEL ELECTRON, MUY BAJA. EN ESTE CASO, LA FUNCION DE ONDA ASOCIADA AL ELECTRON SE LLAMA ORBITAL MOLECULAR (MO) TENIENDO EN CUENTA EL PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI, PODEMOS COLOCAR LOS ELECTRONES DEL ATOMO A Y DEL ATOMO B EN UN ORBITAL MOLECULAR QUE SE LE ASOCIE LA ENERGIA MAS BAJA, ALCANZANDO EL SISTEMA AB LA ESTABILIDAD MOLECULAR, OBTENIENDO UNA VENTAJA ENERGETICA SOBRE LOS ATOMOS AISLADOS. EN OTRAS PALABRAS, CUANDO UN ELECTRON ESTA MUY CERCA DE UN NUCLEO A, ENTONCES LA FUNCION DE ONDA MOLECULAR ES APROXIMADAMENTE UN AO CENTRADO EN A; POR ESA RAZON ESTO NOS LLEVA A CONSIDERAR EL ARREGLO DE ORBITALES ATOMICOS COMO SIMPLES SUMAS O RESTAS. CUANDO LOS AO'S SE SUMAN, SIGNIFICARA QUE LOS ELECTRONES ESTAN EN SU MAYOR PARTE ENTRE LOS NUCLEOS A Y B; ES DECIR, EN LA REGION DE TRASLAPE, HACIENDO QUE LA FUERZA DE ATRACCION ENTRE LOS ELECTRONES Y NUCLEOS, SEA MAXIMA. EN CAMBIO, CUANDO LOS AO'S SE RESTAN, LOS ELECTRONES SE LIMITAN A ESTAR FUERA DE LA REGION DE TRASLAPE, AL PRIMER CASO, SE LLLAMAN MO ENLAZANTE (+) Y AL SEGUNDO, MO ANTIENLAZANTE (-).

AL LLEVAR, EL PRINCIPIO DE PAULI, A QUE CADA ELECTRON DE UNA MOLECULA AB OCUPE UN ORBITAL ENLAZANTE, DECIMOS QUE SE OBTIENE UNA VENTAJA SOBRE LOS ATOMOS AISLADOS. SEGUN SE APROXIMAN LOS NUCLEOS UNO A OTRO, LOS VALORES ABSOLUTOS DE LA ENERGIA DEL MO+ Y EL TRASLAPE, CRECEN, LLEGANDO A CIERTA DISTANCIA DE EQUILIBRIO MOLECULAR DONDE LA REPULSION ELECTROSTATICA DE LOS NUCLEOS SE COMPENSA. LA SUMA DE LAS ENERGIAS ELECTRICA Y NUCLEAR, SE INTERPRETA COMO UN POTENCIAL EFECTIVO, BAJO CUYA INFLUENCIA SE MUEVEN LOS NUCLEOS. POR ESO, SE PUEDEN SEPARAR LAS ENERGIAS DE REPULSION INTERNUCLEAR Y ELECTRONICA Y DANDO POSICIONES FIJAS A LOS NUCLEOS, SE CALCULA LA ENERGIA ELECTRONICA. A ESTO SE LE LLAMA APROXIMACION DEL NUCLEO FIJO. SIN EMBARGO, AL TOMAR EN CUENTA LOS EFECTOS DE REPULSION INTERELECTRONICA, LOS ELECTRONES NO SOLO SE MUEVE EN UN POTENCIAL ATTRACTIVO DE LOS NUCLEOS, SINO TAMBIEN EN EL REPULSIVO DE LOS DEMAS --

ELECTRONES, CUYO EFECTO ES "APANTALLAR" AL NUCLEO, DE TAL FORMA QUE SE COMPORTE COMO SI NO TUBIERA ENTERA SU CARGA POSITIVA. A ESTA CARGA INCOMPLETA DEL SISTEMA SE LE LLAMA CARGA EFECTIVA Z^* . EN LA APROXIMACION DE MO'S TIPO STO, SE SUBSTITUYE LA CARGA NUCLEAR Z POR LA EFECTIVA Z^* , QUE SE DETERMINA EXPERIMENTALMENTE.

LOS $MO-\sigma$ Y $MO-\sigma^*$ EXPLICAN PORQUE RAZON LA MOLECULA DE He_2 ES INESTABLE. EN EFECTO, CUANDO LOS ATOMOS DE HELIO SE APROXIMAN, DE LOS CUATRO ELECTRONES DEL SISTEMA, SEGUN EL PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI, HACE QUE SOLO DOS PUEDAN ESTAR EN UN $MO-\sigma$ Y LOS OTROS DOS EN UN $MO-\sigma^*$, CON LO QUE LA ENERGIA GANADA POR EL PRIMER MO , LA PIERDE EL SEGUNDO. LO MISMO SE DIRA PARA AQUELLOS SISTEMAS MOLECULARES DEL SEGUNDO PERIODO DE LA TABLA PERIODICA. EN GENERAL, UNA RELACION TEORICA UTIL PARA SABER SI UNA MOLECULA ES ESTABLE O NO, ES REALIZAR UNA SIMPLE RESTA ENTRE LOS NUMEROS DE ORBITALES ENLAZANTES Y ANTIENLAZANTES, CUYO RESULTADO NOS CONFIRMARA.

CUANDO UN MO SE LOCALIZA POR COMPLETO SOBRE UNO DE LOS ATOMOS DEL SISTEMA AB, DECIMOS QUE $MO \approx AO$ Y LO LLAMAMOS MO-DESLOCALIZADO. EN GENERAL, CUANDO UN MO_1 REPRESENTA UN ORBITAL LLENO DEL PRIMER ATOMO Y MO_2 UN ORBITAL VACIO DEL SEGUNDO ATOMO, Y SUPONGASE QUE LA ENERGIA ASOCIADA MO_2 ES MAS BAJA A LA ASOCIADA A MO_1 , EXISTIRA UNA TRANSFERENCIA DE CARGA ENTRE LOS ATOMOS A Y B DE TAL FORMA QUE MO_2 SE LLENARA Y MO_1 PERMANECERA VACIO. TAL TRANSFERENCIA PUEDE SER TOTAL O PARCIAL. ASI CUANDO UN ELECTRON SE TRANSFIERE CASI TOTALMENTE, SE OICE QUE LA MOLECULA FORMA UN "ENLACE IONICO". CUANDO LA TRANSFERENCIA ES INCOMPLETA, SE DICE QUE LA MOLECULA FORMA UN "ENLACE COVALENTE". EN CASO DE QUE EL MO ESTE DISTRIBUIDO ENTRE LOS NUCLEOS DE LOS ATOMOS A Y B, SE LE NOMBRA "ENLACE HOMOPOLAR".

EN RESUMEN, LA TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES SE BASA EN DOS PUNTOS CENTRALES: QUE EL COMPORTAMIENTO DE UN ELECTRON, ES DESCRITO POR SPIN-ORBITALES (MSO'S), DONDE CADA UNO DE ELLOS ES EL PRODUCTO DE UNA PARTE ESPACIAL Y UNA FUNCION SPIN, Y PARA LA DESCRIPCION DE UNA MOLECULA DE MUCHOS ELECTRONES, SE EMPLEA UN DETERMINANTE DE SLATER. SIN EMBARGO, COMO COMENTAMOS ANTERIORMENTE, UNA FUNCION DETERMINANTE, NO ES LA FORMA MAS GENERAL DE FUNCION DE ONDA ANTISIMETRICA. CIERTAMENTE, SI A CONTIEN POR EJEMPLO N ELECTRONES, CADA DETERMINANTE ES EL PRODUCTO NORMALIZADO ANTISIMETRIZADO DE MSO'S DISTINTOS EN EL ATOMO A, QUE PUEDEN SER CONSTRUIRDOS DE UN CONJUNTO COMPLETO ORTONORMAL DE MSO'S. ES DECIR, LAS FUNCIONES PROPIAS EXACTAS Ψ_k , PUEDEN SER EXPANDIDAS EN TERMINOS DE ESTOS DETERMINANTES, DE LA SIGUIENTE FORMA

$$\Psi_k = \sum_j \Delta_j^B k \quad (33)$$

DONDE LOS B_{y_k} 's SON CONSTANTES Y Δ_{y_j} SON DETERMINANTES DE SLATER CONSTRUIDOS DE N MSO'S. EL SUBINDICE y_j INDICA UNA "CONFIGURACION ELECTRONICA", ES DECIR UN CONJUNTO DE NUMEROS DE OCUPACION y_j . ANALICEMOS ESTA AFIRMACION MAS DETENIDAMENTE Y VEAMOS -- QUE SIGNIFICA LA GENERALIZACION DE LA FUNCION DE ONDA PRUEBA A LA (1).

SUPONGASE QUE SE TIENEN UN CONJUNTO M DE FUNCIONES - BASE. SI ESTE CONJUNTO ES COMPLETO, SE PUEDE EXPRESAR CUAL- - QUIER FUNCION EN TERMINOS DE ESTAS, COMO UNA COMBINACION LINEAL ES DECIR.

$$\psi_i = \sum_{a=1}^M x_a C_{ai} \quad (34)$$

SI SUSTITUIMOS (34) EN (29), HACIENDO UN PRODUCTO -- ESCALAR POR LA IZQUIERDA POR x_b^* E INTEGRAMOS, OBTENEMOS

$$\sum_{b=1}^M \langle x_b(r_1) | \hat{F}(r_1) - E_k | x_a(r_1) \rangle C_{ak} = 0$$

$$\sum_{b=1}^M \left[\langle x_b(r_1) | \hat{F}(r_1) | x_a(r_1) \rangle - \langle x_b(r_1) | x_a(r_1) \rangle E_k \right] \cdot C_{ak} = 0$$

PONIENDO ESTE RESULTADO DE OTRA MANERA

$$\sum_{b=1}^M \left[\{F_{ba}\} - \{S_{ba}\} E_k \right] C_{ak} = 0 \quad (35)$$

DONDE

$$\{F_{ba}\} = \langle x_b(r_1) | \hat{F}(r_1) | x_a(r_1) \rangle \quad (36)$$

Y

$$\{s_{ba}\} = \langle x_b(r_1) | x_a(r_1) \rangle \quad (37)$$

DONDE A (30), SE LE LLAMA "MATRIZ DE FOCK". A ESTAS TRES ULTIMAS EXPRESIONES SE LE LLAMAN ECUACIONES DE ROOTHAAN. - ASI, CALCULANDO LA MATRIZ DE FOCK, USANDO EL OPERADOR DE FOCK Y LA MATRIZ DE FOCK, USANDO EL OPERADOR DE FOCK Y LA SERIE (33), - TENEMOS QUE F_{ba} PUEDE SER EXPRESADA COMO

$$\langle x_b(r_1) | \hat{F}(r_1) | x_a(r_1) \rangle = \langle x_b(r_1) | \hat{H}'_k | x_a(r_1) \rangle + \sum_{c,1}^Z \langle x_b(r_1) | \varphi_c(r_2) |$$

$$\hat{V}_{12}(1-\hat{P}_{12}^1) | (r_2)x_a(r_1) \rangle =$$

$$= \langle \hat{H}'_{kba} \rangle + \sum_{c,d}^M \sum_{c=1}^M \sum_{d=1}^M \langle x_b(r_1) x_c(r_2) c_c(2) | \hat{V}_{12}(1-\hat{P}_{12}^1) |$$

$$| x_d(r_2) x_a(r_1) c_d(2) \rangle$$

$$= \langle \hat{H}'_{kba} \rangle + \sum_{c,d}^Z \sum_{c=1}^M \sum_{d=1}^M \langle c_c(2) c_d(2) \rangle \langle x_b(r_1) x_c(r_2) | \hat{V}_{12}(1-\hat{P}_{12}^1) |$$

$$| x_d(r_2) x_a(r_1) \rangle$$

SIMPLIFICANDO ESTA ULTIMA EXPRESION DEFINIENDO A C_{cd} COMO LA - MATRIZ

$$C_{cd} = \sum_{i=1}^M v_i \langle c_{ci}(2) | c_{di}(2) \rangle \quad (38)$$

DE TAL FORMA QUE CUANDO EL NUMERO DE OCUPACION ν_i ES EL QUE SE REFERIRA A LOS SPIN-ORBITALES OCUPADOS Y CUANDO ES "0" SE REFERIRA A SPINES-ORBITALES NO-OCUPADOS (VIRTUALES). ENTONCES, LA-MATRIZ DE FOCK SE EXPRESARA FINALMENTE

$$(39); \{F_{ba}\} = \{H_{kba}\} + \sum_{c,d} c_{cd} \langle x_b(r_1)x_c(r_2) | \hat{V}_{12}(1-\hat{P}_{12}^1) | x_d(r_2)x_a(r_1) \rangle$$

LA RAZON DEL PORQUE HEMOS DE CONSIDERAR LA SERIE (38) EN LAS ECUACIONES FINALES DE Roothaan, ES QUE EN ESTE METODO -- APARECE LA SIGUIENTE CONSIDERACION. CUANDO EL NUMERO DE FUNCIONES BASE, QUE NOSOTROS HEMOS TOMADO COMO M, ES MAYOR QUE EL DE LOS ELECTRONES Z Y SI LA MATRIZ DE FOCK F_{ba} ES MxM CUYA DIAGONALIZACION SUMINISTRA UN NUMERO M DE SPINORBITALES, Y SABEMOS QUE SOLO Z DE ELLOS SERAN UTILIZADOS O SER OCUPADOS; EN CONSECUENCIA HABRA M-Z ORBITALES QUE QUEDARAN VACIOS. A ESTE TIPO DE ORBITALES SE LES LLAMA "ORBITALES VIRTUALES". AL CALCULAR LA MATRIZ c_{cd} SE IGNORAN ESTOS ORBITALES. ES POR ESO QUE LAS ECUACIONES DE Roothaan INTRODUCE DICHS NUMEROS DE OCUPACION, DEFINIDOS ANTERIORMENTE.

