

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

POTENCIALES INTERATÓMICOS Y SU IMPORTANCIA EN EL  
ESTUDIO DE COLISIONES ATÓMICAS.

TESIS  
PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FÍSICO

PRESENTA:

OSCAR LENOYR CAMPOS

IFUNAM MÉXICO 1935.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# CONTENIDO.

Introducción General	( 1 )
Capítulo I. EL MODELO ESTADISTICO DEL ATOMO	( 9 )
I.A El Modelo de Thomas-Fermi	( 10 )
I.B Justificación Cuántica del Modelo de Thomas-Fermi.	( 16 )
I.C Obtención de la Ecuación de Thomas-Fermi Me- diante el Principio Variacional	( 22 )
I.D Naturaleza de las Soluciones de la Ecuación de Thomas-Fermi	( 25 )
I.E Aproximación de Lenz-Jensen y Cálculo de la Energía Total del Atomo.	( 32 )
Capítulo II. CALCULO DE POTENCIALES DE INTERACCION MEDIAN- TE EL MODELO DE THOMAS-FERMI	( 42 )
II.A El Modelo de Gordon-Kim	( 43 )
II.B Aproximación de Günther para el Cálculo del Término de Energía Cinética	( 56 )
II.C Método Alternativo Propuesto para el Cálculo de la Interacción Coulombiana	( 68 )
Capítulo III. IMPORTANCIA DEL POTENCIAL INTERATOMICO EN COLISIONES ATOMICAS.	( 87 )
III.A Concepto de Sección Eficaz	( 88 )
III.B Frenamiento Nuclear	( 91 )

III.C Frenamiento Electrónico	-----	( 93 )
III.D Importancia del Potencial en Colisiones a Bajas Energías	-----	( 98 )
III.E Importancia del Potencial en Colisiones donde el Frenamiento Electrónico es Dominante	----	( 103 )
Capítulo V . CONCLUSIONES	-----	( 106 )
APENDICE		
1. Cálculo de la Constante de Normalización para la Densidad de Lenz-Jensen	-----	( 109 )
2. Solución de la Ecuación de Poisson para la Densidad radial de Carga de Lenz-Jensen	--	( 110 )
3. Método de Campo Autoconsistente de Hartree		( 113 )
4. Programas de Cálculo para los Potenciales y la Energía Cinética	-----	( 119 )

## INTRODUCCION

Para explicar la estructura de la materia se han propuesto desde la antigüedad distintas hipótesis.

Leucipo y Demócrito, antiguos filósofos griegos (400 -- a.c.) profesaban la doctrina del atomismo, según la cual las partes más elementales de la materia eran átomos indivisibles e indestructibles. Sus argumentos se fundaban en la necesidad de establecer un límite a una hipotética división de la materia.

El atomismo ( lo indivisible ) es sin lugar a dudas la especulación científica más fructífera y trascendente de la Grecia antigua.

Esta teoría desechaba los fenómenos naturales como voluntades de los dioses, en cambio, los explicaba de una manera más objetiva al proponer arreglos y características especiales de los átomos para explicar los sucesos en el universo hasta entonces conocido.

En los años subsecuentes, que se pueden enmarcar en siglos, no se hizo ninguna especulación sobre la estructura de la materia; sino hasta el siglo XIX en que la vieja teoría atomista cobró nuevos ímpetus con el trabajo de Joseph Proust, químico francés que formuló la ley de las proporciones definidas; i.e.: proponía que los átomos de los elementos estaban constituidos a partir de átomos de hidrógeno, debido a que sus pesos atómicos eran múltiplos del hidrógeno que se sabía era el elemento más sencillo. Poco más tarde se descubrió que la ley no era de proporciones bien definidas para los elementos más pesados con respecto al hidrógeno,

lo que truncó la ley de Proust. Sin embargo, se le atribuye el mérito de haber estimulado de nuevo la especulación sobre una posible subestructura de la materia y haber promovido el estudio de los pesos atómicos de los elementos, de una manera más exacta.

John Dalton (a mediados del siglo XIX) trabajando en la misma línea que Proust (teoría atómica), mostró que al combinar se ciertos elementos químicos para formar compuestos, lo hacían siempre en relaciones fijas en peso y consideró que tales proporciones dependían de los pesos de los átomos individuales de cada elemento. Y supuso que, estudiando sus relaciones cuando los elementos se combinan se podrían determinar los pesos relativos de los átomos individuales de todos ellos. A partir de sus datos experimentales sobre la composición gravimétrica de los compuestos y con base a suposiciones arbitrarias, construyó la primera tabla de pesos atómicos que como es de suponerse, resultó inexacta.

Uno de los hechos que vino a fortalecer la teoría de Proust y Dalton fue la hipótesis de Amadeo Avogadro (1811), italiano que fue el primero en distinguir entre átomos y molécula, al proponer que los gases como el hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y cloro debían existir como moléculas diatómicas en contraste con lo que Dalton creía que existían como átomos sencillos.

La hipótesis de Avogadro concordó extraordinariamente bien con los resultados experimentales de Gay-Lussac (1808), sobre las combinaciones en volúmenes de los gases:

2 volúmenes de hidrógeno + 1 volumen de oxígeno = 2 volúmenes de vapor de agua.

considerando la hipótesis de Avogadro se puede escribir:

2 moléculas de hidrógeno + 1 molécula de oxígeno = 2 moléculas de vapor de agua.

La relación anterior sigue cumpliendo con la indivisibilidad del átomo de Dalton.

En todo lo anteriormente expuesto se manejó el átomo como unidad fundamental de la materia, éste carente de estructura. Pero en 1895 Wilhem Roentgen descubrió los rayos " X ", hecho que plantó nuevas preguntas, sobre el átomo y su estructura, que explicaran la naturaleza de la producción de rayos "X". Thomson (189 -8) demostró que los rayos catódicos, eran "corpúsculos" de carga eléctrica negativa y cuya masa era aproximadamente una diezmilésima parte de la masa de un átomo de hidrógeno. Este hallazgo hizo pensar a Thomson que el átomo no era la parte más fundamental de la materia, como se creía.

Sabiendo que el átomo es eléctricamente neutro, Thomson supuso un modelo de átomo donde los electrones (rayos catódicos) estuviesen oscilando en el campo de cargas positivas, la mayoría de la gente ha bautizado a éste modelo como el pastel de pasas. Que aunque no trascendió tiene el mérito de ser el primer modelo sobre la estructura del átomo.

Años más tarde H. Becquerel descubrió otro tipo de rayos (emitidos por un material que contenía uranio, ahora se conocen con el nombre de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ), pero fue E. Rutherford (1911) quien al estudiar la emisión del "Radio" determinó que consistía de tres tipos diferentes, llamándole " alfa ( $\alpha$ )", " beta ( $\beta$ )" y "gamma ( $\gamma$ )" según el tipo de carga. La radiación "alfa" consiste de corpúsculos positivos, y como después se demostró tienen la misma masa que los núcleos de helio. Los rayos "beta" son en particular idénticas en carga y masa a los electrónes, los rayos "gamma" carecen de carga pero poseen una energía de penetración bastante mayor que los rayos " X ".

En 1909 los ayudantes de Rutherford, Hans Geiger y Ernest Marsden, bombardearon una lámina delgada de oro con un haz de partículas alfa. Este experimento motivado a raíz de las nuevas pre-

guntas que sobre la estructura atómica implicaba la aparición de la nueva radiación. Aún con la idea del modelo de Thomson se esperaba que las partículas alfa sufrieran una desviación muy pequeña al atravesar el blanco. En contraste los resultados no fueron los esperados, sino que por el contrario; algunos pasaban con una deflexión notable y otras prácticamente rebotaban como si golpearan algo impenetrable. Hecno que vino a echar por tierra el modelo de Thomson y dio paso al modelo de Rutherford (Átomo nuclear) para la estructura atómica.

Según Rutherford un átomo se compone de un núcleo pequeño positivo y electrones negativos que orbitan alrededor de él, existiendo entre ellos un gran espacio vacío, presentando una composición similar a la del sistema solar.

Ya que éste modelo se determinó através de la dispersión nos es permitido decir que el átomo se compone de un centro de fuerza (núcleo) y un número "N" de electrones enlazados a éste por medio de fuerzas electrostáticas (Coulombianas). El efecto de los electrones es neutralizar la carga positiva del núcleo.

Aparece una dificultad debida a la carga y el movimiento de los electrones, ya que son cargas negativas y actúa una fuerza centripeta que los acelera, según J.C. Maxwell, el electrón perderá energía por radiación hasta caer en el núcleo, por ende se le llamó la catástrofe del colapso.

Además todavía seguía abierta la pregunta sobre el origen de los rayos "X" descubiertos por Roentgen.

El físico danés Niels Bohr, tratando de contestar las preguntas planteadas anteriormente, propuso un modelo para el átomo en el que los electrones estarían distribuidos en capas; pero moviéndose alrededor del núcleo. Bohr sugirió que los electrones deberían, existir en ciertas órbitas estables las cuales no radiaban,



y solamente habría radiación si el electrón pasase de una órbita estable a otra de menor energía también estable, y la diferencia de energía entre las dos órbitas será igual a la radiada por el átomo. El modelo de Bohr explicó exitosamente el origen de los rayos " X " .

Si pensamos en que un rayo catódico golpea un electrón muy cercano al núcleo y lo saca, entonces irá a ocupar el lugar vacío alguno de las capas superiores, la diferencia energética entre las órbitas de los respectivos electrones será bastante alta y tenemos como resultado la emisión de luz muy penetrante (rayos X).

Clásicamente las suposiciones de Bohr son inconcebibles, por lo cual, surgió una nueva teoría llamada Mecánica Cuántica.

Luis De Broglie propuso en 1924 una idea revolucionaria dentro de la física introduciendo propiedades ondulatorias, de las partículas materiales, asociadas con su movimiento. Davidsoñ y Germer comprobaron experimentalmente la hipótesis de De Broglie al observar que efectivamente un haz de electrones presentaba propiedades de difracción, como sucede con un haz de luz al pasar por una rendija. Con la hipótesis de De Broglie las órbitas electrónicas en el átomo cambian a regiones donde existe una cierta probabilidad de encontrar al electrón.

Con el desarrollo de la Mecánica Cuántica es posible escribir una ecuación que gobierna el movimiento de los electrones en el átomo con carácter probabilístico, tal ecuación se le llama Ecuación de Schrodinger y es:

$$\nabla^2 \psi + \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right) (E - \phi) = 0 ,$$

donde  $\phi$  es el potencial que sienten los electrones debido a la presencia del núcleo, "m" la masa del electrón,  $\nabla^2$  el operador Laplaciano "E" la energía total del electrón y  $\psi$  la función de onda asociada al electrón ó amplitud de probabilidad.

Entonces finalmente tenemos lo que se le podría llamar

el modelo del átomo a la Schrodinger.

Através de todo este desarrollo histórico se pasa del átomo de los antiguos griegos, como una pequeña entidad indivisible a una de carácter nebuloso y divisible. Esta imagen es la que actualmente se maneja y es bajo ésta concepción como se estudia la interacción entre átomos para formar moléculas ó agregados.

Cuando dos átomos se encuentran relativamente cerca uno del otro, dada su constitución eléctrica, es de esperarse que el tipo de "Comunicación" se lleve a cabo de manera electrostática, i.e. cargas opuestas se atraerán y cargas del mismo signo se repelerán. En ocasiones puede establecerse un equilibrio entre cargas llevando al sistema a una configuración estable, i.e. se forman moléculas.

En general, dada la constitución multielectrónica de los átomos (problema de muchos cuerpos), el tratamiento preciso, matemáticamente hablando, no admite solución exacta y generalmente se ha recurrido a métodos aproximados, que en la actualidad han sido posibles gracias al advenimiento de las computadoras rápidas.

Entre los métodos aproximados más usuales, para átomos y moléculas, se encuentran la teoría de perturbaciones, el método estadístico y el Modelo de Campo Central. En particular tales métodos nos facilitan el estudio de la interacción entre sistemas atómicos. Un ejemplo claro en el caso atómico es la aproximación de campo central esto es: cada electrón se mueve bajo la influencia del campo promedio producido por el resto de los electrones. La situación real es bien distinta a la descrita arriba, ya que existen interacciones entre los electrones que se repelen mutuamente bajo fuerzas coulumbianas. Entonces, el electrón  $i$ -ésimo interactúa con el  $j$ -ésimo y viceversa dando origen al término de interacción electrostática.

$$\sum_{(j \neq i)} \frac{1}{r_{ij}^2} \frac{e^2}{r_{ij}} ,$$

con  $r_{ij}$  la distancia del  $i$ -ésimo al  $j$ -ésimo electrón.

Entonces la expresión para el potencial en la ecuación de Schrodinger se escribe.

$$\phi(r) = \sum_{(j \neq i)} \left[ -\frac{ze^2}{r_i} + \frac{e^2}{r_{ij}} \right]$$

La solución a la ecuación de Schrodinger con el potencial anterior es un problema bastante complejo, el cuál se puede salvar someramente sólo por métodos aproximados (ver apéndice 3).

Uno de ellos puede ser el considerar la repulsión electrón.- electrón como una pequeña perturbación al término de potencial nuclear. El tratamiento hidrogenoide del átomo nos proporciona información cualitativa del sistema atómico; pero no es suficiente para explicar la distribución electrónica en el átomo, los estados energéticos posibles o el desdoblamiento de líneas espectrales.

Un modelo muy útil en el estudio de sistemas de muchos electrones es el de Thomas-Fermi (5,6), modelo estadístico del átomo el cual considera un gas de electrones confinados que rodea el átomo, y éstos a su vez siguen la estadística de Fermi-Dirac y el principio de Exclusión de Pauli: ningún par de electrones en el átomo puede existir con el conjunto de sus cuatro números cuánticos iguales ( $n, l, m, s$ ), i.e. cada estado espacial  $n, l, m$  estará ocupado por a lo más dos electrones con espín antiparalelo.

Esta ley define la distribución energética de los electrones en el átomo y también su estructura electrónica.

## O B J E T I V O S:

El objetivo de esta tesis es presentar la utilidad del modelo de Thomas-Fermi en el cálculo de potenciales interatómicos así como la importancia de éstos en el estudio de colisiones atómicas. Para tal propósito este trabajo se ha dividido en tres partes.

En el capítulo I se presenta en forma monográfica una revisión de los conceptos fundamentales de la teoría de Thomas-Fermi y las diferentes aproximaciones a la distribución electrónica en el estudio de átomos e iones.

En el capítulo II se hace un tratamiento sobre el uso del modelo de Thomas-Fermi para el cálculo de potenciales interatómicos así como modificaciones al mismo introduciendo distribuciones electrónicas más realistas (densidades de Hartree-Fock). En este capítulo se propone un método alternativo, original, para el cálculo de la interacción electrostática entre átomos.

En el capítulo III se indica la utilidad e importancia del potencial de interacción (repulsivo) en el cálculo de sección eficaz de dispersión en colisiones atómicas. Finalmente en el capítulo IV se dan las conclusiones del presente trabajo.

Algunos cálculos detallados han sido remitidos a una sección de apéndices al final de la tesis.

# CAPITULO I

## MODELO ESTADISTICO DEL ATOMO

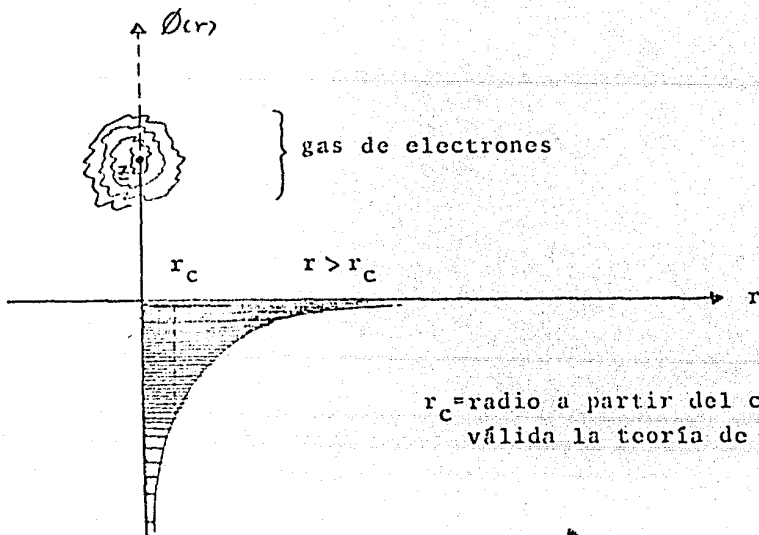
### RESUMEN

En éste capitulo se analiza una de las teorías sobre la estructura atómica la cual es uno de los métodos aproximados para simplificar el problema de muchos cuerpos. Se obtendrán, entre --- otras cosas, la energía potencial, la distribución de densidad electrónica y la energía total del átomo dentro de éste modelo.

Primero se revisa el modelo (Thomas-Fermi) hasta la obtención de la ecuación de Thomas-Fermi, luego se menciona una justificación cuántica del modelo. Además se obtiene la ecuación fundamental del modelo mediante el principio variacional también se analizan algunas soluciones a ésta ecuación y finalmente se calcula la energía total del átomo usando la aproximación de Lenz-Jensen para la distribución radial de carga.

I.A EL MODELO DE THOMAS-FERMI.

Thomas y Fermi(5,6) obtuvieron independientemente un modelo estadístico simple del átomo de muchos electrones, considerados como un gas de electrones localmente libres a temperatura cero. Este modelo considera la región del potencial donde la densidad de estados accesibles es mayor, de tal manera que un estado se encuentra muy cerca del otro. Esta consideración es fundamental para el modelo atómico de Thomas-Fermi como veremos más adelante. Otra de las suposiciones importantes, es el considerar que el potencial varíe muy poco de un estado a otro, es decir, se supone una uniformidad del potencial en un volumen dado y que contiene un gran número de electrones. Estos se pueden considerar entonces como elementos de un gas degenerado ( $T=0$ ) que obedecen a la estadística de Fermi-Dirac.



$r_c$  = radio a partir del cual es válida la teoría de Thomas-Fermi.

figura 1

En la figura 1 se esquematiza el potencial en el cual se encuentran los niveles electrónicos, y se marca la región de validez del modelo a partir de una distancia que llamaremos " $r_c$ ", a partir de la cual no hay variaciones fuertes en el potencial. Para  $r < r_c$  hay pocos niveles electrónicos y además el potencial no se considera uniforme ya que en esta región las variaciones son bastante significativas por su cercanía con el núcleo.

En este modelo se consideran electrones libres, sin interacción entre ellos, pero sin embargo confinados, por un potencial  $\phi(r)$ . Entonces cada electrón está en un campo esféricamente simétrico debido a los efectos combinados del núcleo y los otros electrones, i.e. están bajo la acción de un potencial promedio, consideración fundamental de la aproximación de Campo Central (ver apéndice 3).

Considérese la situación en el espacio fase y divídase en celdas unidad, de tal manera que cada una de ellas sea ocupada de acuerdo al Principio de Exclusión de Pauli, suponiendo también que la energía total de los electrones no puede ser positiva. Lo anterior condiciona a que en cada celda unidad solamente podamos tener dos electrones con espín antiparalelo. Todas las consideraciones hechas hasta el momento tienen un carácter local con lo que se asegura la uniformidad del potencial.

Para conocer la distribución espacial de carga en el espacio fase (momental), supongamos que tenemos un átomo de " $N$ " electrones (fig. 2) en el estado base. Los estados ocupados llenan una esfera de radio  $P_f$  en el espacio momental, donde  $E_f = P_f^2 / 2m$  es la energía de Fermi, y " $m$ " es la masa del electrón,  $P_f$  es el máximo momento que puede alcanzar un electrón (momento de Fermi).

Sea  $V_0 = h^3$  el volumen de la celda unidad dentro de la esfera de radio  $p_f$  (ver fig.2).

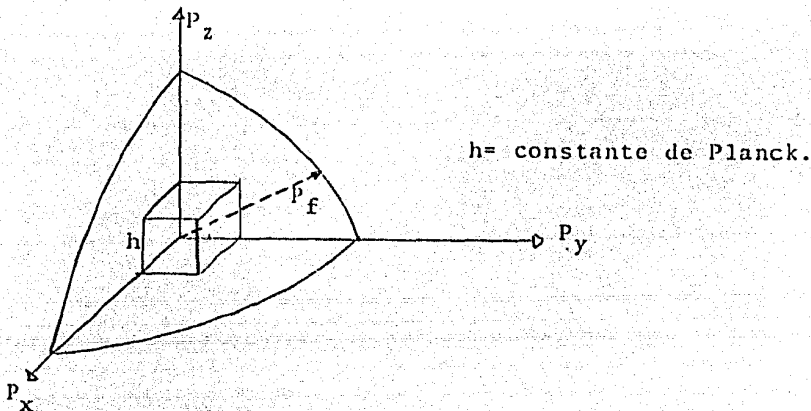


figura 2

El volumen de la esfera de fermi esta dado por

$$V_t = \frac{4}{3} \pi p_f^3,$$

por lo tanto el número de electrones por unidad de volumen (densidad) dentro de la esfera sera:

$$\rho = 2 \frac{V_t}{V_0} = \frac{8\pi}{3} \frac{p_f^3}{h^3} \quad \text{-----(I.1)}$$

Ahora analicemos la relación que cumplen densidad y momento en este modelo. En efecto, sea  $\phi(r)$  el potencial promedio en el átomo lo que implica que el electrón tenga una energía potencial

$E = -e\phi(r)$ ,  
 si tomamos  $E_f$  como la energía máxima que puede alcanzar un electrón, por el principio de conservación de energía se tiene la siguiente relación

$$E_f = \frac{p_f^2}{2m} - e\phi(r) \quad \text{-----(I.2)}$$



Como se trata de electrones confinados  $E_f$  puede llegar a lo más al valor cero, de modo que despejando  $P_f$  de (I.2) y sustituyendo en (I.1)

$$\beta = \frac{8\pi}{3h^3} \left[ 3m (E_f + e\phi(r)) \right]^{\frac{3}{2}},$$

propongamos  $E_f = -e\phi_0(r)$  como el cero de energía potencial; por lo tanto

$$\beta = \frac{8\pi}{3h^3} (\varpi me)^{\frac{3}{2}} [\phi(r) - \phi_0(r)]^{\frac{3}{2}} \quad \text{----- (I.3)}$$

La expresión (I.3) nos da la relación entre la densidad electrónica y el potencial promedio del átomo según el modelo de Thomas Fermi, es válida para  $\phi_0(r) < \phi(r)$ . Es de gran importancia mencionar que  $\phi(r)$  es un potencial promedio tipo campo central lo que implica que en la relación (I.3) debe existir autoconsistencia entre " $\phi(r)$ " y la densidad " $\rho$ " para alcanzar autoconsistencia se introduce (I.3) en la ecuación de Poisson; por lo tanto

$$\nabla^2 [\phi(r) - \phi_0(r)] = -4\pi e \left[ \frac{8\pi}{3h^3} (\varpi me)^{\frac{3}{2}} (\phi(r) - \phi_0(r))^{\frac{3}{2}} \right]$$

y sea  $\beta = \frac{32\pi^2 e}{3h^3} (\varpi me)^{\frac{3}{2}}$ , entonces la expresión anterior

se reduce a

$$\nabla^2 [\phi(r) - \phi_0(r)] = -\beta (\phi(r) - \phi_0(r))^{\frac{3}{2}} \quad \text{----- (I.4)}$$

Introducamos el cambio de variable siguiente,

$$\phi(r) - \phi_0(r) = -\frac{\pi c}{r} \chi(x) \quad \text{----- (I.5)}$$

donde  $\chi(x)$  hace el papel de una función de apantallamiento al potencial nuclear y "x" es una variable reducida que se define de la siguiente manera:

$$\text{con } a = \left( \frac{3}{32\pi^2} \right)^{2/3} \frac{\hbar^3}{5m_e^2 Z^{2/3}} \quad x = \frac{r}{a}, \quad \text{al valor de "a" se le conoce}$$

como radio de Thomas-Fermi, y su valor aproximado es  $a \approx 0.88534Z^{-1/3} (a_0)$  y  $a_0$  es el radio de la primera órbita de Bohr (radio de Bohr) con valor  $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ .

Sustituyendo (I.5) en (I.4) se tiene la siguiente expresión

$$\nabla^2 \left[ -\frac{Ze}{r} \chi(x) \right] = -\beta \left[ -\frac{Ze}{r} \chi(x) \right]^{3/2}, \quad \text{----- (I.6)}$$

considerando solamente simetría esférica en el operador laplaciano se tiene :

$$\nabla^2 (\phi(r) - \phi_0(r)) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r (\phi(r) - \phi_0(r)),$$

sustituyendo en la expresión (I.5)

$$\nabla^2 (\phi(r) - \phi_0(r)) = -\frac{Ze}{r} \frac{d^2}{dr^2} \chi(x)$$

pero tenemos además que  $x = \frac{r}{a}$ , por consiguiente

$$\nabla^2 (\phi(r) - \phi_0(r)) = -\frac{Ze}{a^3 x} \frac{d^2}{dx^2} \chi(x) \quad \text{----- (I.7)}$$

Sustituyendo en (I.4) y tomando en cuenta las expresiones anteriores se obtiene finalmente la ecuación de Thomas-Fermi.

$$\frac{d^2}{dx^2} \chi(x) = \frac{\chi(x)^{3/2}}{x^{3/2}} \quad \text{----- (I.8)}$$

Esta ecuación (I.8) es la más importante en el presente capítulo.

La ecuación de Thomas-Fermi es del tipo diferencial de segundo orden no lineal, cuya solución analítica es imposible solo se puede aproximar numéricamente. Las soluciones de la ecuación de Thomas-Fermi tienen un carácter universal, i.e. la distribución radial de carga para cualquier átomo tendrá la misma forma. Tales soluciones deben satisfacer las condiciones a la frontera, de tal manera que cuando  $x \rightarrow 0$ ,  $(\phi(r) - \phi_0(r)) \rightarrow -\frac{Zc}{r}$ ; por lo tanto  $\chi(0) = 1$ . Cuando  $x \rightarrow \infty$ ,  $(\phi(r) - \phi_0(r)) \rightarrow 0$ , entonces  $\chi(\infty) \rightarrow 0$ . Nótese que la estructura de capas atómica no se considera dentro de este modelo. Tal característica solo la poseen los orbitales tipo Hartree-Fock.

Antes de proseguir con nuestro estudio, es conveniente analizar algunos aspectos del modelo de Thomas-Fermi desde un punto de vista cuántico que será lo que tratemos en el párrafo siguiente.

I.E. JUSTIFICACION CUANTICA DEL MODELO DE THOMAS-FERMI.

Comenzaremos por tratar un problema de primera importancia relacionado con las consideraciones básicas del modelo de Thomas-Fermi, su solución tiene aplicaciones en diversos contextos. El problema de una partícula libre confinada en una caja rectangular de lados a, b, c; se hace también la consideración de que las paredes de la caja son completamente impenetrables por la partícula (potencial infinito).

La solución a la ecuación de Schrodinger para este caso es la misma que para la partícula libre excepto por las condiciones a la frontera. Para la partícula libre la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi - E \psi = 0 \quad \text{----- (I.9)}$$

donde el potencial  $\phi(r)=0$  y la energía  $E=\text{cte}$ .

La ecuación (I.9) se puede resolver por separación de variables,

sea  $\psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z)$  que sustituyendo en

(I.9) y dividiendo a su vez entre la función de onda total obtenemos

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} + k^2 = 0 \quad \text{----- (I.10)}$$

donde la constante  $k$  es igual a  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ . Ahora cada uno de los términos de la ecuación (I.10) es función de variables independientes distintas, por lo que cada uno debe ser igual a una constante,

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\alpha^2, \quad \text{----- (I.11)}$$

$$\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\beta^2 \quad \text{----- (I.12)}$$

$$\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -\mu^2 \quad \text{----- (I.13)}$$

donde las constantes deben cumplir la siguiente relación

$$k^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \mu^2 \quad \text{----- (I.14)}$$

Las soluciones del sistema compuesto por (I.11), (I.12) y (I.13) se dan en forma exponencial compleja (paquete de onda plana) y son:

$$\left. \begin{aligned} X(x) &= A e^{i\alpha x} \\ Y(y) &= B e^{i\beta y} \\ Z(z) &= C e^{i\mu z} \end{aligned} \right\} \quad \text{----- (I.15)}$$

y se deben satisfacer las condiciones a la frontera siguientes

$$\begin{aligned} X(x) &= 0 && \text{para } |x| < \frac{a}{2} \\ X(\pm \frac{a}{2}) &= 0 \\ Y(y) &= 0 && \text{para } |y| < \frac{b}{2} \\ Y(\pm \frac{b}{2}) &= 0 \\ Z(z) &= 0 && \text{para } |z| < \frac{c}{2} \\ Z(\pm \frac{c}{2}) &= 0 \end{aligned}$$

Como ya antes se estableció el potencial fuera de la caja será infinito (paredes impenetrables) y dentro de ella se considera constante en todas partes, i.e.  $\phi(x) = \infty$  y  $\phi(x) = \text{cte.}$  respectivamente. Por la isotropía del problema las otras dos direcciones cumplen con éstas características.

La solución general es,

$$\psi(x, y, z) = D \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r})) \quad \text{----- (I.16)}$$

con  $\vec{k}$  el vector de propagación de la onda

$$\vec{k} = \alpha \hat{i} + \beta \hat{j} + \gamma \hat{k}$$

De las condiciones a la frontera y del requerimiento que  $\Psi(x,y,z)$  sea continua en todo el espacio de valores de  $\vec{k}$  los cuales se limitan a aquellos para los cuales cada uno de los factores senoidales de (I.16) se anulan sobre las paredes respectivas y entonces toma la forma:

$$\Psi(x,y,z) = D \text{sen } n_x x \text{ sen } n_y y \text{ sen } n_z z, \quad \text{----- (I.17)}$$

con  $n_x, n_y, n_z$ , enteros positivos, que representan el número de nodos de la onda dentro de la caja, por lo que la longitud de onda es  $a/n_x, b/n_y, c/n_z$  y como  $k=2\pi/\lambda$ , entonces

$$\vec{k} = 2\pi \left[ \frac{n_x}{a} \hat{i} + \frac{n_y}{b} \hat{j} + \frac{n_z}{c} \hat{k} \right] \quad \text{----- (I.18)}$$

comparando con (I.17) se debe cumplir que las constantes tengan los siguientes valores  $\alpha = \frac{2\pi}{a}, \beta = \frac{2\pi}{b}, \gamma = \frac{2\pi}{c}$ , sustituyendo en (I.17) resulta finalmente

$$\Psi(x,y,z) = D \text{sen } \frac{2\pi n_x x}{a} \text{ sen } \frac{2\pi n_y y}{b} \text{ sen } \frac{2\pi n_z z}{c} \quad \text{----- (I.19)}$$

La normalización de (I.19) da como resultado

$D = \frac{1}{\sqrt{V}}$  donde  $V$  es el volumen de la caja. Por consiguiente el resultado final para una partícula en una caja de potencial es

$$\Psi(x,y,z) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp [i(\vec{k} \cdot \vec{r})] \quad \text{----- (I.20)}$$

donde  $|K|^2$  esta dada por  $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$  y comparando con (I.18) se infiere que la energía está cuantizada.

Tómese el caso particular de una caja cúbica de potencial, esto es:  $V=a^3$ , y entonces

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{a^2} \right] \quad \text{----- (I.21)}$$

la expresión anterior es la energía permitida para una partícula en una caja cúbica de potencial.

Regresando al modelo de Thomas-Fermi, consideremos al átomo como una caja de potencial de tal manera que se cumpla la uniformidad de éste y el confinamiento de los electrones, el cual nos representa los estados discretos de energía. La ecuación de onda para cada uno de los N electrones esta dada por la expresión (1.20), si todos los estados electrónicos están ocupados en el espacio fase, la suma sobre todos ellos será el número total de electrones para un valor máximo de  $\bar{K}$ ; i.e.

$$N = \sum_{k_x, k_y, k_z} 2 |\psi_k|^2 d\tau$$

pero la función de onda está normalizada (1.20), por lo que la integral del módulo al cuadrado sobre todo el espacio es uno. Y supongamos que en el espacio fase los estados están muy próximos entre si y también que hay gran cantidad de celdas unidad para poder pasar de la suma a la integral haciendo la siguiente transformación

$$\sum_{k_x} \rightarrow \frac{\alpha}{2\pi} \int dk_x$$

En efecto  $\sum_{k_x, k_y, k_z} = \sum_{k_x} \Delta n_x \sum_{k_y} \Delta n_y \sum_{k_z} \Delta n_z$ , con  $\Delta n_x = \Delta n_y = \Delta n_z = 1$  además también se tiene la relación  $\Delta n_x = \frac{\alpha}{2\pi} \Delta k_x$  y de manera similar para las otras dos direcciones del espacio; por lo tanto:

$$\sum_{k_x} = \frac{\alpha}{2\pi} \int dk_x \quad \text{y tenemos entonces} \quad N = 2 \frac{\alpha^3 V}{(2\pi)^3} \int dk_x \int dk_y \int dk_z$$

Considerando el elemento de volumen en el espacio fase y utilizando la definición de densidad junto con el máximo momento que puede alcanzar un electrón se tiene finalmente

$$k_F = (3\pi^2)^{1/3} \rho^{1/3} \quad \text{----- (I.22)}$$

Esta relación nos indica el valor del máximo momento de Fermi en términos de la densidad electrónica. Ahora bien, la energía cinética total está dada por el valor esperado del operador de energía cinética

$$\langle T \rangle = \sum \int \psi^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi d\tau \quad \text{----- (I.23)}$$

donde  $\psi$  es la función de onda (I.20). De la ecuación (I.23) se cumple que;

$$\sum \int \psi_k^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \psi_k = \sum \frac{\hbar^2}{mV} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad \text{----- (I.24)}$$

En efecto:

$$\nabla^2 \psi_k = V^{-1/2} \nabla^2 e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad \text{de donde se tiene}$$

$$\nabla^2 \psi_k = (-1) V^{-1/2} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})};$$

pero  $\psi_k^* = V^{-1/2} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r})}$ , en consecuencia se tiene (I.24).

Para obtener un promedio de la energía (estados continuos), hay que pasar de la suma a la integral haciendo la transformación antes descrita, se obtiene entonces

$$\langle T \rangle = \frac{\hbar^2}{mV} \left( \frac{V}{8\pi^3} \right) \int_0^{k_F} k^2 d\tau$$

y sustituyendo el elemento de volumen e integrando se obtiene como resultado final para la energía cinética

$$\langle T \rangle = \frac{\hbar^2}{10\pi^2 m} k_F^5 \quad \text{----- (I.25)}$$

La expresión anterior se considera como una densidad de energía  $\rho_k$ ; pero  $k_F$  y  $\rho$  se relacionan por la ecuación (I.22), sustituyendo en (I.25) entonces

$$\rho_k = \Omega \rho^{5/3} \quad \text{----- (I.26)}$$

densidad de energía cinética en función de la densidad electrónica, con la constante omega igual a

$$\Omega = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \quad \text{----- (I.27)}$$

La ecuación (I.26) es válida solo para regiones de potencial uniforme, lo que nos restringe a distancias no muy



próximas al núcleo. La energía cinética total de los electrones en el átomo será la integral de (I.26) sobre todo el volumen de ocupación.

$$T = \Omega \int \rho^{5/3} d\tau \quad \text{----- (I.28)}$$

La expresión (I.28) es idéntica a la que se obtiene en el tratamiento directo del modelo de Thomas-Fermi. En efecto:

Sea  $P$  el momento del electrón que se relaciona con  $K$  de la siguiente manera  $P^2 = \hbar^2 K^2$ , y sea  $\rho$  la densidad electrónica, dentro del modelo se cumple que  $\rho \propto P^3$  y entonces  $P \propto \rho^{1/3}$ ; por lo tanto

$$E = \frac{1}{2m} \rho^{2/3} \quad \text{por otra parte} \quad P_K = \int_0^{P_m} E d\rho,$$

donde  $P_K$  la densidad de energía cinética y  $P_m$  es el máximo momento que alcanza un electrón. Integrando se obtiene la relación

$$\text{entre momento y la densidad de energía cinética} \quad P_K = \frac{4\pi}{10m\hbar^3} \rho^5$$

¡sustituyendo  $P$  en términos de la densidad, se llega finalmente a la expresión

$$P_K = \Omega \rho^{5/3}$$

$$\text{por lo tanto} \quad E_K = \Omega \int \rho^{5/3} d\tau \quad \text{----- (I.29)}$$

de donde se observa que (I.28) es idéntica a (I.29), lo que justifica cuánticamente el término de energía cinética del modelo de Thomas-Fermi.

I.C. OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE THOMAS-FERMI MEDIANTE EL PRINCIPIO VARIACIONAL.

Ya que hemos obtenido el término de energía cinética a partir de argumentos plausibles basados en la mecánica cuántica, se obtendrá de forma alternativa la ecuación de Thomas-Fermi empleando el principio variacional, éste muy usado en mecánica clásica. Dicho principio establece que la integral de acción es un extremo (mínimo o máximo). (12)

La energía total de un átomo (Thomas-Fermi) es igual a la suma de la energía potencial y la energía cinética de los electrones (I.28), la energía potencial de interacción núcleo-electrón será:

$$E_{en} = -e \int \phi_n \rho d\tau \quad \text{con } \phi_n = -\frac{Ze}{r} \quad \text{el potencial nuclear y}$$

la interacción electrón-electrón es  $E_{ee} = \frac{e^2}{2} \int \varphi \rho d\tau$

donde  $\varphi = -\frac{Ne\lambda_D}{x^2}(1-g(x))$ , (11) y las expresiones anteriores nos dan el potencial que resulta de resolver la ecuación de Poisson al exigir autoconsistencia entre la densidad y el potencial de interacción (ver apéndice 2).

La energía total se expresa matemáticamente como

$$E_T = E_K + E_{en} + E_{ee} \quad \text{----- (I.30)}$$

escogiendo la representación integral de (I.30) se tiene

$$E_T = \Omega \int \rho^{5/3} d\tau - e \int \phi_n \rho d\tau + \frac{1}{2} e^2 \int \varphi \rho d\tau \quad \text{----- (I.31)}$$

donde el valor de  $\Omega$  se da en páginas anteriores (I.27).

Nótese que en la ecuación (1.30) se ha tomado  $\langle T \rangle$  de la ecuación (1.28) por  $E_k$ . Una vez aclarada la notación proseguimos. La densidad electrónica del átomo debe satisfacer la condición de normalización siguiente,

$$\int \rho d\tau = N \quad \text{----- (I.32)}$$

con  $N$  el número de electrones.

Introduzcamos un multiplicador de Lagrange  $\phi_0 = \text{cte.}$  y tomando en cuenta (1.31), (1.32) el principio variacional se puede formular como (13):

$$\delta [E_T + Ne\phi_0]_P = 0 \quad \text{----- (I.33)}$$

donde el término entre paréntesis se toma como una funcional de energía, i.e.

$$E = E_T + Ne\phi_0$$

De acuerdo a (1.33) las variaciones se harán sobre la densidad; por lo tanto explícitamente se tiene la variación en el término de energía cinética

$$\delta \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \int \rho^{3/2} d\tau \right] = \frac{\hbar^2}{2m} \int \rho^{1/2} \delta \rho d\tau,$$

para la interacción electrón-electrón

$$\delta \left[ -\frac{1}{2} e \int \varphi \rho d\tau \right] = -\frac{e}{2} \int \varphi \delta \rho d\tau,$$

y de manera similar para la electrón-núcleo

$$\delta \left[ -e \int \phi_n \rho d\tau \right] = -e \int \phi_n \delta \rho d\tau, \quad \text{y}$$

finalmente  $\delta [e\phi_0]_P d\tau = e\phi_0 \int \delta \rho d\tau.$

Sumando de acuerdo a (1.33) y factorizando, se tiene

$$\int \delta \rho \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \rho^{1/2} - e\phi_n - \frac{e}{2} \varphi + e\phi_0 \right] d\tau = 0$$

como las variaciones son linealmente independientes, se cumple que la integral es cero solamente si sucede lo siguiente,

$$\frac{\hbar^2}{2m} \rho^{1/2} - e\phi_n - \frac{e}{2} \varphi + e\phi_0 = 0 \quad \text{----- (I.34)}$$

A partir de aquí despejamos la densidad cuya expresión final se comparará con los resultados obtenidos en la secc. I.A. ecuación (1.5).

En (1.34) sea  $\phi = \phi_0 + \frac{1}{2} \varphi$ , de modo que sustituyendo y despejando llegamos a  $\frac{5}{3} \Omega \rho^{2/3} = e(\phi - \phi_0)$  si sustituimos  $\Omega$  explícitamente y haciendo álgebra se tiene finalmente la expresión para la densidad electrónica en función de un potencial promedio, i.e.

$$\rho = \frac{8\pi}{3h^3} (\alpha me)^{3/2} (\phi - \phi_0)^{3/2} \quad \text{-----(I.35)}$$

La ecuación (I.35) es idéntica a (I.3), entonces para obtener la ecuación de Thomas-Fermi se siguen los mismos pasos que en la sección (I.A.). Y en consecuencia se tiene la ecuación de Thomas-Fermi derivada a través del principio variacional.

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} = -\frac{\chi(x)^{3/2}}{x^{3/2}} \quad \text{-----(I.36)}$$

Más adelante discutiremos algunas soluciones de (I.36) incluyendo en el análisis átomos e iones.

I. D. NATURALEZA DE LAS SOLUCIONES DE LA ECUACION DE THOMAS-FERMI Y APROXIMACIONES ANALITICAS A LA FUNCION DE APANTALLAMIENTO.

I. D. 1 APROXIMACIONES A LA FUNCION DE APANTALLAMIENTO.

Por ser imposible resolver analíticamente la ecuación de Thomas-Fermi, en la literatura (14-17) se han aplicado técnicas de integración numérica para obtener la función de apantallamiento  $\chi(x)$ , ésta con distintos grados de precisión según la necesidad y posibilidades.

Para muchas aplicaciones de la teoría estadística del átomo es conveniente tener una expresión analítica que satisfaga la ecuación de Thomas-Fermi con cierto grado de aproximación. Esta necesidad se reduce con la extraordinaria capacidad de cálculo de las computadoras; pero sin embargo, es conveniente mencionar las aproximaciones hasta ahora existentes para el átomo neutro. Se ha tratado el problema de dos maneras:

- a). - Por medio de expresiones en series asintóticas de funciones simples, tales como series de potencias o exponenciales.
- b). - Se expresa la ecuación de Thomas-Fermi de tal manera que se pueda resolver analíticamente en forma aproximada (4).

En el caso (a) generalmente se admiten soluciones numéricas con sus respectivas limitaciones.

Por el año de 1955 R. Latter (18) propuso un potencial atómico del tipo "TF",

$$\begin{aligned} \phi(r) &= \frac{Ze}{r} \chi(x) & \text{si } r > r_a \\ \phi(r) &= \frac{e}{r} & \text{si } r < r_a \end{aligned}$$

donde  $r_a$  es el radio atómico, para este caso la función de

apantallamiento toma la forma analítica siguiente:

$$\mathcal{K}(x) = \left[ 1 + 0.02747 x^{1/2} + 1.243 x - 0.1186 x^{3/2} + 0.2302 x^2 + 0.007298 x^{5/2} + 0.006944 x^3 \right]^{-1}$$

Dentro de la representación en series de potencias, en 1930 E.B. Baker (19) propuso una expansión para  $\mathcal{K}(x)$  válida solamente para valores pequeños de "x" ( $x \leq 0.44$ ), donde la función de apantallamiento es

$$\mathcal{K}(x) = 1 + a_2 x + a_3 x^{3/2} + a_4 x^2 + a_5 x^{5/2} + \dots = \sum_{k=1}^{\infty} a_k x^{k/2}$$

con  $a_2 = \mathcal{K}'(0) = -1.588558$  que representa la pendiente en el origen y los valores de los otros coeficientes son:

$$a_3 = \frac{2}{3} ; a_4 = -\frac{2}{5} ; a_5 = \frac{2}{5} a_2 ; a_6 = \frac{1}{3} ; a_7 = \frac{2}{70} a_2^2$$

$$a_8 = -\frac{2}{15} a_2 ; a_9 = \frac{4}{63} \left( \frac{2}{3} + \frac{1}{16} a_2^2 \right) ; \text{ etc.}$$

Cabe señalar que Kijniere (14) calculó los valores de los coeficientes  $a_k$  con  $k=1, 2, 3, \dots, 40$ , utilizó un método más preciso y obtuvo un valor para  $a_2 = -1.58807102260$ .

La aproximación de Sommerfel es (4):

$$\mathcal{K}(x) = \left[ 1 + \left( \frac{x}{12^{1/2}} \right)^\lambda \right]^{-3/2} \quad \text{con } \lambda = 0.772$$

En la década de 1950 se hicieron algunos refinamientos a esta expresión, modificando los valores de  $\lambda$ . Lindhard et al. (20) propuso las siguientes funciones,

$$\mathcal{K}(x) = 1 - \frac{x}{(3+x^2)^{1/2}}$$

$$\mathcal{K}(x) = 1 - \frac{1}{3x}$$

que tienen la característica de ser más simples que la de Sommerfel. Otra aproximación es la de Kerner (21)

$$\mathcal{K}(x) = \frac{1}{1+Bx} \quad \text{con } B=1.3501.$$

El parámetro B fue ajustado después por Umeda (22) al valor  $B=1.3679$ .

dentro de las aproximaciones analíticas en términos de exponenciales, esta por ejemplo la de Molière (23) donde

$$\chi(x) = 7p e^{-qx} + 11p e^{-4qx} + 2p e^{-30qx}$$

con el valor de las constantes  $p=0.05$  ;  $q=0.3$ .

También tenemos la expresión de Csvinsky (24) que es la siguiente

$$\chi(x) = [a e^{-\alpha x} + b e^{-\beta x}]^2$$

con el valor de las constantes

$$a=0.7218337 \quad ; \quad b=0.2781663 \quad ; \quad \alpha=0.1782559 \quad ; \quad \beta=1.759339$$

Por último mencionaremos una solución debida a P. T. Wedephol (25) cuya expresión es:

$$\chi(x) = Ax e^{-(kx^{1/4})}$$

donde  $A=317$  y  $k=6.62$  y cuyo rango de validez es  $0.3 \leq x \leq 16$ .

Pero aplicando las condiciones a la frontera  $\chi(x) \rightarrow 0$  , en  $x=0$ , en contraste con  $\chi(0) \rightarrow 1$ , sin embargo es válida para un rango bastante amplio.

Con respecto al caso (b) antes mencionado solamente tomaremos como ejemplo la última expresión (Wedephol).

### I. D. 2 NATURALEZA DE LAS SOLUCIONES A LA ECUACION DE THOMAS-FERMI.

Una discusión cualitativa bastante completa para la solución de la ecuación de Thomas-Fermi para átomos neutros, iones positivos y negativos, se encuentra en la referencia (26).

En adelante se mencionan las dificultades encontradas para describir un ión negativo; por lo tanto esta manera de abordar la teoría de Thomas-Fermi no predice iones negativos estables.

La ecuación de Thomas-Fermi es una ecuación diferencial de segundo orden no lineal, sujeta a las condiciones de

frontera antes estipuladas.

Tomemos ahora la condición de normalización para la densidad electrónica que nos da información sobre el comportamiento de

$\chi(r)$  en la frontera del átomo. En efecto, calculemos el número de electrones comprendidos entre  $r=0$  y  $r$ , que está dado por:

$$N(r) = 4\pi \int_0^r \rho r^2 dr, \quad \text{----- (I.37)}$$

donde se considera que la densidad electrónica es una distribución esféricamente simétrica.

Por otro lado se tiene de la ecuación (I.3)

$$\rho(r) = \frac{8\pi}{3h^3} (\rho_0 m e)^{3/2} [\phi(r) - \phi_0(r)]^{3/2}$$

y también se cumple la ecuación de Poisson

$$\nabla^2(\phi(r) - \phi_0(r)) = -4\pi e \rho(r) \quad , \text{después de sustituir}$$

la expresión explícita para la densidad electrónica resulta

$$\nabla^2(\phi(r) - \phi_0(r)) = -\beta (\phi(r) - \phi_0(r))^{3/2} \quad \text{con } \beta = \frac{32\pi^2 e}{3h^3} (\rho_0 m e)^{3/2} .$$

Como se está considerando simetría radial en la densidad, solamente tomaremos la parte radial del operador laplaciano; por lo

tanto 
$$\nabla^2(r) = \frac{1}{r^2} \left[ r^2 \frac{d^2}{dr^2} + 2r \frac{d}{dr} \right]$$

y entonces

$$\nabla^2(r) = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \quad \text{----- (I.38)}$$

por lo que la ecuación de Poisson se escribirá

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right] (\phi(r) - \phi_0(r)) = -\beta (\phi(r) - \phi_0(r))^{3/2} \quad \text{----- (I.39)}$$

Por otra parte se sabe que  $(\phi(r) - \phi_0(r)) = -\frac{Ze}{r} \chi(x)$  y sustituyendo en (I.39), obtenemos

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right] (\phi(r) - \phi_0(r)) = -\frac{Ze}{r} \frac{d^2}{dr^2} \chi(x)$$

y por consiguiente

$$\frac{Ze}{r} \frac{d^2 \chi(x)}{dr^2} = 4\pi e \rho \quad \text{despejando}$$

$$\rho = \frac{Ze}{4\pi r} \frac{d^2 \chi(x)}{dr^2}$$

y sustituyendo en (I.37)

$$N(r) = Ze \int_0^r \frac{d^2 \chi(x)}{dr^2} r dr$$

ahora sea  $x=cr$  y utilizando la regla de la cadena finalmente se

tiene

$$N(x) = Ze \int_0^x \frac{d^2 \chi(x)}{dx^2} x dx \quad \text{----- (I.40)}$$



Integrando por partes la ecuación (I.40), se tiene

$$N(x) = z \left[ x \frac{dZ(x)}{dx} - Z(x) \right] \Big|_0^x,$$

considerando el hecho de que  $Z(0) = 1$ , tenemos como expresión

$$\text{final} \quad \frac{N-z}{z} = x \frac{dZ(x)}{dx} - Z(x) \quad \text{----- (I.41)}$$

La expresión (I.41) es la ecuación de una recta con ordenada

al origen  $\frac{N-z}{z}$  y pendiente negativa  $-\frac{dZ(x)}{dx}$ .

Analicemos la ecuación (I.41) de manera cualitativa, por ejem-

plo para  $x=0$ , se tiene el punto  $B = \frac{N}{z}$ . Según (I.8) la concavidad

de la curva  $Z(x)$  es siempre positiva. Ahora tomemos un punto

"M" de  $x$  arbitraria en la curva y tracemos su tangente hasta

que cruce el eje de  $Z(x)$ .

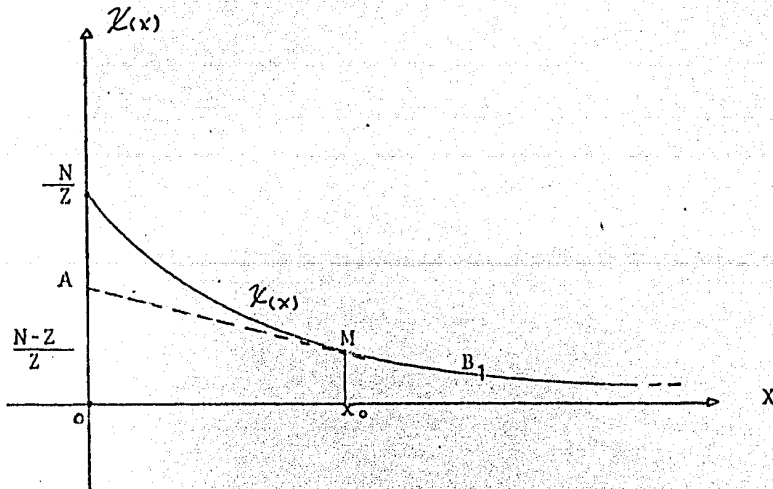


fig. 3

El miembro izquierdo de la ecuación (I.41) es el grado de ioni-

zación del átomo en cuestión. Nótese de la fig. 3 que conforme

el grado de ionización aumenta  $x_0$  se hace más chica, a tal canti-

dad ( $x_0$ ) se le llama el radio efectivo del ión (27). La recta  $\overline{AM}$

que es la pendiente de la curva en el punto  $M$ , representa al

campo coulombiano en el exterior del ión (26). Y debido a que su pendiente es negativa la energía tendrá el mismo signo  $E < 0$ . La curva  $B_1$  de la figura 3 representa la solución para el átomo neutro ( $Z=N$ ), entonces de (I.41) se tiene para éste caso

$\frac{d\chi(x_0)}{dx} = \frac{\chi(x_0)}{x_0}$ . Esto significa que la curva  $B_1$  es asintótica a una recta que pasa por el origen "0", i.e. al eje de las "x" cuando  $x \rightarrow \infty$ .

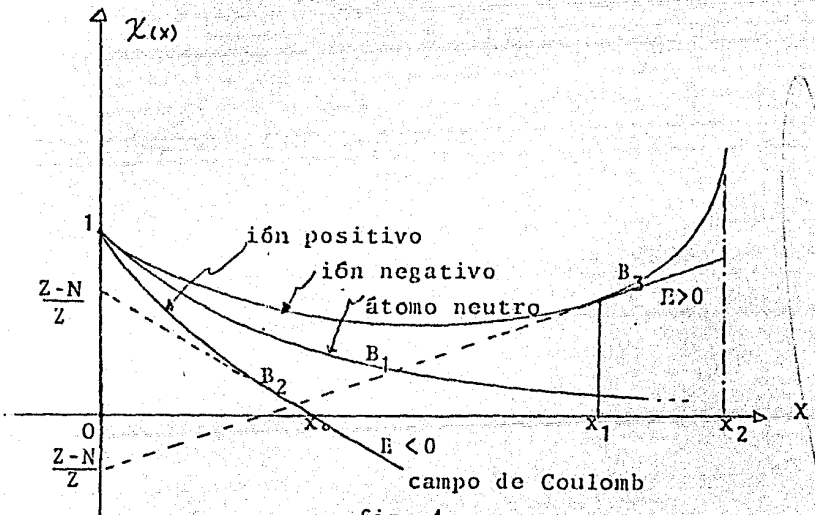


fig. 4

Para un ión positivo  $Z > N$  se tiene  $Z-N/Z > 0$  y por lo tanto de (I.41),  $-x_0 \frac{d\chi(x_0)}{dx} + \chi(x_0) > 0$ , dejando de un solo lado la derivada se tiene que

$$\frac{d\chi(x_0)}{dx} < \frac{\chi(x_0)}{x_0}$$

Para este caso sea  $\frac{\chi(x_0)}{x_0} = B_2$ , entonces comparando con el caso anterior (átomo neutro)  $B_2 > B_1$  para el ión positivo. Como se observa en la fig. 4 la curva  $B_2$  corta al eje  $x$  en  $x_0$ , lo cual indica que se tiene un radio efectivo finito y por ser  $E < 0$  los electrones se encuentran confinados dentro de  $x_0$ .

En el punto  $x_0$ , se tiene que  $\chi(x_0) = 0$ ; por lo tanto

$$\frac{d\chi(x_0)}{dx} = \frac{Z-N}{Z} \left( -\frac{1}{x_0} \right) < 0$$

lo cual confirma que la energía  $E < 0$ .

Analicemos la situación para un ion negativa  $N > Z$ , entonces  $N - Z / Z > 0$  y esto implica que tengamos la siguiente situación

$$\frac{dZ(x)}{dx} > \frac{Z(x)}{x}$$

sea  $\frac{Z(x)}{x} = B_3$ ; por lo tanto  $B_3 < B_1$  en la fig. 4.

Ahora tomemos un punto  $x_1$  de la curva  $B_3$  y tracemos la tangente, ahí será positiva y presenta el inconveniente de que obtenemos una energía total positiva, i.e.  $E > 0$ , para los electrones del átomo por lo cual se escaparán hacia el infinito. También si tomamos puntos muy próximos a  $x_1$  la carga efectiva variará en forma considerable. Además en el punto  $x_3$  la curva se va a infinito lo que indica una carga electrónica infinita.

Entonces el método de Thomas-Fermi, presentado de ésta manera no permite la existencia de iones negativos estables.

En el párrafo siguiente presentaremos el cálculo de la energía total del átomo introduciendo la aproximación de Lenz-Jensen para la densidad electrónica. Donde también se utiliza la funcional de energía de Thomas-Fermi.

1.E. APROXIMACION DE LENZ-JENSEN Y CALCULO DE LA ENERGIA TOTAL DEL ATOMO.

Lenz-Jensen (28,29) proponen una expresi3n para la densidad electr3nica del 3tomo tomando en cuenta los resultados de la mec3nica cu3ntica para la parte radial de la ecuaci3n de Schrodinger.

Para distancias peque1as, i.e. cerca del n3cleo, la densidad va como  $r^{-3/2}$ , a distancias muy lejanas al n3cleo el comportamiento va como  $e^{-\sqrt{\lambda_0}r}$ . Ahora se deben conectar las dos zonas extremales y tiene que cumplirse que para  $r \rightarrow 0$  domine  $r^{-3/2}$  y para  $r \rightarrow \infty$  el mayor peso recaiga sobre  $e^{-\sqrt{\lambda_0}r}$ , aqu3 efectivamente lo anterior expuesto se cumplir3 ya que la exponencial en el infinito mata cualquier cosa.

La elecci3n de la funci3n en la zona intermedia se inclina, por un polinomio que admita desarrollo en series.