EN RESUMEN, LAS ECUACIONES DE H-F Y ASI COMO LAS DE Roothaan, TIENEN EL OBJETIVO DE DETERMINAR LOS ORBITALES MONOELECTRONICOS DE MANERA OPTIMIZADA, USANDO UNA FUNCION DE ONDA DETERMINANTAL GENERALIZADA DE LA FORMA (33) DE TAL MODO QUE UN SPIN-ORBITAL ψ_k SE INCLUYE EN UN DETERMINANTE Δ_ν SI SU CORRESPONDIENTE NUMERO DE OCUPACION ν_k ES 1; EN CASO CONTRARIO CUANDO $\nu_k = 0$, DICHA FUNCION NO APARECE. ENTONCES, LA IDEA ES LA SIGUIENTE. CON UN CONJUNTO DE NUMEROS DE OCUPACION PARTICULAR, SE RESUELVEN LAS ECUACIONES DE Roothaan. DE LOS ORBITALES RESULTANTES, TANTO COMO OCUPADOS Y VIRTUALES, SE CONSTRUYEN DETERMINANTES DE SLATER CON OTROS CONJUNTOS DE NUMEROS DE OCUPACION, ESTE PROCESO SUMINISTRA UN CONJUNTO DE Δ_ν FUNCIONES BASE. EXPRESANDO EL HAMILTONIANO DEL SISTEMA COMO UNA MATRIZ BASADA EN ESTE CONJUNTO DE FUNCIONES BASE, SUPONIENDO QUE (33) ES UNA FUNCION PROPIA DE \hat{H} , DE TAL MODO QUE LA ECUACION SCHROEDIGNER QUE CUMPLE SERA

$$\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k \quad (40)$$

MULTIPLICANDO ESCALARMENTE A LA IZQUIERDA POR Δ_ν^* Y SUSTITUYENDO (33) TENEMOS

$$\sum_Y \langle \Delta_{y'} | H | \Delta_y \rangle B_{yk} = \sum_Y E_k \langle \Delta_{y'} | \Delta_y \rangle B_{yk}$$

QUEDANDO FINALMENTE

$$\sum_Y \langle H_{yy'} - \delta_{yy'} E_k \rangle B_{yk} = 0 \quad (41)$$

CON (41) SE DETERMINAN LAS ENERGÍAS E_k Y LOS COEFICIENTES B_{yk} - RESOLVIENDO LAS ECUACIONES SECULARES. A ESTE MODO DE CALCULARSE LE LLAMA "INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES".

CUANDO SE HA LOGRADO LA AUTOCONSISTENCIA EN LA TEORÍA DE H-F, SE CALCULA LA ENERGÍA TOTAL DEL SISTEMA, QUE AL IGUAL QUE EN LA TEORÍA DE HARTREE, NO ES LA SIMPLE SUMA DE ENERGÍAS ORBITALES INDIVIDUALES, SINO QUE ES UNA ECUACION SIMILAR A (17) EXCEPTO CON UN TÉRMINO EXTRA REFERENTE A LA INTEGRAL DE INTERCAMBIO DE LA SIGUIENTE FORMA

$$(42); \langle \hat{H} \rangle = \sum \hat{H}_k - \frac{1}{2} \sum \langle \rho_k(r_1) \rho_j(r_2) | \hat{v}_{12} | \rho_k(r_1) \rho_k(r_2) \rangle$$

$$\delta_{(m_{sk}, m_{sj})} \langle \rho_k(r) \rho_j(r) | \hat{v}_{12} | \rho_k(r_2) \rho_j(r_2) \rangle$$

COMO EN PARTICULAR, NUESTRO TRABAJO ES CON SISTEMAS DE CAPA CERRADA, LOS SPIN-ORBITALES DEL CONJUNTO BASE M, SON FUNCIONES PROPIAS DE LA COMPONENTE "A" DEL SPIN. ENTONCES, SI REPRESENTAMOS UN SPIN ORBITAL CON SPIN DIRIGIDO "HACIA ABAJO" - COMO $\bar{\chi}_a$, PODEMOS ESCRIBIR LOS SPINORBITALES DE DOS TIPOS ASI

$$\chi_a(1) = \chi_a(r_1) \alpha(1)$$

$$\bar{\chi}_a(1) = \chi_a(r_1) \beta(1)$$

(43)

SIENDO α Y β LAS FUNCIONES SPIN CORRESPONDIENTES HACIA "ARRIBA" Y HACIA "ABAJO", RESPECTIVAMENTE. ENTONCES, LA CONFIGURACION DEL SISTEMA EN SU ESTADO BASE, EN FUNCION DE UN DETERMINANTE DE SLATER, SERA DE ACUERDO A Roothaan USANDO LA ECUACION (39) COMO SIGUE

$$\Delta_0 = \left| \psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \dots \bar{\psi}_{Z/2} \psi_{Z/2} \right| \quad (44)$$

CON

$$\psi_k(1) = \psi_k(r_1)\alpha(1) = \sum_{a=1}^{M/2} \chi_a(r_1)c_{ak} \quad (45)$$

$$\bar{\psi}_k(1) = \psi_k(r_1)\beta(1) = \sum_{a=1}^{M/2} \bar{\chi}_a(r_1)c_{ak}$$

AL TIPO DE CONFIGURACIONES DE LA FORMA (45) SE LE LLAMA CONFIGURACION DE CAPA CERRADA. NOTE SE QUE EL NUMERO DE FUNCIONES BASE M, AL SER DE CAPA CERRADA, SE DIVIDE EN DOS, POR TENER LA MITAD DE LOS SPIN-ORBITALES SPIN (+1/2) Y LA OTRA MITAD CON SPIN (-1/2) ASI SE DICE QUE CADA ORBITAL MOLECULAR SE ENCUENTRA DOBLEMENTE OCUPADO. LO QUE QUIERE DECIR QUE LOS COEFICIENTES DE LOS SPINORBITALES M SE DIVIDEN A LA MITAD, MISMOS QUE SE DETERMINAN INTERATIVAMENTE MEDIANTE LA DIAGONALIZACION Y CALCULO REITERADO DE LA MATRIZ DE FOCK (26), ES DECIR, RESOLVIENDO EL SISTEMA DE ECUACIONES SECULARES (41) DE Roothaan.

TAL ES, LA TEORIA SCF-MSO-ROOTHAAN, DE CAMPO AUTOCONSISTENTE PARA OPTIMIZAR SPIN-ORBITALES DETERMINANTALES TIPO STÖ.

A DIFERENCIA DE LOS CALCULOS QUE SE HAN REALIZADO TRADICIONALMENTE PARA ESTE TIPO DE PROBLEMAS, DONDE LAS FUNCIONES PRUEBA DETERMINANTALES SON DEL TIPO DE SLATER, EN ESTE TRABAJO SE HAN USADO FUNCIONES PRUEBA TIPO GAUSSIANAS (GTO).

LA VENTAJA DE USAR ESTAS FUNCIONES, EN SISTEMAS DE ATOMOS DONDE INTERVIENEN UN SIN NUMERO DE ELECTRONES, ES QUE (GTO) REDUCE EL TIEMPO DE COMPUTADORA. ES DECIR, EN VIRTUD DEL CRITERIO DE CONVERGENCIA, GTO TIENDE MAS RAPIDAMENTE A CERO QUE STO. MAS HAY OTRO FACTOR IMPORTANTE PARA CONSIDERAR GTO. EN EFECTO, SI HEMOS VISTO QUE EL METODO DE H-F ES ATRAVES DE APROXIMACIONES SUCESIVAS, CALCULANDO REITERADAMENTE, LAS FUNCIONES DE ONDA HASTA UN VALOR OPTIMO LLEGANDO A UNA ENERGIA OPTIMIZADA, ENTONCES EL NUMERO DE ITERACIONES EN ESTE PROCEDIMIENTO, ESTARA EN FUNCION DEL NUMERO DE ELECTRONES EN JUEGO, EL GRADO DE PRECISION PARA LA ENERGIA, Y EL TIPO DE FUNCION DETERMINANTAL. POR LO TANTO, EL TIEMPO UTILIZADO PARA CALCULAR DICHO SISTEMADEPENDERA DEL NUMERO DE ITERACIONES. Y A LA INVERSA, EL TIEMPO DE COMPUTADORA (Y EL TIPO DE ELLA) RESTRINGE EL PROCESO Y RECONSIDERA EL TIPO DE FUNCION UTILIZADA Y LA BASE EN QUE SE CONSTRUYE.

POR ESTA RAZON, LO QUE SE PROCEDE ES A OPTIMIZAR LOS AO's, ESCONGIENDOSLOS DE TAL MODO QUE EN LAS REGIONES CERCA DEL NUCLEO DONDE SE CONTRIBUYE MAS A LA ENERGIA, SE REPRESENTEN OPTIMAMENTE, CONSTRUYENDO CON ESTO, UNA BASE DE FUNCIONES OPTIMIZADAS PARA OBTENER LOS MSO's DE H-F LO MAS PRECISAS POSIBLES, SEGUN UN CRITERIO ESTABLECIDO PREVIAMENTE, YA SEA POR CUESTIONES TEORICAS O RESULTADOS EXPERIMENTALES.

EN EL PRESENTE TRABAJO, LOS CALCULOS QUE SE HAN REALIZADO FUERON A TRAVES DE UN PROGRAMA DE COMPUTACION LLAMADO "POLYATOM" CUYA FUNCION ES ENCONTRAR LAS ENERGIAS DE INTERACCION DE UN COMPLEJO MOLECULAR DETERMINADO, UTILIZANDO FUNCIONES DE ONDA GTO.

ESTE PROGRAMA CONSTA DE TRES ETAPAS. EN LA PRIMERA DE ELLAS, LLAMADA PA20, A PARTIR DE UNA BASE DE FUNCIONES GTO OPTIMIZADAS PROPUESTAS, EXPANDE LA MATRIZ, ENLISTANDO Y ETIQUETANDO LAS INTEGRALES QUE DEBE RESOLVER. EN LA SEGUNDA ETAPA, PROCEDE A RESOLVER LAS INTEGRALES PROPUESTAS EN LA FASE ANTERIOR. Y EN LA ULTIMA, EL PROGRAMA RECIBE INFORMACION DE LOS COEFICIENTES DE LA EXPANSION (34) Y DE CUALES ORBITALES SON MSO OCUPADOS, ASI COMO EL GRADO DE PRECISION DE LAS ITERACIONES, COMO UNA DIFERENCIA ENTRE UNA ANTERIOR Y LA POSTERIOR. FINALMENTE, PA40 DIAGONALIZA LA MATRIZ (ec. 37) RESOLVIENDOLA Y COMPARA LAS C_{ia} DE (34) E ITERA APROXIMANDOSE SUCESIVAMENTE HASTA QUE LA ENERGIA SE UN MINIMO, HACIENDO QUE EL SISTEMA SEA AUTOCONSISTENTE OBTENIENDOSE LA ENERGIA TOTAL DEL SISTEMA DADA POR (42).

TAL ES EL METODO LCAO-MO-ROOTHAAN DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE PROCESADO POR MEDIO DEL PROGRAMA "POLYATOM".

LA PRESENTACION DE LA APLICACION ESTE METODO A MOLECULAS DEL SEGUNDO PERIODO, EN PARTICULAR Ne_2 , Ne_3 Y Be_2 , Be_3 Y Be_4 , Y SUS RESULTADOS, SERAN DADOS EN EL PROXIMO CAPITULO.

CAPITULO VI: CALCULOS DE ENERGIA NO-ADITIVAS PARA COMULOS DE NEON Y BERILIO CON EL METODO LCAO-MO-SCF-ROOTHAAN

EN EL CAPITULO ANTERIOR SE HA DEMOSTRADO, AL CALCULAR LAS ENERGIAS DE INTERACCION DE UN SISTEMA POLIELECTRONICO, QUE CADA ELECTRON DEL COMPLEJO, DESCRITO POR EL HAMILTONIANO - - (V-2-30), SE PUEDE CONSIDERAR COMO QUE DICHO ELECTRON SE ESTA - MOVIENDO EN UN CAMPO COULOMBIANO CENTRAL DEBIDO A LOS NUCLEOS Y UN POTENCIAL DEBIDO A LOS DEMAS ELECTRONES. SIN EMBARGO, EL -- CAMPO TOTAL EFECTIVO, NO ES COULOMBIANO; YA QUE SI BIEN DEPENDEN DE LA POSICION R, NO LO HACE DE LA FORMA 1/R. COMO SE HA -- VISTO, LAS FUNCIONES PROPIAS PARA ESTE POTENCIAL, SON PARECIDAS A LOS STO, CUYAS ENERGIAS ASOCIADAS NO SOLO DEPENDEN DEL NUMERO CUANTICO PRINCIPAL n, SINO TAMBIEN, DEL NUMERO CUANTICO "l"; EN ESTAS CONDICIONES SE DICE QUE DADO UN NUMERO CUANTICO "n" (CUYOS VALORES VAN DESDE 1, 2, ..., ETC), EXISTEN $2(2l+1)$ NIVELES --- ENERGETICOS PARA CADA ESTADO n. (DONDE $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$) AL ESTADO n SE LE LLAMA CAPA O NIVEL, Y AL CONJUNTO $2(2l+1)$, SUBNIVELES O SUBCAPAS. DE TAL MODO QUE LAS SUBCAPAS CON $l = 0$, SE DENOTAN CON LA LETRA "s": LAS DE " $l = 1$ " CON LA LETRA "p"; LAS DE " $l = 2$ ", CON LA LETRA "d", ETC. CUANDO SE HABLA DE LA SUBCAPA - "1s", SE HACE REFERENCIA A LA COMBINACION $n=1$ y $l=0$; O CUANDO - SE HABRA DE LA SUBCAPA 2p, SE REFIEREN A $n=2$ y $l=1$, ETC. BAJO ESTA NOMENCLATURA, SE CONSTRUYE TODA LA TABLA PERIODICA DE LOS - ELEMENTOS, SIENDO LA USUAL PARA CONSTRUIR LOS ORBITALES ATOMICOS STO.