Con las caracter3sticas anteriores que tiene la funci3n de onda radial (soluci3n de la ec. de Schrodinger) Lenz-jensen propusieron la siguiente relaci3n para la densidad electr3nica.

$$\rho_{LJ}(r) = \frac{N}{A} r^{-3/2} e^{-\sqrt{\lambda}r} \left( \sum_i c_i (\lambda r)^{i/2} \right)^2 \quad \text{----- (I.42)}$$

pero consideran que existe una buena aproximaci3n para

$i=1$  y  $c_0=1$ ; por lo tanto

$$\rho_{LJ}(r) = \frac{N}{A} r^{-3/2} e^{-\sqrt{\lambda}r} (1 + c_1 (\lambda r)^{1/2})^2 \quad \text{----- (I.43)}$$

donde  $A$  es la constante de normalizaci3n y  $N$  el n3mero de electrones (ver ap3ndice 1), el valor de la  $A$  es

$$A_0 = 4\pi P_0 \lambda_0^{-3/2} \quad \text{----- (I.44)}$$

y donde 
$$P_0 = 2 P(c_1) = 2 [2 + 17 c_1 + 72 c_1^2 + 120 c_1^3]$$

sustituyendo (I.44) en (I.43) se tiene

$$f_{k-y}(r) = \frac{N \lambda_0^{3/2}}{4\pi [2 P(c_1)]} r^{-3/2} e^{-\sqrt{\lambda_0} r} (1 + c_1 (\lambda_0 r)^{1/2})^3$$

el exponente cúbico se introduce debido a la relación que guardan el momento y la densidad  $\rho \propto p^{1/3}$ .

Para obtener la energía total de un átomo con número atómico Z, se introduce la aproximación de Lenz-Jensen en la funcional de energía de Thomas-Fermi. Entonces por conservación de energía tenemos

$$E_T = E_K + E_{pot} \quad \text{----- (I.45)}$$

en nuestro caso en particular no se tomarán en cuenta los términos de intercambio y correlación los cuales irían anexados en la expresión (I.45); pero más adelante nos referiremos a ellos. De la ecuación (I.45) el término  $E_K = \frac{p^2}{2m}$ , con m y P la masa y momento del electrón respectivamente; en el mismo sentido  $E_{pot} = E_{en} + E_{ee}$ , que son la energía de interacción núcleo-electrón y electrón-electrón de manera respectiva.

En el modelo de Thomas-Fermi el momento y la densidad están relacionados como:  $\rho \propto p^{1/3}$  y entonces  $p \propto \rho^{3/4}$ ; por lo tanto, en el término de energía cinética se cumplirá que:

$$E_K = \frac{p^{3/2}}{2m}$$

Recordemos que el modelo de Thomas-Fermi considera a los electrones totalmente libres; pero confinados dentro de un volumen, como en la teoría de los sólidos a temperatura cero (T=0). La densidad de energía cinética, que se puede entender también como la energía cinética promedio para un electrón individual se relaciona con la densidad de carga "ρ" de la siguiente manera:

$$\rho_K = \int_0^{\rho_m} E d\rho$$

donde  $\rho_k$  es igual a la densidad de energía cinética,  $P_m$  el momento máximo que puede alcanzar un electrón. Ahora expresando  $E$  y  $\rho$  en función del momento se tiene,

$$\rho_k = \frac{8\pi}{9m^3 h^3} \int_0^{P_m} P^3 dP$$

e integrando finalmente obtenemos

$$\rho_k = \frac{8\pi}{10m^3 h^3} P_m^5 \quad \text{----- (I.46)}$$

Para dar la densidad de energía cinética en términos de la densidad electrónica, tomemos en cuenta que  $P = \frac{h}{2} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}$

sustituyendo en (I.46) resulta  $\rho_k = \frac{8\pi}{10m^3 h^3} \left[ \frac{h}{2} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} \right]^5$  haciendo las simplificaciones algebraicas pertinentes se tiene

$\rho_k = \frac{37^2}{10m^3} (3\pi)^{2/3} \rho^{5/3}$  ; donde el coeficiente de  $\rho_k$  es el mismo que el de la ecuación (I.25) por lo que finalmente se tiene

$$E_k = -\Omega \int \rho^{5/3} d\sigma$$

Pero para justificar y aclarar más nuestro desarrollo subsecuente se hace necesario mencionar la funcional de energía de Thomas-Fermi en su forma integral, ecuación (I.31)

$$E_T = -\Omega \int \rho^{5/3} d\sigma - e \int \phi_n \rho d\sigma + \frac{1}{2} e \int \phi \rho d\sigma$$

Sustituyendo en la expresión anterior la densidad de Lenz-Jensen, el término de energía cinética está dado por:

$$E_k = -\Omega \int_0^{\infty} \left[ \frac{N \lambda_0^3}{4\pi (2\rho(u))} r^{-3/2} e^{-\sqrt{\lambda_0 r}} (1 + c_1 (\lambda_0 r)^{1/2})^2 \right]^{5/3} 4\pi r^2 dr$$

para efectos de comodidad hagamos el cambio de variable

$$X = (\lambda_0 r)^{1/2}$$

por lo tanto la ecuación (I.43) se expresa

$$\rho_{k-j}(x) = \frac{N \lambda_0^3}{4\pi \rho_0} X^{-3} e^{-X} (1 + c_1 X)^3, \quad \text{---- (I.47)}$$

$$E_k = \zeta \int_0^{\infty} e^{-\frac{\zeta}{2}x} \left[ 1 + 5c_1x + 10c_1^2x^2 + 10c_1^3x^3 + 5c_1^4x^4 + c_1^5x^5 \right] dx$$

desarrollando el binomio a la quinta potencia y factorizando:

donde  $\zeta = \frac{2N^{2/3}\lambda_0^2}{[4\pi\rho_0]^{2/3}}$ , con  $\rho_0$  dado anteriormente.

Tenemos pues integrales del tipo (30)

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\mu x} dx = n! \mu^{-n-1} \quad \text{Re } \mu > 0$$

efectuando operaciones se tiene como resultado final

$$E_k = \zeta \left[ \frac{2}{5} + 5c_1\mu^{-2} + 10c_1^2(2!) \mu^{-3} + 10c_1^3(3!) \mu^{-4} + 5c_1^4(4!) \mu^{-5} + c_1^5(5!) \mu^{-6} \right] \quad \text{---(I.48)}$$

La ecuación (I.48) es la energía cinética electrónica en función de la constante  $c_1$ . Sustituyendo la constante  $\zeta$  y  $\rho_0 = 2\rho(c_1)$ , lo anterior se puede expresar como:

$$E_k = \frac{N^{2/3}\lambda_0^2 e^2 a_0}{(4\pi)^{2/3} \rho_0^{2/3}} \left(\frac{2}{5}\right) (3\pi)^{2/3} \sum_{h=0}^5 \binom{5}{h} h! \mu^{-h-1} c_1^h, \text{ con } n=5 \quad \text{---(I.49)}$$

Proseguimos ahora con el cálculo de la energía

potencial que consta de las interacciones electrón - electrón y electrón-núcleo. En efecto:

$$E_{en} = - \int \phi_n \rho_{LJ} d\tau$$

donde  $\phi_n$  es el potencial nuclear. Sustituyendo éste, la densidad de Lenz-Jensen y el elemento de volumen, la expresión anterior se transforma en:

$$E_{en} = -\frac{e^2 z N \lambda_0}{\rho(c_1)} \int_0^{\infty} e^{-x} (1+c_1x)^3 dx \quad \text{----(I.50)}$$

de manera similar al término de energía cinética, se desarrolla el cubo del binomio e integrando se llega a

$$E_{en} = -\frac{e^2 z N \lambda_0}{\rho(c_1)} \left[ 1 + 3c_1(1!) + 3c_1^2(2!) + c_1^3(3!) \right] \quad \text{----(I.51)}$$

La ecuación (I.51) es la energía potencial electrón-núcleo calculada en base a Thomas-Fermi y la aproximación de Lenz-Jensen. Falta por calcular la energía de interacción electrón-electrón dada por:

$$E_{ee} = -\frac{e}{2} \int \rho_{L-J} \varphi d\tau \quad \text{----- (I.52)}$$

donde  $\varphi$  es el potencial que resulta de resolver la ecuación de Poisson para alcanzar autoconsistencia (ver apéndice 2), explícitamente dado por

$$\varphi = -\frac{Ne\lambda_0}{x^2} (1-g(x)) \quad \text{con} \quad g(x) = e^{-x} \sum_{k=0}^{n+1} a_k x^k \quad \text{---- (I.53)}$$

donde  $n$  es orden de aproximación en la densidad de Lenz-Jensen, que para nuestro caso en particular es igual a uno ( $n=1$ ). En la ecuación (I.53) se ha hecho uso del cambio de variable antes usado. Haciendo las sustituciones respectivas en (I.52) se tiene,

$$E_{ee} = \frac{N^2 e^2 \lambda_0}{P_0} \int_0^{\infty} (1-g(x)) e^{-x} (1+3c_1 x + 3c_1^2 x^2 + c_1^3 x^3) dx$$

donde  $g(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4$  y a su vez las constantes  $a_1, a_2, a_3$  se dan explícitamente como función de  $C_1$ .

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= a_2 = 1 \\ a_1 &= \frac{4}{P_0} (3c_1^2 + 15c_1^2 + 3c_1) \\ a_3 &= \frac{4}{P_0} (7c_1^3 + 3c_1^2) \\ a_4 &= \frac{4}{P_0} c_1^3 \end{aligned} \right\} \text{----- (I.54)}$$

con  $P_0 = 4 + 36c_1 + 144c_1^2 + 740c_1^3$  después de hacer álgebra llegamos a la expresión final:

$$E_{ee} = \frac{N^2 e^2 \lambda_0}{P_0} \left[ 1 + 3c_1 (1!) + 3c_1^2 (2!) + c_1^3 (3!) - \frac{A}{2} - \frac{(4!)B}{2^2} - \frac{(5!)C}{2^3} - \frac{(3!)D}{2^1} - \frac{(4!)E}{2^2} - \frac{(5!)F}{2^6} - \frac{(6!)G}{2^2} - \frac{(7!)H}{2^2} \right] \quad \text{----- (I.55)}$$

donde las constantes A, B, C, D, E, F, G y H están dadas en la tabla 59.



$$A = a_0$$

$$B = a_1 + 3c_1 a_0$$

$$C = a_2 + 3c_1 a_1 + 3c_1^2 a_0$$

$$D = a_3 + 3c_1 a_2 + 3c_1^2 a_1 + c_1^3 a_0$$

$$E = a_4 + 3c_1 a_3 + 3c_1^2 a_2 + c_1^3 a_1$$

$$F = 3c_1 a_4 + 3c_1^2 a_3 + c_1^3 a_2$$

$$G = 3c_1^2 a_4 + c_1^3 a_3$$

$$H = c_1^3 a_4$$

En resumen las expresiones (I.49), (I.51), (I.55) se pueden escribir de la siguiente manera alternativa: para la energía cinética,

$$E_k = N^{5/2} \lambda_0^2 e^2 a_h^* P_3(c_1) \quad \text{----- (I.56)}$$

$$\text{donde } P_3(c_1) = \frac{3}{10} \frac{(3\pi^2)^{3/2}}{(4\pi R_0)^{3/2}} \sum_{k=0}^n k! \mu^{-k-1} c_1^k \quad n=5, \mu=5/3.$$

El término de interacción núcleo-electrón es:

$$E_{n.e.} = -Z N \lambda_0 e^2 P_1(c_1) \quad \text{----- (I.57)}$$

$$\text{donde } P_1(c_1) = \frac{2}{P_0} [1 + 3c_1(1!) + 3c_1^2(2!) + c_1^3(3!)]$$

Y la interacción electrón-electrón esta dada por;

$$E_{e.e.} = N^2 e^2 \lambda_0 P_2(c_1) \quad \text{----- (I.58)}$$

$$\text{con } P_2(c_1) = \frac{1}{P_0} \left\{ 1 + 3c_1(1!) + 3c_1^2(2!) + c_1^3(3!) - \frac{A}{2} - \frac{B(1!)}{2^2} - \frac{C(2!)}{2^3} - \frac{D(3!)}{2^4} - \frac{E(4!)}{2^5} - \frac{F(5!)}{2^6} - \frac{G(6!)}{2^7} - \frac{H(7!)}{2^8} \right\}$$

\*).-  $a_h$  es el radio de Bohr.

A continuación se expresará la energía solamente en función de  $\lambda_0$  y aplicando la condición de minimización se obtiene el valor de  $\lambda_0$  mínimo. Este se sustituye en la expresión para la energía total y así se obtiene la energía total mínima con respecto a  $\lambda$ .

En efecto:

Sabemos de (I.45) que la energía total es  $E_T = E_k + E_{pot}$ ,  
y por otra parte la  $E_{pot}$  consta de dos términos que son,

$$E_{pot} = -zNe^2\lambda_0 P_1(\zeta) + N^2e^2\lambda_0 P_2(\zeta)$$

multiplicando y dividiendo el primer y segundo término de la derecha por  $z$  y  $z^2$  respectivamente, se tiene:

$$E_{pot} = -z^2e^2\lambda_0 \left(\frac{N}{z}\right) P_1(\zeta) + z^2e^2\lambda_0 \left(\frac{N}{z}\right)^2 P_2(\zeta)$$

ahora factorizando y definiendo la función siguiente

$$F_1 = \frac{N}{z} P_1(\zeta) - \left(\frac{N}{z}\right)^2 P_2(\zeta)$$

finalmente se obtiene.

$$E_{pot} = -z^2e^2\lambda_0 F_1 \quad \text{----- (I.59)}$$

Sabiendo que el término de energía cinética está dado por la ecuación (I.56) como

$$E_k = N^{3/2}e^2\lambda_0^2 a_{11} P_3(\zeta)$$

entonces multiplicando y dividiendo esta ecuación por  $z^2$  obtenemos:

$$E_k = \frac{(ze)^2}{z^{3/2}} \lambda_0^2 a_{11} F_2 \quad \text{----- (I.60)}$$

donde la función  $F_2 = \left(\frac{N}{z}\right)^{3/2} P_3(\zeta)$ .

Entonces (I.45) se escribe finalmente como;

$$E_{tot} = \frac{(ze)^2 \lambda_0^2 a_{11}}{z^{3/2}} F_2 - z^2e^2\lambda_0 F_1$$

de donde notamos que la energía total ya no depende de las constantes  $C_1$ , sino solamente de  $\lambda_0$ .

Para minimizar la energía total se requiere que

$$\frac{d E_{tot}}{d \lambda_0} = 0$$

por tanto de las ecuaciones (I.45), (I.59), (I.60) se tiene:

$$\frac{d E_{tot}}{d \lambda_0} = \frac{2(z e)^2 \lambda_0 a_h}{2^{1/3}} F_2 - z^2 e^2 F_2 = 0$$

por lo tanto el valor de lambda mínimo es:

$$\lambda_0 = \frac{z^{1/3}}{2 a_h} \frac{F_1}{F_2}$$

Sustituyendo este valor en la expresión para la energía total se tiene finalmente

$$E_{tot} = - \frac{z^{7/3} e^2}{4 a_h} \frac{F_1^2}{F_2}$$

Nótese que la energía total del átomo va como  $z^{7/3}$  en el modelo de Thomas-Fermi.

Jensen (29) en 1932, dando valores a  $C_1$  y  $\lambda_0$  (minimizada), para átomos neutros e iones, graficó los valores de la energía VS las constantes  $C_1$ . De donde para el caso de átomos neutros obtuvo el valor mínimo de la energía para  $C_1=0.265$  y  $\lambda_0=10.91$  (tabla 1).

Tabla de valores para  $C_1$  y  $\lambda_0$  para distintos grados de ionización.

	Z	N	g	$c_1$	$\lambda_0$
Ca <sup>++</sup>	20	18	0,10000	0,301	13,07
Na <sup>+</sup>	11	10	0,09091	0,298	12,87
K <sup>+</sup>	19	18	0,05263	0,286	12,04
Ba <sup>++</sup>	56	54	0,03571	0,278	11,66
Rb <sup>+</sup>	37	36	0,02703	0,275	11,47
Cs <sup>+</sup>	55	54	0,01818	0,272	11,29
átomos neutros	-	-	0	0,265	10,91
J <sup>-</sup>	53	54	0,01887	0,268	10,53
Br <sup>-</sup>	35	36	0,02857	0,254	10,33
Cl <sup>-</sup>	17	18	0,07882	0,243	9,76

tabla 1  
(fig. 6)

q=grado de ionización

$$\frac{z-N}{z}$$

Ahora para efectos de comparación se muestran gráficas de la densidad de carga para distintos átomos, como son: Ar, Hg y Rb<sup>+</sup>. Estas gráficas muestran los resultados obtenidos por varios tratamientos para la densidad de carga. Como se observa el método de Hartree da la estructura de capas electrónicas, en contraste con los otros modelos (Lenz-Jensen y Thomas-Fermi) que solo dan un comportamiento promedio.

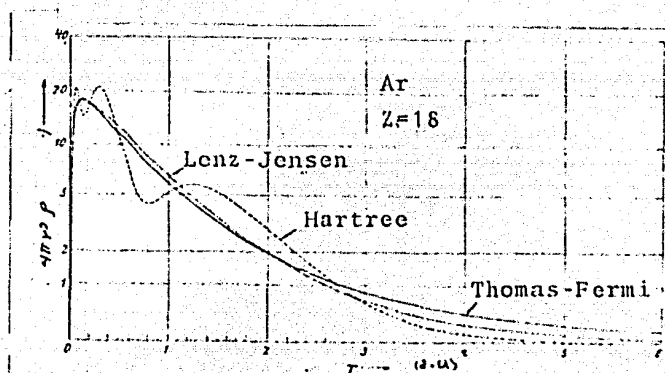


fig. 5.a.

Nótese la sobrestimación de (T.F.) a distancias grandes.

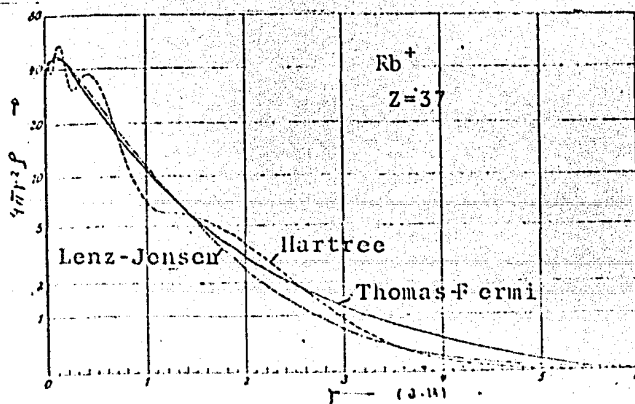


fig. 5.b.

Conforme el número atómico aumenta el promedio es mejor. Y (L.J) está bastante de acuerdo con Hartree para distancias grandes.

En las figuras (5.a) y (5.b) se observa una subestimación de Thomas-Fermi para distancias chicas y sobreestimación para distancias grandes. Con respecto a Lenz-Jensen el comportamiento es similar al de (T.F) para distancias pequeñas; pero para las regiones alejadas del núcleo los resultados se acercan más a los de Hartree.

Por último las figuras (5.c) y (5.d) muestran que para números atómicos mayores los resultados se van pareciendo más a un promedio con respecto a Hartree, en especial para distancias pequeñas (5.c).

En (5.d) se ve que para átomos pesados la teoría de (L.J.) subestima con respecto a Hartree para distancias grandes.

$x=C_1$  ;  $y$ =energía.

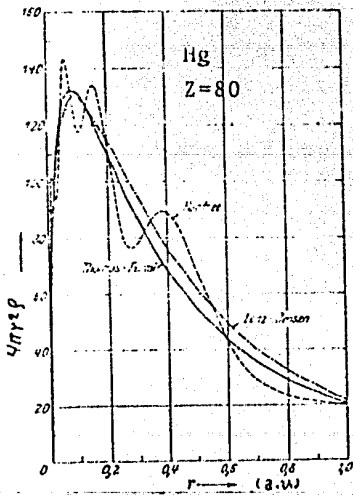


fig. 5.c

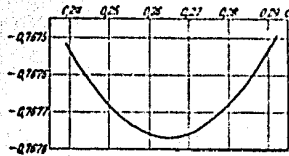


fig. 6  
mínimo de energía.

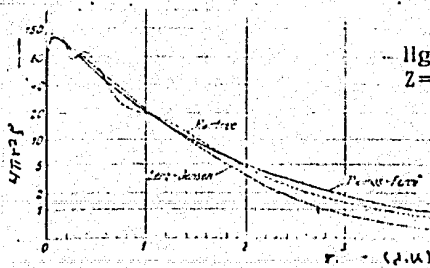


fig. 5.d

## CAPITULO II

### CALCULO DE POTENCIALES DE INTERACCION MEDIANTE EL MODELO DE THOMAS-FERMI.

#### R E S U M E N:

En el presente capítulo se estudia la interacción entre átomos con densidad de carga esféricamente simétrica, utilizando la teoría de Thomas-Fermi. Para tal efecto también se hace uso de la aproximación para las densidades atómicas (traslape rígido) propuesta por Jensen (29).

Se trata también el método de Gordon-Kim(35) para el cálculo de la energía de interacción atómica. Después se usa la aproximación de Günther (36) para calcular el término de energía cinética.

Como punto siguiente se propone un método alternativo para el cálculo de la interacción coulombiana entre átomos, el cual se compara con los resultados obtenidos por Günther y algunos otros.

II.A

EL MODELO DE GORLON-KIM.

En el capítulo anterior revisamos la teoría de Thomas-Fermi para el átomo. Ahora nos propondremos estudiar las interacciones entre átomos desde el punto de vista de ésta teoría. La naturaleza de la ecuación de Thomas-Fermi nos limita a estudiar situaciones en donde no sean importantes los efectos cuánticos o de ligadura química. Como veremos en el capítulo III, el conocimiento del potencial de interacción en la región repulsiva es sumamente útil para el estudio de colisiones atómicas, por ello nos interesará estudiar principalmente el potencial a la luz del modelo de Thomas-Fermi. Por el momento nos ocuparemos de la interacción entre átomos de capa cerrada cuya densidad electrónica se considera, por consiguiente, esféricamente simétrica. La teoría estadística de Thomas-Fermi para el átomo es en general válida para distancias pequeñas e intermedias; pero no para una separación grande, sin embargo más adelante veremos las correcciones necesarias para distancias mayores.

Como vimos en el capítulo I la energía total para un átomo en el modelo de Thomas-Fermi consiste esencialmente de tres términos:

- i).- La energía de repulsión coulombiana entre los electrones ( $E_{cc}$ ).
- ii).- La energía de atracción coulombiana entre el núcleo y los electrones que lo rodean ( $E_{en}$ ).
- iii).- La energía cinética  $E_k$  que poseen los electrones (gas de electrones).

La energía total es entonces:

$$E = E_{cc} + E_{en} + E_k \quad \text{----- (II.1)}$$

En este capítulo se tratará la energía de interacción entre dos átomos que será la energía del sistema formado por ellos a una distancia "R", menos la suma de sus energías cuando están separados por una distancia infinita, i.e.

$$\Delta E = E(R) - E(\infty) \quad \text{----- (II.2)}$$

donde  $E(R) = E(\infty)$ .

En este contexto, para obtener la energía total, se le debe sumar un término extra a la ecuación (II.1) el cual representará la interacción núcleo-núcleo. Entonces:

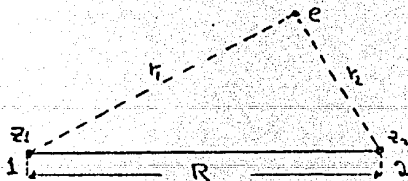
$$E = E_{nn} + E_{ee} + E_{en} + E_{ke} \quad \text{----- (II.3)}$$

Ahora definamos  $\rho_T$  como la densidad electrónica total y  $\varphi_e$  el potencial electrostático.

La energía a una distancia "R" es:

$$E(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} + \frac{1}{2} \int \rho_T \varphi_e d\tau - \int (Z_1 \frac{e}{r_1} + Z_2 \frac{e}{r_2}) \rho_T d\tau + k \int \rho_T^{5/3} d\tau. \quad \text{----- (II.4)}$$

donde cada sumando corresponde a la interacción núcleo-núcleo, electrón-electrón, electrón-núcleo y energía cinética respectivamente. Con el valor de la constante  $k = \frac{3}{10} e^2 a_h (3\pi^2)^{2/3}$ ;  $a_h = \frac{\hbar^3}{m e^2}$ . La situación descrita en la ecuación (II.4) corresponde a la siguiente.



En 1932, Hans Jensen (29) al plantearse el mismo pro-



blema aproximó la funcional de energía total, suponiendo una superposición rígida de las densidades electrónicas de cada átomo, es decir,  $\rho_T = \rho_1 + \rho_2$  donde  $\rho_1$  es la densidad del átomo  $Z_1$  y  $\rho_2$  la del átomo  $Z_2$ . Gráficamente, la figura 7 muestra el arreglo para las densidades.

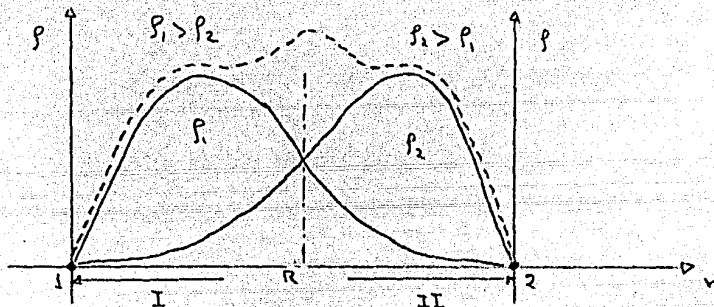


fig. 7

de modo que sustituyendo la densidad total  $\rho_T$  en la ecuación

(II.4), tenemos:

$$E(R) = \frac{z_1 z_2 e^2}{R} + \frac{1}{2} \int (\rho_1 + \rho_2) \varphi_e d\tau_{12} - \int \left( \frac{z_1 e}{r_1} + \frac{z_2 e}{r_2} \right) (\rho_1 + \rho_2) d\tau_{12} + \int k (\rho_1 + \rho_2)^{5/3} d\tau_{12} \quad \text{----- (II.5)}$$

Considerando las ecuaciones (II.2) y (II.5), la interacción está dada por:

$$\Delta E = \frac{z_1 z_2 e^2}{R} + \frac{1}{2} \int (\rho_1 + \rho_2) \varphi_e d\tau_{12} - \int \left( \frac{z_1 e}{r_1} \rho_1 + \frac{z_2 e}{r_2} \rho_1 \right) d\tau_{12} + \int k \left[ (\rho_1 + \rho_2)^{5/3} - \rho_1^{5/3} - \rho_2^{5/3} \right] d\tau_{12} - \frac{1}{2} \int [\rho_1 \varphi_{e1} + \rho_2 \varphi_{e2}] d\tau_{12} \quad \text{----- (II.6)}$$

En 1972 K. G. Gordon y Y. S. Kim (35) ,empleando la misma aproximación describieron las densidades electrónicas con funciones de onda Hartree-Fock, haciendo las siguientes consideraciones:

i).- Se supone que no hay reacomodo o distorsión de las densidades atómicas por separado, cuando los átomos se acercan entre sí. La densidad electrónica total será la suma de las densidades individuales, i.e. hay un traslape rígido entre ellas (aprox. de Lenz-Jensen).

ii).- La interacción se debe evaluar tomando en cuenta la aditividad de las densidades electrónicas.

iii).- Para la descripción de las densidades electrónicas se escogen las funciones de onda de Hartree-Fock-Slater.

La expresión (II.6) se puede resumir como la suma de dos términos i.e. la energía de interacción coulombiana y cinética respectivamente

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_k \quad \text{----- (II.7)}$$

donde explícitamente los términos respectivos son:

$$\Delta E_c = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} + \frac{1}{2} \int (\rho_1 + \rho_2) \varphi_e d\tau_{12} - \frac{1}{2} \int (\rho_1 \varphi_{e1} + \rho_2 \varphi_{e2}) d\tau_{12} - \int \left( \frac{Z_1 e}{r_1} \rho_2 + \frac{Z_2 e}{r_2} \rho_1 \right) d\tau_{12}$$

$$\Delta E_k = \int \left[ (\rho_1 + \rho_2)^{5/3} - \rho_1^{5/3} - \rho_2^{5/3} \right] d\tau_{12}$$

La interacción electrostática, de acuerdo a Gordon-Kim se evalúa como sigue. Considerando que las densidades electrónicas son esféricamente simétricas. Supongamos que se tiene la situación dada por la figura 8 en donde hemos cambiado el átomo 1 y 2 por A y B respectivamente, solamente para facilitar la notación subsecuente. El "1"

y "2" ahora se refieren a un electrón del átomo A y B de manera respectiva. La figura ha sido tomada de la referencia (39).

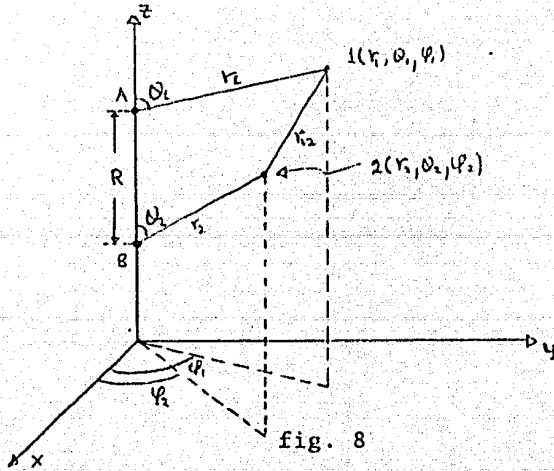


fig. 8

Ahora tomemos el eje Z de la figura 8 de la siguiente manera,

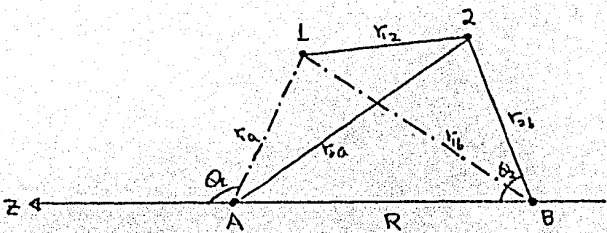


fig. 9

De la figura 9 se tienen las siguientes expresiones para el potencial electrostático.

$$\varphi_e = \int \frac{[\rho_a(r_1) + \rho_b(r_2)]}{r_{12}} dr_1 ; \quad \varphi_{e1} = \int \frac{\rho_a(r_1)}{r_{12}} dr_1 ; \quad \varphi_{e2} = \int \frac{\rho_b(r_2)}{r_{12}} dr_2$$

de modo que sustituyendo en el primer término de (II.7) se tiene la expresión siguiente, después de hacer las convenciones que a continuación se mencionan:  $z_1 \equiv z_a$  ;  $z_2 \equiv z_b$  ;  $\rho_1 \equiv \rho_a(r_1)$  ;  $\rho_2 \equiv \rho_b(r_2)$

$$\Delta E_c = \frac{z_a z_b e^2}{R} + \frac{1}{2} \iint \frac{[\rho_a(r_1) + \rho_b(r_1)] [\rho_a(r_2) + \rho_b(r_2)]}{r_{12}} dr_1 dr_2 - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_a(r_1) \rho_b(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

$$- \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_b(r_1) \rho_b(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 - z_a e \int \frac{\rho_b(r_2)}{r_{2a}} dr_2 - z_b e \int \frac{\rho_a(r_1)}{r_{1b}} dr_1$$

por lo tanto, simplificando se tiene finalmente

$$\Delta E_c = \frac{z_a z_b e^2}{R} + \iint \frac{\rho_a(r_1) \rho_b(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 - z_a e \int \frac{\rho_b(r_2)}{r_{2a}} dr_2 - z_b e \int \frac{\rho_a(r_1)}{r_{1b}} dr_1$$

por otro lado sabemos que para átomos neutros la condición de normalización es:

$$\int \rho_a(r_1) dr_1 = z_a$$

$$\int \rho_b(r_2) dr_2 = z_b$$

Como último paso, en la reducción introduzcamos las condiciones anteriores en la expresión para la interacción coulombiana, con lo cual hay cancelación entre términos separados; por lo tanto en la interacción se tiene un integrando común.

$$\Delta E_c = \iint \rho_a(r_1) \rho_b(r_2) [R^{-1} + r_2^{-1} - r_{1b}^{-1} - r_{1a}^{-1}] dr_1 dr_2 \quad \text{----- (II.8)}$$

La expresión (II.8) nos da la energía de interacción coulombiana como función de las densidades electrónicas individuales de los átomos. Estas se derivan de las funciones de onda en las cuales los orbitales se expresan en forma analítica, dicho de otra manera:

serán el módulo al cuadrado de orbitales tipo Hartree-Fock-Slater. De acuerdo a Clementi et.al. (38) éstos orbitales tienen la forma

$$\psi_{i,p} = C_i \sum_p \alpha_{i,p} R_{i,p}(r) Y_{i,p}(\theta, \varphi)$$

con  $p$  el número cuántico y  $C_i$  el factor de normalización.

Considerando un potencial esféricamente simétrico la expresión anterior es solamente función de "r"; por lo tanto:

$\psi_{i,p} = C_i \sum_p \alpha_{i,p} R_{i,p}(r)$  que será la forma de los orbitales y de manera más explícita

$$\psi_{i,p} = C_i \sum_p \alpha_{i,p} r^{n-1} e^{-sr} \quad (3.4)$$

Por comodidad escribamos las integrales (II.8) en coordenadas esféricas, entonces:

$$\Delta E_c = \int_0^\infty p_a(r_1) r_1^2 dr_1 \int_0^\infty p_b(r_2) r_2^2 dr_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^\pi \sin \theta_2 d\theta_2 [R^2 + r_1^2 - r_1^2 - r_2^2] \quad (II.9)$$

Para un par de átomos iguales (homonucleares) se pueden hacer simplificaciones en la ecuación (II.8), ya que se tiene la siguiente equivalencia entre integrales:

$$\int \frac{p_a(r_1) p_b(r_2) dr_1 dr_2}{r_{ab}} \equiv \int \frac{p_a(r_1) p_b(r_2) dr_1 dr_2}{r_a}$$

se obtiene a raíz de la condición anterior que,

$$(R^2 + r_1^2 - r_1^2 - r_2^2) \equiv (R^2 + r_1^2 - 2r_1^2)$$

Ahora la integración angular se puede llevar a cabo analíticamente para obtener el promedio angular de la ec. (II.9).

$$I = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^\infty (R^2 + r_1^2 - 2r_1^2) f(\theta, \varphi) d\theta d\varphi}{\int d\Omega_1 \int d\Omega_2} \quad \text{donde} \quad \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 = (4\pi)^2$$

y por lo tanto el promedio se puede expresar como:

$$I = \frac{1}{(4\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^\pi \sin \theta_2 d\theta_2 (R^2 + r_1^2 - 2r_1^2)$$

Sustituyendo en (II.9) se obtiene una expresión más compacta, esto es

$$\Delta E_c = (4\pi)^2 I \int_0^\infty \rho_a(r_1) r_1^2 dr_1 \int_0^\infty \rho_b(r_2) r_2^2 dr_2 \quad \text{----(II.10)}$$

que es la interacción coulombiana para dos átomos iguales.

De (II.10) se infiere que es imprescindible calcular los promedios correspondientes a "I".

Donde entonces para la separación internuclear

$$\langle R^{-1} \rangle = \frac{1}{(4\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 \int_0^\pi \sin\theta_2 d\theta_2 (R^{-1}) = R^{-1}$$

y ahora para la distancia electrón-núcleo

$$\langle r_b^{-1} \rangle = \frac{1}{(4\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 \int_0^\pi \sin\theta_2 d\theta_2 (r_b^{-1})$$

como  $r_{1b}$  depende del ángulo  $\theta_1$ , debemos utilizar la ley de los

cosenos (fig. 9); por lo tanto  $\langle r_b^{-1} \rangle = \left\langle \frac{1}{\sqrt{r_a^2 + R^2 - 2r_a R \cos\theta_1}} \right\rangle$

haciendo el cambio de variable siguiente y sustituyendo obtenemos finalmente el valor de la integral, que es:  $u = \cos\theta_1$

$$\langle r_b^{-1} \rangle = \frac{1}{2r_a R} \left[ \sqrt{(r_a+R)^2} - \sqrt{(r_a-R)^2} \right] = \frac{1}{2r_a R} [ |r_a+R| - |r_a-R| ]$$

De la expresión anterior se pueden tener los casos siguientes

si  $r_{1a} > R$ , se tiene  $\langle r_b^{-1} \rangle = \frac{1}{r_a}$

si  $r_{1a} < R$ , entonces  $\langle r_b^{-1} \rangle = \frac{1}{R}$

y por lo tanto resumiendo los dos casos anteriores en una sola expresión tenemos:

$$\langle r_b^{-1} \rangle = \begin{cases} \frac{1}{r_a} & r_a > R \\ \frac{1}{R} & r_a < R \end{cases} = \frac{2}{R+r_a+|R-r_a|}$$

Para calcular  $\langle r_{2a}^{-1} \rangle$ , se procede de manera similar y el resultado es:

es:

$$\langle r_{2a}^{-1} \rangle = \begin{cases} \frac{1}{r_b} & r_b > R \\ \frac{1}{R} & r_b < R \end{cases} = \frac{2}{R+r_b+|R-r_b|}$$

El promedio  $\langle r_{12}^{-1} \rangle$  de la distancia entre los electrones es igual a una función  $F(R, r_a, r_b)$  (35), entonces:

$$\begin{aligned} \langle r_{12}^{-1} \rangle &= F(R, r_a, r_b) \\ &= \frac{2}{R + r_a + |R - r_a|} \quad \text{para } r_b < |R - r_a| \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) - \frac{R}{4r_a r_b} - \frac{(r_1 - r_2)^2}{4R r_a r_b} \quad \text{para } |R - r_a| < r_b < R + r_a \\ &= r_b^{-1} \quad \text{para } r_b > R + r_a \end{aligned}$$

Por consiguiente:

$$J = \frac{1}{R} + F(R, r_a, r_b) - \frac{y}{R + r_a + |R - r_a|}$$

para el caso de átomos iguales.

Por lo tanto, la interacción coulombiana queda finalmente

$$\Delta E_c = (4\pi)^2 \int_0^\infty \rho_a(r_1) r_1^2 dr_1 \int_0^\infty \rho_b(r_2) r_2^2 dr_2 \left[ \frac{1}{R} + F(R, r_a, r_b) - \frac{y}{R + r_1 + |R - r_1|} \right] \quad (\text{II.11})$$

para dos átomos separados por una distancia  $R$  según Gordon-Kim.

Para átomos diferentes (heteronucleares) se tiene, después de tomar en cuenta los promedios antes calculados.

$$\Delta E_c = (4\pi)^2 \int_0^\infty \rho_a(r_1) r_1^2 dr_1 \int_0^\infty \rho_b(r_2) r_2^2 dr_2 \left[ \frac{1}{R} + F(R, r_a, r_b) - \frac{y}{R + r_1 + |R - r_1|} - \frac{z}{R + r_2 + |R - r_2|} \right] \quad (\text{II.12})$$

Gordon y Kim bajo el mismo procedimiento calcularon también la interacción entre un par de iones. En efecto:

$$\int \rho_a(r) dr = z_a - 1 \quad (\text{ion positivo})$$

$$\int \rho_b(r) dr = z_b + 1 \quad (\text{ion negativo})$$

y la expresión final es:

$$\Delta E_c = -R^{-1} + \iint \rho_a(r_1) \rho_b(r_2) \left[ \frac{z_a z_b + 1}{(z_a - 1)(z_b + 1)} R^{-1} + r_{12}^{-1} - \frac{z_b}{z_b + 1} r_{1b}^{-1} - \frac{z_a}{z_a - 1} r_{2a}^{-1} \right] dr_1 dr_2 \quad (II.13)$$

De acuerdo a Gordon-Kim los cálculos tanto de la ecuación (II.13) como la (II.12) y (II.11) se hacen numéricamente usando una cuadratura de Gauss-Laguerre de 24x24 puntos.

Es conveniente aclarar que los cálculos hechos en (II.11)-(II.13) se llevaron a cabo suponiendo simetría esférica, i.e. átomos de capa cerrada.

Si queremos obtener la energía de interacción de cualquier sistema en particular de los arriba mencionados, debemos considerar la ecuación (II.7) con  $\Delta E_c$  dado en (II.11), (II.12) o (II.13)

$$y \quad \Delta E_R = k \int [(l_1 + l_2)^{5/3} - p_1^{5/3} - p_2^{5/3}] d\tau_{12}$$

Si ahora queremos agregar el término de intercambio en la expresión (II.3), dado por (35),

$$E_{exch} = k_a \int p_r^{4/3} d\tau \quad \text{donde} \quad k_a = \frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$$

Entonces la energía total de interacción es:

$$E_T = \Delta E_c + \Delta E_R + E_{exch} \quad \text{----- (II.14)}$$

Pero hagamos una discusión sobre el significado y papel que tiene el término de intercambio.

El término de intercambio es un efecto netamente mecánico-cuántico que no tiene equivalencia clásica y resulta a raíz del Principio de Exclusión de Pauli y de la indistinguibilidad de los electrones. Este principio asegura que la función de onda de los electrones



es antisimétrica (40). En efecto:

Usando los resultados del tratamiento de un gas de electrónes y el de la partícula en una caja de potencial, la energía de intercambio se puede escribir (10):

$$E_{exch} = -\frac{e^2}{V^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_2} R^{-L}$$

donde  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ . Las variables  $r_1$  y  $r_2$  se reemplazan por  $R$  y  $r_2$  respectivamente. Sumando sobre  $k$  y  $k'$  y pasando de la suma a la integral se tiene:

$$E_{exch} = -\left(\frac{e^2 V}{64 \pi^6}\right) \int d\mathbf{r}_R R^{-L} \left[ \int d^3\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_R} \right] \left[ \int d^3\mathbf{k}' e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_R} \right]$$

donde para integrar los términos entre paréntesis se usan coordenadas polares. De lo anterior se obtiene una densidad de energía de intercambio que al integrar sobre todo el espacio nos dá la energía de intercambio.

Nótese que tanto la densidad de energía cinética  $\rho_k$  como la densidad de energía de intercambio  $\rho_e$  son parte de una expansión en potencias de  $\rho^{1/3}$  de la energía de un gas de electrones. Para una discusión más amplia sobre este aspecto ver (37) apéndice 22.

Los potenciales de interacción entre un número de átomos de capa cerrada se han calculado por el procedimiento descrito antes, donde las densidades electrónicas han sido calculadas de forma analítica por medio de las funciones de onda Hartree-Fock-Slater dadas por Clementi (38).

Los resultados obtenidos se comparan con resultados experimentales. El acuerdo entre teoría y experimento es excelente como lo muestran las figuras que a continuación se exhiben.

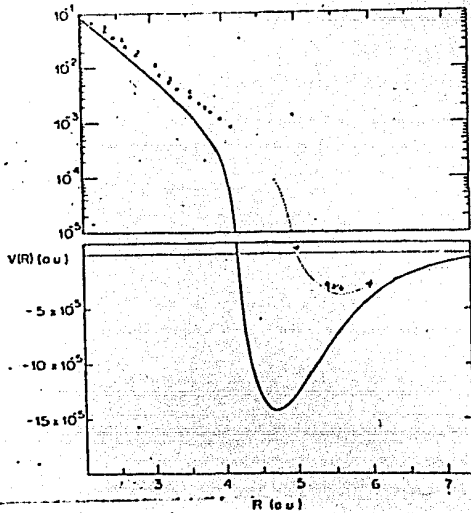


fig. 10

Potencial He-He :

- ) .- cálculos de Gordon-Kim.
- xx) .- ref. (41)
- ++) .- ref. (42)
- oo) .- ref. (43)
- ...) .- ref. (44)
- ΔΔ) .- ref. (45)

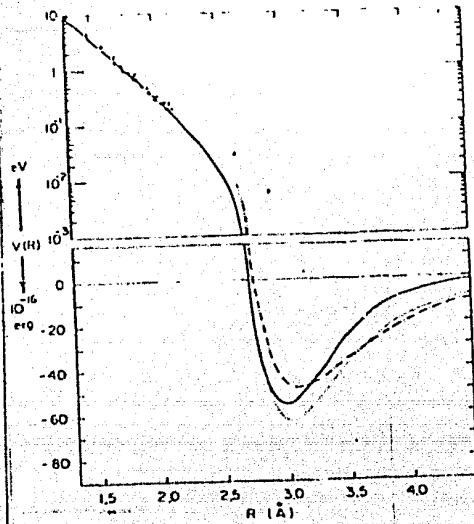


fig. 11

Potencial Ne-Ne :

- ) .- cálculos de Gordon-Kim
- ...) .- ref. (44)
- .-) .- ref. (46)
- xx) .- ref. (47)
- ooo) .- ref. (48)
- ΔΔΔ) .- ref. (49)

En la figura 10 se nota un desacuerdo bastante notorio entre la teoría (G-K) y los resultados experimentales. Esto se debe a que la teoría estadística (Thomas-Fermi) es menos precisa para átomos con pocos electrones como es el caso del He. Nótese que para el Ne ya se tienen resultados aceptables fig. 11. En esta figura la profundidad del potencial mínimo está en buen acuerdo con los experimentos. A distancias más grandes que el mínimo de potencial la curva teórica tiende más rápido a cero que los experimentos.

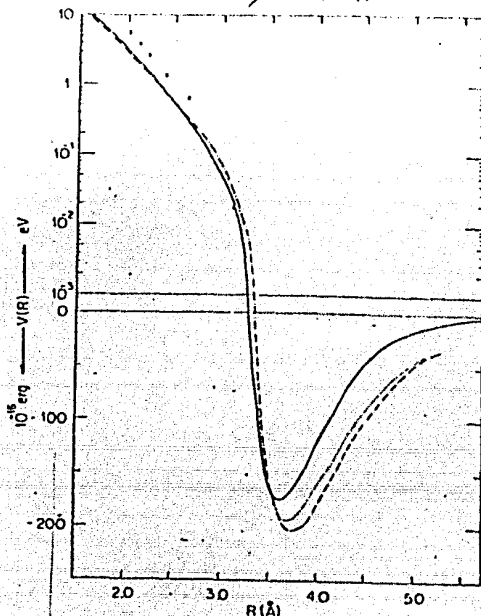


fig. 12  
Potencial Ar-Ar:

- ) .- cálculos de Gordon-Kim
- .-) .- ref. (50)
- ...) .- ref. (51)
- xxx) .- ref. (47)

En la figura 12 se nota un mínimo ya más pronunciado, además conforme el número atómico aumenta, su profundidad va siendo más pequeña con respecto a los experimentos. También se tiene una convergencia a cero más rápida.

Si examinamos las figuras (10), (11) y (12) observamos que la discrepancia es pequeña, excepto para el He.

Una ventaja del método de Gordon-Kim es que los cálculos se hacen en un tiempo de cómputo bastante corto. Y no hay complicación extra para sistemas con muchos electrones.

II.B APROXIMACION DE GÜNTHER PARA EL CALCULO DEL  
TERMINO DE ENERGIA CINETICA.

La evaluación analítica del término de energía cinética de (II.5) nos presenta la dificultad de integrar el término  $(\rho_1 + \rho_2)^{5/3}$ . Günther (36) en 1964 ideó un método de aproximación para el cálculo de la energía cinética, el cual según mostraremos posteriormente es bastante bueno. En efecto:

Consideremos la figura (7) y el segundo término de (II.7);

$$\Delta E_{II} = \rho_1 \int d\tau [(\rho_1 + \rho_2)^{5/3} - \rho_1^{5/3} - \rho_2^{5/3}] \quad \text{----- (II.15)}$$

Considerando la zona I de la fig. 7, donde  $\rho_2 < \rho_1$  tal que  $\rho_2/\rho_1 \ll 1$  y sea  $x = \rho_2/\rho_1$ , entonces  $y(x) = (1 + \rho_2/\rho_1)^{5/3}$  por lo tanto

$$(\rho_1 + \rho_2)^{5/3} = \rho_1^{5/3} (1+x)^{5/3} \quad \text{----- (II.16)}$$

Como  $x \ll 1$  desarrollemos en serie de Taylor alrededor del cero al término entre paréntesis de (II.16), aproximando hasta el tercer orden, entonces:

$$(\rho_1 + \rho_2)^{5/3} \approx \rho_1^{5/3} \left[ 1 + \frac{5}{3} \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right) + \frac{10}{18} \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^2 - \frac{10}{162} \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^3 \right]$$

si se toma en cuenta que  $\rho_2 \leq \rho_1$ , entonces  $\rho_2/\rho_1 \approx 1$

haciendo simplificaciones se llega finalmente a que el integrando de (II.15) es igual a:

$$(\rho_1 + \rho_2)^{5/3} - \rho_1^{5/3} - \rho_2^{5/3} \approx \frac{5}{3} \rho_1^{2/3} \rho_2 + A \rho_2^{5/3} + B \rho_1^{-1/3} \rho_2^2 \quad \text{----- (II.17)}$$

La expresión (II.17) es la aproximación de Günther para el término de energía cinética. Los valores de las constantes son:

$$A_g = -0.926 \quad ; \quad A_0 = -1.0617$$

$$B_g = 0.435 \quad ; \quad B_0 = 0.555$$

londe los valores  $A_g, B_g$  son los obtenidos por Gntner y  $A_0, B_0$  son los que se obtienen en el cculo recién descrito. Mas adelante se mostrar que esta diferencia entre las constantes no es significativa en los cculos.

Es muy importante recalcar que se ha considerado  $\rho_1 \leq \rho_2$  por lo que la integración de (II.15) se lleva a cabo solamente sobre la mitad del espacio, i.e.

$$\Delta E_k^I = k \int_{\omega} d\omega \left[ \frac{2}{3} \rho_1^{2/3} \rho_2 + A \rho_2^{5/3} + B \rho_1^{-1/3} \rho_2^2 \right] \quad \text{---(II.18)}$$

Para  $\rho_1 \leq \rho_2$  (región II fig. 7), se hace la misma aproximación y se tiene que:

$$\Delta E_k^{II} = k \int_{\omega} d\omega' \left[ \frac{2}{3} \rho_2^{2/3} \rho_1 + A \rho_1^{5/3} + B \rho_2^{-1/3} \rho_1^2 \right] \quad \text{---(II.19)}$$

Por lo tanto la energía total esta dada por la expresión siguiente,  $\Delta E_k^I = \Delta E_k^I + \Delta E_k^{II}$  esto es la suma de (II.18) y (II.19).

Para átomos iguales sucede que  $\Delta E_k^I = \Delta E_k^{II}$  entonces  $\Delta E_k^I = 2 \Delta E_k^I$  donde se tiene que  $\Delta E_k^I = (II.18)$ .

Como primer punto considérese el caso de átomos distintos, en una situación de equilibrio, con sus respectivas densidades,

$$\rho_1 = C_1 e^{-\lambda r_1} \quad \text{y} \quad \rho_2 = C_2 e^{-\lambda r_2} \quad , \quad \text{cuyas}$$

constantes  $C_1$  y  $C_2$  tienen el valor  $C_1 = \frac{z_1 \lambda^3}{8\pi}$  y  $C_2 = \frac{z_2 \lambda^3}{8\pi}$ .

donde  $\lambda = \gamma \nu$ , con  $\nu$  un factor de escala dado de tal manera que se satisfaga el teorema del virial, i.e.  $\nu = -\frac{1}{2} \frac{\langle V \rangle}{\langle T \rangle}$ .

La función de onda escalada se obtiene a raíz del modelo de partícula independiente, entonces los orbitales  $\phi_{i(1)} = c' y^{3/2} e^{-\nu r_i}$  describen al  $i$ -ésimo electrón de tal manera que la densidad estará dada por:  $|\psi_{i(1)}|^2 = c'^2 y^3 e^{-2\nu r_i}$  con  $c' = \sqrt{\frac{2}{\pi}}$  al comparar con Günther.

Para el Helio se tiene que  $\nu = 1.69 \approx 1.7$  (9); por lo tanto  $\lambda = 3.4$  (a.u.), que es justamente el valor de Günther.

Las expresiones para la densidad se deben sustituir en la ecuación para la energía cinética total; pero por comodidad primero calcularemos (II.18) y luego (II.19) y después sumamos, entonces:

$$\Delta E_k^1 = k \left[ \frac{5}{3} C_1^{3/2} C_2 \int_{\mathcal{H}} d\mathcal{G} e^{-\frac{2}{3}\lambda_1 r_1} e^{-\lambda_2 r_2} + A C_2^{3/2} \int_{\mathcal{H}} d\mathcal{G} e^{-\frac{5}{3}\lambda_2 r_2} + B C_1^{3/2} C_2^2 \int_{\mathcal{H}} d\mathcal{G} e^{i\lambda_1 r_1} e^{-2\lambda_2 r_2} \right]$$

para efectos de claridad reetiquetemos las integrales de la siguiente manera;  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\mathcal{H}$  donde:

$$\alpha = \int_{\mathcal{H}} d\mathcal{G} e^{-\frac{2}{3}\lambda_1 r_1} e^{-\lambda_2 r_2} \quad \text{----- (II.20)}$$

$$\beta = \int_{\mathcal{H}} d\mathcal{G} e^{-\frac{5}{3}\lambda_2 r_2} \quad \text{----- (II.21)}$$

$$\mathcal{H} = \int_{\mathcal{H}} d\mathcal{G} e^{i\lambda_1 r_1} e^{-2\lambda_2 r_2} \quad \text{---- (II.22)}$$

Para efectuar los cálculos de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\mathcal{H}$  emplearemos coordenadas de dos centros definidas como:

$$r_1 + r_2 = R\vartheta, \quad r_1 - r_2 = R\eta \quad \text{con el elemento de volumen } d\mathcal{G} = \frac{\pi R^3}{\gamma} (\vartheta^2 + \eta^2) d\vartheta d\eta.$$

Y tomemos en consideración que se está integrando sobre la mitad

del espacio. Debido a que el espacio se ha dividido en dos regiones los límites de integración cambian de la zona I a la II (fig.7).