ENTONCES CON ESTA NOMENCLATURA, UNA FUNCION DE ONDA ANTISIMETRIZADA CONSTRUIDA A PARTIR DE LOS ORBITALES DE UNA SUBCAPA SERA UNA FUNCION DE ONDA PRUEBA PARA NUESTRO SISTEMA Y ES PROPIA DEL HAMILTONIANO DEL MISMO. TOMANDO ESTE TIPO DE ORBITALES DE SUBCAPA, SE ENTIENDE QUE EL VALOR MEDIO PARA LA ENERGIA DE INTERACCION, NO DEPENDERA, PARA n Y l DADOS, DE ESTOS NUMEROS SINO DE LOS NUMEROS CUANTICOS MAGNETICOS m_l Y DE SPIN m_s . ES DECIR, $\psi(m_l, m_s)$, $\psi(m_l', m_s')$, ... SERAN FUNCIONES PROPIAS DEL OPERADOR HAMILTONIANO DEL SISTEMA, ES DECIR, DEL OPERADOR DE FOCK (26), DONDE AL CALCULAR EL VALOR MEDIO, LA SUMA YA NO SE REALIZA SOBRE TODO LOS ELECTRONES DE UN MISMO ESTADO n, l, SINO POR LOS NUMEROS CUANTICOS DE QUE REALMENTE DEPENDE LA SUBCAPA. SEGUN ESTO, LA INTEGRAL DE INTERCAMBIO EN LA ECUACION (23) SERA CERO SI $m_s \neq m_s'$; Y DIFERENTE DE CERO EN CASO CONTRARIO, ES DECIR, CUANDO $m_s = m_s'$. ESTO SIGNIFICA QUE LA ENERGIA SERA MUY BAJA SI TODOS LOS ORBITALES EN LA FUNCION DETERMINANTAL TIENEN IGUAL SPIN, YA QUE EL TERMINO DE INTERCAMBIO ES NEGATIVO. A ESTO SE LE LLAMA "REGLA DE HUND". ESTA REGLA ESTABLECE, EN OTRAS PALABRAS, QUE EN EL ESTADO FUNDAMENTAL DE UN SISTEMA, SUS ELECTRONES DE VALENCIA TIENEN EL SPIN MAS ALTO QUE PERMITE EL PRINCIPIO DE EXCLUSION DE PAULI. ASI CUANDO EN LA SUBCAPA DE VALENCIA SE ENCUENTRA LLENA, SE DICE QUE EL SPIN DEL ESTADO FUNDAMENTAL ES NULO, POR LA RAZON DE QUE EL PRINCIPIO EXCLUSION EXIGE EL APAREAMIENTO DE LOS SPINES DE LA SUBCAPA.

SEGUN ESTE PRINCIPIO, LAS OCUPACIONES DE LOS ORBITALES ATOMICOS, POR EJEMPLO, DE LA SUBCAPA 2p, CUYA DEGENERACION-

ES $2(2l + 1) = 6$, PARA EL CASO DE LA SERIE Be, B, C, N, O, F, Y Ne, ESPECTIVAMENTE (0, 1/2, 1, 3/2, 1, 1/2 y 0), SEGUN SU SPIN TOTAL

ESTOS SON LOS ATOMOS CORRESPONDIENTES AL SEGUNDO PERIODO DE LA TABLA PERIODICA. DE ESTOS ATOMOS NOSOTROS ESTAMOS INTERESADOS EN AQUELLOS DONDE EL SPIN TOTAL S ES IGUAL A CERO, ES DECIR, INTERACCIONES ENTRE ATOMOS DE CAPA CERRADA: Be y Ne.

DE ACUERDO A LO ANTERIOR, LOS ORBITALES DE VALENCIA SON $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$. LOS ORBITALES $2p$ POR EJEMPLO, TIENEN PROPIEDADES DIRECCIONALES, POR ELLO SE NECESITA ESPECIFICAR EL SISTEMA DE COORDINADAS. LA MAS COMUN ES EL EJE z DONDE SE CENTRAN LOS ATOMOS. ESTA PROPIEDAD ES BASICA PARA CONSTRUIR LAS COMBINACIONES LINEALES DE AO'S MAS ADECUADAS. ASI POR EJEMPLO, LOS ORBITALES $2s$ y $2p_z$ SE COMBINABAN PARA FORMAR EL MO- σ , CUANDO HABLAMOS DE UN SISTEMA HOMONUCLEAR DIATOMICO. CUANDO LOS ORBITALES $2s$ DE CADA ATOMO SE SUMAN, HABIAMOS DICHO DE QUE SE TRATABA DE UN ORBITAL σ ENLAZANTE; EN EL CASO CONTRARIO, ERA ANTIENLAZANTE. CUANDO SE HABLA DEL TRASLAPAMIENTO ENTRE AO'S SOLO EXISTEN ENTRE ORBITALES HOMOGENEOS, ES DECIR, ENTRE ORBITALES $2p_x$'s, ENTRE ORBITALES $2p_y$'s Y ENTRE ORBITALES $2p_z$'s DE LOS ATOMOS INTERACTUANTES, Y ESTO ES POR LA PROPIEDAD DIRECCIONAL QUE POSEEN ESTE TIPO DE AO'S. A ESTE TIPO DE MO'S SE LLAMA π , QUE AL IGUAL QUE LOS σ , LOS HAY ENLAZANTES MO- π Y ANTIENLAZANTES MO- π^* . YA HABIAMOS DICHO QUE EL ORBITAL ENLAZANTE ES MAS ESTABLE QUE EL ANTIENLAZANTE, POR LA RAZON DE QUE EN LOS ENLAZANTES, LA DENSIDAD ELECTRONICA SE ENCUENTRA ENTRE LOS NUCLEOS PARTICIPANTES. ASI, SE ACOSTUMBRA REPRESENTAR LA DIFERENCIA DE NIVELES ENERGETICOS, EN ESQUEMAS DE DISTINTA FORMA PARA DISTINGUIR LOS TIPOS DE INTERACCION, SABIENDO POR EJEMPLO, QUE EL NIVEL $2s$ ES MAS ESTABLE QUE EL $2p$, SE PROCEDE A ESQUEMATIZAR ESTO PONIENDO EL NIVEL $2p$ "más alto" QUE EL $2s$, ETC. DE ESTE MODO, SABIENDO LAS DIFERENCIAS ENERGETICAS DE DICHS NIVELES SE CLASIFICAN ESTAS DIFERENCIAS Y ESTO ES DISTINTIVO PARA CADA INTERACCION. ASI POR EJEMPLO, CUANDO EN UN SISTEMA DONDE LA DIFERENCIA ENERGETICA ENTRE $2s$ Y $2p$ ES GRANDE, EXISTE LA PROBABILIDAD GRANDE TAMBIEN DE QUE LOS ORBITALES TIPO σ SON MAS ESTABLES QUE LOS ORBITALES "pi" EN x Y EN y . POR ESO, UN BUEN CRITERIO PARA APROXIMAR ORBITALES MOLECULARES ES USAR SOLO ORBITALES ATOMICOS σ . EN CASO CONTRARIO, CUANDO $2s-2p$ ES PEQUEÑA, LA COMBINACION LINEAL DE AO'S DEBERA CONTENER TAMBIEN ADEMAS DE $2s$'s, $2p$'s.

CONOCIENDO PUES EL TIPO AO'S DE VALENCIA DEL SISTEMA EN ESTUDIO, Y TENIENDO INFORMACION SOBRE LA DIFERENCIA ENTRE LOS NIVELES ENERGETICOS DE LOS ATOMOS AISLADOS, PODREMOS CONSTRUIR UNA BASE DE SPINORBITALES Y A TRAVES DE UN PROCESO AUTOCONSISTENTE, OPTIMIZARLAS DE TAL FORMA QUE REPRODUSCAN LO MEJOR POSIBLE EL COMPORTAMIENTO DE UN ELECTRON DETERMINADO Y EN GENERAL, A LOS SISTEMAS POLIELECTRONICOS INTERACTUANTES.

ESTO ES PRECISAMENTE LO QUE SE HACE EN ESTE TIPO DE CALCULOS. SE PARTE DE UN CONJUNTO DE FUNCIONES, ESCOGIDAS BAJO LOS CRITERIOS ANTES SEÑALADOS, Y SE OPTIMIZA UNA BASE DE ELLAS-

DE TAL FORMA QUE CUALQUIER FUNCION QUE DEPENDA DE ESE CONJUNTO-BASE, SE PUEDA EXPRESAR COMO UNA COMBINACION LINEAL DE LAS FORMAS (34) DEL CAP. ANTERIOR QUE A TRAVES DE UN PROCESO ITERATIVO, SE LLEGA A LA AUTOCONSISTENCIA CONSIGUIENDO LA MEJOR APROXIMACION A LA ENERGIA DE INTERACCION DEL COMPLEJO, SEPARANDO A LOS SISTEMAS INTERACTUANTES A UNA DISTANCIA INFINITA, CONDUCIENDONOS FINALMENTE A UN CONJUNTO DE FUNCIONES OPTIMAS QUE FORMARAN LA FUNCION DETERMINANTAL DE SLATER, COSTRUENDO ASI, LA FUNCION PRUEBA DEL ESTADO BASE DEL SISTEMA. LOS EXPONENTES DE LOS SPIN-ORBITALES OPTIMIZADOS SE AJUSTAN POR PRINCIPIO VARIACIONAL.

YA TENIENDO ESTA BASE OPTIMIZADA, SE PROCEDE A REALIZAR CALCULOS DE DIVERSOS CUMULOS DE ATOMOS A DISTINTOS ARREGLOS GEOMETRICOS Y SEPARACIONES, ENCONTRANDO LAS POSIBLES ENERGIAS DEL ESTADO BASE DEL COMPLEJO EN ESTUDIO. PARA APROXIMAR ESTAS ENERGIAS DEL ESTADO BASE, SE HACE A TRAVES DE UN METODO FUNDAMENTADO EN RECIENTES RESULTADOS QUE SOSTIENE LA EXISTENCIA DE EFECTOS ADITIVOS POR PARES DE POTENCIALES INTERATOMICOS, QUE HAN SIDO ENCONTRADO BAJO TRATAMIENTO ESTADISTICOS DE DENSIDADES DE ESTADOS. EN ESTA APROXIMACION, COMO COMENTAMOS EN EL CAPITULO SEGUNDO, SE CONSIDERA QUE LA INTERACCION ENTRE ATOMOS O MOLECULAS, SE PUEDE EXPRESAR COMO UNA SUMA DE CONTRIBUCIONES DE PARES ELECTRONICOS AISLADOS: DE ESTE MODO, CONSIDERAMOS ENTONCES, QUE EFECTOS NO-ADITIVOS, QUE RESULTAN DE LA DIFERENCIA ENTRE LA ENERGIA TOTAL DE UN COMPLEJO DETERMINADO Y EL NUMERO DE PARES ELECTRONICOS AISLADOS, PUEDEN SER DE IGUAL IMPORTANCIA PARA ENCONTRAR ENERGIAS DEL ESTADO BASE DE UN SISTEMA, COMO POR EJEMPLO, UN GAS NOBLE ²¹.

ESTOS EFECTOS NO-ADITIVOS, CALCULADOS EN SISTEMAS POLIELECTRONICOS DE SPIN TOTAL IGUAL CERO, NOS DEMUESTRAN QUE ESTAMOS TRATANDO CON FUERZAS INTERMOLECULARES PURAS, LAS MAS DEBILES HASTA HAY ENCONTRADAS. LOS CALCULOS DE ESTAS FUERZAS SE HAN HECHO, DEBIDO AL CARACTER DE LAS MISMAS, EN LOS GASES NOBLES, EN PARTICULAR CUMULOS DE NEON. POR ESO, DEBIDO A LA IMPORTANCIA DE ESTAS INTERACCIONES, LA PRIMERA PARTE DE ESTOS CALCULOS, CORRESPONDEN A LA EXTENSION DE AQUELLOS HECHOS POR YAÑEZ-NOVARO ²², CUYOS RESULTADOS NOS MUESTRAN LA INEXISTENCIA DE COMPLEJOS MOLECULARES EN EL GAS NEON.

LA SEGUNDA PARTE DE ESTOS CALCULOS, ESTAN TAMBIEN REALIZADOS SOBRE UN SISTEMA DE CAPA CERRADA (SPIN TOTAL IGUAL CERO) QUE SE ENCUENTRA, AL IGUAL QUE EL NEON, EN EL GRUPO DE ELEMENTOS DEL SEGUNDO PERIODO DE LA TABLA PERIODICA. LO CARACTERISTICO DE ESTE ELEMENTO ES QUE TAMBIEN ES INESTABLE TEORICAMENTE HACIENDO USO DE MO ENLAZANTES Y ANTIENLAZANTES, YA QUE SU RESTA RESULTA SER CERO. SIN EMBARGO, EXISTE EN FORMA CRISTALINA, LO QUE NOS LLEVO A ESTUDIARLO Y CUANTIFICAR LAS INTERACCIONES NO-ADITIVAS, ENCONTRANDOSE UN RESULTADO QUE NUNCA SE HABIA OBTENIDO EN ESTUDIOS DE ESTE TIPO PARA CONFIGURACIONES TETRAEDRICAS PARA LOS GASES NOBLES, QUE LAS CONTRIBUCIONES NO-ADITIVAS DE TRES CUERPOS EXPLICA CLARAMENTE LA LIGAZON DE Be₄, A DISTANCIAS MUY CERCANAS A LAS SEPARACIONES EXPERIMENTALES ⁴ EN BERTI

LIO METALICO ζ_3 . (VEASE SECCION VI-2).

TALES SON LOS CALCULOS QUE SE PRESENTAN EN ESTE TRABAJO.