En la zona I donde sucede que  $\beta_2 < \beta_1$ ; los límites son:

$$1 \leq \xi \leq \infty ; -1 \leq \eta \leq 0 \quad \text{para} \quad \Delta E_k^I$$

Para la otra zona (II) tenemos los límites:

$$1 \leq \xi \leq \infty ; 0 \leq \eta \leq 1 \quad \text{para} \quad \Delta E_k^{II}$$

Despejando  $\eta_1$  y  $\eta_2$  de la definición de coordenadas de dos centros

$$\text{se tiene:} \quad \eta_1 = \frac{1}{2} R (\xi + \eta) ; \quad \eta_2 = \frac{1}{2} R (\xi - \eta)$$

Por lo tanto la ecuación (II.20) resulta después de ordenar los términos

$$\alpha = \frac{\pi R^3}{4} \int (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \left[ e^{-(\frac{1}{2}\lambda_1 + \frac{1}{2}\lambda_2)R\xi} e^{-(\frac{1}{2}\lambda_1 - \frac{1}{2}\lambda_2)R\eta} \right]$$

en la ecuación anterior definamos las siguientes constantes

$$\delta_{1,2} = (\frac{1}{2}\lambda_1 + \frac{1}{2}\lambda_2)R \quad \text{y} \quad \epsilon_{1,2} = (\frac{1}{2}\lambda_1 - \frac{1}{2}\lambda_2)R$$

Integrando tenemos el siguiente resultado:

$$\alpha = \frac{\pi R^3}{4} \left\{ \frac{\partial e^{-\delta_{1,2} + \epsilon_{1,2}}}{\epsilon_{1,2} \delta_{1,2}^2} + \frac{\partial e^{-\delta_{1,2} + \epsilon_{1,2}}}{\epsilon_{1,2} \delta_{1,2}^2} - \frac{e^{-\delta_{1,2}}}{\epsilon_{1,2} \delta_{1,2}} - \frac{\partial e^{-\delta_{1,2}}}{\epsilon_{1,2} \delta_{1,2}^2} - \frac{\partial e^{-\delta_{1,2} + \epsilon_{1,2}}}{\epsilon_{1,2}^2 \delta_{1,2}} - \frac{\partial e^{-\delta_{1,2} + \epsilon_{1,2}}}{\epsilon_{1,2}^2 \delta_{1,2}} + \frac{\partial e^{-\delta_{1,2}}}{\epsilon_{1,2}^2 \delta_{1,2}} \right\}$$

Enseguida se calcula el término (II.21)

$$\beta = \frac{\pi R^3}{4} \int (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta e^{-\frac{\lambda_2}{2} R (\xi - \eta)} \quad \text{donde} \quad \mu_2 = \frac{\lambda_2}{2} R$$

integrando se obtiene finalmente:

$$\beta = \frac{\pi R^3}{4} \left[ \frac{e^{-\mu_2}}{\mu_2^3} (2 + \mu_2) \right]$$

Ahora proseguimos con el cálculo de (II.22) que es

$$H = \frac{\pi R^3}{4} \int (\xi^2 - \eta^2) e^{-(\frac{1}{2}\lambda_1 + \lambda_2)R\xi} e^{(\frac{1}{2}\lambda_1 + \lambda_2)R\eta} d\xi d\eta$$

y sean  $\zeta_{1,2} = (-\frac{1}{2}\lambda_1 + \lambda_2)R$ ,  $\omega_{1,2} = (\frac{1}{2}\lambda_1 + \lambda_2)R$  por lo tanto.

$$H = \frac{\pi R^3}{4} \left\{ \int_1^\infty \xi^2 e^{-\zeta_{1,2}\xi} d\xi \int_1^0 e^{\omega_{1,2}\eta} d\eta - \int_1^\infty d\xi e^{-\zeta_{1,2}\xi} \int_1^0 d\eta \eta^2 e^{\omega_{1,2}\eta} \right\}$$

integrando, la expresión final es:

$$\delta I = \frac{\pi R^3}{4} \left\{ \frac{e^{-\tau_{11}}}{\omega_{12} \tau_{12}} + \frac{2e^{-\tau_{12}}}{\omega_{12} \tau_{12}^2} + \frac{2e^{-\tau_{12}}}{\omega_{12} \tau_{12}^3} - \frac{2e^{-\tau_{12}-\omega_{12}}}{\omega_{12} \tau_{12}^2} - \frac{2e^{-\tau_{12}-\omega_{12}}}{\omega_{12} \tau_{12}^3} - \frac{2e^{-\tau_{11}}}{\tau_{12} \omega_{12}^2} + \frac{2e^{-\tau_{12}-\omega_{12}}}{\omega_{12}^2 \tau_{12}} + \frac{2e^{-\tau_{12}-\omega_{12}}}{\tau_{12} \omega_{12}^3} \right\}$$

Sustituyendo los valores de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta I$  en la expresión para  $\Delta E_k^I$ , se tiene como resultado final para el primer término de energía cinética usando la aproximación de Günther.

$$\Delta E_k^I = \rho \left\{ \frac{5}{3} C_2^{3/2} C_1 \left( \frac{\pi R^3}{4} \right) \left[ \frac{2e^{-\delta_{12} + \epsilon_{12}}}{\epsilon_{12} \delta_{12}^2} + \frac{2e^{-\delta_{12} + \epsilon_{12}}}{\epsilon_{12} \delta_{12}^3} - \frac{e^{-\delta_{12}}}{\epsilon_{12} \delta_{12}} - \frac{2e^{-\delta_{12}}}{\epsilon_{12} \delta_{12}^2} - \frac{2e^{-\delta_{12}}}{\epsilon_{12} \delta_{12}^3} + \frac{2e^{-\delta_{12} + \epsilon_{12}}}{\epsilon_{12}^2 \delta_{12}} - \frac{2e^{-\delta_{12} + \epsilon_{12}}}{\epsilon_{12}^2 \delta_{12}^2} + \frac{2e^{-\delta_{12}}}{\epsilon_{12}^2 \delta_{12}^2} \right] + A C_2^{5/3} \left( \frac{\pi R^3}{4} \right) \left[ \frac{e^{-\mu_2}}{\mu_2} (2 + \mu_2) \right] + B C_1^{-1/2} C_2^2 \left( \frac{\pi R^3}{4} \right) \left[ \frac{e^{-\tau_{12}}}{\omega_{12} \tau_{12}} + \frac{2e^{-\tau_{12}}}{\omega_{12} \tau_{12}^2} + \frac{2e^{-\tau_{12}}}{\omega_{12} \tau_{12}^3} - \frac{2e^{-\tau_{12}-\omega_{12}}}{\omega_{12} \tau_{12}^2} - \frac{2e^{-\tau_{12}-\omega_{12}}}{\omega_{12} \tau_{12}^3} - \frac{2e^{-\tau_{12}-\omega_{12}}}{\tau_{12} \omega_{12}^2} + \frac{2e^{-\tau_{12}-\omega_{12}}}{\tau_{12} \omega_{12}^3} + \frac{2e^{-\tau_{11}-\omega_{12}}}{\tau_{12} \omega_{12}^3} \right] \right\} \quad \text{--- (II.23)}$$

Análogamente, se obtiene el valor para  $\Delta E_k^{II}$  Dónde:

$$\Delta E_k^{II} = \rho \left( \frac{\pi R^3}{4} \right) \left\{ \frac{5}{3} C_2^{3/2} C_1 \left[ \frac{e^{-\delta'_{12}}}{\epsilon'_{12} \delta'_{12}} + \frac{2e^{-\delta'_{12}}}{\epsilon'_{12} (\delta'_{12})^2} + \frac{2e^{-\delta'_{12}}}{\epsilon'_{12} (\delta'_{12})^3} - \frac{2e^{-\epsilon'_{12}-\delta'_{12}}}{\epsilon'_{12} (\delta'_{12})^2} - \frac{2e^{-\epsilon'_{12}-\delta'_{12}}}{\epsilon'_{12} (\delta'_{12})^3} - \frac{2e^{-\delta'_{12}}}{\delta'_{12} (\epsilon'_{12})^2} + \frac{2e^{-\delta'_{12}-\epsilon'_{12}}}{\delta'_{12} (\epsilon'_{12})^3} \right] + A C_1^{5/3} \left[ \frac{e^{-\mu_1}}{\mu_1} (2 + \mu_1) \right] + B C_2^{-1/2} C_1^2 \left[ \frac{e^{-\tau'_{12}}}{\omega'_{12} \tau'_{12}} + \frac{2e^{-\tau'_{12}}}{\omega'_{12} (\tau'_{12})^2} + \frac{2e^{-\tau'_{12}}}{\omega'_{12} (\tau'_{12})^3} - \frac{2e^{-\omega'_{12}-\tau'_{12}}}{\omega'_{12} (\tau'_{12})^2} - \frac{2e^{-\omega'_{12}-\tau'_{12}}}{\omega'_{12} (\tau'_{12})^3} - \frac{2e^{-\tau'_{12}}}{\tau'_{12} (\omega'_{12})^2} + \frac{2e^{-\tau'_{12}-\omega'_{12}}}{\tau'_{12} (\omega'_{12})^2} + \frac{2e^{-\tau'_{12}-\omega'_{12}}}{\tau'_{12} (\omega'_{12})^3} \right] \right\} \quad \text{--- (II.24)}$$

Con las constantes definidas por:

$$\delta'_{12} = \left( \frac{1}{3} \lambda_2 + \frac{1}{3} \lambda_1 \right) R ; \quad \epsilon'_{12} = \left( \frac{1}{3} \lambda_1 - \frac{1}{3} \lambda_2 \right) R ; \quad \mu_1 = \frac{5}{6} \lambda_1 R$$

$$\tau'_{12} = \left( -\frac{1}{3} \lambda_2 + \lambda_1 \right) R ; \quad \omega'_{12} = \left( \frac{1}{3} \lambda_2 + \lambda_1 \right) R .$$



Entonces la energía total está dada por la suma de (II.23) y (II.24). Para átomos distintos.

En el caso de átomos iguales, el término de energía cinética es:  $\Delta E_k^T = \partial \Delta E_k^T$ . Y para ser más explícitos tomemos en cuenta las siguientes definiciones:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \lambda_1 \\ c_2 &= c_2 \\ \sigma_{1,1} &= \frac{5}{6} \lambda R \\ \omega_{1,1} &= \frac{7}{6} \lambda R \\ \epsilon_{1,1} &= -\frac{1}{6} \lambda R \\ \delta_{1,1} &= \frac{3}{6} \lambda R \\ \mu_1 &= \mu_2 = \frac{5}{6} \lambda R \\ \sigma_{1,2} - \omega_{1,2} &= 2 \lambda R \\ \epsilon_{1,2} - \delta_{1,2} &= -\lambda R \end{aligned}$$

Sustituyendo en (II.23) y haciendo  $\omega = \lambda R$ , después de algunas manipulaciones algebraicas se obtiene finalmente:

$$\begin{aligned} \Delta E_k^T &= \frac{2}{5} k c^{5/2} \frac{\pi}{\lambda^2} \left\{ e^{-\frac{5}{6}\omega} \left[ \left( \frac{6^4}{5 \cdot 3^2} - \frac{5 \cdot 6^2}{3^2} + \frac{B \cdot 6^4}{3 \cdot 7 \cdot 5^2} - \frac{B \cdot 6^2}{3 \cdot 7^2} \right) \frac{1}{\omega} + \right. \right. \\ &+ \left( \frac{6^3}{3^2} + \frac{B \cdot 6^3}{3 \cdot 5 \cdot 7} + \frac{A \cdot 6^2}{3 \cdot 5^2} \right) + \left( \frac{A \cdot 6}{5} + \frac{B \cdot 5 \cdot 6^2}{210} + \frac{5 \cdot 6^2}{2 \cdot 3^2} \right) \omega \left. \right] + e^{-\omega} \left[ \left( -\frac{6^4}{5 \cdot 3^2} + \frac{5 \cdot 6^2}{3^2} \right) \frac{1}{\omega} + \right. \\ &+ \left. \left( -\frac{6^3}{3^2} + \frac{5 \cdot 6^2}{3^2} \right) \right] + e^{-2\omega} \left[ \left( -\frac{B \cdot 6^4}{3 \cdot 7 \cdot 5^2} + \frac{B \cdot 6^2}{3 \cdot 7^2} \right) \frac{1}{\omega} + \left( -\frac{B \cdot 6^3}{3 \cdot 5 \cdot 7} + \frac{B \cdot 6^2}{3 \cdot 7^2} \right) \right] \left. \right\} \quad \text{-- (II.25)} \end{aligned}$$

que es el término de energía cinética total para átomos iguales.

Si sustituimos A y B de Günther en (II.25), obtenemos

$$\begin{aligned} \Delta E_k^T &= \frac{2}{5} k c^{5/2} \frac{\pi}{\lambda^2} \left\{ \left( -\frac{690.174044}{\omega} + 22.22798 + 9.261657 \omega \right) e^{-\frac{5}{6}\omega} + \right. \\ &+ \left( \frac{691.2}{\omega} + 96 \right) e^{-\omega} - \left( \frac{0.525454}{\omega} + 0.255673 \right) e^{-2\omega} \left. \right\} \quad \text{-- (II.26)} \end{aligned}$$

Este término es justamente el reportado en (36) para la energía cinética.

Si sustituimos los valores  $A_0$  y  $B_0$ , ya antes estipulados, la energía cinética es .

$$\Delta E_k^T = \frac{3}{5} h c^{5/2} \frac{\pi}{\lambda^2} \left\{ \left( \frac{-690.53895}{\omega} + 52.075458 + 8.800584 \omega \right) \bar{e}^{\frac{5}{2} \omega} + \left( \frac{691.2}{\omega} + 96 \right) \bar{e}^{-\omega} - \left( \frac{0.6710484}{\omega} + 0.3262041 \right) \bar{e}^{-2\omega} \right\} \quad \text{--(II.27)}$$

Nótese que al comparar las expresiones (II.26) y (II.27) no hay diferencias apreciables, por lo que podemos usar cualquiera de ellas alternativamente.

Cabe señalar que las expresiones anteriores son válidas para cualquier par de átomos iguales, solamente basta sustituir la  $\lambda$  adecuada.

La ventaja de haber desarrollado las integrales mediante la aproximación de Günther, es que no solamente podemos obtener el término de energía cinética para átomos iguales; sino que también para átomos distintos. En contraste con el trabajo de Günther que solo lo hizo para átomos iguales. Más adelante tendremos oportunidad de comparar la aproximación de Günther con cálculos más exactos (cálculos a la Gordon-Kim utilizando los orbitales de Hartree-Fock) y así tendremos idea de la confiabilidad de ésta.

Empleando el método de Gordon-Kim para calcular la energía cinética, se debe construir la densidad electrónica como  $\rho = \psi^* \psi$  donde las funciones de onda  $\psi$  están dadas en (38), tenemos entonces después de sustituir las coordenadas de dos centros que la ecuación (II.15) queda escrita como:

$$\Delta E_k = k \left( \frac{\pi R^3}{4} \right) \int_0^\infty ds \int_{-1}^1 \left[ (\rho_1 + \rho_2)^{5/3} - \rho_1^{5/3} - \rho_2^{5/3} \right] (s^2 - \eta^2) d\eta \quad \text{--- (II.28)}$$

Ahora, como Gordon-Kim suponen simetría esférica, debemos promediar sobre los armónicos esféricos de las funciones de onda para tener una dependencia puramente radial de las densidades, efectuando el promedio resulta un factor de  $\frac{1}{4\pi}$ . Donde se ha tomado en cuenta la ortonormalización de los armónicos esféricos.

La expresión para la densidad es :

$$\rho = \frac{1}{4\pi} \sum_i w_i \sum_{l,q} k_{lq} r^{\nu_{lq}-2} e^{-\mathcal{H}_{lq} r} \quad \text{--- (II.29)}$$

donde se han hecho las siguientes definiciones para las constantes  $c_p c_q = k_{pq}$  ;  $\nu_p + \nu_q = \nu_{pq}$  ;  $S_p + S_q = \mathcal{H}_{pq}$

Sustituyendo las coordenadas de dos centros en (II.29), se tiene

$$\rho = \frac{1}{4\pi} \sum_i w_i \sum_{l,q} \left( k_{lq} \frac{R^{\nu_{lq}-2}}{2^{\nu_{lq}-2}} \right) (s+\eta)^{\nu_{lq}-2} e^{-\mathcal{H}_{lq} \left(\frac{R}{2}\right) (s+\eta)} \quad \text{--- (II.30)}$$

y por lo tanto la suma de densidades es:

$$\rho_1 + \rho_2 = \frac{1}{4\pi} \sum_i w_i \sum_{l,q} \left( k_{lq} \frac{R^{\nu_{lq}-2}}{2^{\nu_{lq}-2}} \right) (s+\eta)^{\nu_{lq}-2} e^{-\mathcal{H}_{lq} \left(\frac{R}{2}\right) (s+\eta)}$$

$$+ \frac{1}{4\pi} \sum_i w_i \sum_{l,s} \left( k_{ls} \frac{R^{\nu_{ls}-2}}{2^{\nu_{ls}-2}} \right) (s-\eta)^{\nu_{ls}-2} e^{-\mathcal{H}_{ls} \left(\frac{R}{2}\right) (s-\eta)} \quad \text{--- (II.31)}$$

Entonces sustituyendo la suma de densidades (II.31), la densidad individual respectiva (II.30), y elevando a la 5/3 respectivamente en (II.28) se tiene una integral doble que se evaluó numéricamente una integración de Gauss-Laguerre y Gauss-Legendre con 15 y 20 puntos de manera respectiva (ver apéndice 4).

A continuación se presentan tablas de valores de la energía cinética total para los sistemas: He-H, H-H y He-He. Estas tablas tienen como finalidad principal, comparar los cálculos hechos con la aproximación de Günther con los efectuados por un método más exacto, como el de Gordon-Kim.

En la tabla dos se comparan los términos de energía cinética respectivos para el sistema He-H. En la tres para H-H y en la cuatro tenemos el He-He. En ambas tablas se ve un perfecto acuerdo entre Günther y Gordon-Kim.

Cabe señalar que los valores de G-K se hicieron con la base mínima (SZ) para las funciones de Clementi (38).

Con el propósito de indicar el efecto del tamaño de la base empleada se muestra la tabla cinco, en la que se dan los valores para la energía cinética del sistema He-He, calculados en la base (SZ) y (BC), donde a la última se le denomina base completa. Aquí se ve un decaimiento más pronunciado para la (SZ) que para (BC), entonces se de esperarse que si comparamos los cálculos efectuados con la base completa y los de Günther, se note una diferencia apreciable.

En la ecuación (II.14) para la energía total, se introduce un término de intercambio electrónico. Este último discutido a posteriori. Con el fin de indicar la corrección involucrada al término de

Tabla 2 Energía cinética para He-II

R (a.u.)	$E_R$ Günther (a.u.)	$E_R$ Gordon-Kim (a.u.)	$\Delta E_R = E_R^G - E_R^{G.K.}$
0.5	0.75251 D+00	0.72416 D+00	2.83 D-02
1.0	0.46321 D+00	0.45730 D+00	5.31 D-03
1.5	0.2484 D+00	0.24795 D+00	4.50 D-04
2.0	0.1221 D+00	0.12277 D+00	-3.60 D-04
2.5	0.56745 D-01	0.57075 D-01	-3.40 D-03
3.0	0.25377 D-01	0.25596 D-01	-2.19 D-03
3.5	0.13043 D-01	0.11168 D-01	-1.25 D-03
4.0	0.47075 D-02	0.47729 D-02	-6.34 D-03
4.5	0.19783 D-02	0.20053 D-02	-2.70 D-03
5.0	0.82122 D-03	0.82987 D-03	-8.15 D-03
5.5	0.33861 D-03	0.33870 D-03	-0.09 D-03
6.0	0.13885 D-03	0.13646 D-03	2.39 D-03
6.5	0.56845 D-04	0.54317 D-04	25.28 D-03
7.0	0.23314 D-04	0.21381 D-04	19.33 D-03
7.5	0.96160 D-05	0.83297 D-05	12.86 D-02
8.0	0.40057 D-05	0.321416 D-05	79.15 D-03
8.5	0.16926 D-05	0.12298 D-05	46.28 D-03
9.0	0.72542 D-06	0.46680 D-06	26.16 D-02
9.5	0.32035 D-06	0.17590 D-06	14.44 D-02

Tabla 3 Energía cinética para H-II

R (a.u.)	$E_R$ Günther (a.u.)	$E_R$ Gordon-Kim (a.u.)	$\Delta E_R = E_R^G - E_R^{G.K.}$
0.5	0.30201 D+00	0.30211 D+00	-0.10 D-03
1.0	0.22343 D+00	0.22327 D+00	1.60 D-03
1.5	0.14623 D+00	0.14604 D+00	1.90 D-03
2.0	0.88126 D-01	0.87495 D-01	1.31 D-03
2.5	0.50115 D-01	0.50037 D-01	0.78 D-03
3.0	0.27313 D-01	0.27272 D-01	0.42 D-03
3.5	0.14714 D-01	0.14394 D-01	0.30 D-03
4.0	0.74181 D-02	0.74113 D-02	0.68 D-03
4.5	0.37470 D-02	0.37411 D-02	0.90 D-04
5.0	0.18571 D-02	0.18579 D-02	-0.80 D-04
5.5	0.90930 D-03	0.90972 D-03	-4.20 D-04
6.0	0.44024 D-03	0.43492 D-03	3.20 D-04
6.5	0.21111 D-03	0.21032 D-03	10.78 D-04
7.0	0.10041 D-03	0.94506 D-04	9.04 D-04
7.5	0.47704 D-04	0.46623 D-04	8.01 D-03
8.0	0.22260 D-04	0.23649 D-04	6.11 D-03
8.5	0.10393 D-04	0.49676 D-05	4.23 D-03
9.0	0.48590 D-05	0.45561 D-05	21.24 D-03
9.5	0.22344 D-05	0.20675 D-05	16.69 D-03

Tabla 4 Energía cinética para He-He

R (z.u)	$E_{12}$ <sup>Günther</sup> (z.u)	$E_{12}$ <sup>Gordon-Kim</sup> (z.u)	$\Delta E_{12} = E_{12}^G - E_{12}^{G.K.}$
0.5	0.22544 D+01	0.27634 D+01	0.1 D-03
1.0	0.11023 D+01	0.11007 D+01	1.6 D-04
1.5	0.43670 D+00	0.43602 D+00	6.8 D-04
2.0	0.15329 D+02	0.15307 D+00	2.2 D-04
2.5	0.49824 D-01	0.49793 D-01	3.1 D-04
3.0	0.15326 D-01	0.15373 D-01	-4.7 D-04
3.5	0.45635 D-02	0.45617 D-02	1.8 D-04
4.0	0.13176 D-02	0.13045 D-02	8.1 D-04
4.5	0.37223 D-02	0.36528 D-03	6.95 D-03
5.0	0.10237 D-02	0.98349 D-04	4.02 D-03
5.5	0.28314 D-04	0.26432 D-04	18.82 D-03
6.0	0.76625 D-05	0.69991 D-05	76.94 D-03
6.5	0.20576 D-05	0.17711 D-05	28.65 D-03
7.0	0.54777 D-06	0.44819 D-06	99.58 D-03
7.5	0.14486 D-06	0.11201 D-06	32.85 D-03
8.0	0.38089 D-07	0.27692 D-07	10.34 D-02
8.5	0.98659 D-08	6.67812 D-08	31.84 D-02
9.0	0.25964 D-08	0.16467 D-08	9.49 D-02
9.5	0.67386 D-09	0.39691 D-09	37.69 D-02

-energía cinética, se presenta la tabla seis que muestra los resultados obtenidos para el He-He con la base mínima (SZ). Al usar ésta podemos tener una idea de la magnitud para la corrección necesaria en el cálculo de Günther, al introducir intercambio.

Tabla 5 Comparación del tamaño de la base He-He

R(z.u)	$E_k^{st}$	(z.u)	$E_k^{br}$		$E_k^{br} - E_k^{st}$	
0.5	0.22534	D+01	0.21556	D+01	- 9.84	D-03
1.0	0.11007	D+01	0.10477	D+01	- 5.29	D-03
1.5	0.73602	D+00	0.43367	D+00	- 3.35	D-03
2.0	0.15307	D+00	0.16479	D+00	11.72	D-03
2.5	0.44793	D-01	0.59466	D-01	14.16	D-02
3.0	0.15373	D-01	0.21197	D-01	6.82	D-02
3.5	0.45617	D-02	0.73436	D-02	27.81	D-02
4.0	0.13095	D-02	0.25036	D-02	11.94	D-02
4.5	0.34528	D-02	0.44175	D-02	47.64	D-02
5.0	0.49349	D-04	0.27472	D-03	18.00	D-02
5.5	0.26432	D-04	0.91671	D-04	65.23	D-02
6.0	0.64991	D-05	0.29773	D-04	22.94	D-02
6.5	0.17711	D-05	0.46556	D-05	77.84	D-02
7.0	0.44819	D-06	0.30412	D-05	26.93	D-02
7.5	0.11201	D-06	0.45974	D-06	54.77	D-02
8.0	0.24692	D-07	0.30053	D-06	27.28	D-02
8.5	0.67812	D-08	0.93446	D-07	86.66	D-02
9.0	0.16467	D-08	0.25868	D-07	27.22	D-02
9.5	0.34691	D-09	0.88656	D-08	84.68	D-02
10.0	0.45034	D-10	0.27079	D-08	26.12	D-02

Tabla 6 Adición del término  $E_{ech}$  para el He-He

R(z.u)	$E_k^{st}$	(z.u)	$E_{ech}^{st}$	(z.u)	$E_k^{st} + E_{ech}^{st} = F^r$	
0.5	0.22534	D+01	-0.27366	D+00	1.87974	D+00
1.0	0.11007	D+01	-0.21467	D+00	8.86160	D-01
1.5	0.73602	D+00	-0.10210	D+00	3.32920	D-01
2.0	0.15307	D+00	-0.44704	D-01	1.08266	D-01
2.5	0.44793	D-01	-0.18179	D-01	7.97420	D-02
3.0	0.15373	D-01	-0.72756	D-02	8.2874	D-03
3.5	0.45617	D-02	-0.26709	D-02	1.8808	D-03
4.0	0.13095	D-02	-0.47167	D-03	3.1783	D-04
4.5	0.34528	D-02	-0.36004	D-03	5.2400	D-06
5.0	0.49349	D-04	-0.12810	D-03	-2.9251	D-05
5.5	0.26432	D-04	-0.45261	D-04	-1.5829	D-05
6.0	0.64991	D-05	-0.15719	D-04	-8.8199	D-06
6.5	0.17711	D-05	-0.33922	D-05	-3.6221	D-06
7.0	0.44819	D-06	-0.12303	D-05	-1.3821	D-06
7.5	0.11201	D-06	-0.61449	D-06	-5.0298	D-07
8.0	0.24692	D-07	-0.2048	D-06	-1.7710	D-07
8.5	0.67812	D-08	-0.37652	D-07	-6.0566	D-08
9.0	0.16467	D-08	-0.22151	D-07	-2.0534	D-08
9.5	0.34691	D-09	-0.70241	D-08	-6.8771	D-09
10.0	0.45034	D-10	-0.23354	D-08	-2.2433	D-09

II.C METODO ALTERNATIVO PROPUESTO PARA EL CALCULO DE LA ENERGIA COULOMBIANA.

Con lo que respecta al término de interacción coulombiana de la ecuación (II.7), Günther (38) lo calcula por un método analítico bastante complejo con el cual se obtiene el resultado siguiente:

$$\Delta E_c = \frac{Z^2 e^2}{R} \left[ 1 + \frac{5}{16} \omega - \frac{3}{16} \omega^2 - \frac{1}{48} \omega^3 \right] e^{-\omega} \quad \text{----(II.32)}$$

donde el parámetro  $\omega$  está dado por  $\omega = \lambda R$ , con  $\lambda$  definida en la sección de discusión del término de intercambio y  $R$  es la separación internuclear.

En referencia al método de Gordon-Kim se le pueden atribuir algunas desventajas como es el suponer siempre una simetría esférica de la densidad electrónica. Según los cálculos efectuados en la sección (I.A) tiene otra desventaja, y es que se tiene que dividir el intervalo de integración. Carece de una expresión analítica para calcular la interacción, y ésta se debe efectuar numéricamente.

Considerando la cuestión anteriormente descrita proponemos un método alternativo para el cálculo de la interacción coulombiana entre dos átomos cualesquiera. Por el momento supondremos simetría esférica de la densidad electrónica con la ventaja de poder obtener una expresión analítica.

Este método, parte del supuesto de tener dos densidades de carga a una cierta distancia de separación. Después se plantea la ecuación de interacción común y corriente en electrostática; i.e. en función de la densidad electrónica, el potencial que siente ésta



debido a la presencia de la otra distribución e integramos sobre todo el espacio. Se opera introduciendo la función delta de Dirac, la transformada de Fourier y la transformada inversa para el potencial y la densidad electrónica, además se pide autoconsistencia entre éstas dos cantidades por medio de la ecuación de Poisson. Obteniéndose así una expresión que es función solamente de la densidad electrónica.

Refiriéndonos a la ecuación (II.7) descrita a principios de éste capítulo, se procede a obtener la interacción coulombiana total. En contraste con el método de Gordon-Kim en el que hay que evaluar término por término.

La electrostática es un fenómeno que envuelve distribuciones de carga y campos independientes del tiempo, históricamente se desarrolló como una ciencia de los fenómenos macroscópicos. Las idealizaciones de cargas puntuales y de campos eléctricos en un punto se deben ver como concepciones matemáticas que permiten una descripción del fenómeno a nivel macroscópico. Cualitativamente la ley de Coulomb concierne fuerzas entre cuerpos cargados en reposo con respecto a cada uno de los otros.

Sea pues la interacción coulombiana  $\Delta E_c \equiv W$ , donde

$W$  es la energía de interacción electrostática entre dos distribuciones de carga "1" y "2" (fig. 13). Esta debe incluir la interacción electrón-núcleo y la electrón-electrón.

Entonces:

$$W = \int d^3r_1 \rho(r_1) \varphi(r_1 + r_2) \quad \text{--- (II.33)}$$

donde  $\varphi(r_1 + r_2)$  es el potencial que siente la distribución "2" debido a la "1".

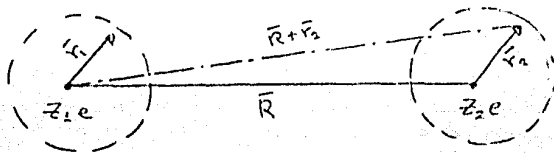


figura 13

Introduciendo la función delta de Dirác en (II.33) se tiene:

$$W = \int d^3 \bar{r}_1 \int d^3 \bar{r}_2 \rho(\bar{r}_2) \varphi(|\bar{r}_1|) \delta(\bar{R} + \bar{r}_2 - \bar{r}_1)$$

pero la función delta se puede escribir también como

$$\delta(\bar{R} + \bar{r}_2 - \bar{r}_1) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 \bar{k} e^{i\bar{k} \cdot (\bar{R} + \bar{r}_2 - \bar{r}_1)}$$

entonces sustituyendo en (II.33)

$$W = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 \bar{k} e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \int d^3 \bar{r}_1 \varphi(|\bar{r}_1|) e^{-i\bar{k} \cdot \bar{r}_1} \int d^3 \bar{r}_2 \rho(\bar{r}_2) e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}_2} \quad \text{----- (II.34)}$$

Si se pide autoconsistencia entre la densidad y el potencial debemos tomar en cuenta la ecuación de Poisson escrita en el espacio fase.

$$\bar{k}^2 \varphi(\bar{k}) = 4\pi \rho(\bar{k})$$

considerando las transformadas de Fourier para el potencial y la densidad, donde:

$$\varphi(\bar{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 \bar{r} \varphi(|\bar{r}|) e^{-i\bar{k} \cdot \bar{r}}$$

$$\rho(\bar{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 \bar{r} \rho(\bar{r}) e^{-i\bar{k} \cdot \bar{r}}$$

De la ecuación de Poisson se tiene

$$\varphi(\bar{k}) = \frac{4\pi}{k^2} \rho(\bar{k}) = \frac{4\pi}{k^2 (2\pi)^{3/2}} \int d^3 \bar{r} \rho(\bar{r}) e^{-i\bar{k} \cdot \bar{r}}$$

entonces

$$\int d^3r_1 \varphi(r_1) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} = \varphi(\vec{k}) (2\pi)^{3/2}$$

$$\int d^3r_1 \varphi(r_1) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} = \frac{4\pi}{k^3} \int d^3r_1 \rho(r_1) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_1}$$

y sustituyendo en la ecuación (II.34)

$$W = \frac{4\pi}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\vec{k} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{k^3} \int d^3\vec{r}_1 \rho(r_1) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} \int d^3\vec{r}_2 \rho(r_2) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2} \quad \text{---(II.35)}$$

En seguida debemos calcular las integrales correspondientes a  $r_1$  y  $r_2$  en coordenadas esféricas, cuyos valores son:

$$\int d^3\vec{r}_1 \rho(r_1) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty dr_1 \rho(r_1) r_1 \text{sen } kr_1$$

$$\int d^3\vec{r}_2 \rho(r_2) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2} = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty dr_2 \rho(r_2) r_2 \text{sen } kr_2$$

sustituyendo en la expresión (II.35)

$$W = 2^3 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{k^2 dk \text{sen } \theta d\theta d\phi e^{i\vec{k}\cdot\vec{R} \cos \theta}}{k^3} \int_0^\infty dr_1 \rho(r_1) r_1 \text{sen } kr_1 \int_0^\infty dr_2 \rho(r_2) r_2 \text{sen } kr_2$$

Integrando y simplificando obtenemos finalmente la interacción coulombiana entre dos densidades de carga, como función de ellas.

$$W = \frac{32\pi}{R} \int_0^\infty dk \frac{\text{sen } kR}{k^3} \int_0^\infty dr_1 \rho(r_1) r_1 \text{sen } kr_1 \int_0^\infty dr_2 \rho(r_2) r_2 \text{sen } kr_2 \quad \text{---(II.36)}$$

Antes de considerar densidades electrónicas generales como tipo Hartree-Fock, probemos que la expresión (II.36) nos conduce a resultados acordes con la literatura como es el caso de dos átomos con densidades electrónicas tipo Gunther.