VI.1.- CALCULO DE LA SUPERFICIE DE POTENCIAL DE --
ENERGIAS NO-ADITIVAS PARA EL SISTEMA Ne_3

PARA CALCULAR LA SUPERFICIE DE POTENCIAL DE ENERGIAS NO ADITIVAS PARA EL COMPLEJO DE TRES ATOMOS DE NEON, PROBAMOS TRES CONJUNTOS DISTINTOS DE FUNCIONES DE ONDA, ESCOGIENDO DE ESAS BASES, LA MAS CONVENIENTE. UNA BASE ESTABA FORMADA POR NUEVE FUNCIONES TIPO "s" Y CINCO FUNCIONES TIPO "p" ($9s5p$). ESTAS FUNCIONES FUERON OPTIMIZADAS POR HUZINAGA ζ_4 PARA EL ATOMO DE NEON. LOS OTROS DOS CONJUNTOS USADOS FUERON CONSTRUIDOS POR NOVARO-YANEZ ζ_5 LAS CUALES FUERON $8s4p$ y $6s3p$, OPTIMIZADAS DIRECTAMENTE PARA EL SISTEMA Ne_2 . PARA COMPARAR LA EFECTIVIDAD DE ESTAS BASES, HEMOS CONSTRUIDO UNAS CURVAS DE ENERGIAS-COMPARATIVAS, TRATANDO A LA MOLECULA Ne_2 , EN LA APROXIMACION MO COMO UNA INTERACCION POLIELECTRONICA DESDE EL INFINITO (APROXIMADAMENTE DE 10 UNIDADES ATOMICAS DE DISTANCIA) HASTA $2.5a_0$. LA FIGURA 11-1, MUESTRA ESTO PRECISAMENTE. EL ANALISIS DE ESTAS CURVAS, NOS DEMUESTRAN POR UN LADO, QUE LAS TRES BASES PREDICEN EL MISMO COMPORTAMIENTO Y POR EL OTRO, QUE EN TODO MOMENTO EXISTE UN INCREMENTO DE LA ENERGIA DE INTERACCION PARA Ne_2 . EN PARTICULAR LA BASE PEQUENA $6s3p$ DISCREPA BREVEMENTE, A DISTANCIAS MUY CORTAS, DE LAS PREDICCIONES HECHAS POR LOS CONJUNTOS GRANDES $8s4p$ y $9s5p$. POR LO TANTO, CREEMOS QUE EL CONJUNTO $6s3p$ ES LO SUFICIENTEMENTE PRECISO PARA PROVEERNOS DE LAS CARACTERISTICAS CUALITATIVAS DE LAS INTERACCIONES NO-ADITIVAS DE TRES CUERPOS, A DISTANCIAS MAYORES QUE $2.5 a_0$. A DISTANCIAS MENORES O IGUALES QUE ESA MAGNITUD (DISTANCIAS CORTAS), EL CONJUNTO $6s3p$ NO PUEDE SER LO BASTANTE PRECISO EN LA REGION DE VAN DER WAALS, DONDE EL ERROR DE SUPERPOSICION PUEDE SER DEL ORDEN DE LA ENERGIA DE INTERACCION. AUNQUE ESTO ULTIMO NO ES OBSTACULO, POR LA RAZON DE QUE LOS CALCULOS REALIZADOS PARA Ne_2 CON BASES MAS GRANDES QUE LAS NUESTRAS, HAN DEMOSTRADO QUE LOS EFECTOS NO-ADITIVOS SON DESPRECIABLES A CORTAS DISTANCIAS. POR ESTAS RAZONES, Y CONSIDERANDO QUE LAS BASES $8s4p$ y $9s5p$ IMPLICAN UN TIEMPO DE COMPUTADORA MUY GRANDE QUE CUANDO QUEREMOS OBTENER TANTOS PUNTOS QUE REQUERIAN LOS PRESENTES CALCULOS, DECIDIMOS TRABAJAR UNICAMENTE CON EL CONJUNTO $6s3p$. HAY OTRO CRITERIO QUE SE AUNARA A LOS DEMAS, QUE CONSOLIDA LA PREFERENCIA PARA LA BASE PEQUENA, QUE NOS CONDUJO FUERTEMENTE A ESCOGER ESTA, Y ASI OBTENER UNA SUPERFICIE DE POTENCIAL MAS DETALLADA PARA Ne_3 . ESTE CRITERIO LO VEREMOS A CONTINUACION.

EN EFECTO, USANDO LAS BASES $8s4p$ y $6s3p$ EN DISTINTOS ARREGLOS COMO SON LAS CONFIGURACIONES LINEALES SIMETRICAS Y TRIANGULOS EQUILATEROS, SE ENCONTRO LO SIGUIENTE: QUE LAS PREDICCIONES DE LAS CONTRIBUCIONES NO ADITIVAS PARA Ne_2 NO DIFIEREN MUCHO DE LOS VALORES PARA Ne_2 (VER FIG. VI-2) CUYOS VALORES-

PORCENTUALES ESTAN ENLISTADOS EN LA TABLA (V-A). ESTOS RESULTADOS CUANTITATIVOS PARECEN SER LO BASTANTE SATISFACTORIOS COMO PARA QUE CREAMOS QUE LA PEQUEÑA $6s3p$ ES LO SUFICIENTEMENTE PRECISA PARA CALCULAR LA SUPERFICIE DE POTENCIAL PARA EL SISTEMA DE TRES ATOMOS DE NEON A DIFERENTES ARREGLOS GEOMETRICOS.

POR ENERGIAS DE LAS CONTRIBUCIONES NO-ADITIVAS SE ENTIENDEN QUE DADO UN SISTEMA POLIATOMICO, POR EJEMPLO, Ne_3 , LA ENERGIA DE INTERACCION TOTAL DEL COMPLEJO, CALCULADA CON NUESTRO METODO AUTOCONSISTENTE, SE LE RESTA A LA SUMA DE LAS ENERGIAS DE LOS ATOMOS AISLADOS, QUE EN ESTE CASO SON TRES; ES DECIR

$$E_3 = 3E - E(Ne_3) \quad (1)$$

DE TAL MODO QUE RESTANDOLE A (1) LAS PARTES ADITIVAS POR PARES DEL SISTEMA DE ATOMOS, SIENDO EN ESTE EJEMPLO TRES PARES, A ESTO SE LE LLAMA ENERGIAS NO-ADITIVAS Y LO DENOTAREMOS ASI

$$\Delta E_3 = E_3 - 3E_2 \quad (2)$$

ASI LOS TERMINOS PRINCIPALES DE ENERGIA PARA DIFERENTES TRIANGULOS ISOSCELES SE ENUMERAN, PARA EL SISTEMA Ne_3 . PARA ESTA CONFIGURACION GEOMETRICA, "X" REPRESENTA LA BASE DE LOS TRIANGULOS Y "R" LOS LADOS DEL MISMO (AMBAS EN UNIDADES ATOMICAS) VEASE TABLA V-B. EN LA TABLA V-C SE ENLISTAN LOS TERMINOS PRINCIPALES DE ENERGIA PARA DIFERENTES CONFIGURACIONES LINEALES EN Ne_3 . EN ESTE CASO, LAS DOS DISTANCIAS R_{ab} Y R_{bc} REPRESENTAN LA SEPARACION DE LOS ATOMOS EXTERNOS DE NEON CON RESPECTO A UNO CENTRAL. EL SIGNIFICADO DE LAS COLUMNAS 3, 4, 5 Y 6, ES EL DADO EN LAS ECUACIONES (1) Y (2).

EN LAS CURVAS MOSTRADAS EN LAS FIGURAS (V-3) Y (V-4), REGISTRAN LAS ENERGIAS NO-ADITIVAS DE ALGUNOS TRIANGULOS ISOSCELES. EN LA FIGURA V-3, POR EJEMPLO, SE GRAFICAN LAS VARIACIONES DE ENERGIA NO-ADITIVA EN CONFIGURACIONES TRIANGULARES CON BASES FIJAS A 2.8, 3.0, 3.2 y 3.5 RADIOS DE BOHR, VARIANDO SUS LADOS R. OBSERVANDO DETENIDAMENTE ESTA GRAFICA PODEMOS NOTAR QUE LOS EFECTOS NO-ADITIVOS DESAPARECEN MUY RAPIDAMENTE A MEDIDA QUE LA DISTANCIA DE LOS LADOS R AUMENTA, LO QUE NOS CONDUCE A PREDICIR QUE PARA SEPARACIONES INTERATOMICAS, COMO EN LA REGION DE VAN DER WAALS, DICHS EFECTOS LLEGAN A SER DESPRECIABLES. LA FIGURA V-4 NOS MUESTRA COMO VARIA LA ENERGIA NO ADITIVA CUANDO MANTENEMOS CONSTANTES LAS MAGNITUDES DE LOS LADOS R, VARIANDO LA BASE X DEL TRIANGULO CUYAS DISTANCIAS SON DE 2.8, 3.0, 3.2 Y 3.5 RADIOS DE BOHR. DE ESTA FIGURA SE PUEDE DESPRENDER QUE LA ENERGIA NO-ADITIVA PARA VALORES PEQUEROS DE LA BASE DEL TRIANGULO ES ATRACTIVA Y A MEDIDA QUE AUMENTAMOS X PAULATINAMENTE VA DISMINUYENDO HASTA QUE LA ENERGIA SE CONVIERTE EN REPULSIVA EN AQUELLAS DISTANCIAS MAYORES QUE $4.5a_0$. ASI POR EJEMPLO, CUANDO LA DISTANCIA R ES IGUAL A $2.8a_0$ LOS EFECTOS NO-ADITIVOS AUMENTAN DE VALOR DE

BIDO A ESTAS PEQUEÑAS SEPARACIONES. NOTESE ADEMÁS QUE EN LA PARTE SUPERIOR DE ESTA FIGURA, COMO LAS CURVAS CAMBIAN DE SIGNO EN SUS ENERGÍAS NO ADITIVAS. LA RAZÓN ES QUE LA CONFIGURACIÓN TRIANGULAR SE CONVIERTE LENTAMENTE A LINEAL A MEDIDA QUE LA BASE X DEL TRIÁNGULO AUMENTA.

EL ANÁLISIS DE ESTAS DOS GRÁFICAS (W-3 y W-4), NOS CONFIRMA AQUELLOS RESULTADOS ENCONTRADOS POR BADER-NOVARO Y BELTRAN-LOPEZ ²⁶ PARA EL SISTEMA DE TRES ÁTOMOS DE HELIO. ES DECIR, QUE PARA LAS CONFIGURACIONES LINEALES IMPLICAN REPULSIONES NO ADITIVAS DE TRES CUERPOS Y QUE CUYAS CONFIGURACIONES TRIANGULARES AL MENOS CERCANAS A LOS TRIÁNGULOS EQUILÁTEROS TRAEN COMO CONSECUENCIA ATRACCIONES NO-ADITIVAS.

ESTA INTERPRETACIÓN DE LAS ANTERIORES FIGURAS, SE PUEDE OBSERVAR MÁS DETALLADAMENTE EN LA SUPERFICIE DE POTENCIAL PARATRIÁNGULOS ISOSCELES MOSTRADA EN LA FIGURA W-5, DONDE SU CONSTRUCCIÓN ESTA FUNDAMENTADA EN LAS FIGURAS W-3 y W-4. ES DECIR, SE TOMA LA VARIACIÓN DE LAS BASES X Y LOS LADOS R DEL TRIÁNGULO, DE TAL FORMA QUE LOS PUNTOS QUE FORMAN LA SUPERFICIE SON EQUIPOTENCIALES PARA DISTINTAS R 's Y X 's. EN ESTA FIGURA LAS REPULSIONES Y LAS ATRACCIONES SE PUEDEN NOTAR TOMANDO COMO REFERENCIA DISCONTINUA QUE REPRESENTA LA CONFIGURACIÓN DE TRIÁNGULOS EQUILÁTEROS. EN LA PARTE SUPERIOR DE ESTA LÍNEA, O SEA, DONDE LA LONGITUD X DE LA BASE SE APROXIMA A VALORES CERCANOS AL DOBLE DEL LADO R , EXISTEN REPULSIONES NO ADITIVAS DE ESTA FORMA, CUANDO EL SISTEMA He_3 ESTA CERCANA A LA CONFIGURACIÓN LINEAL, O SEA EN AQUELLAS ENERGÍAS QUE SE ENCUENTRAN POR ENCIMA DE LA LÍNEA PUNTEADA 0.0, QUE REPRESENTA LA REFERENCIA EN ENERGÍA, APARECE UNA "MONTAÑA". EN EL ORIGEN, TOMADO COMO LA DISTANCIA INTERNUCLEAR $2.5a_0$, ES AL PRINCIPIO UN PROFUNDO HUECO, EL CUAL SE VA NIVELANDO DE MANERA GRADUAL, CON LAS ATRACCIONES NO-ADITIVAS, DISMINUYENDO LENTAMENTE A MEDIDA QUE LA DISTANCIA X AUMENTA.

FINALMENTE, EN LA SIGUIENTE FIGURA (FIG. W-6), MOSTRAMOS LA SUPERFICIE DE POTENCIAL PARA LA CONFIGURACIÓN LINEAL. EN ESTA FIGURA SE PUEDE NOTAR QUE SOLAMENTE AQUELLOS PUNTOS QUE CAEN SOBRE LA LÍNEA MEDIA QUE DIVIDE EL PLANO, AL IGUAL QUE EN LA FIGURA W-5, LAS ENERGÍAS NO-ADITIVAS SON POSITIVAS, SIENDO LA MAYOR DE ESTAS LA OBSERVADA EN LA PARTE INFERIOR IZQUIERDA DE LA FIGURA. COMPARANDO ESTA FIGURA CON LA CORRESPONDIENTE DEL SISTEMA He_3 (VER FIG. W-7), VEMOS QUE LA DIFERENCIA ES NOTABLE. MIENTRAS QUE EN ESTA ÚLTIMA LOS EQUIPOTENCIALES DE He_3 SON LEVEMENTE CONVEXOS, LOS NUESTROS SON CONCAVOS. CREEMOS QUE AUNQUE SEA MARCADA ESTA DIFERENCIA, NO PODEMOS ESPECULAR DE ELLA PORQUE TENEMOS LIMITACIONES EN LA PRECISIÓN DE NUESTRA BASE $6s3p$ MENORES O IGUALES A $2.5a_0$. DE CUALQUIER FORMA SE PUEDE OBSERVAR EN DICHAS FIGURAS QUE LOS EQUIPOTENCIALES TANTO PARA He_3 COMO DE He_3 , SE APROXIMAN A LÍNEAS RECTAS, LO QUE QUIERE DECIR QUE AUNQUE CAMBIEMOS LA POSICIÓN DEL ÁTOMO CENTRAL, CONSERVANDO LA POSICIÓN FIJA DE LOS ÁTOMOS EXTREMOS, EL COMPORTAMIENTO SERÁ EL MISMO.

A MANERA DE CONCLUSION PODEMOS DESTACAR LO SIGUIENTE. LA CONFIRMACION DE QUE EN LAS CONFIGURACIONES CERCANAS A LOS TRIANGULOS EQUILATEROS, IMPLICAN ATRACCIONES NO-ADITIVAS Y QUE EN LAS FORMAS LINEALES DAN REPULSIONES, COMO PARA EL CASO DEL HELIO TRES. ASI TAMBIEN, RESPECTO A LA BASE UTILIZADA, QUE ESTA PREDICE TAMBIEN LA ENEXISTENCIA DE ATRACCIONES NO ADITIVAS PARA LAS REGIONES DE VAN DER WAALS, CONFIRMANDO ANTERIORES RESULTADOS CON BASES GRANDES.

LA MAS IMPORTANTE DE ESTAS CONCLUSIONES, LAS ENERGIAS ATRACTIVAS NO-ADITIVAS PARA LAS CONFIGURACIONES CERCANAS A LOS TRIANGULOS EQUILATEROS, NOS DIO LUZ PARA REALIZAR UN ESTUDIO SOBRE EL BERILIO Y RETOMAR AQUELLA VIEJA HIPOTESIS DE JANSSEN PARA EXPLICAR LAS FUERZAS INTERMOLECULARES PARA LOS GASES NOBLES; LA GRAN IMPORTANCIA DE LOS EFECTOS NO-ADITIVOS DE TRES CUERPOS, SOBRE LOS DE CUATRO O MAS CUERPOS. ES PUES QUE EL OBJETIVO DE LA PROXIMA Y ULTIMA SECCION DE ESTE TRABAJO ES MOSTRAR LO ANTES DICHO.

VI.2.- CALCULO DE TERMINOS NO-ADITIVOS PARA CONFIGURACIONES TETRAHEDRALES. Y TRIANGULARES PARA CUMULOS DE BERILIO.

PARA ESTE SISTEMA TAMBIEN SE HIZO USO, COMO LO DIGIMOS OPORTUNAMENTE, DEL MISMO METODO DE CALCULO PARA CONSTRUIR LA SUPERFICIE DE POTENCIAL DE TRES ATOMOS DE BERILIO. LAS BASES UTILIZADAS FUERON DOS, FUNDAMENTALMENTE. UNA DE ELLAS DE NUEVE FUNCIONES TIPO "s" Y DOS FUNCIONES TIPO "p" (9s2p), PARA CADA ATOMO DE BERILIO. LOS EXPONENTES DE LAS GAUSSIANAS SON CALCULADOS POR DIJNEVEDT ²⁷ PARA LAS FUNCIONES "s". Y 0.480- Y 0.079 PARA LAS FUNCIONES "p". LA OTRA BASE CORRESPONDE A LA CONTRACCION DE LA PRIMERA (4s2p). NUESTRO CONJUNTO DE FUNCIONES QUE FORMAN LA BASE 9s2p, DA UNA ENERGIA INFERIOR PARA UN SIMPLE ATOMO DE BERILIO (-14.5723301 u.a.). SIN EMBARGO, PARA CUMULOS DE BERILIO, LA BASE CONTRAIDA, 4s2p, PARECE SER MAS FLEXIBLE.

SOBRE EL PARTICULAR, EL PRESENTE ESTUDIO SE CENTRA EN LOS CALCULOS CONCERNIENTES A LOS EFECTOS NO-ADITIVOS EN CONFIGURACIONES DE TRIANGULO EQUILATERO Y ARREGLOS TETRAHEDRALES. LA TABLA V-C, POR EJEMPLO, LAS ENERGIAS DE INTERACCION TOTAL PARA LOS SISTEMAS Be_2 , Be_3 y Be_4 , SIMBOLIZADAS POR E_2 , E_3 Y E_4 , RESPECTIVAMENTE, TODAS CALCULADAS CON LA BASE 9s2p.

ESTAS ENERGIAS DE INTERACCION RESULTAN DE REALIZAR LA OPERACION ARITMETICA DE UNA EXPRESION GENERAL DEDUCIDA DE LA ECUACION PARTICULAR (1), COMO SIGUE

$$E_k = kE(\text{átomo}) - E(Be_k), \text{ con } k = 2, 3 \text{ y } 4 ; \quad (3)$$

SI A LA ECUACION ANTERIOR SE LE RESTA LA SUMA DE PAIRES ELECTRONICOS DEL COMPLEJO, ENTONCES A ESTO SE LE LLAMA ENERGIA-NO-ADITIVA EFECTIVA DEL SISTEMA

$$E_i(\text{efec.}) = E_i - C_i^2 E_2, \text{ con } i=2,3 \text{ y } 4; \quad (4)$$

SIENDO C_i^2 EL NUMERO DE COMBINACIONES POSIBLES DE i ATOMOS TOMADOS DE 2 EN 2, Y DONDE E_i ESTA EXPRESADA POR (3). SIN EMBARGO, NOSOTROS CONDIDERAMOS, PARA EL CASO DE CUATRO ATOMOS DE BERILIO, LA NECESIDAD DE RESTARLE LA INFLUENCIA DE CUATRO TRIANGULOS QUE CONTRIBUYEN AL SISTEMA TETRAHEDRAL, QUEDANDO UNA ENERGIA NO-ADITIVA PURA

$$E_4(\text{pura}) = E_4 - 4 E_3 - 6E_2 \quad (5)$$

LOS CALCULOS CORRESPONDIENTES A LAS ENERGIAS NO-ADITIVAS PARA TRES Y CUATRO CUERPOS, ESTAN MOSTRADAS EN LA TABLA V-D, CON SUS RESPECTIVOS VALORES PORCENTUALES DE ENERGIAS NO-ADITIVAS SON ENERGIAS ADITIVAS DE DOS CUERPOS PARA LAS CONFIGURACIONES DEL TRIANGULO EQUILATERO Y TETRAHEDRAL. EN LO QUE RESPECTA A LA CON FIGURACION DEL TRIANGULO EQUILATERO, ES DE NOTARSE QUE EN LA REGION COMPRENDIDA ENTRE 3.0 y 5.0 a_0 , LOS TERMINOS DE TRES CUERPOS SON LA MITAD MAS GRANDES QUE LOS TERMINOS DE DOS CUERPOS, O IGUALMENTE MAYOR, SIENDO EL PROMEDIO, EN VALOR PORCENTUAL, DE 59.33%; ES DECIR, QUE EN PROMEDIO EXCEDE UN POCO MAS DE LA MITAD. ESTO NUNCA HABIA SIDO ENCONTRADA EN ESTUDIOS ANTERIORES CON LA APROXIMACION SCF PARA CUMULOS DE GASES NOBLES. ESTO ADEMAS TIENEN GRAN IMPORTANCIA PARA LA ESTABILIZACION DE LA CONFIGURACION TETRAHEDRAL DEL Be.

LOS RESULTADOS PARA LOS CUMULOS DE Be_4 ESTAN EN LA TABLA V-E. SEGUN ESTO, LA ENERGIA TOTAL DE INTERACCION ES AFECTADA FUERTEMENTE POR LAS GRANDES CONTRIBUCIONES NO-ADITIVAS $E_4(\text{efec.})$. EN EFECTO, PARA DISTANCIAS INTERNUCLEARES ENTRE 4.0 y 4.5 a_0 , LA ENERGIA ATRACTIVA NO-ADITIVA EFECTIVA, ESCEDE REALMENTE A LOS TERMINOS REPULSIVOS DE DOS CUERPOS (104.2% y 104.0% RESPECTIVAMENTE), HACIENDO QUE LA ENERGIA TOTAL DE INTERACCION E_4 SEANEGATIVA (VER FIGURA V-8). SI BIEN ES CIERTO QUE LOS CALCULOS A TRAVES DEL METODO SCF HAN DEMOSTRADO QUE LOS SISTEMAS Be_2 NO ESTAN LIGADOS, SIN EMBARGO, LOS EFECTOS ADITIVOS DE TRES CUERPOS SON LOS SUFICIENTEMENTE GRANDES COMO PARA UNIR Be_4 .

NOTESE TAMBIEN EN LA TABLA (V-E) QUE PARA DISTANCIAS EN LA VECINDAD DE $3a_0$, SE PUEDE OBSERVAR QUE EL RESPONSA-BLE DE LA REPULSION TOTAL ES EL TERMINO PURO DE CUATRO CUERPOS, PORQUE LOS SEIS VALORES DE LOS TERMINOS ADITIVOS DE DOS CUERPOS VARIAN MENOS RAPIDAMENTE CON LA DISTANCIA QUE LOS TERMINOS NO-ADITIVOS DE ΔE_3 Y $\Delta E_4(\text{puro})$. LOS VALORES PORCENTUALES DE LAS CONTRIBUCIONES NO-ADITIVAS, COMO PUEDE VERSE, PASAN POR UN MAXIMO, SITUACION QUE NUNCA HABIA SIDO OBSERVADA EN ESTUDIOS SIMILARES PARA CONFIGURACIONES TETRAHEDRICAS DE GASES NOBLES. PODEMOS CONFIRMAR ESTO, REGRESANDONOS A LA TABLA VI-D, DONDE COMENTÁ

MOS LOS VALORES PORCENTUALES DE LOS TERMINOS DE TRES CUERPOS SOBRE LOS DE DOS, VIENDOSE AQUI MAS CLARAMENTE, LA RESPONSABILIDAD DE LOS TERMINOS NO-ADITIVOS DE TRES CUERPOS PARA LA LIGAZON DE Be_4 , OCURRIENDO ESTO A UNA DISTANCIA LA CUAL ES MUY CERCANA A LAS SEPARACIONES EXPERIMENTALES EN BERILIO METALICO. (4.3211 α_0)

SIN EMBARGO, LOS RESULTADOS AQUI EXPUESTOS, ESTAN RESTRINGIDOS AL CARACTER DE LA FUNCION PRUEBA DETERMINANTAL, YA QUE EN NUESTRA APROXIMACION SCF, NO SE TOMA EN CUENTA LOS EFECTOS DE CORRELACION DE ELECTRONES, SUBESTIMANDO ENTONCES, LA ENERGIA DE DISPERSION SEGUN VIMOS EN LA TEORIA DE FUERZAS INTERMOLECULARES CON METODOS PERTURBATIVOS. ESTO HACE QUE LAS ENERGIAS OBTENIDAS A TRAVES DEL SCF PARA GRANDES DISTANCIAS INTERNUCLEARES, SEAN MUY INCIERTAS.

ESTO SE PUEDE DEMOSTRAR, HACIENDO USO DE TEORIA DE PERTURBACIONES (VER CAPITULO IV), A PRIMER ORDEN DE PERTURBACION, LA DIFERENCIA CON NUESTRO METODO, REPRESENTA UNA CONTRIBUCION DE ALTO ORDEN DE INDUCCION PARA LA ENERGIA DE INTERACCION DEL k-ESIMO CUERPO EN LA CONFIGURACION DE Be_4 . Y SI COMPARAMOS, POR EJEMPLO LAS CONTRIBUCIONES DE PRIMER ORDEN DE PERTURBACION RESPECTO A LAS CONTRIBUCIONES ADITIVAS DE DOS CUERPOS, ESTAS ULTIMAS NO PUEDEN APROXIMARSE A LOS RESULTADOS DE PRIMER ORDEN, A NINGUNA DISTANCIA INTERNUCLEAR. FINALMENTE, SI COMPARAMOS TAMBIEN LAS ENERGIAS DE PRIMER ORDEN DE PERTURBACION Y LA ENERGIA DE INDUCCION A ALTO ORDEN, SE VE QUE ES UN FACTOR DE DOS MAS PEQUENA QUE A PRIMER ORDEN DE PERTURBACION (VEASE TABLA V-F Y V-G).

ENTONCES SEGUN LA TABLA V-F, PODEMOS OBSERVAR QUE LA ENERGIA DE TRES CUERPOS DETERMINADA COMO CONTRIBUCION A PRIMER ORDEN, ES ATRACTIVA EN TODAS LAS DISTANCIAS (VER COLUMNA CINCO). SIN EMBARGO, LA ENERGIA DE INDUCCION DE TRES CUERPOS ES REPULSIVA PARA GRANDES VALORES DE DISTANCIAS INTERNUCLEARES, PERO PEQUEÑOS EN VALOR ABSOLUTO (VEASE COLUMNA SEIS). PERO, CUANDO LA DISTANCIA INTERNUCLEAR R SE APROXIMA A LAS SEPARACIONES CERCANAS AL VALOR EXPERIMENTAL DEL BERILIO METALICO, ESTAS ENERGIAS (DE PRIMER ORDEN DE PERTURBACION E INDUCCION) CAMBIAN DE SIGNO, LLEGANDO A SER ATRACTIVAS ESTAS ENERGIAS INCREMENTAN DOSE EN VALOR ABSOLUTO.

TODO LO ANTERIOR NOS CONDUCE A PENSAR QUE LAS ENERGIAS DE INDUCCION DE ALTO ORDEN, COMO PUEDE OBSERVARSE EN LA TABLA V-G, ES DE GRAN IMPORTANCIA PARA DETERMINAR LAS ENERGIAS DEL ESTADO BASE DEL BERILIO METALICO ASI COMO ESTABLECER EL BUEN PAPEL QUE JUEGAN LAS CONTRIBUCIONES NO-ADITIVAS EN LAS ENERGIAS INTERACCION EN GRANDES CUMULOS DE BERILIO Y EVENTUALMENTE EN LOS SOLIDOS INFINITOS.

TALES SON LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA LOS SISTEMAS Be_3 y Be_4 USANDO UNA BASE OPTIMIZADA POR NOSOTROS (9s2p), DE FUNCIONES TIPO GAUSSIANA, A TRAVES DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE.

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

LOS RESULTADOS ENCONTRADOS PARA SISTEMAS DE CAPA CERRADA, BAJO EL CONJUNTO DE APROXIMACIONES CONSIDERADO NOS PERMITE CONCLUIR LO SIGUIENTE:

EL ESTUDIO DE LAS CONTRIBUCIONES NO ADITIVAS DE TRES CUERPOS EN PARTICULAR, PARA EL CASO DEL BERILIO METÁLICO, SE HIZO BAJO LA SUGERENCIA DE UN ESTUDIO ANTERIOR PARA EL SISTEMA DE NEÓN TRES. LOS RESULTADOS OBTENIDOS MUESTRAN LA INEXISTENCIA DE MOLECULAS DE NEÓN. ES DECIR, LAS CONTRIBUCIONES NO-ADITIVAS DE TRES CUERPOS SOBRE LA BASE DE CONFIGURACIONES LINEALES, MUESTRAN QUE SON REPULSIVAS; PERO A MEDIDA QUE DICHAS CONFIGURACIONES SON CERCANAS A TRIÁNGULOS EQUILATEROS, SE CONVIERTEN EN ATRACTIVAS.