Es decir  $\rho(r_j) = c_j e^{-\lambda_j r_j}$ ,  $c_j = \frac{z_j \lambda_j^3}{8\pi}$ ;  $j=1, 2, 3, \dots$  por lo que la densidad total del átomo es:

$$\rho_T(r_i) = z_i e \delta(r_i) - \rho(r_i)$$

donde  $z_i e \delta(r_i)$  es la densidad de carga nuclear y  $\rho(r_i)$  es la densidad electrónica.

Sustituyendo en (II.36) tenemos

$$W = \frac{32\pi}{R} \int_0^\infty dk \frac{\text{Sen } kR}{k^3} \int_0^\infty dr_1 [z_1 e \delta(r_1) - c_1 e^{-\lambda_1 r_1}] r_1 \text{Sen } kr_1 \int_0^\infty dr_2 [z_2 e \delta(r_2) - c_2 e^{-\lambda_2 r_2}] r_2 \text{Sen } kr_2$$

integrando

$$W = \frac{32\pi}{R} \int_0^\infty dk \frac{\text{Sen } kR}{k^3} \left[ \frac{z_1 z_2 e^2 k^2}{(4\pi)^2} - \frac{z_1 c_2 k}{4\pi} \left( \frac{2\lambda_2 k}{(\lambda_2^2 + k^2)^2} \right) - \frac{z_1 c_1 k}{4\pi} \left( \frac{2\lambda_1 k}{(\lambda_1^2 + k^2)^2} \right) + \frac{4c_1 c_2 \lambda_1 \lambda_2 k^2}{(\lambda_1^2 + k^2)^2 (\lambda_2^2 + k^2)^2} \right]$$

Efectuando las integrales obtenemos:

$$W = \frac{z_1 z_2 e^2}{R} - \frac{8\pi z_1 c_2}{R} \left[ \frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{(\lambda_1 R + 2)}{2\lambda_2^2} e^{-\lambda_2 R} \right] - \frac{8\pi z_2 c_1}{R} \left[ \frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{(\lambda_1 R + 2)}{2\lambda_1^2} e^{-\lambda_1 R} \right] + \frac{128\pi c_1 c_2 \lambda_1 \lambda_2}{R} J(\lambda_1, \lambda_2, R) \quad \text{--- (II.37)}$$

donde

$$J(\lambda_1, \lambda_2, R) = \int_0^\infty dk \frac{\text{Sen } kR}{k(\lambda_1^2 + k^2)^2 (\lambda_2^2 + k^2)^2}$$

De la ecuación (II-37) debemos distinguir dos casos:

- a) - Átomos iguales  $\lambda_1 = \lambda_2$
- b) - Átomos diferentes  $\lambda_1 \neq \lambda_2$

Tomemos primero el caso (a), donde  $z_1 = z_2$ ; por lo tanto:

$$W = \frac{z^2 e^2}{R} - \frac{16\pi z e c}{R} \left[ \frac{1}{\lambda^2} - \frac{(\lambda R + 2)}{2\lambda^2} e^{-\lambda R} \right] + \frac{128\pi c^2 \lambda^2}{R} J(\lambda, R)$$

con

$$J(\lambda, R) = \int_0^\infty dk \frac{\text{Sen } kR}{k(\lambda^2 + k^2)^2} = \frac{\pi}{2\lambda^3} \left[ 1 - \frac{e^{-\lambda R}}{4R} F_3(\lambda R) \right]$$

$$F_3(\lambda R) = (R\lambda)^3 + 9(R\lambda)^2 + 33(R\lambda) + 48$$

y por lo consiguiente:

$$J(\lambda, R) = \frac{\pi}{2\lambda^3} \left[ 1 - e^{-\lambda R} \left( 1 + \frac{11}{16} \lambda R + \frac{3}{16} (\lambda R)^2 + \frac{(\lambda R)^3}{48} \right) \right]$$

Sustituyendo en la expresión para  $W$ , tomando en cuenta que

$$C = \frac{Z\lambda^3}{4\pi} \quad \text{y simplificando}$$

$$W = \frac{Z^2 e^2}{R} \left[ 1 - \frac{5}{16} (\lambda R) - \frac{3}{16} (\lambda R)^2 - \frac{1}{48} (\lambda R)^3 \right] e^{-\lambda R}$$

y haciendo la sustitución acostumbrada  $w = \lambda R$  tenemos finalmente la interacción para átomos iguales en función de la constante  $\lambda$ .

$$W = \frac{Z^2 e^2}{R} \left[ 1 - \frac{5}{16} w - \frac{3}{16} w^2 - \frac{1}{48} w^3 \right] e^{-w} \quad \text{---(II.38)}$$

La expresión anterior es la obtenida por Günther (36) por un método de cálculo muy distinto al empleado aquí.

Una vez que hemos comprobado la validez del método para átomos iguales, podemos calcular con confianza la interacción entre átomos distintos, para el mismo tipo de densidad usada en el cálculo anterior.

Para átomos distintos caso (b) las constantes  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son diferentes al igual que los números atómicos  $Z_1$  y  $Z_2$ : por lo tanto también lo serán  $C_1$  y  $C_2$ .

En este caso la integral  $J(\lambda_1, \lambda_2, R)$  es:

$$\begin{aligned} J(\lambda_1, \lambda_2, R) &= \int_0^\infty dk \frac{\sin kR}{k(\lambda_1^2 + k^2)^2(\lambda_2^2 + k^2)^2} = \frac{1}{4\lambda_1\lambda_2} \frac{\partial}{\partial \lambda_1} \frac{\partial}{\partial \lambda_2} \int_0^\infty dk \frac{\sin kR}{k(\lambda_1^2 + k^2)^2(\lambda_2^2 + k^2)^2} \\ &= \frac{\pi}{4\lambda_1\lambda_2(\lambda_2^2 - \lambda_1^2)^3} \left[ 6\lambda_2^{-1}\lambda_1(1 - e^{-\lambda_2 R}) - 2\lambda_2^{-3}\lambda_1^3(1 - e^{-\lambda_2 R}) - \right. \\ &\quad \left. - \lambda_1 R e^{-\lambda_2 R} (1 - \lambda_2^{-2}\lambda_1^2) - 6\lambda_1^{-1}\lambda_2(1 - e^{-\lambda_1 R}) + \right. \\ &\quad \left. + 2\lambda_1^{-3}\lambda_2^3(1 - e^{-\lambda_1 R}) + \lambda_2 R e^{-\lambda_1 R} (1 - \lambda_1^{-2}\lambda_2^2) \right] \end{aligned}$$

sustituyendo en (II.37) y haciendo una serie de simplificaciones obtenemos:

$$W = \frac{z_1 z_2 e^2}{2R} (\lambda_2 R + 2) e^{-\lambda_2 R} - \frac{z_1 z_2 e^2}{2R} (\lambda_1 R + 2) e^{-\lambda_1 R} + \frac{z_1 z_2 e^2 \lambda_1^2 \lambda_2^2}{2R (\lambda_2^2 - \lambda_1^2)^3} \times$$

$$\times \left[ (-6\lambda_2^{-1} \lambda_1 + 2\lambda_2^{-3} \lambda_1^3 - \lambda_1 R + \lambda_2^{-2} \lambda_1^3 R) e^{-\lambda_2 R} + (6\lambda_1^{-1} \lambda_2 - 2\lambda_1^{-3} \lambda_2^3 + \right.$$

$$\left. + \lambda_2 R - \lambda_1^{-2} \lambda_2^3 R) e^{-\lambda_1 R} \right]$$

Y factorizando se obtiene finalmente la expresión para la interacción electrostática entre átomos distintos.

$$W = \frac{z_1 z_2 e^2}{R} \left[ (\lambda_2 R + 2) e^{-\lambda_2 R} + (\lambda_1 R + 2) e^{-\lambda_1 R} + \frac{(2\lambda_1^6 - 6\lambda_1^4 \lambda_2^2 - \lambda_1^2 \lambda_2^3 R + \lambda_2 \lambda_1^6 R)}{(\lambda_2^2 - \lambda_1^2)^3} e^{-\lambda_2 R} \right.$$

$$\left. + \frac{(2\lambda_2^6 - 6\lambda_2^4 \lambda_1^2 - \lambda_2^2 \lambda_1^3 R + \lambda_1 \lambda_2^6 R)}{(\lambda_2^2 - \lambda_1^2)^3} e^{-\lambda_1 R} \right] \quad \text{--- (II.39)}$$

Se debe recalcar que para los cálculos de (II.38) y (II.39) se usan densidades construidas en base a funciones hidrogenoides. Inseguida procederemos a calcular la interacción coulombiana de una manera más general introduciendo los orbitales de Hartree-Fock-Slater (38) para la funcional de densidad.

Ahora tratemos el caso general de dos átomos cualesquiera. Entonces definamos la densidad de carga total,

$$\rho_T(\eta) = z_1 \delta(\eta) - \sum_i w_i \rho_i(\eta) \quad ; \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad \text{--- (II.40)}$$

En (II.40) los  $w_i$  indican la población electrónica por orbital y  $\rho_i(\eta)$  es la densidad por orbital.

Como estamos tratando el caso general la  $\rho_i(\eta)$  estará dada por el módulo al cuadrado de los orbitales Hartree-Fock-Slater (38).

Por lo tanto:

$$\rho_i(r_j) = |\psi|^2 \quad \text{----(II.41)}$$

donde  $\psi_{n_1 n_2}(\vec{r}) = \sum_p N_p C_p r^{n_p-1} e^{-\xi_p r} Y_l^m(\theta, \varphi)$

con  $C_p, n_p, \xi_p$  parámetros variacionales y

$$N_p = [(2n_p)!]^{-1/2} (\xi_p)^{n_p+1/2} \quad \text{la constante de normalización.}$$

Los orbitales recién introducidos tienen dependencia angular; pero si exigimos simetría esférica en la densidad electrónica, debemos promediar sobre los armónicos esféricos,

$$\frac{1}{4\pi} \int d\Omega Y_l^m(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} \quad \text{ya que estos son funciones}$$

normalizadas.

Considerando lo anterior expuesto la densidad se expresa:

$$\rho_i(r_j) = \frac{1}{4\pi} \sum_p \sum_q N_p C_p N_q C_q r_j^{n_p+n_q-2} e^{-(\xi_p+\xi_q)r_j}$$

Definamos a manera de simplificar, las siguientes constantes

$$K_{pq} = N_p C_p N_q C_q$$

$$Y_{pq} = n_p + n_q$$

$$\xi_{pq} = \xi_p + \xi_q$$

por consiguiente la densidad de carga total es:

$$\rho_T(r_j) = \sum_i z_i e \delta(r_j) - \frac{1}{4\pi} \sum_i w_i \sum_{p,q} K_{pq} r_j^{Y_{pq}-2} e^{-\xi_{pq} r_j} \quad \text{----(II.42)}$$

Ahora supongamos que  $j$  toma los valores 1 y 2, tal que

$$\rho_T(r_1) = \sum_i z_i e \delta(r_1) - \rho_1(r_1)$$

$$\rho_T(r_2) = \sum_i z_i e \delta(r_2) - \rho_2(r_2)$$

Por lo tanto sustituyendo las densidades respectivas en la expresión general se tiene:

$$W = \frac{32\pi}{R} \int_0^\infty dk \frac{\text{sen } ka R}{k} \int_0^\infty dr_1 \rho_T(r_1) r_1 \text{sen } kr_1 \int_0^\infty dr_2 \rho_T(r_2) r_2 \text{sen } kr_2$$

entonces

$$W = \frac{32\pi}{R} \int_0^\infty dk \frac{\sin kr}{k^3} \int_0^\infty dr_1 [z_1 e^{\beta(r_1)} - \rho_1(r_1)] r_1 \sin kr_1 \int_0^\infty dr_2 [z_2 e^{\beta(r_2)} - \rho_2(r_2)] r_2 \sin kr_2$$

después de sustituir explícitamente las densidades electrónicas uno y dos y además considerando que

$$\int_0^\infty dr \delta(r) r \sin kr = \frac{1}{4\pi}$$

efectuando el álgebra resulta:

$$W = \frac{32\pi}{R} \left\{ \frac{z_1 z_2 e^{\beta^2}}{(4\pi)^2} \int_0^\infty dk \frac{\sin kr}{k^2} - \frac{z_1 e}{4\pi} \int_0^\infty dk \frac{\sin kr}{k^3} I_2(k) - \frac{z_2 e}{4\pi} \int_0^\infty dk \frac{\sin kr}{k^3} I_1(k) + \int_0^\infty dk \frac{\sin kr}{k^3} I_1(k) I_2(k) \right\} \quad \text{--- (II.43)}$$

Es conveniente hacer notar que las integrales  $I_1(k)$  e  $I_2(k)$  son idénticas, sustituyendo en ellas la expresión explícita para  $\rho_i(r_i)$  respectiva, tenemos:

$$I_i(k) = \frac{\sum w_i}{4\pi} \sum_{pq} k_{pq} \int_0^\infty dr_i r_i^{\nu_{pq}-1} e^{-\nu_{pq} r_i} \sin kr_i$$

Entonces las integrales son del tipo siguiente

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} \sin bx \, dx = (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial a^n} \left( \frac{b}{a^2 + b^2} \right); \quad a > 0, n = 0, 1, 2, \dots$$

por lo tanto

$$I_i(k) = \frac{\sum w_i}{4\pi} \sum_{pq} k_{pq} \left[ (-1)^{\nu_{pq}-1} \frac{\partial^{\nu_{pq}-1}}{\partial \nu_{pq}^{\nu_{pq}-1}} \left( \frac{b}{\nu_{pq}^2 + k^2} \right) \right]$$

Sustituyendo en la expresión (II.43) aparecen integrales del tipo

$$\int_0^\infty \frac{\sin(ax) \, dx}{x(\beta^2 + x^2)} = \frac{\pi}{2\beta^2} (1 - e^{-a\beta}); \quad \beta, \beta > 0, a > 0$$

y después de efectuar las operaciones pertinentes se obtiene:



$$\begin{aligned}
 W = & \frac{32\pi}{R} \left\{ \frac{z_1 z_2 e^2}{(4\pi)^2} \left(\frac{\pi}{2}\right) - \frac{\sum w_i z_i e}{(4\pi)^2} \sum_{rs} k_{rs} (-1)^{y_{rs}-1} \frac{\partial^{y_{rs}-1}}{\partial \eta_{rs}^{y_{rs}-1}} \left(\frac{\pi}{2\eta_{rs}^2}\right) (1 - e^{-R\eta_{rs}}) - \right. \\
 & - \frac{\sum w_i z_i e}{(4\pi)^2} \sum_{pq} k_{pq} (-1)^{y_{pq}-1} \frac{\partial^{y_{pq}-1}}{\partial \eta_{pq}^{y_{pq}-1}} \left(\frac{\pi}{2\eta_{pq}^2}\right) (1 - e^{-R\eta_{pq}}) + \dots \text{--- (II.44)} \\
 & \left. + \frac{1}{(4\pi)^2} \sum_i \sum_c w_i w_c \sum_{pq} \sum_{rs} k_{pq} k_{rs} (-1)^{(y_{pq}+y_{rs})-2} \frac{\partial^{y_{pq}-1}}{\partial \eta_{pq}^{y_{pq}-1}} \frac{\partial^{y_{rs}-1}}{\partial \eta_{rs}^{y_{rs}-1}} \int_0^\infty dk \frac{\text{Sen } kR}{k(\eta_{pq}^2+k^2)(\eta_{rs}^2+k^2)} \right\}
 \end{aligned}$$

Todavía queda una integral por resolver, la cual atacamos por la técnica de fracciones parciales para reducirla a una forma conocida. Obteniéndose como resultado

$$\int_0^\infty dk \frac{\text{Sen } kR}{k(\eta_{rs}^2+k^2)(\eta_{pq}^2+k^2)} = \frac{\pi}{(\eta_{rs}^2-\eta_{pq}^2)} \left[ (e^{-R\eta_{rs}}-1) \left(\frac{1}{2\eta_{rs}^2}\right) + (1 - e^{-R\eta_{pq}}) \left(\frac{1}{2\eta_{pq}^2}\right) \right]$$

la cual sustituimos en (II.44) donde finalmente se tiene:

$$\begin{aligned}
 W = & \frac{32\pi}{R} \left\{ \frac{z_1 z_2 e^2}{(4\pi)^2} \left(\frac{\pi}{2}\right) - \frac{\sum w_i z_i e}{(4\pi)^2} \sum_{rs} k_{rs} (-1)^{y_{rs}-1} \frac{\partial^{y_{rs}-1}}{\partial \eta_{rs}^{y_{rs}-1}} \left(\frac{\pi}{2\eta_{rs}^2}\right) (1 - e^{-R\eta_{rs}}) - \right. \\
 & - \frac{\sum w_i z_i e}{(4\pi)^2} \sum_{pq} k_{pq} (-1)^{y_{pq}-1} \frac{\partial^{y_{pq}-1}}{\partial \eta_{pq}^{y_{pq}-1}} \left(\frac{\pi}{2\eta_{pq}^2}\right) (1 - e^{-R\eta_{pq}}) + \frac{1}{(4\pi)^2} \sum_i \sum_c w_i w_c \times \\
 & \left. \times k_{rs} k_{pq} (-1)^{(y_{pq}+y_{rs})-2} \frac{\partial^{y_{rs}-1}}{\partial \eta_{rs}^{y_{rs}-1}} \frac{\partial^{y_{pq}-1}}{\partial \eta_{pq}^{y_{pq}-1}} \left(\frac{\pi}{\eta_{rs}^2-\eta_{pq}^2}\right) \left[ (e^{-R\eta_{rs}}-1) \left(\frac{1}{2\eta_{rs}^2}\right) + (1 - e^{-R\eta_{pq}}) \left(\frac{1}{2\eta_{pq}^2}\right) \right] \right\} \text{--- (II.45)}
 \end{aligned}$$

Para calcular las derivadas utilizamos la fórmula de Leibnitz para la n-ésima derivada de un producto agregando la derivada de orden cero, debido a que existen constantes. Y es así como finalmente se obtiene el resultado siguiente:

$$\begin{aligned}
 W = & \frac{32\pi}{R} \left\{ \frac{z_1 z_2 e^2}{(4\pi)^2} \left(\frac{\pi}{2}\right) - \frac{\sum w_i z_i e}{(4\pi)^2} \sum_{rs} k_{rs} (-1)^{y_{rs}-1} \sum_{k=1}^{y_{rs}-1} \binom{y_{rs}-1}{k} (y_{rs}-k)! R^k \eta_{rs}^{-(y_{rs}-k+1)} e^{-R\eta_{rs}} - \right. \\
 & - \frac{\sum w_i z_i e}{(4\pi)^2} \sum_{pq} k_{pq} (-1)^{y_{pq}-1} \sum_{k=1}^{y_{pq}-1} \binom{y_{pq}-1}{k} (y_{pq}-k)! R^k \eta_{pq}^{-(y_{pq}-k+1)} e^{-R\eta_{pq}} \text{--- (II.46)} \\
 & + \left(\frac{\pi}{2\eta_{rs}^2}\right) (1 - e^{-R\eta_{rs}}) + \left(\frac{\pi}{2\eta_{pq}^2}\right) (1 - e^{-R\eta_{pq}}) + \frac{1}{(4\pi)^2} \sum_i \sum_c w_i w_c k_{rs} k_{pq} (-1)^{(y_i+y_c-1)} \times \\
 & \left. \times \left(\frac{\pi}{2}\right) \frac{\partial^{y_{rs}-1}}{\partial \eta_{rs}^{y_{rs}-1}} \frac{\partial^{y_{pq}-1}}{\partial \eta_{pq}^{y_{pq}-1}} \left(\frac{e^{-R\eta_{rs}}}{\eta_{rs}^2(\eta_{rs}^2-\eta_{pq}^2)} - \frac{e^{-R\eta_{pq}}}{\eta_{pq}^2(\eta_{rs}^2-\eta_{pq}^2)} - \frac{1}{\eta_{rs}^2-\eta_{pq}^2}\right) \right\}
 \end{aligned}$$

donde  $k = [y, r, 1]$  y hasta aquí se ha llegado en el tratamiento de la interacción entre dos átomos cualesquiera. La dificultad se encuentra en obtener una expresión operacional para el último término de (II.46) en la doble derivada.

Para átomos iguales la dificultad estriba en que  $\left[ \frac{\partial}{\partial x} y(x) \right] \left[ \frac{\partial}{\partial x} y(x) \right] \neq \frac{\partial^2}{\partial x^2} y(x)$  existe otro camino alternativo para éste caso, se debe hacer el cálculo numérico de  $\int_0^{\infty} \frac{\sin kr}{k}$  antes de integrar; pero ésta es una función que oscila muy fuertemente y se tiene problema con la precisión ya que se manejan números muy grandes. La solución del problema por el momento no es posible, pero se seguirá trabajando en esta dirección hasta llegar a su solución. Y aún más se introducirá el formalismo para tratar átomos de capas abiertas. Esto es: considerando la dependencia angular de la densidad electrónica.

Enseguida se discute el potencial de interacción H-H, He-He y He-H como ejemplo de cálculo de interacción.

En las tablas 7 y 8 se muestran los valores de la energía cinética, de intercambio, y coulombiana. Esta última de acuerdo al resultado de Günther que como ya se mostró antes coincide con el desarrollado en el presente trabajo.

También se dan los valores para la energía total de los sistemas H-H y He-He respectivamente.

En el apéndice 4 se exhiben los programas de cálculo, así como sus diagramas de flujo respectivos, para cada uno de los términos mencionados en el párrafo anterior.

A continuación se presentan en la tabla 9 los valores para la energía total de interacción de He-H.

R (a.u.)	$E_t = E_k + E_{\text{exch}} + E_{\text{coul}}$ (a.u.)
0.5	1.6013 D+00
1.0	3.5953 D-01
1.5	1.3093 D-01
2.0	5.5089 D-02
2.5	2.3105 D-02
3.0	9.1961 D-03
3.5	3.3896 D-03
4.0	1.1125 D-03
4.5	3.3870 D-04
5.0	2.8830 D-05
5.5	-3.4169 D-05
6.0	-3.6438 D-05
6.5	-2.5506 D-05
7.0	-1.5285 D-05
7.5	-8.4261 D-06
8.0	-4.4019 D-06
8.5	-2.2139 D-06

Tabla 9

En la figura 14 se grafican los valores correspondientes a la tabla 9 ,donde el mínimo de potencial se encuentra a seis(a.u). Además es novedoso encontrar una región atractiva(configuración de equilibrio) mediante el método de Thomas Fermi.

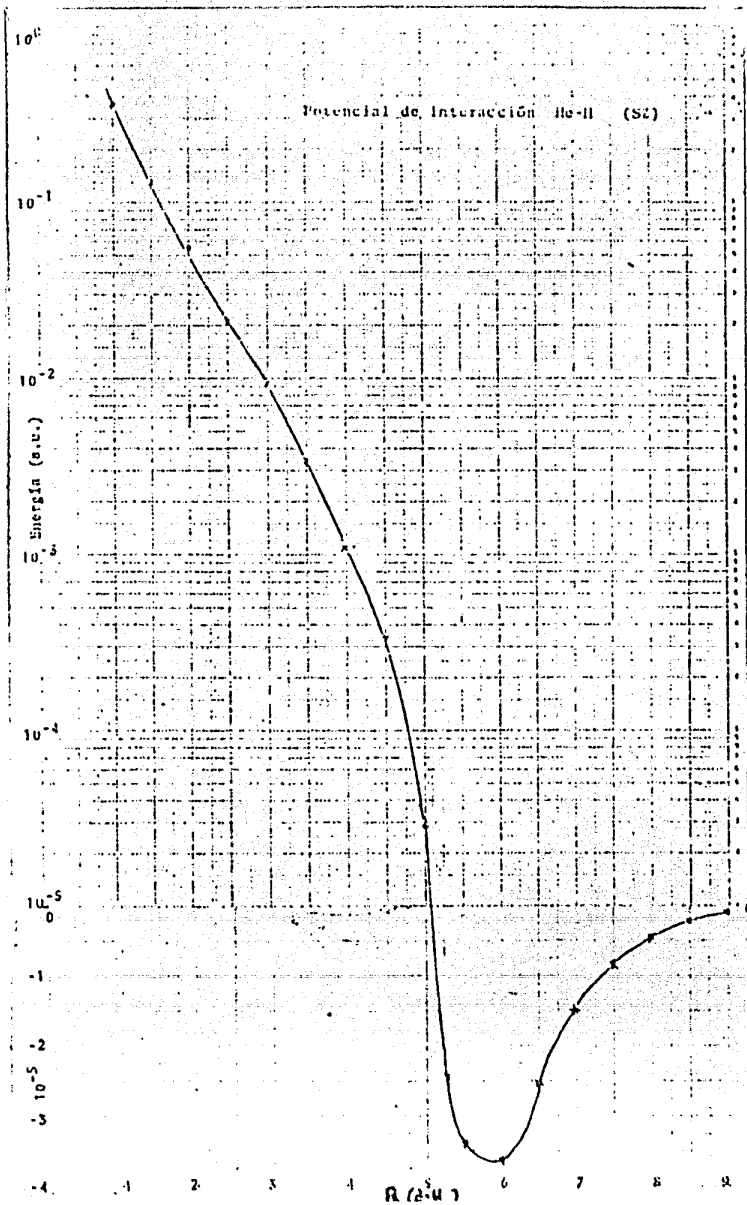


fig. 14

Tabla 7 Potencial de interacción II-II

R (2.U)	$E_h^{st}$	(2.U)	$F_{rech}^{st}$	(2.U)	$F_{cont}^{Guthrie}$	(2.U)	$E_T = F_A + F_{rech} + F_{cont}$	
0.5	0.30214	D+00	-0.10152	D+00	0.81240	D+00	1.0129	D+00
1.0	0.22327	D+00	-0.20503	D-01	0.95862	D-01	2.3232	D-01
1.5	0.14604	D+00	-0.52177	D-01	-0.10322	D-01	7.7491	D-02
2.0	0.57995	D-01	-0.34068	D-01	-0.19279	D-01	5.9817	D-02
2.5	0.50037	D-01	-0.24968	D-01	-0.12776	D-01	1.2323	D-02
3.0	0.27271	D-01	-0.15390	D-01	-0.09178	D-02	4.9612	D-03
3.5	0.14374	D-01	-0.73323	D-02	-0.34250	D-02	1.7567	D-03
4.0	0.74113	D-02	-0.54241	D-02	-0.16074	D-02	3.7980	D-04
4.5	0.32411	D-02	-0.31352	D-02	-0.72876	D-03	-1.7256	D-04
5.0	0.18577	D-02	-0.17887	D-02	-0.32196	D-03	-2.5286	D-04
5.5	0.90972	D-03	-0.10099	D-03	-0.13962	D-03	-2.3980	D-04
6.0	0.43992	D-03	-0.56509	D-03	-0.57650	D-04	-1.8412	D-04
6.5	0.21032	D-03	-0.35378	D-03	-0.25175	D-04	-1.3875	D-04
7.0	0.99506	D-04	-0.13305	D-03	-0.10518	D-04	-5.4062	D-05
7.5	0.46623	D-04	-0.94870	D-04	-0.43566	D-05	-5.2573	D-05
8.0	0.22649	D-04	-0.51677	D-04	-0.17922	D-05	-3.1719	D-05
8.5	0.99696	D-05	-0.38005	D-04	-0.72169	D-06	-1.8767	D-05
9.0	0.45561	D-05	-0.15099	D-04	-0.29720	D-06		
9.5	0.20675	D-05	-0.51015	D-05	-0.12010	D-06		