TOMANDO ESTO ÚLTIMO COMO HIPOTESIS DE TRABAJO, NOS SUGIRIÓ REALIZAR EL ESTUDIO TEÓRICO DEL BERILIO, MISMO QUE SEGÚN LA TEORÍA NOS PREDECÍA LA INEXISTENCIA DE DICHOS CUMULOS METÁLICOS. SIN EMBARGO UN ESTUDIO DETALLADO DE ESTE PROBLEMA, CONSIDERANDO LA APROXIMACIÓN DE ADITIVIDAD POR PARES YA SUGERIDA POR JANSEN EN LOS AÑOS TREINTAS, EN PARTICULAR A LO QUE SE REFIERE A LAS CONTRIBUCIONES NO ADITIVAS DE TRES CUERPOS SOBRE LOS DEMÁS, NOS CONDUJO A RESULTADOS SORPRENDENTES EN EL SENTIDO QUE NUNCA SE HABÍAN OBTENIDO SOBRE LA BASE DE ESTE TIPO DE APROXIMACIONES.

CON ESTA TEORÍA, SE EXPLICA COMO YA LO HEMOS VISTO ANTERIORMENTE, LA ESTRUCTURA METÁLICA DEL BERILIO CUYOS VALORES TEÓRICOS ENCONTRADOS CON NUESTRO CÁLCULO, SE ACERCAN CONSIDERABLEMENTE A LOS EXPERIMENTALES.

TODO LO ANTERIOR NOS CONDUCE A CONCLUIR QUE UN ESTUDIO PROFUNDO HACIA OTRO CONJUNTO DE ELEMENTOS SIMILARES DE CAPA CERRADA O SEMICERRADA, NOS CONFIRME UN PROBLEMA TOPOLÓGICO PLANTEADO DESDE HACE TIEMPO POR GAUSS.: QUE CUANDO SE TRATA DE PROBLEMAS DE DISIPACION DE ENERGÍA (O ABSORCIÓN), EL AREA DEL SISTEMA TIENE QUE SER UN MÍNIMO. DICHO DE OTRA MANERA: LA MÍNIMA DISIPACION DE ENERGÍA ESTA EN FUNCIÓN LINEAL A LA MÍNIMA ÁREA DEL COMPLEJO GEOMÉTRICO, PERO ESTO ES SOLO PARA SISTEMAS GEOMÉTRICOS CUYA TOPOLOGÍA FUNCIONA MACROSCÓPICAMENTE.

SIN EMBARGO, NUESTRO ESTUDIO SUGIERE QUE PARA LA ESTABILIDAD DE CUMULO COMO EL BERILIO, LAS CONTRIBUCIONES NO-ADITIVAS DE TRES CUERPOS MINIMIZAN LA ENERGÍA SÓLO CUANDO EL ESPACIO TOPOLÓGICO ESTE LIMITADO A TRIÁNGULOS EQUILATEROS. ES DECIR, EL MÍNIMO DE ENERGÍA PARA LA ESTABILIDAD DEL SISTEMA SE LOGRA CUANDO EL TRIÁNGULO ES DE ÁREA MÁXIMA. A PESAR DE ESO, PARA SISTEMA MICROSCÓPICOS EN GENERAL ESTAN DENTRO DE LO MACRO, EN VIRTUD QUE AL FINAL SE TRATA DE MÁXIMOS Y MÍNIMOS.

ES SUGERIBLE, ENTONCES, QUE ESTUDIOS MÁS DETALLADAS SOBRE ESTA PROPIEDAD TOPOLÓGICA DE LOS SISTEMAS MOLECULARES NOS CONDUZCA POR - DERROTOS ANTES NO IMAGINADOS. LA INTERDISCIPLINA DE LA FÍSICA MATEMÁTICA ESTARÍA DESCUBRIENDO SU ESENCIA DE UNIDAD Y COMPLEMENTARIDAD. PARA ELLO CONSIDERO QUE SI BIÉN EN LOS ESTUDIOS MOSTRADOS EN ESTE TRABAJO EN LO QUE SE REFIERE A LOS CUMULOS DE NEÓN, DONDE DE LA LINEALIDAD A LA TRIANGULARIDAD, LAS CONTRIBUCIONES NO-ADITIVAS DE LAS ENERGÍAS DE TRES CUERPOS VAN DE POSITIVAS A NEGATIVAS EN LA MISMA PROPORCIÓN QUE EL AREA TOPOLÓGICA CONFORMADA POR ESE SISTEMA VA DE MÍNIMO A MÁXIMO.

EN OTROS TÉRMINOS, LA ESTABILIDAD DEL SISTEMA SE ESTABLECE DE LA SIGUIENTE FORMA:

" LAS ATRACCIONES NO ADITIVAS AUMENTAN A MEDIDA QUE LAS CONFIGURACIONES TRIANGULARES TRANSITAN DE LOS ISOSCELES A LOS EQUILATEROS "

" LAS REPULSIONES NO ADITIVAS AUMENTAN A MEDIDA QUE LAS CONFIGURACIONES TRIANGULARES TRANSITAN DE LOS EQUILATEROS A LOS ISOSCELES "

O EN GENERAL:

" LA ESTABILIDAD DE UN SISTEMA ESTA EN RELACION DIRECTA A EL AREA MAXIMA LOGRADA POR LA CONFIGURACION DE TRES CUERPOS COMO CONTRIBUCION DE ENERGIA NO ADITIVA '"

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

EN SINTESIS, EL COMPORTAMIENTO DEL COMPLEJO CON LAS CONTRIBUCIONES NO ADITIVAS DE TRES CUERPOS PARA ESTABILIZAR LOS CUMULOS DE Be_n , ES DECISIVO PARA EXPLICARLO. LA SUGERENCIA QUE HACIAMOS AL PRINCIPIO DE ESTAS CONCLUSIONES DE REALIZAR ESTUDIOS SIMILARES PARA SISTEMAS DE CAPA SEMICENTRADA, EN PARTICULAR DE AQUELLOS SISTEMAS DEL SEGUNDO PERIODO DE LA TABLA PERIODICA, NOS PODRIA CONducIR A NUEVAS IDEAS SOBRE LA IMPORTANCIA DE LAS CONTRIBUCIONES NO ADITIVAS DE POCOS CUERPOS PARA LA ESTABILIZACION DE CUMULOS DE MUCHOS CUERPOS. ESTA POSIBILIDAD, CONLLEVA PARALELAMENTE A CONSIDERAR EL ANALISIS CON LA SERIE DE EXPANSION PARA MUCHOS CUERPOS. EN EFECTO, ESTUDIOS POSTERIORES SOBRE ESTE PROBLEMA DEL BERILIO METALICO, DEMOSTRARON QUE SERIA APRESURADO ASEGURAR LA CONVERGENCIA DE LA SERIE DE EXPANSION DE MUCHOS CUERPOS EN VIRTUD DE QUE LOS CALCULOS DEMOSTRARON QUE LA RAZON Be_{n+1}/Be_n ES MENOS FAVORABLE A LA CONVERGENCIA. /27

LA CONVERGENCIA DE LA SERIE DE EXPANSION PARA MUCHOS CUERPOS, PARA LOS CASOS EN DONDE SON LEVEMENTE CONVERGENTES SE DISCUTE EN LA--ref. 27, CONFIRMANDOSE POSTERIORMENTE EN UN ESTUDIO COMPARATIVO POR -MEDIO DE LA MISMA SERIE DE EXPANSION ENTRE LOS RESULTADOS OBTENIDOS -PARA EL BERILIO Y EL MAGNESIO/28. ESTE ESTUDIO DEMUESTRA QUE LOS - -EFECTOS NO-ADITIVOS SON SUSTANCIALMENTE MAS PEQUEÑOS QUE PARA LOS CU-MULOS DE BERILIO PARA LOS CASOS DE GEOMETRIAS DE TRIANGULOS EQUILATE-ROS Y ESTRUCTURAS LINEALES. LOS AUTORES MUESTRAN TAMBIEN QUE LAS CON-SIDERACIONES ENCONTRADAS PARA EXPLICAR LA ESTABILIDAD DEL BERILIO -CUATRO NO SON APLICABLES PARA EL CASO DEL MAGNESIO-CUATRO-LOS TERMINOS NO-ADITIVOS DE TRES CUERPOS SON MUCHOS MAS PE-QUEÑOS PARA EL MAGNESIO QUE PARA EL BERILIO; ESTA ES LA --CAUSA DE QUE EL CUMULO DE Be_4 SEA ESTABLE Y NO Mg_4 . A PE--SAR DE TODO LOS EFECTOS NO-ADITIVOS PARA EL MAGNESIO TIE--NEN LA MISMA TENDENCIA EN GENERAL, QUE PARA EL BERILIO. SOLO QUE SU ORDEN DE MAGNITUD ES PEQUEÑO PARA EL MAGNESIO, EN PARTICULAR PARA EL CASO DE Be_4 . LA CONVERGENCIA DE LA-ENERGIA DE INTERACCION PARA EL MAGNESIO EN UNA SERIE DE EX-PANSION DE MUCHOS CUERPOS SE ESPERA QUE SEA FIRME. A LO -CONTRARIO QUE CON EL BERILIO. QUIZA POSTERIORES ESTUDIOS CON OTROS ELEMENTOS COMO EL CAL-CIO, EL ESTRONCIO Y EL BARIO, NOS CONFIRMARAN POR UN LADÓ LA IMPORTANCIA DE LOS EFECTOS NO-ADITIVOS DE POCOS CUERPOS SOBRE MUCHOS CUERPOS Y POR OTRO, LA EXPLICACION DE LAS PRO-PIEDADES DE DICHS ELEMENTOS. ADEMAS DE LA CONVERGENCIA -DE LA SERIE CON MAS FIRMEZA A MEDIDA DE QUE AVANZAMOS EN -LA TABLA PERIODICA EN EL SEGUNDO PERIODO.

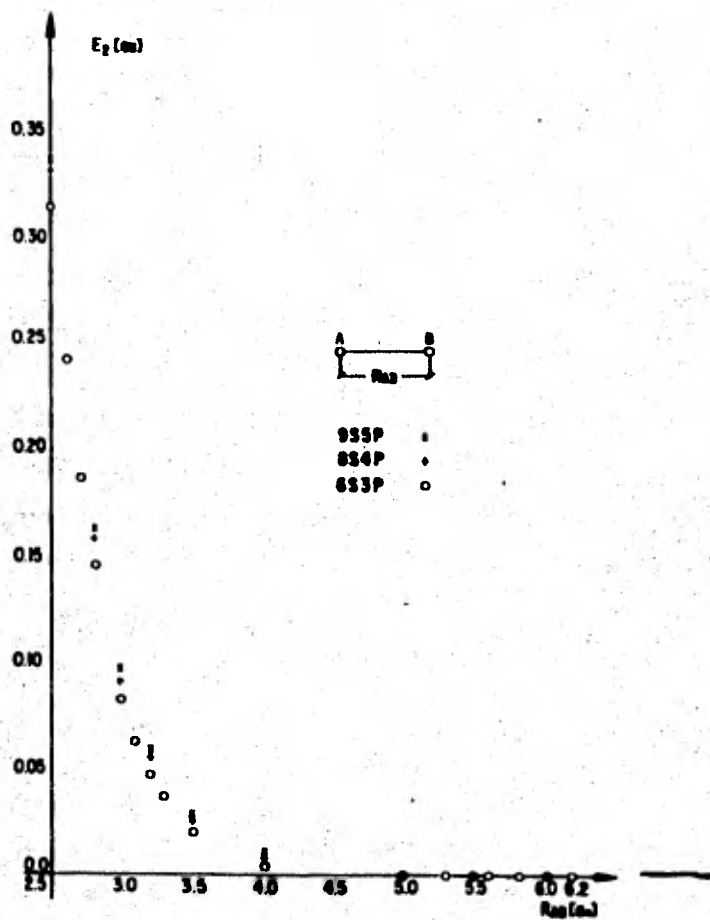


FIG. M-1. ENERGIA POTENCIAL DE INTERACCION DE DOS ATOMOS DE NEON CALCULADA CON LAS BASES GTO 9s5p, 8s4p y 6s3p, A TRAVES DE SCF.

R	8s4p	6s3p	DIFERENCIA
TRIANGULOS EQUILATEROS			
2.8	-5.8%	-5.7%	0.1%
3.0	-5.0%	-4.6%	0.4%
3.2	-4.1%	-3.5%	0.6%
CONFIGURACIONES LINEALES SIMETRICAS			
2.8	1.5%	1.5%	0.0%
3.0	0.09%	0.08	0.01%

TABLA VI-A COMPARACION DE ENERGIA NO ADITIVAS DE TRES CUERPOS - RESPECTO A E_3 DE INTERACCION USANDO LAS BASES 8s4p y 6s3p.

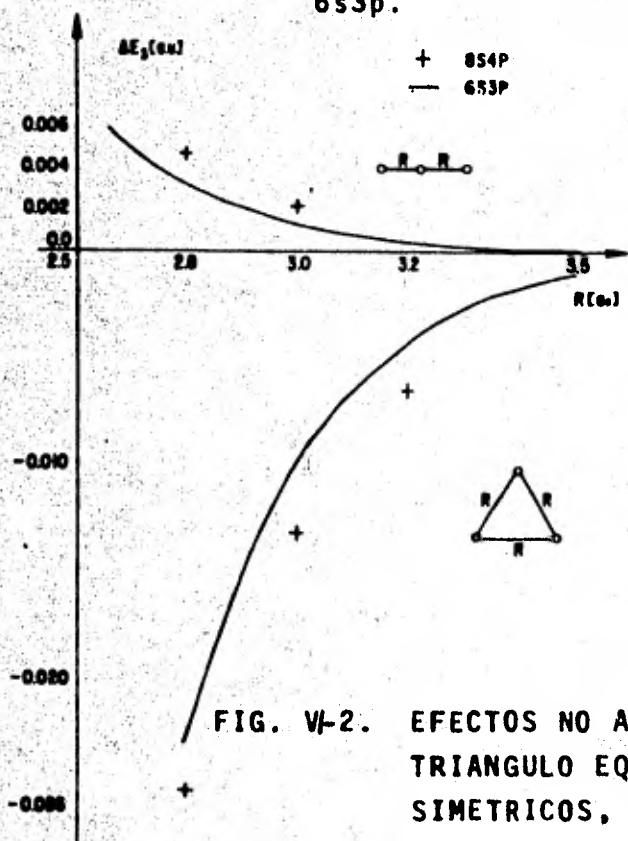


FIG. VI-2. EFECTOS NO ADITIVOS PARA LAS CONFIGURACIONES DEL TRIANGULO EQUILATERO (PLANO INFERIOR) Y LINEALES SIMETRICOS, OBTENIDAS CON LAS BASES 8s4p y 6s3p.

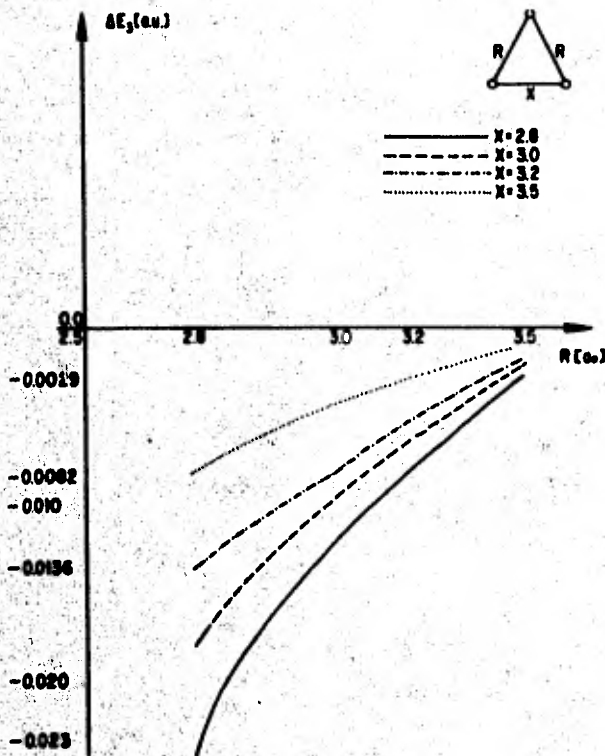


FIG. VI-3.- ENERGIAS DE INTERACCIÓN NO-ADITIVAS PARA TRIANGULOS ISOSCELES- CON BASES X FIJAS Y - VARIANDO LOS LADOS R.

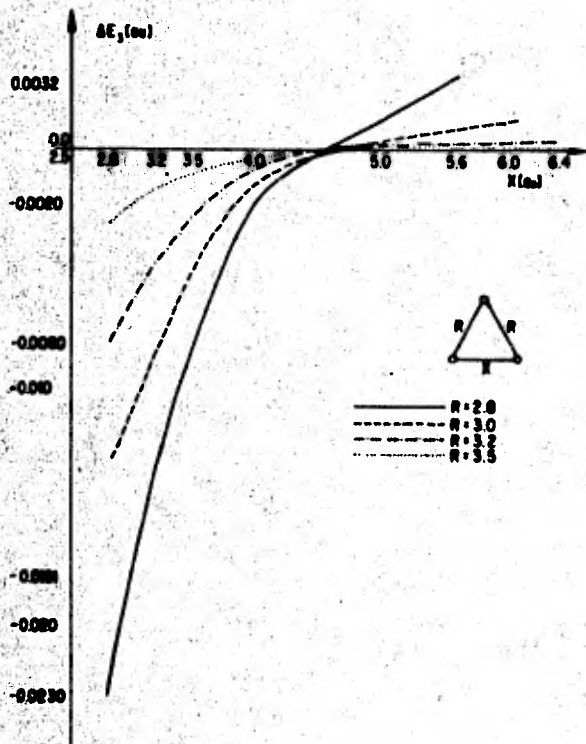


FIG. VI-4.- TERMINOS DE ENERGIA - NO-ADITIVA PARA LAS - CONFIGURACIONES DEL - TRIANGULO ISOSCELES - CON R FIJA Y BASES X - VARIABLES.

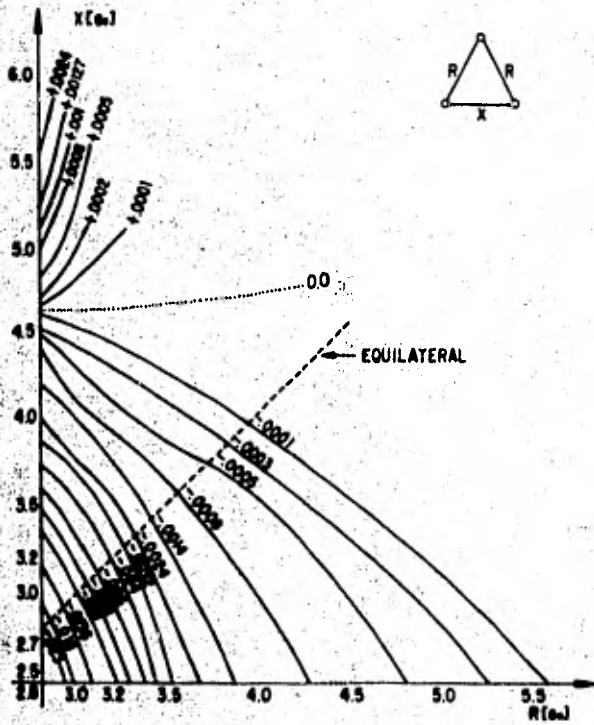


FIG. VI.5.- SUPERFICIE DE POTENCIAL DE ENERGIAS NO-ADITIVAS DE 3 CUERPOS DE N_e PARA TRIANGULOS ISOSCELES.

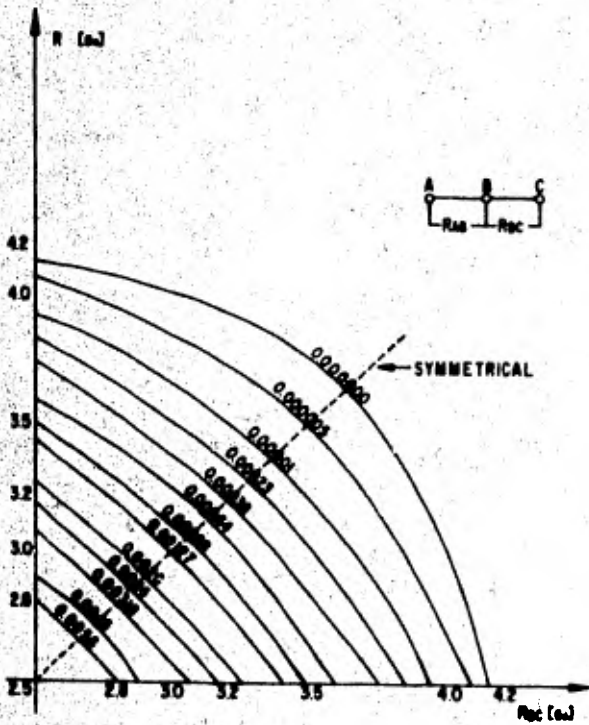


FIG. VI.6.- SUPERFICIE DE POTENCIAL DE TERMINOS NO-ADITIVOS DE TRES CUERPOS DE N_e PARA CONFIGURACIONES LINEALES.

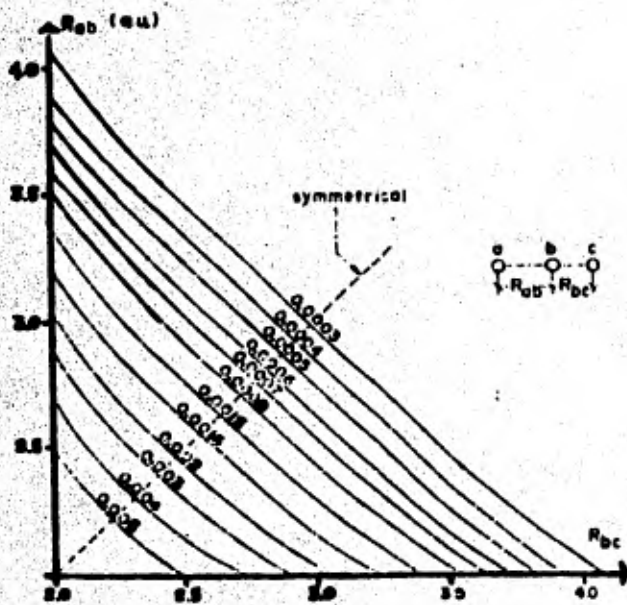


FIG. W-7.- EQUIPOTENCIAL DE-
ENERGIAS NO-ADITI-
VAS PARA LA CONF-
GURACION LINEAL -
DEL SISTEMA He₃.

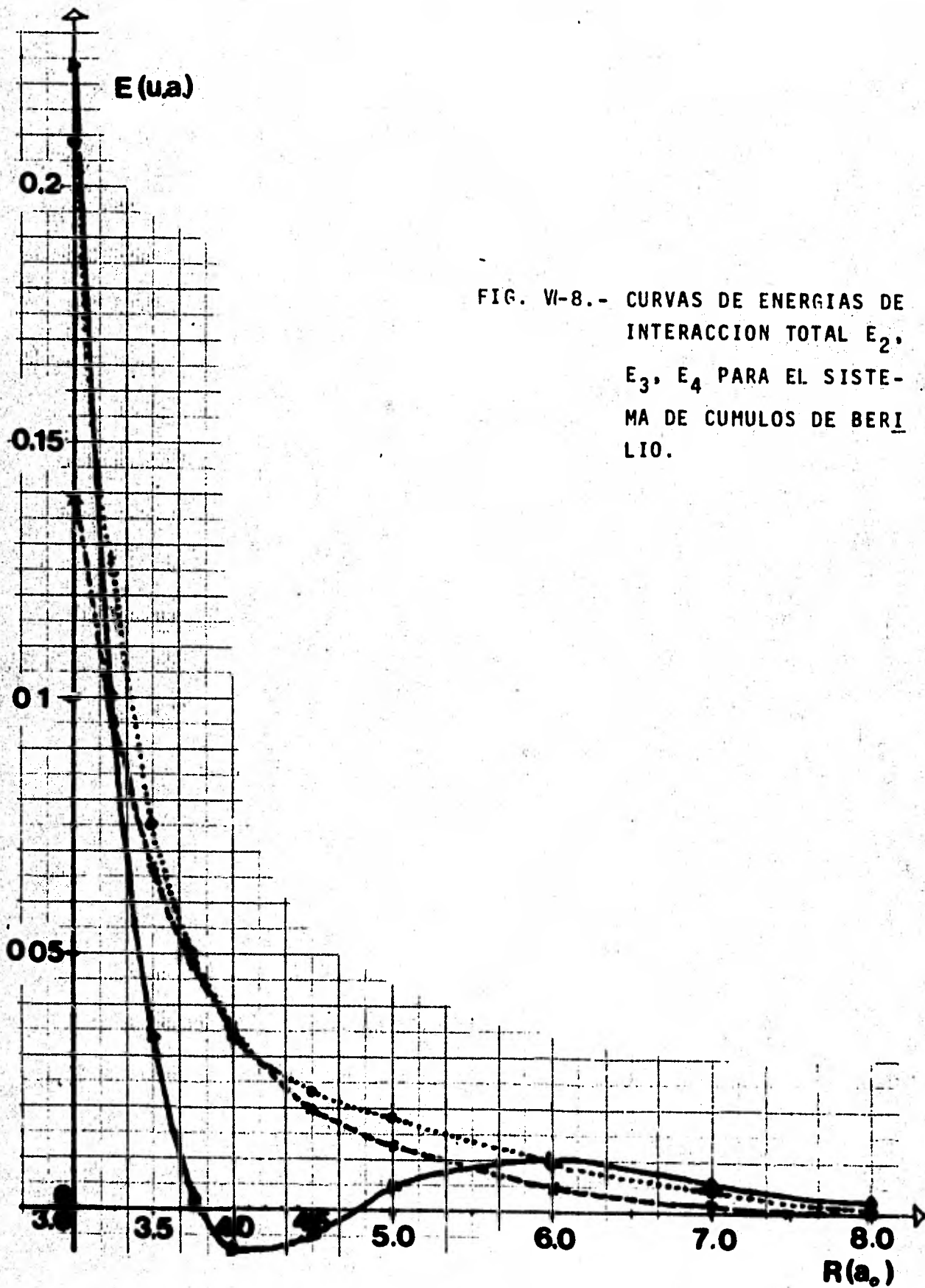


FIG. VI-8.- CURVAS DE ENERGIAS DE INTERACCION TOTAL E_2 , E_3 , E_4 PARA EL SISTEMA DE CUMULOS DE BERILIO.

PAR DE INTERACCION	L	a	b
He - He	2.39	2.10	6.55
Ne - Ne	9.09	2.44	167.1
Ar - Ar	103.0	1.92	350.0
Kr - Kr	200.0	1.61	104.0
Xe - Xe	480.0	1.55	274.0

TABLA: II-A. PARAMETROS DE LA ENERGIA DE LONDON Y ENERGIA DE INTERCAMBIO DADAS POR LAS ECUACIONES (5-10) y (5-11), RESPECTIVAMENTE. LAS CONSTANTES ESTAN DADAS EN UNIDADES ATOMICAS. (+)

(+) TOMANDO DE HARRY B GRAY, OP. CIT.