Tabla 8 Potencial de interacción He-He

R (2.U)	$E_h^{st}$	(2.U)	$F_{rech}^{st}$	(2.U)	$F_{cont}^{Guthrie}$	(2.U)	$E_T = F_A + F_{rech} + F_{cont}$	
0.5	0.22537	D+01	-0.27366	D+00	0.13219	D+01	0.32026	D+01
1.0	0.21007	D+01	-0.21454	D+00	0.12072	D+00	0.76577	D+00
1.5	0.43602	D+00	-0.10310	D+00	-0.83155	D-01	2.4976	D-01
2.0	0.15307	D+00	-0.44704	D-01	-0.27327	D-01	8.0628	D-02
2.5	0.49743	D-01	-0.18179	D-01	-0.77022	D-02	2.3411	D-02
3.0	0.15373	D-01	-0.70556	D-02	-0.18596	D-02	6.3278	D-03
3.5	0.45617	D-02	-0.26809	D-02	-0.47372	D-03	1.9080	D-03
4.0	0.13095	D-02	-0.49167	D-03	-0.10577	D-03	2.0786	D-03
4.5	0.36528	D-03	-0.36004	D-03	-0.24906	D-04	-1.9666	D-05
5.0	0.94349	D-04	-0.12860	D-03	-0.55256	D-05	-2.4776	D-05
5.5	0.26432	D-04	-0.45261	D-04	-0.12058	D-05	-2.0034	D-05
6.0	0.68941	D-05	-0.15719	D-04	-0.25957	D-06	-9.0394	D-06
6.5	0.17211	D-05	-0.53932	D-05	-0.55245	D-07	-3.6763	D-06
7.0	0.44819	D-06	-0.18303	D-05	-0.11644	D-07	-1.3473	D-06
7.5	0.11201	D-06	-0.61444	D-06	-0.24337	D-08	-5.0541	D-07
8.0	0.27692	D-07	-0.20480	D-06	-0.50445	D-09	-1.7261	D-07
8.5	0.62812	D-08	-0.17648	D-07	-0.10409	D-09	-6.0970	D-08
9.0	0.16467	D-08	-0.22181	D-07	-0.21234	D-10	-2.0555	D-08
9.5	0.29051	D-09	-0.72201	D-08	-0.43500	D-11	-0.8315	D-09

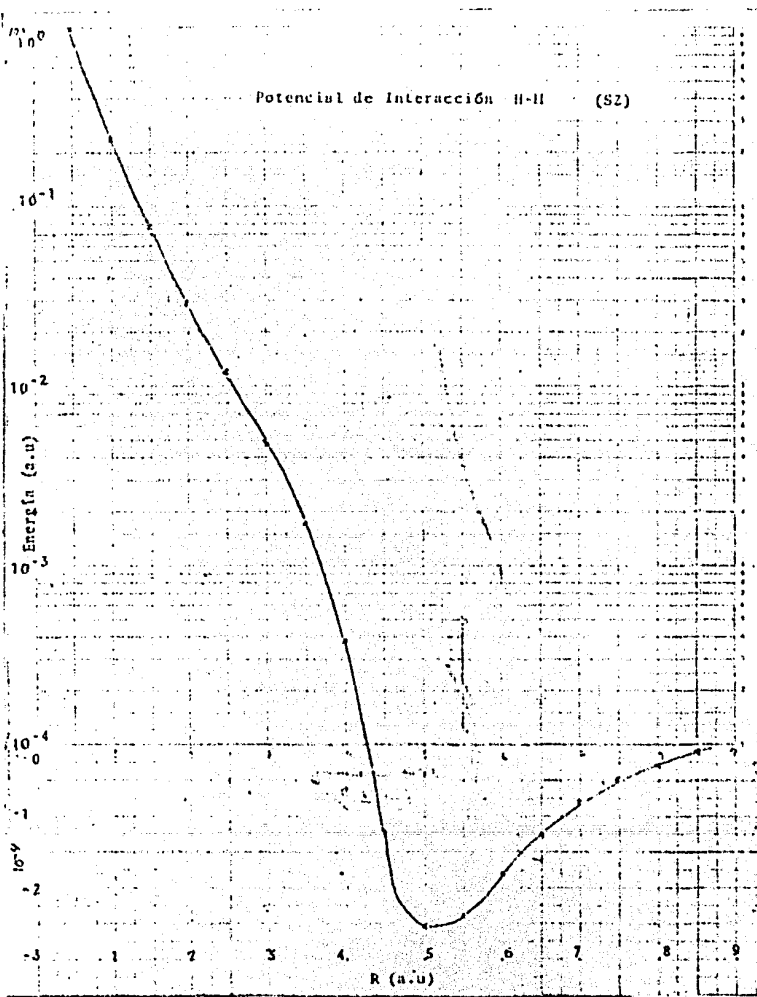


fig. 15

Nota: En este trabajo solo se toma en cuenta el singuleto por comparación con (fig. 15)

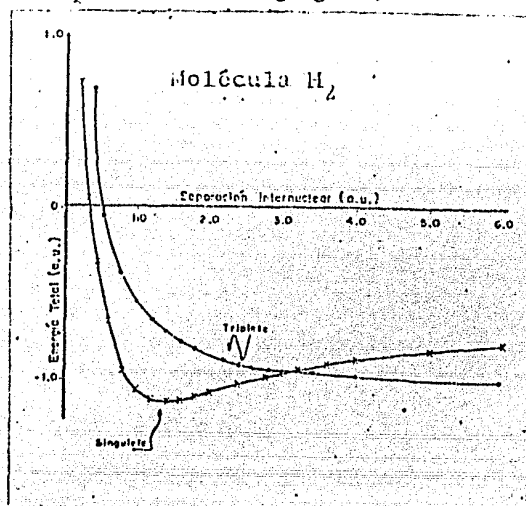


fig. 16

El potencial H-H (fig. 15) lo comparamos con las curvas obtenidas por cálculos más exactos como son los ab initio(40). donde entiendase por ab initio como el tratamiento mecano-cuántico de la estructura electrónica.

El término ab initio es lo opuesto al semiempírico, esto implica que no hay aproximaciones y se usan funciones de onda determinadas por la minimización de la energía total.

Nótese el gran desacuerdo que existe entre los cálculos más exactos hasta ahora conocidos (ab initio), representados en la figura 16 con los efectuados por el método de Thomas-Fermi en el presente trabajo. La explicación a esta discrepancia estriba en que el método estadístico no es muy bueno para sistemas como el H-H con un solo electrón. Un resultado novedoso (fig. 15) es el de encontrar una configuración de equilibrio (zona atractiva) en la curva de potencial mediante el método de Thomas-Fermi.

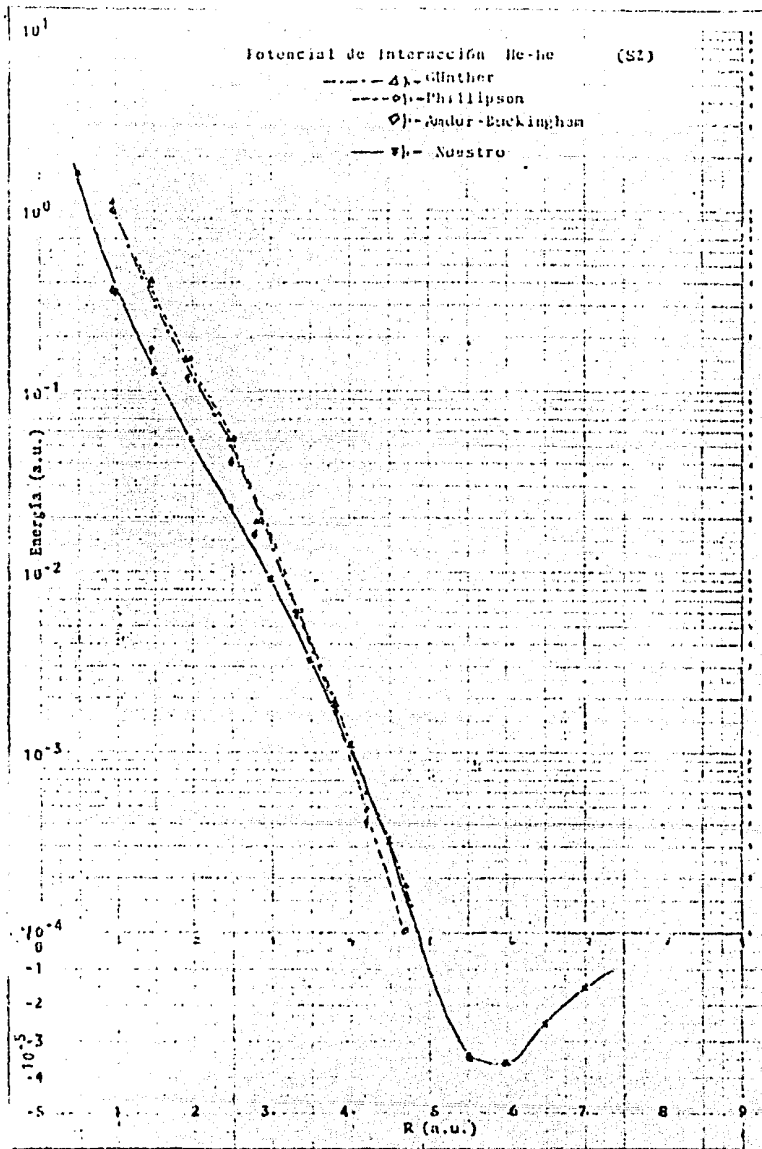


fig. 17



Potencial de interacción He-He.

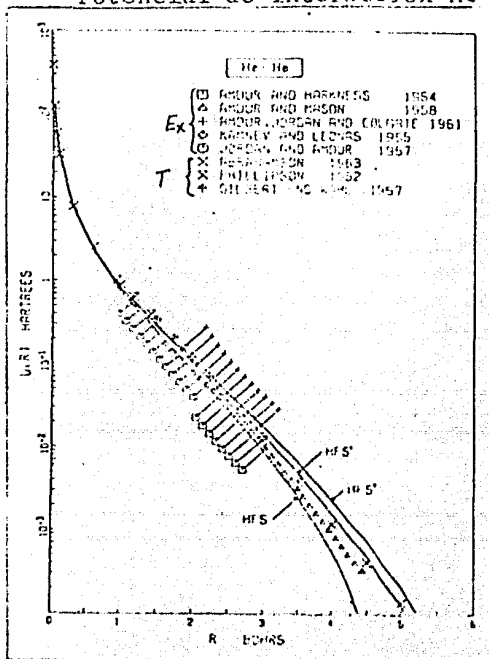


fig. 18

En la figura 18 se comparan los resultados obtenidos por Wilson y Bisson (64), líneas sólidas, con los de otros trabajos. De los cuales los primeros cinco ( $E_x$ ) son experimentales y los últimos tres son teóricos (T). Se presenta la siguiente notación:

HFS.- En el término de intercambio se incluye lo que en (64) llaman corrección de extremo.

HFS''.- Término de intercambio de Kohn-Sham incluyendo.....extremo.

HFS' .- " " " " excluyendo " " "

Si ahora comparamos (fig. 18) con la curva obtenida en el presente trabajo (fig. 17), para ésta a distancias pequeñas en la región de potencial repulsivo se subestima la interacción, pero para distancias grandes es más bien un promedio entre las cotas

dadas por (fig.18), entonces HFS subestima y HFS' sobrestima con respecto al cálculo hecho aquí. Sin embargo nuestros resultados de la figura 17 están de acuerdo con los presentados por Amdur y Mason en la figura 18. Los resultados de Wilson y Bisson comparados con los de Günther y Phillipson (36) coinciden de manera aceptable.

Los potenciales de interacción entre un número de átomos de capa cerrada se ha calculado por los procedimientos antes descritos. Las funciones de densidad electrónicas en el modelo de Gordon-Kim, se calculan por medio de las funciones de onda de Hartree-Fock-Slater dadas por Clementi (38).

Los resultados se presentan en las figuras 15-18 junto con sus respectivas tablas de valores. Obtenemos resultados razonablemente precisos comparados con los experimentales. Excepto para el H-H.

Debido a su simplicidad nuestro cálculo toma un tiempo de cómputo muy corto.

## CAPÍTULO III

### IMPORTANCIA DEL POTENCIAL INTERATÓMICO EN COLISIONES ATÓMICAS.

#### RESUMEN

En este capítulo se hace una revisión monográfica sobre la importancia de los potenciales interatómicos. Planteándose el concepto de frenamiento nuclear y frenamiento electrónico, revisando también los aspectos afines a tales fenómenos. Se recalca la importancia que tiene el uso de potenciales realistas a bajas energías fundamentalmente. En base a la teoría de Firsov, se trata el frenamiento electrónico exclusivamente.

III.A

CONCEPTO DE SECCIÓN EFICAZ

Supongamos que tenemos un haz de proyectiles que inciden sobre los átomos de un blanco determinado, donde se supondrá que solo ocurren colisiones binarias, i.e. son estadísticamente independientes. Una fracción del haz sufrirá una dispersión por unidad de tiempo dentro de un elemento de ángulo sólido en un cierto sistema de referencia.

En el sistema del centro de masa, sea "b" el parámetro de impacto entre un proyectil y el blanco, si suponemos un potencial isotrópico el número de partículas que inciden y atraviesan el elemento de superficie  $d_s = 2\pi b db$  será dispersado entre un ángulo  $\theta_{cm}$  y

$\theta_{cm} + \delta\theta_{cm}$ . Por lo tanto el número de partículas incidentes entre  $b$  y  $b + \delta b$  es igual al número de partículas dispersadas entre  $\theta_{cm}$  y  $\theta_{cm} + \delta\theta_{cm}$ . Es:

$$2\pi \phi_p b db = 2\pi \sigma(\theta_{cm}) \sin \theta_{cm} d\theta_{cm}$$

Esquemáticamente tenemos la situación siguiente,

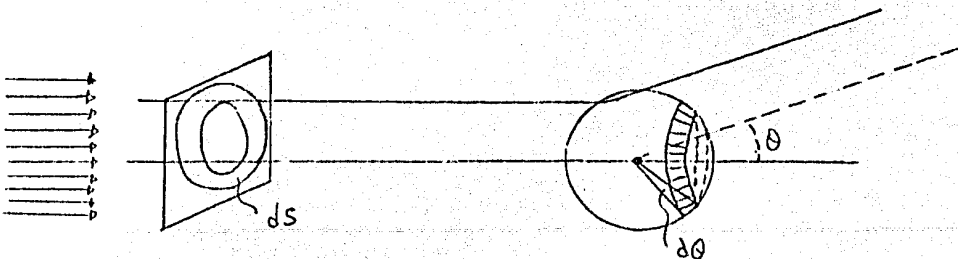


figura 19

donde  $\phi_p$  es el flujo de partículas que inciden y  $\sigma(\theta_{cm})$  es la sección eficaz diferencial de dispersión elástica.

Despejando  $\sigma$  de la expresión recién escrita, tenemos:

$$\sigma_{el}(\theta_{cm}) = - \frac{b}{\sin \theta_{cm}} \left( \frac{d b}{d \theta_{cm}} \right) \quad \text{----(III.1)}$$

La ecuación (III.1) es válida solo si tenemos un potencial dispersor monotónico. La sección total de dispersión elástica es entonces:

$$\sigma_T(b, E) = \int \sigma_{el}(\theta_{cm}) d\Omega \quad \text{---(III.2)}$$

La sección eficaz se puede interpretar como una medida de la probabilidad de que un cierto tipo de evento ocurra. En nuestro caso dicho evento se refiere a que el proyectil pierda una cierta cantidad de energía en la colisión y que sea defletrado a un cierto ángulo con respecto a la dirección de incidencia.

Como ya se mencionó antes en este concepto es de gran importancia la forma del potencial de interacción.

Dentro de un proceso de dispersión, el proyectil puede sufrir una colisión elástica o inelástica según sea el estado final de éste y el blanco, la pérdida de energía se puede dar en dos procesos diferentes según el tipo de interacción de las partes que coliden. En este sentido vamos a tratar con dos clases de colisiones: elástica e inelástica.

Las colisiones elásticas son las más simples de tratar, sin embargo las de este tipo se encuentran menos frecuentemente en la naturaleza. En una colisión elástica el sistema (proyectil-blanco) se mantiene con su misma energía interna antes y después del evento, y simplemente se altera su estado de movimiento.

En las colisiones inelásticas, la situación es diferente. En este tipo de evento ambos (proyectil y blanco) pueden experimentar

cambios en su energía interna después de la colisión.

El concepto de sección eficaz diferencial permite calcular la probabilidad de que una fracción de partículas incidentes sobre un blanco fijo (53), sufra una deflexión (colisión elástica) entre un ángulo  $\theta_{cm}$  y  $\theta_{cm} + d\theta_{cm}$ . Es evidente que en cada colisión el proyectil cede una parte de su energía cinética de incidencia, esto es, conforme penetra en el blanco se va frenando.

El interés aquí es calcular la pérdida de energía por unidad de camino recorrido, i.e.  $\frac{dE}{dR}$  que se llama poder de frenamiento. Para dispersión elástica existe una relación directa entre ángulo de dispersión y la energía transferida, de lo anterior la sección transversal diferencial para la pérdida de energía será:

$$\sigma(E, T) = \frac{d\sigma}{dT} dT \quad \text{---(III.3)}$$

donde E es la energía cinética inicial del proyectil y T la energía transferida en la colisión.

La sección transversal de frenamiento se define como

$$S = -\frac{1}{V} \frac{dE}{dR} \quad \text{---(III.4)}$$

donde  $V$  es el número de átomos por unidad de volumen y R se refiere al grosor del material.

El signo menos de (III.4) aparece debido a que la energía disminuye conforme R aumenta.

Cuando la colisión es tal que no hay cambios en la energía interna del proyectil o blanco. La pérdida de energía será elástica y generalmente corresponde a la usada por el proyectil para cambiar el estado de movimiento de los átomos blanco como un todo. En

Este caso se habla de poder de frenamiento nuclear. Por el contrario, para colisiones donde la estructura electrónica está involucrada, la energía se transfiere a los electrones y la pérdida de ésta será inelástica. Entonces hablamos del poder de frenamiento electrónico.

### III.B

#### FRENAMIENTO NUCLEAR.

Las colisiones elásticas nucleares se tienen como fuente dominante de la pérdida de energía. Esto es: conforme decrece la velocidad del proyectil, éste tiende a ser neutralizado y la interacción coulombiana tiende al mínimo. En esta situación el proyectil será elásticamente dispersado siguiendo una trayectoria regida por el potencial de interacción con los átomos del blanco, hasta que éste sea termalizado o atrapado en el medio. Entonces el ión se habrá frenado.

Ahora nos preguntamos cuál es la función e importancia del potencial interatómico en el caso de frenamiento nuclear. En una colisión binaria (dos cuerpos) el proyectil incide sobre un blanco que actúa como centro dispersor, esta situación obedece a una ecuación de trayectoria, como en mecánica clásica, que depende de ciertos parámetros como son: el parámetro de impacto, la masa de proyectil y blanco, la energía y la distancia de máxima aproximación del proyectil  $p_c$ .

Le teoría clásica de colisiones se sabe que existe una relación directa entre el ángulo de deflexión y el parámetro de impacto.

$$\Theta_{cm} = \pi - 2b \int_{p_c}^{\infty} \frac{dp}{p^2} \left[ 1 - \frac{b^2}{p_c^2} - \frac{V(p)}{E_{rel}} \right]^{-1/2} \dots (III.5)$$

con  $E_{rel} = \frac{1}{2} \frac{M_p M_t}{M_p + M_t} u_0^2$ , y  $\rho_c$  es la distancia de máxima aproximación dada por la solución de la ecuación

$$f(\rho) = \left[ 1 - \frac{b^2}{\rho^2} - \frac{V(\rho)}{E_{rel}} \right]^{1/2}$$

Se tiene también que la energía transferida en una colisión elástica es:

$$T(\theta_{cm}) = \frac{4M_p M_t}{(M_p + M_t)^2} E_0 \sin^2\left(\frac{\theta_{cm}}{2}\right) \quad (III.6)$$

donde  $M_p$  y  $M_t$  son las masas del proyectil y blanco respectivamente  $E_0$  la energía cinética inicial del proyectil.

Si tomamos en cuenta que la ecuación (III.4) se puede escribir como:

$$\frac{1}{v} \frac{dE}{dR} = \int T \frac{d\sigma}{dT} dT \quad (III.7)$$

entonces utilizando (III.6) y la forma explícita del potencial en (III.5), es posible evaluar la sección transversal diferencial de dispersión elástica. Y entonces de acuerdo a (III.7) la sección transversal de frenamiento nuclear

$$S_n = -\frac{1}{v} \frac{dE}{dR} \quad (III.8)$$

Es de esperarse que la ecuación (III.5) no tenga soluciones analíticas en la mayoría de los casos por lo que se debe resolver numéricamente.



Una descripción más realista de la sección transversal de frenamiento nuclear, estará dada por el uso de un potencial más realista como: los cálculos ab initio para potenciales repulsivos los cuales sugieren que una descripción adecuada la tenemos en términos de la Born-Mayer más un término de Coulomb apantallado; esto es:

$$V(R) = \frac{z_p z_r}{R} \left( \frac{e^2}{a_0} \right) [AR e^{-\alpha R} + e^{-\beta R}] \quad (\text{III.9})$$

donde  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $A$  son cantidades que se obtienen de los resultados ab initio. Y  $a_0$  el radio de Bohr.

Al igual que la expresión anterior existen otras aproximaciones al potencial como son las de: Lindhard, Scharff and Schiøtt (61) y más recientemente Wilson et. al (54) introdujeron un formalismo más realista cuya expresión para la sección de frenamiento nuclear es,

$$S_n = S_n (8.462 z_p z_r M_p) (M_p + M_r)^{-1} (z_p^{2/3} + z_r^{2/3})^{-1/2}$$

con  $S_n = 0.5 \ln(1+l) (1+0.10718 e^{0.37544 l})^{-1}$  donde  $l$  se define como

$$l = 32.53 M_r E [z_p z_r (M_p + M_r) (z_p^{2/3} + z_r^{2/3})^{1/2}]^{-1}$$

En este caso  $S_n$  está dada en unidades de  $10^{-15}$  e.v.  $\text{cm}^2/\text{átomo}$  y  $E$  es la energía del ión.

### III.C FRENAMIENTO ELECTRONICO

La gran mayoría de procesos de colisión en la naturaleza involucra transferencia de energía del proyectil a los electrones

del blanco (colisión inelástica).

Dentro del rango de altas energías existen varias teorías para tratar el frenamiento electrónico, como son las de Bohr y Bethe, sin embargo en ellas se supone siempre trayectoria rectilínea; i.e. el potencial no importa. Pero para más bajas energías se espera que el potencial tenga algún efecto.

Existen experimentos (57) donde se muestra que cuando un ión incide sobre un átomo y es dispersado por éste último, el estado de carga del proyectil generalmente cambia. El estado final, para un cierto ángulo de dispersión, tiene una fuerte dependencia de la energía con la que incide y la información experimental (62,57) indica que hay más probabilidad de captura que de pérdida de electrones.

Una explicación cualitativa a dicho fenómeno puede obtenerse si pensamos que el campo eléctrico del ión incidente es lo suficientemente intenso como para capturar al electrón. Aún cuando en una sucesión de colisiones el electrón sea capturado y devuelto a otro átomo blanco, finalmente el ión irá perdiendo energía de manera que el tiempo de colisión aumenta con el consiguiente aumento de la probabilidad de captura, i.e. el electrón queda atrapado por el campo del ión.

Lo anterior indica que un proceso de colisión, el proyectil puede interactuar fuertemente con los electrones del blanco, dando lugar al frenamiento electrónico. Este proceso de captura y desnudamiento fue tratado primeramente por Bohr (59-60) definiendo una carga efectiva en la interacción electrónica, la cual

decrecerá muy rápido debido a la transferencia de momento del proyectil al blanco.

De acuerdo a Bohr, la transferencia de energía en la colisión para los electrones libres, se debe a que el tiempo de interacción es mucho más pequeño que el periodo orbital del movimiento de los electrones. Sea  $v$  y  $v_0$  la velocidad del proyectil y del electrón de las últimas capas respectivamente. Entonces se debe cumplir la siguiente situación  $v \gg v_0$ , si  $v \ll v_0$  el tiempo de colisión es largo y permite el reacomodo de los electrones en su movimiento orbital y por consiguiente absorben mucho menos energía en la colisión.

Bohr también propone un modelo semi-mecánico del átomo, para efectos de explicar el fenómeno de frenamiento electrónico, el cual considera al átomo como un ensemble de osciladores armónicos cargados excitados por el campo uniforme del proyectil i.e. considero los efectos de enlace en los electrones. Bajo éstas ideas Bohr obtuvo finalmente una expresión para la sección transversal de frenamiento electrónico, dada por:

$$S_e = \frac{4\pi z_1 z_p^2 e^4}{m_e v^2} \ln \left( \frac{1.123 m_e v^3}{z_p e^2 \langle \omega \rangle} \right) \quad (\text{III.10})$$

donde la frecuencia característica promedio  $\langle \omega \rangle$  es una media geométrica definida como:

$$z_1 \ln \langle \omega \rangle = \sum_j f_j \ln \omega_j$$

con  $f_j$  la magnitud de oscilación de un grupo de electrones, tal que

$$\sum_j f_j = z_1$$

Este fue el primer tratamiento teórico sobre la colisión de una partícula rápida cargada y un átomo blanco, donde la transferencia de energía se debe a la excitación de los grados internos de libertad del átomo. El modelo es puramente clásico ya que se desarrolló antes del advenimiento de la mecánica cuántica, alrededor de 1915.

Considerando los efectos cuánticos, discretización de la energía, indeterminación en la localización y el momento de los electrones, se trató de introducirlos en el tratamiento del problema y fue Bethe quién dió solución al problema (1930) al determinar la solución cuántica al aplicar la primera aproximación de Bohr.

Bethe considera la transferencia de momento como un efecto dinámico, en contraste con la teoría de Bohr la cual tiene dependencia del parámetro de impacto con la transferencia de energía i.e. distingue entre una colisión cercana y lejana.

Se propone el hamiltoniano para el sistema completo como la suma de tres términos que son: el hamiltoniano para partícula libre (proyectil), para el átomo libre y la interacción entre proyectil y blanco. Donde éste último se trata como una pequeña perturbación al sistema proyectil-átomo. Siguiendo con el tratamiento usado en teoría de perturbaciones se tiene finalmente la expresión para la sección transversal de dispersión para el frenamiento electrónico en la teoría de Bethe.

$$S_e = -\frac{1}{v} \frac{dE}{dR} = \sum_n (E_n - E_0) \frac{d\sigma_n}{d\Omega} d\Omega$$

(III.11)

donde la suma se hace sobre todos los estados atómicos y  $\sigma_n$  es la

sección transversal total inelástica,  $E_0$  es la energía del estado base y  $E_n$  energía del estado  $n$ , es el número de átomos por unidad de volumen.

Explícitamente en términos de las funciones de onda atómicas sobre las coordenadas electrónicas, la sección de frenamiento electrónico es:

$$S_e = \frac{4 Z_p^2 e^4 N_p}{h^3 v_0} \sum_n \int (E_n - E_0) \frac{h^3}{4\pi} \left| \langle \psi_n | \sum_{j=1}^{Z_p} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} | \psi_{n_0} \rangle \right|^2 d\Omega \quad (\text{III.12})$$

donde  $q$  es el momento transferido,  $q = \vec{k}_0 - \vec{k}'$ .

Finalmente la ecuación de Bethe para el frenamiento electrónico es:

$$S_e = \frac{4\pi Z_p^2 Z_T}{m_e v_0^2} e^4 \ln \left( \frac{2m_e v_0^2}{\langle I \rangle} \right) \quad (\text{III.13})$$

donde  $\langle I \rangle$  se define como una media logarítmica de la energía de excitación.

$$\ln \langle I \rangle = \sum_n g_{nn_0} \ln (\gamma_{nn_0})$$

$$\text{con } g_{nn_0} = \frac{2m_e}{h^3 Z_T} \left( \frac{1}{3} \right) (E_n - E_0) \left| \langle \psi_n | \sum_{j=1}^{Z_p} \vec{r}_j | \psi_{n_0} \rangle \right|^2 \quad y$$

$$\gamma_{nn_0} = E_n - E_0$$

Nótese en el tratamiento hecho hasta ahora, la ausencia del potencial, como se menciona al principio para teorías a altas energía (Bohr y Bethe).

III.D. IMPORTANCIA DEL POTENCIAL EN COLISIONES A BAJAS  
ENERGIAS

Los potenciales interatómicos basados en el modelo estadístico del átomo de Thomas-Fermi tienen una aplicabilidad universal y han sido empleados ampliamente en los tratamientos de poder de frenamiento nuclear.

Estos potenciales generalmente tienen la forma de un término Coulombiano multiplicado por una función de apantallamiento electrónico, las más notables de ellas son: la aproximación de Sommerfeld, la de Moliere y el potencial de Bohr. De ésta manera la interacción se puede aplicar de una manera universal si la función de apantallamiento se conoce. Este formalismo tiene tanto ventajas como desventajas, las primeras son: la universalidad sencillez, etc. en referencia a las segundas podemos mencionar la poca precisión del método.

El método más preciso es el de Hartree-Fock y algunas extensiones de él además podemos cubrir todo el rango de separaciones interatómicas, en contraste con el Thomas-Fermi que se va a cero para distancias grandes; pero existe una dificultad computacional al efectuar cálculos con ellos, de tal manera que se vuelven inadecuados para sistemas con muchos electrones.