LADOS R	BASES X	ENERGIA TOTAL $E(\text{Ne}_3)$	INTERACCION $\sum E_2$	INTERACCION TOTAL E_3	ENERGIA NO-ADITIVA ΔE_3
2.8	2.8	-283.6312186	0.4227159	0.3996578	-0.0230581
2.8	3.0	-383.6851741	0.3638094	0.3457023	-0.0181071
2.8	3.2	-382.7159077	0.3285783	0.3149687	-0.0136096
2.8	3.5	-383.7385912	0.3003707	0.2922852	-0.0080355
2.8	4.0	-383.7484812	0.2843366	0.2823952	-0.0019314
2.8	5.0	-383.7482090	0.2817656	0.2826674	+0.0009019
2.8	5.6	-383.7458738	0.2818060	0.2850006	+0.0031966
3.0	2.8	-383.7400207	0.3049029	0.2908557	-0.0140472
3.0	3.0	-383.7958140	0.2459954	0.2350624	-0.0109340
3.0	3.2	-383.8283701	0.2107653	0.2025063	-0.0082590
3.0	3.5	-383.8532496	0.1825577	0.1776268	-0.0049309
3.0	4.0	-383.8656108	0.1665236	0.1652656	-0.0012580
3.0	5.0	-383.8665531	0.1639256	0.1643233	+0.0002707
3.0	6.0	-383.8656054	0.1639976	0.1652709	+0.0012733
3.2	2.8	-383.8044944	0.2344407	0.2663820	-0.0080587
3.2	3.0	-383.8615685	0.1755342	0.1693079	-0.0062263
3.2	3.2	-383.89524079	0.1403031	0.1356356	-0.0046675
3.2	3.5	-383.9215408	0.1120955	0.1093356	-0.0027599
3.2	4.0	-383.9355291	0.0960614	0.0953473	-0.0007141
3.2	5.0	-383.9371976	0.0934904	0.0936788	+0.0001884
3.2	6.4	-383.9369576	0.0935354	0.0939187	+0.0003833
3.5	2.8	-383.8665531	0.1780255	0.1751008	-0.0029247
3.5	3.0	-383.9139628	0.1191190	0.1169136	-0.0022054
3.5	3.2	-383.9485932	0.0838879	0.0822832	-0.0016047
3.5	5.0	-383.9937413	0.0370752	0.0371351	+0.0000599
3.5	7.0	-383.9937509	0.0371202	0.0371254	+0.0000052

TABLA VA-B.- ENERGIA PARA VARIAS GEOMETRIAS DE Ne_3 : TRIANGULOS EQUILATEROS E ISOSCELES.

$R(a_0)$	$E_2(ua)$	$E_3(ua)$	$E_4(ua)$
3.0	0.139528	0.209938	0.224820
3.25	0.095539	0.124940	0.102271
3.5	0.066581	0.075203	0.034972
3.75	0.047600	0.047975	0.002603
4.0	0.035051	0.034175	-0.008909
4.5	0.020514	0.023669	-0.004919
5.0	0.012707	0.018512	0.005251
6.0	0.004972	0.009866	0.010714
7.0	0.001789	0.004188	0.006206
8.0	0.000581	0.001498	0.002531

TABLA VI-C.- ENERGIAS DE INTERACCION E_2 , E_3 , E_4 SIENDO E_3 UNA CONFIGURACION EQUILATERA Y E_4 TETRAHEDRAL, PARA VARIAS DISTANCIAS INTERNUCLEARES, TODAS ESTAN DADAS EN UNIDADES ATOMICAS (ua).

Rab	Rbc	ENERGIA TOTAL $E(N_{e_3})$	ΔE_2	E_3	ENERGIA NO-ADITIVA ΔE_3
2.8	2.5	-383.5714134	0.4538057	0.04594630	0.0056573
3.0	2.5	-383.6321605	0.3948992	0.39871590	0.0038167
3.1	2.5	-383.6527687	0.3750481	0.37810770	0.0030596
3.3	2.5	-383.6812947	0.3477503	0.34958170	0.0018314
2.6	2.8	-383.6451778	0.3809843	0.38569860	0.0047143
2.7	2.8	-383.7020298	0.3249486	0.32884660	0.0038980
2.8	2.8	-383.7458738	0.2818060	0.2850026	0.0041966
3.0	2.8	-383.8059148	0.2229041	0.22496160	0.0020575
3.5	2.8	-383.8709653	0.1594654	0.15991110	0.0004457
4.0	2.8	-383.8874655	0.1434313	0.14341090	-0.0000204
2.6	3.0	-383.7056599	0.3220778	0.32521650	0.0031387
2.7	3.0	-383.7622783	0.2660421	0.26859810	0.0025560
3.0	3.0	-383.8656054	0.1639976	0.1652710	0.0012710
4.0	3.0	-383.9463767	0.0845248	0.08449970	-0.0000245
2.5	3.2	-383.6688088	0.3596681	0.36206760	0.0023995
2.8	3.2	-383.8419737	0.1876730	0.18890270	0.0012297
3.0	3.2	-383.9013862	0.1287665	0.1294902	0.0007237
3.2	3.2	-383.9369576	0.0935354	0.0939188	0.0003834
3.5	3.2	-383.9654481	0.0653278	0.0654283	0.0001005
4.0	3.2	-383.9816078	0.0492937	0.0492686	-0.0000251
2.5	3.5	-383.6984630	0.3314605	0.3324132	0.0009529
3.0	3.5	-383.9300827	0.1005589	0.1007937	0.0002348
3.5	3.5	-383.9937509	0.0371202	0.0371255	0.0000053
4.0	3.5	-384.0098095	0.0210861	0.0210669	-0.0000192
2.5	4.0	-383.7154579	0.3154264	0.3154185	-0.0000079
2.5	5.0	-383.7180438	0.3129454	0.3128326	-0.0001128
2.8	5.0	-383.8900265	0.1409503	0.1408498	0.0001005

TABLA VI-C.- ENERGIA DE INTERACCION PARA CONFIGURACIONES LINEALES ASIMETRICAS DE Ne_3

$R(a_0)$	$\Delta E_3(ua)$	$-\Delta E_3/3E_2$
3.0	-0.208647	49.8%
3.25	-0.161677	56.4%
3.5	-0.124539	62.35%
3.75	-0.094825	66.4%
4.0	-0.070977	67.5%
4.5	-0.037834	61.5%
5.0	-0.019609	51.4%
6.0	-0.005049	33.8%
7.0	-0.001179	21.97%
8.0	-0.000245	14.05%

TABLA V-D.- TERMINOS NO ADITIVOS PARA TRIANGULO EQUI
LATERO Be_3 DE RADIO R Y SU RAZON CON LOS
PARES ADITIVOS $3E_2$

R	E_4	ΔE_4 (pura)	ΔE_4 (pura)/ $6E_2$	ΔE_4 (efectiva)	ΔE_4 (efect.)/ $6E_2$
3.0	+0.224820	+0.222237	26.5%	-0.612350	73.1%
3.25	+0.102271	+0.175745	30.7%	-0.470964	82.2%
3.5	+0.034972	+0.133646	33.4%	-0.364511	91.2%
3.75	+0.002603	+0.096302	33.7%	-0.282997	99.1%
4.0	-0.008909	+0.064696	30.8%	-0.219213	104.2%
4.5	-0.004919	+0.023491	19.1%	-0.128004	104.0%
5.0	+0.005251	+0.007446	9.8%	-0.070991	93.1%
6.0	+0.010714	+0.001080	3.6%	-0.019117	64.1%
7.0	+0.006206	+0.000188	1.7%	-0.004528	42.2%
8.0	+0.002531	+0.00024	0.7%	-0.000956	27.4%

TABLA W-E. ENERGIA DE INTERACCION E_4 CON LA APROXIMACION SCF PARA EL SISTEMA TETRAHEDRAL, TERMINOS PUROS DE 4 CUERPOS ΔE_4 (PURO) Y EFECTOS NO-ADITIVOS EFECTIVOS ΔE_4 (EFECT.). TAMBIEN LOS VALORES % RESPECTO A $6E_2$.

R	$E_4^{(I)}(2)/6E_2$	$E_{ind.4}(2)/6E_2$	$E_4^{(I)}/E_{ind.}$
4	2.009	1.009	1.991
5	2.009	1.073	1.931
6	1.899	0.899	2.112
7	1.799	0.799	2.251
8	1.808	0.808	2.237

TABLA VI-F.- COMPARACION DE ENERGIAS A PRIMER ORDEN Y DE INDUCCION RESPECTO A LAS ENERGIAS DE DOS CUERPOS A DISTINTAS DISTANCIAS-INTERNUCELARES R.

R	$E_4^{(1)}(2)$	$E_{ind.}(2)_4$	$6E_2$	$E_4^{(1)}(3)$	$E_{ind.}(3)_4$	$4\Delta E_3$	E_4	E_4
4	0.42254	-0.21223	0.21031	-0.14995	-0.13396	-0.28391	0.06470	-0.00890
5	0.15812	-0.08188	0.07624	-0.06388	-0.01456	-.07844	0.00745	-0.00525
6	0.05666	-.0.2683	0.02983	-0.2065	0.00045	-0.02020	0.00108	0.01071
7	0.01931	-0.00858	0.01073	-0.00551	0.00079	-0.00472	0.00019	0.00621
8	0.00631	-0.00282	0.00349	-0.00128	0.00030	-0.00098	0.00002	0.00253

TABLA W-G.- COMPARACION DE LA CONTRIBUCION DE PRIMER ORDEN DEL K;eseimo CUERPO E_4 (K) Y CONTRIBUCIONES DE ALTO ORDEN D INDUCCION, - $E_{ind.}(K)_4$ A LA ENERGIA DE INTERACCION EN SISTEMA TETRAHEDRAL DE Be_4 .

B I B L I O G R A F I A

- ATKINS, P.W.** "Molecular Quantum Mechanics"
(Antrouduction to Quantun Chemistry)
Vol. I y II
Clarendon Press, Oxford. 1970. Cap.
VII, VIII, IX, X.
- AVERY, J.** "Teoría Cuántica del Atomo, Moléculas
y Fotones" Edit. Alhambras, Madrid.
1975.- Cap. V y VI.
- BETHE, HANS Y JACKIW
ROMAM** "Intermediete Quantum Mecanics"
W. A. Benjamín, Inc. E.U.A. Sda. Ed.
Cap. I, III, IV V y IX.
- BORN, MAX.** "Atomic Phisics"
Edit. Blackie, London. 1972.
8va. Edición. Cap. VIII
- DAUDEL. R.** "Teoría Cuántica del Enlace Químico"
Ediciones Bellaterra, S. A. España.
1975. Cap. I
- DAVYDOV, A. S.** "Quantum Mechanics"
Neo Press
Tercera Edición. 1969
Caps. VII, X y XII
- DIAZ PEÑA MATEO** "Fuerzas Intermoleculares"
Edit. O.E.A.
Washington D. C. U.S.A., 1979.
Caps. I, II y III.
- GASIOROWICS, S.** "Quantum Physics".
Wile International Edition, E.U.A.1974.
Caps. VIII, XVI, XVII, XVIII, XX y XXI.

- HOLTON, GERALD. "Sources of Quantum Mechanics"
Edit. Dover New York, 1967.
Parte I y II
- JACKSON, J.D. "Clasical Electrodynamics"
Edit. Yohn Wiley and Sons, New York
1975.
2da. Edición Cap. IV
- KAUSMANN, W. "Teoría Cinética de los Gases"
Edit. Reverté, S. A. México 1970.
Vol. I. Caps. II y III
- KIKOIN, A.K. "Física Molecular"
Edit. Mir, Moscú. 1979
Caps. I y V.
- ANDAU Y LIFSHITZ "Mecánica Cuántica (Teoría no rela-
tivista)"
Edit. Reverté, S. A. México. 1967
Caps. VI, XI y XIII.
- LEVINE, IRAN. "Química Cuántica"
Edit. A.C. Madrid, España. 1979.
Caps. IX, XI, XII, XIII, XIV y XV.
- LOPES, J. LEITE "Fundamentos de Física Atómica"
Edit. Trillas, México. 1978
Caps. V, VI y VII
- NUSSBAUM, ALLEN. "Field Theory"
Edit. Merril, Ohio, E.U.A. 1966.
Cap. II
- REITZ Y MILFORD. "Fundamentos de la Teoría Electromag-
nética"
Edit. Uthea, México. 1969
Caps. II, IV y V
- CHIFF, LEONARD. "Quantum Mechanics"
International Student Edition. 1968
Tercera Edición. Caps. VIII, IX, X y
XII.

STAUSS, H. L.

"Quantum Mechanics an Introduction"
 Edit. Prentice-Hall, Inc., N.J. 1968
 Caps. VI, VII y VIII.

R E F E R E N C I A S

- (1) O. NOVARO y F. YAÑEZ. Int. Jour. Chem. Phys., 9(1975) 359-365.
- (2) L.G. TOVANY y V BELTRAN-LOPEZ, Rev. Mex. de Física., 23(1974) 304-318.
- (3) O. NOVARO y F. YAÑEZ., Art. Cit.
- (4) R. F. BADER, O. NOVARO y V. BELTRAN-LOPEZ, Chem. Phys. Letters, 6(1971) 568-570.
- (5) LONDON y EISENSCHITZ, Z. Phys., 60(1930) 491.
- (6) F. HUCKEL. Z. Phys., 70(1931) 204.
- (7) P.O. LOWDIN, J. Chem. Phys., 18(1950) 365.
- (8) F. LONDON, Z. Physik, 63(1930) 245.
- (9) F. LONDON, y EISENSCHITZ., Art. Cit.
- (10) M. BORN., Z. Physik, 26(1934) 379-395.
- (11) H.A. KRAMERS, Nature, 113(1924) 673-676.
- (12) Ver también :N. BOHR, H.A.KRAMERS y J.C. SLATER., Phil. Mag., 47(1924) 785-802.
- (13) M.BORN, JORDAN y HEISENBERG., Z. F. Physik., 35(1925) 565.
- (14) M. Born., "Atomic Physics"., Edit. Blackie. London, 1972., p. 471.
- (15) A.S. DAVIDOV., "Quantum Mechanics"., Edit. Neo Press., USA, 1966 p. 173.
- (16) HARRY B. GRAY, "Electrones y Enlaces Químicos", Edit. Reverté, España, p. 70.
- (17) VAN DIJNEVEDT, Tesis, Holanda 1970.
- (18) W. HEISENBERG., Z. Physik, 43(1927) 172.
- (19) HEITLER y LONDON, Z. Physik, 44(1927) 455.
- (20) V. FOCK, Z. Physik, 61(1930) 126; 62(1930) 795.
- (21) O. NOVARO y F. NIEVES, J. Chem. Phys., 3(1976) 1109-1114.
- (22) O. NOVARO y F. YAÑEZ, Chem Phys Letters, 30(1975) 60.

- (23) W. KOLOS, F. NIEVES y O. NOVARO, Chem. Phys. Letters, 3(1976)431.
- (24) S. HUZINAGA, J. Chem. Physics., 42(1975)1293.
- (25) O. O. NOVARO Y F. YANEZ, Int. J. Quantum chem., 10(1976)545.
- (26) BADER, O. NOVARO y BELTRAN LOPEZ, Ar.T. Cit. (4).
- (27) O. Novaro, W. Kolos; The journal of Chemical Physics 67(1977)5066
- (28) J.P. Davdey, W. Kolos y H. Berrondo, American Institute of Physics
71(1979)4297.