La región repulsiva de bajas energías del potencial interatómico es la más importante para los cálculos de frenamiento nuclear. Se emplea el método de electrón-libre por ser computacionalmente simple y rápido y da buenos resultados comparados con el nivel de precisión de los métodos Hartree-Fock.

Las densidades electrónicas se calculan usando la aproximación de electrón-libre, introduciendo correcciones mecánico-cuánticas en la región de traslape para la energía cinética y de intercambio, Gordon y Kim toman también un término de correlación.

Los resultados experimentales muestran que el uso de potencia les estadísticos en el cálculo del poder de frenamiento nuclear están en un error de hasta más del 100%; pero que sin embargo se pueden reducir hasta un 10% con el uso de potenciales más realistas.

Por ejemplo tómesese el potencial

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \phi(R) \quad (\text{III.14})$$

donde R es la separación interatómica, e la carga del electrón, y  $Z_1, Z_2$  son los números atómicos de los elementos. La función  $\phi(R)$  es la función de apantallamiento dada por:

$$\phi(R) = \sum_{i=1}^3 c_i e^{-\frac{b_i R}{a}} \quad (\text{III.15})$$

con  $a = 0.8853 a_0 / (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3}$  el radio de apantallamiento.

Los coeficientes se dá una serie de valores para los coefici entes  $c_i, b_i$  determinados por mínimos cuadrados para cada una de las interacciones indicadas se comparan con los correspondientes para la función de Molière y con un valor promedio, que corresponda a

todas las interacciones de los átomos neutros. Se consideran és tos valores promedio de los parámetros para representar una fun ción de apantallamiento realista en los cálculos universales del poder de frenamiento nuclear.

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>
He-Bc <sup>o</sup>	0.024829	0.827418	0.147752	0.103251	0.749127	2.905352
He-Mb	0.289907	0.429335	0.280758	0.322526	0.770095	2.432958
Kr-C	0.190945	0.473674	0.335381	0.278514	0.637174	1.919249
He-Al <sup>+++</sup>	0.142110	0.661703	0.196187	0.601562	0.601562	3.460996
Promedio	0.006905	0.166929	0.826165	0.131825	0.307856	0.916760
Molière	0.35	0.55	0.10	0.5	1.2	6.0

Ahora para el cálculo del poder de frenamiento nuclear tomemos en cuenta las ecuaciones (III.5) y (III.1) que nos representan la ecuación de la trayectoria y la sección transversal diferencial de dispersión respectivamente.

El poder de frenamiento nuclear  $\frac{dE}{dR}$  se obtiene de

$$\frac{dE}{dR} = N \int_0^{T_m} T \sigma(T) dT \quad (III.16)$$

donde T es la energía transferida al átomo blanco,  $T = \mu E \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2}$  y  $\mu = 4 M_1 M_2 / (M_1 + M_2)^2$ ,  $\sigma(T)$  es la sección transversal de energía transferida,  $T_m$  es la máxima energía transferida  $T_m = \mu E$ , N es la densidad atómica del blanco. La sección transversal de transferencia de energía es

$$\sigma(T) = \frac{4\pi}{\mu E} \sigma(0) \quad (III.17)$$



donde la energía reducida  $\epsilon$  es:

$$\epsilon = a N_2 E / z_1 z_2 e^2 (M_1 + M_2) \quad (\text{III.19})$$

y 
$$c = \frac{\epsilon}{E}$$

con "a" el radio de apantallamiento. Cuando se convierte la energía "E" en la energía reducida para ambos lados de la ecuación (III.16) se debe reducir también el parámetro R asociado a  $\beta$ . Entonces:

$$\beta = \pi a^2 H N R \quad (\text{III.20})$$

Por integración numérica de la ecuación (III.16) el poder de frenamiento nuclear reducido  $S_n(\epsilon)$ , se ha determinado por los potenciales Thomas-Fermi (Sommerfeld), Moliere y Bohr.

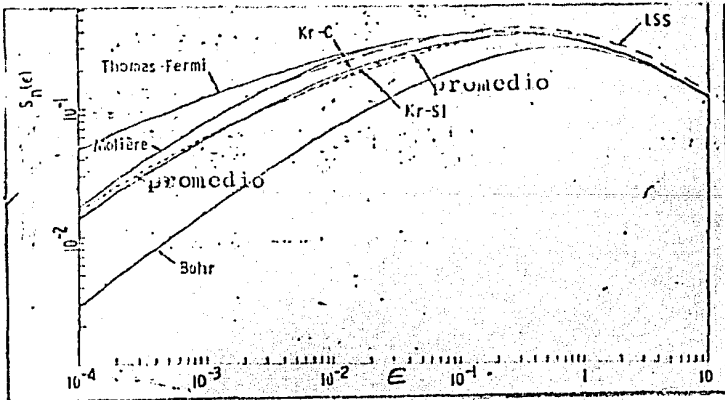
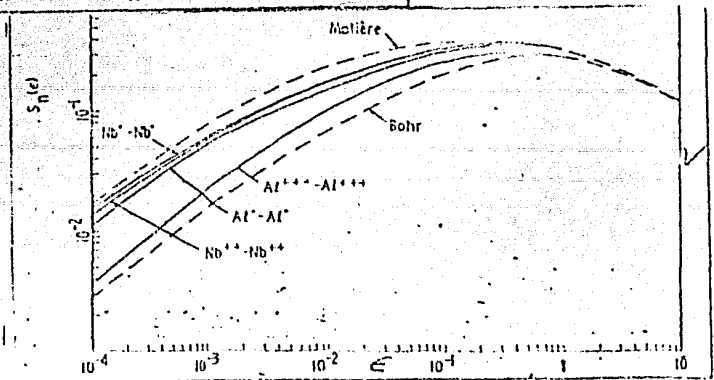


fig. 20

fig. 21



En la figura 20 se muestra  $S_n(\epsilon)$  Vs  $\epsilon$  para los potenciales Thomas-Fermi (Sommerfeld), Moliere y Bohr. También se incluyen dos resultados para la aproximación de electrones libres de Kr-Si, los potenciales promedio, y los resultados aproximados de Lindhard et. al (61).

Nótese que el potencial Thomas-Fermi (Sommerfeld) predice un alto poder de frenamiento. Lo mismo que Bohr da una Subestimación del poder de frenamiento. Los resultados de Moliere se encuentran entre los dos extremos anteriores y un poco más arriba de los resultados para el potencial realista de Kr-C y Kr-Si. Estos dos últimos dan resultados muy semejantes.

Los resultados de Linhard et. al no se aplican a bajas energías, pero se usan aquí por propósito de comparación para  $\epsilon \geq 0.001$ . El poder de frenamiento calculado del potencial promedio también se muestra que está de acuerdo con los resultados para Kr-C Kr-Si.

Los efectos del estado de carga en el poder de frenamiento a bajas energías es bastante significativo (fig. 21 ) nótese por ejemplo los sistemas  $Al^0-Al^0$  y  $Al^{+++}-Al^{+++}$ , entonces el poder de frenamiento decrece y para "Z" grandes aumenta.

Se ha demostrado entonces que los potenciales interatómicos calculados de primeros principios en la aproximación de electron-libre son suficientemente precisos para predecir los rangos de baja energía de átomos en sólidos. Se ha demostrado además que estos rangos son bastante sensitivos con respecto al potencial escogido y que la aproximación de Molière se encuentra bastante cerca a la curva teórica desarrollada.

El rango de validez para la energía reducida en este método es:  
 $0.03 \leq \epsilon \leq 0.3$

### III.E. IMPORTANCIA DEL POTENCIAL EN COLISIONES DONDE EL FRENAMEIENTO ELECTRONICO ES DOMINANTE

El modelo de Firsov para el cálculo de la pérdida de energía inelástica (frenamiento electrónico) se basa en que en cada choque entre el haz de iones incidentes con los átomos blanco, hay una desaceleración de las partículas incidentes debido a la fuerza de arrastre producida por el intercambio de momento entre proyectil y blanco. Esto sucede cuando proyectil y blanco se acercan y sus densidades electrónicas se traslapan y puede haber intercambio de electrones con una cierta cantidad de movimiento individual.

En este modelo la fuerza de arrastre se calcule en términos del flujo de momento debido a los electrones del sistema (proyectil-blanco).

El flujo total de electrones a través de un elemento de área  $dA$  es:

$$d\phi = \frac{1}{4} n \langle v \rangle dA$$

donde  $n$  es la densidad de Thomas-Fermi y  $\langle v \rangle$  velocidad promedio de los electrones.

La transferencia de energía inelástica ( $\epsilon$ ) en función del parámetro de impacto ( $b$ ) es:

$$\epsilon(b) = m \int \bar{u} \cdot d\bar{R} \int d\phi \quad (\text{III.21})$$

con  $m$  y  $\bar{u}$  la masa y velocidad relativa del electrón,  $R$  es el vector de posición relativa.

La sección transversal de frenamiento electrónico se define

$$S_e = \int_{b_0}^{\infty} db \pi b \epsilon(b) \quad (\text{III.22})$$

donde el límite inferior se toma para una condición experimental en particular.

Firsov define un plano perpendicular a la línea que une al núcleo (fijo) y al proyectil en la región en donde los electrones sienten el mínimo de potencial.

Para evaluar (III.21), tenemos la relación siguiente

$$\bar{u} \cdot d\bar{r} = \frac{\mu_0 (1 - V(R)/E_{rel}) dR}{[1 - V(R)/E_{rel} - b^2/R^2]^{1/2}}, \quad \text{con } \mu_0 \text{ la velocidad del proyectil}$$

en el sistema de laboratorio,  $E_{rel}$  la energía relativa definida por

$$E_{rel} = \frac{E_0 M_b}{(M_p + M_b)} \quad \text{y } b \text{ es el parámetro de impacto, } V(R) \text{ el potencial interatómico.}$$

$M_p$  masa del proyectil,  $M_b$  masa del blanco y por último  $E_0$  es la energía inicial del proyectil en el sistema de laboratorio.

La pérdida de energía inelástica de un orbital  $\lambda$  con población electrónica  $\omega_\lambda$  es:

$$\epsilon_\lambda(b, E_0) = \frac{1}{4} m \mu_0 \omega_\lambda \langle v_\lambda \rangle \int_{R_0}^{\infty} \frac{[1 - V(R)/E_{rel}] dR}{[1 - V(R)/E_{rel} - b^2/R^2]^{1/2}} \int \psi_\lambda^* \psi_\lambda dA \quad (\text{III.23})$$

con  $R_0$  la distancia de máxima aproximación que es solución de,

$$1 - \frac{V(R)}{E_{rel}} - \frac{b^2}{R^2} = 0.$$

La expresión (III.23) contiene una singularidad, la cual debemos remover para poder integrarla, según Latta y Scanlon (63) si adoptamos la variable

$$K = \left(1 - \frac{R_0}{R}\right)^{1/2}$$

e introduciendo los orbitales Hartree-Fock-Slater y por último integrando sobre el plano de Firsov, se tiene por resultado:

$$\epsilon_\lambda(b, E_0) = \frac{1}{2b} m v_0 R_0^2 \omega_\lambda \langle v_\lambda \rangle \times \int_0^1 \frac{1 - V\left(\frac{R_0}{1-K^2}\right) E_{rel}^{-1} (1-K^2)^{-2} dK \ L(\nu, \eta, \alpha)}{\left[2 - K^2 + \frac{R_0^2}{3 K^2 E_{rel}} \left(V(R_0) - V\left(\frac{R_0}{1-K^2}\right)\right)\right]^{1/2}} \quad \text{--- (III.24)}$$

$$\text{con } L(\nu, \eta, \alpha) = \sum_{p,q} C_p C_q \exp\left(-\frac{\eta \times R_0}{1-K^2}\right) \sum_{s=0}^{\nu-1} \frac{(\nu-1)!}{s!} \left[\frac{\alpha R_0}{1-K^2}\right]^s \left| \right|^{s-\eta_p-\eta_q}$$

donde las constantes  $\eta$  y  $\nu$  se definen como:  $\eta = \xi_p + \xi_q$ ;  $\nu = n_p + n_q$  el parámetro  $\alpha$  indica la posición del plano de Firsov.

Nótese que la ecuación (III.24) depende de la clase de potencial interatómico usado, así como también de la posición del plano de Firsov.

Evidentemente la cantidad de importancia central en cualquier cálculo de trayectorias es el potencial de interacción. Anteriormente se usaron (y aún se usan) los potenciales Thomas-Fermi y alguna versión modificada de ellos y también los del tipo Bohr, donde por lo antes tratado sabemos que los primeros sobreestiman la interacción y los segundos la subestiman. Recientemente se han utilizado potenciales repulsivos más realistas como son los ab initio, ó alguna aproximación a través de la funcional de densidad como son los orbitales IFS.

## C A P Í T U L O      I V

### CONCLUSIONES

Para tratar un sistema con un gran número de partículas se aplican frecuentemente los métodos estadísticos. Este tratamiento para los átomos ha conducido a distribuciones electrónicas que son, aunque sorprenda, bastante buenas en vista del pequeño número de electrones que intervienen.

En este contexto el método de Thomas-Fermi no muestra las características más finas, tales como la distribución de los electrones en capas; que es un resultado de los tratamientos más refinados como el de Hartree-Fock.

El método de Thomas-Fermi nos da una distribución promedio donde solamente se muestra la máxima concentración electrónica.

Se requiere un detallado conocimiento de los potenciales en un amplio intervalo de separaciones interatómicas. La precisión de los cálculos está limitada por la aproximación usada para determinarlos. Los resultados se pueden aplicar a investigaciones teóricas de los gases inertes en cristales, i.e. el estudio de defectos cristalinos.

También es de gran importancia el conocimiento del potencial para

calcular el poder de frenamiento nuclear y electrónico, como se muestra en el capítulo III.

El uso de potenciales más realistas como los cálculos ab initio nos da los resultados más precisos hasta ahora conocidos para el potencial; pero son demasiado costosos y no tienen la característica de universalidad, como es el caso para los Thomas-Fermi. Es decir: los cálculos se hacen para cada pareja de átomos.

El método de Gordon-Kim presenta una manera alternativa para el cálculo del potencial entre átomos de capa cerrada, usando la aproximación de Lenz-Jensen para la densidad electrónica. El método G-K es una manera barata y útil para el cálculo de potenciales más precisos que los obtenidos por Thomas-Fermi simplemente.

El término de energía cinética, Günther lo calcula para átomos iguales usando densidades electrónicas simples y resulta una excelente aproximación comparada con los cálculos más exactos; como son: el uso de las densidades electrónicas calculadas en base a las funciones de onda de Clementi.

En este trabajo la aproximación de Günther ha sido extendida para poder tratar átomos diferentes.

El método propuesto para el cálculo de la energía coulombiana, que es la contribución original a este trabajo, se ha probado que funciona para densidades electrónicas simples al obtener los mismos resultados que Günther. Este tratamiento permite potencialmente tratar sistemas con capas abiertas (sin simetría esférica), y actualmente se trabaja en esta dirección.

La primera parte de esta tesis tiene la tendencia de servir como material didáctico al lector, ya que se hace un extenso y detallado análisis del modelo de Thomas-Fermi.

El capítulo II trata como tema central, sobre la energía de interacción entre dos átomos, lo cual se toma como tema de investigación.

Con respecto al capítulo III se refiere únicamente a las aplicaciones del potencial interatómico.

Entonces, en resumen, el presente trabajo tiene las tres facetas:

- a). - Didáctico.
- b). - Investigación.
- c). - Aplicaciones.



APENDICE 1

CALCULO DE LA CONSTANTE DE NORMALIZACION PARA LA DENSIDAD DE LENZ-JENSEN.

Se tiene  $\psi^* \psi = \rho_{LJ}(r) = \frac{N}{A} r^{-3/2} e^{-\sqrt{\lambda} r} \left( \sum_i c_i (\lambda r)^{i/2} \right)^3$  donde explícitamente los términos del polinomio al cubo son:

$$\left( \sum_i c_i (\lambda r)^{i/2} \right)^3 = [c_0 + c_1 (\lambda r)^{1/2} + c_2 (\lambda r) + \dots]^3$$

donde  $C_0=1$ , si tomamos en cuenta que Lenz-Jensen consideraron buena aproximación hasta  $i=1$ . Entonces

$$\left( \sum_i c_i (\lambda r)^{i/2} \right)^3 \cong (1 + c_2 (\lambda r)^{1/2})^3$$

y por lo tanto

$$\rho_{LJ}(r) = \frac{N}{A} r^{-3/2} e^{-\sqrt{\lambda} r} (1 + c_2 (\lambda r)^{1/2})^3$$

con  $N$  el número total de electrones y  $A$  la constante de normalización.

Se debe cumplir la siguiente relación

$$N = \int \rho_{LJ}(r) d\tau = \frac{N}{A} \int_0^{\infty} r^{-3/2} e^{-\sqrt{\lambda} r} (1 + c_2 (\lambda r)^{1/2})^3 (4\pi r^2) dr \quad \text{--- (1.1)}$$

y que consideramos dependencia radial en la densidad.

Desarrollando el término al cubo y dividiendo por  $N$  la ecuación (1.1), se tiene

$$1 = \frac{4\pi}{A} \int_0^{\infty} r^{-3/2} e^{-\sqrt{\lambda} r} (1 + 3c_2 (\lambda r)^{1/2} + 3c_2^2 (\lambda r) + c_2^3 (\lambda r)^{3/2}) r^2 dr \quad \text{--- (1.2)}$$

haciendo el cambio de variable  $u = (\lambda r)^{1/2}$  e integrando obtenemos entonces

$$1 = \frac{4\pi}{A} \cdot \frac{4}{\lambda^{3/2}} [1 + 9c_2 + 36c_2^2 + 60c_2^3]$$

y sea  $P(c) = [2 + 9c_2 + 36c_2^2 + 60c_2^3]$  de donde finalmente el valor de la constante de normalización es:

$$A = \frac{4\pi}{\lambda^{3/2}} [2 P(c)]$$

SOLUCION DE LA ECUACION DE POISSON PARA LA DENSIDAD RADIAL DE CARGA DE LENZ-JENSEN.

La ecuación de Poisson es  $\nabla^2 \Phi(r) = -4\pi e \rho(r)$  ----(2.1)

con  $\Phi(r)$  el potencial correspondiente a una distribución dada de carga, y  $\rho(r)$  la densidad.

El operador laplaciano tomaremos únicamente la parte radial ya que tanto  $\Phi(r)$  como  $\rho(r)$  tienen solamente dependencia radial (por haberlo supuesto así), sustituyendo en (2.1) resulta

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Phi(r)}{dr} \right) = -4\pi e \rho(r) \quad \text{----(2.2)}$$

si multiplicamos (2.2) por  $r^2$  e integramos, entonces

$$r^2 \frac{d\Phi(r)}{dr} = -4\pi e \int r^2 \rho(r) dr + A_1 \quad \text{----(2.3)}$$

Ahora sustituimos la densidad de Lenz-Jensen explícitamente en (2.3), por lo cual

$$r^2 \frac{d\Phi(r)}{dr} = -4\pi e \left( \frac{N}{A_0} \right) \int r^{1/2} e^{-\sqrt{\lambda} r} (1 + c_1 (\lambda r)^{1/2})^3 dr + A_1$$

con la constante de normalización igual a  $A_0 = 4\pi \lambda^{-3/2} (2\rho_{max})$  que al sustituirla y haciendo el cambio de variable  $x = (\lambda r)^{1/2}$  se obtiene la expresión siguiente

$$\frac{x^3}{2\lambda_0} \frac{d\Phi(x)}{dx} = -\frac{Ne}{\rho(r_0)} \int x^2 e^{-x} (1 + 3c_1 x + 3c_1^2 x^2 + c_1^3 x^3) dx + A_1 \quad \text{----(2.4)}$$

donde aparecen integrales de la forma (30):

$$\int x^n e^{ax} dx = e^{ax} \left[ \frac{x^n}{a} + \sum_{k=1}^n (-1)^k \frac{n(n-1)\dots(n-k+1)}{a^{k+1}} x^{n-k} \right]$$

Efectuando las integrales y haciendo algunos pasos algebraicos como son las sumas y simplificaciones, ordenamos los términos en potencias de X para obtener :

$$\frac{x^3}{2\lambda_0} \frac{d\Phi(x)}{dx} = \frac{Ne}{P(c_1)} e^{-x} \left[ P(c_1) + P(c_1)x + \frac{P(c_1)}{2}x^2 + (3c_1 + 15c_1^2 + 20c_1^3)x^3 + (3c_1^2 + 5c_1^3)x^4 + c_1^3x^5 \right] + A_1 \quad (2.5)$$

multiplicando (2.5) por  $(2\lambda_0)$  y dividiendo a su vez por  $x^3$  se tiene

$$\frac{d\Phi(x)}{dx} = \frac{2\lambda_0 Ne}{P(c_1)} \frac{e^{-x}}{x^3} [ \dots ] + \frac{2\lambda_0}{x^3} A_1 \quad (2.6)$$

Integrando la ecuación (2.6) se obtiene lo siguiente, después de hacer varias simplificaciones.

$$\Phi(x) = \frac{-\lambda_0 Ne}{x^2 P(c_1)} e^{-x} \left[ P(c_1) + P(c_1)x + Mx^2 + \beta x^3 + 2c_1^3 x^4 \right] - \frac{\lambda_0 A_1}{x^2} + A_2 \quad (2.7)$$

donde

$$\beta = 2(3c_1^2 + 7c_1^3) \quad \text{y} \quad M = 2(27c_1^3 + 15c_1^2 + 3c_1)$$

Aplicando las condiciones de frontera en la expresión (2.7), las cuales son:

- i).-  $\Phi(x) \rightarrow 0$  cuando  $x \rightarrow \infty$
- ii).-  $\Phi(x) \rightarrow -\frac{2c}{r} = -\frac{\lambda_0 \xi p}{x^2}$  cuando  $x \rightarrow 0$

En el caso de que la X tienda a cero se tiene para la exponencial que  $e^{-x} \rightarrow (1-x)$  y por lo tanto,

$$\Phi(x) = \frac{-\lambda_0 Ne}{x^2 P(c_1)} (1-x) \left[ P(c_1) + P(c_1)x + Mx^2 + \beta x^3 + 2c_1^3 x^4 \right] - \frac{\lambda_0 A_1}{x^2} + A_2$$

al sustituir en (2.7).

Haciendo simplificaciones sobre la expresión anterior resulta:

$$\Phi(x) = -\lambda_0 Ne \left( \frac{1}{x^2} + \frac{M}{P(c_1)} - 1 \right) - \frac{\lambda_0 A_1}{x^2} + A_2$$

Pero  $\Lambda_2$  de la última expresión es igual a cero. En efecto, si aplicamos la primera condición de frontera en (2.7) implica que  $\Lambda_2=0$ . Por lo tanto:

$$\phi(x) = -\lambda_0 N e \left( \frac{1}{x^2} + \frac{A}{P(\alpha)} - 1 \right) - \frac{\lambda_0 A_1}{x^2}$$

donde los términos sin  $x^2$  no son significativos para cuando la  $X$  es muy pequeña, entonces tenemos:

$$\phi(x) = -\frac{\lambda_0 N}{x^2} e^{-x} \left[ 1 + x - \frac{A}{P(\alpha)} x^2 + \frac{P}{P(\alpha)} x^3 + \frac{2A^2}{P(\alpha)} x^4 \right] - \frac{\lambda_0 N}{x^2}$$

la expresión anterior se reduce finalmente a

$$\phi(x) = -\frac{\lambda_0 N}{x^2} [1 - S(x)]$$

donde los coeficientes de  $S(x)$  están de acuerdo con los obtenidos en la ref. (11) pp. 74.

$$S(x) = e^{-x} \sum_{k=0}^{3n+1} b_k x^k \quad n=1..$$

METODO DE CAMPO AUTO-CONSISTENTE DE HARTREE.

En el estudio de la estructura de un átomo complejo, de una molécula o de un cristal, se tiene generalmente un hamiltoniano bastante complicado donde figuran y entran en juego las coordenadas de todas las partículas, núcleo y electrones, que constituyen el sistema.

En átomos pesados (aquellos que tienen muchos electrones) se presenta un problema de interacciones en el cual toman parte un gran número de electrones; estos electrones interactúan entre sí de acuerdo con la ley de Coulomb, por lo que para dar solución al problema se debe plantear el hamiltoniano total que involucra la interacción de muchos cuerpos. En el tratamiento de dicho problema se han desarrollado distintas técnicas de aproximación que conducen a buenos resultados, sin embargo estos modelos suelen ser bastante complicados en su formulación teórica, y es por eso, que generalmente se opta por un método menos riguroso matemáticamente hablando; pero que sin embargo permita predecir propiedades importantes de los átomos.

Como primera opción describiremos el Método de Campo-Autoconsistente de Hartree, el cual es esencialmente un procedimiento de aproximación que permite efectuar cálculos prácticos sobre la estructura atómica, generalmente tiene un margen pequeño de error con respecto a resultados experimentales (31).

En los trabajos hasta ahora existentes en la literatura se ha logrado demostrar que el único problema atómico exactamente

soluble (resolver la ecuación de Schrodinger) es el átomo de hidrógeno, y en una buena aproximación los átomos de helio y litio (31).

Se discutirá en las páginas siguientes la aproximación a la ecuación de Schrodinger para átomos con más de dos electrones, y se utiliza el modelo de partícula independiente ó campo central, y que además sistemáticamente tomará en cuenta la repulsión entre los electrones. El hamiltoniano monoeléctrico tiene la forma

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{ze^2}{r_i}$$

el cual representa la energía cinética y potencial del i-ésimo electrón, de tal manera que el hamiltoniano para un átomo multieléctrico tiene la estructura siguiente:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{ze^2}{r_i} + \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{----- (3.1)}$$

donde el último término representa la energía de repulsión electrón-electrón. Y justamente es el responsable de que la ecuación de Schrodinger no sea separable en un hamiltoniano que actúe independientemente sobre cada una de las partículas. Sin embargo con el objeto de dar solución al problema (32) se introduce un potencial efectivo

$$U_i = \sum_{j=1}^N \langle \phi_j(i) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_j(i) \rangle \quad \text{---- (3.2)}$$

que se puede interpretar como el potencial de interacción clásico entre la N-ésima esfera cargada y las otras N-1. Es decir, es un potencial debido a la distribución promedio de los electrones y el N-ésimo electrón en un campo producido por el arreglo de los N-1 restantes, de manera que en los átomos cuya última capa es cerrada se tiene un potencial que es esféricamente simé-

trico. La función de onda para N electrones, en la aproximación de campo central, se puede expresar como el producto de N orbitales simples,  $\phi_i(r_i)$ ,

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(r_i) \quad \text{----- (3.3)}$$

excepto que los orbitales  $\phi_i(r_i)$  no son del tipo hidrogenoide y están todavía indefinidos. Nuestro problema ahora es encontrar la forma de éstos orbitales.

Reemplazando el término repulsivo en (3.1) por la ecuación (3.2) y aplicando los orbitales  $\phi_i(r_i)$  en (3.1), se tiene:

$$\left[ \sum_{i=1}^N \hat{H}_i + \sum_{j>i=1}^N \langle \phi_j(r_j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_j(r_j) \rangle \right] \phi_i(r_i) = E_i \phi_i(r_i) \quad \text{----- (3.4)}$$

La ecuación anterior describe el comportamiento para el i-ésimo electrón.

Definamos ahora el operador de Coulomb  $\hat{J}_j(r_i) = \langle \phi_j(r_j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_j(r_j) \rangle$  y sustituyendo en (3.2) la siguiente expresión tenemos por lo tanto:

$$U_i = \sum_{j>i=1}^N \hat{J}_j(r_i)$$
$$\left[ \sum_{i=1}^N \hat{H}_i + \sum_{j>i=1}^N \hat{J}_j(r_i) \right] \phi_i(r_i) = E_i \phi_i(r_i) \quad \text{----- (3.5)}$$

El uso del potencial  $U_i$  permite que la ecuación (3.5) sea separable en términos de las coordenadas electrónicas individuales. A

la expresión (3.5) se le conoce comúnmente como ecuación de Hartree, es importante recalcar que es del tipo integrodiferencial, debido a que  $\hat{H}_i$  es un operador diferencial y  $\hat{J}_j(r_i)$  es un operador integral.

Por las consideraciones hechas para construir  $U_i$  se puede considerar que cada orbital  $\phi_i(r_i)$  es de la forma:

$$\phi_i(r_i) = R(r_i) Y_{l_i, m_i}(\theta_i, \varphi_i) \quad \text{----- (3.6)}$$

donde las funciones  $Y_{l_i, m_i}(\theta_i, \varphi_i)$  son los armónicos esféricos.

cos y  $R(r)$  la parte radial de cada orbital. Por suponer el potencial (promedio) con simetría esférica, sobre los armónicos esféricos solamente se hace un promedio que da una constante, por lo que si logramos determinar la parte radial de los orbitales conoceremos éstos y por consiguiente el potencial  $U_i$ .

Se puede demostrar que por medio de un método iterativo y por aproximaciones sucesivas se obtienen los orbitales  $\phi_i^{(n)}(r)$ .

En efecto, escojamos un conjunto de orbitales aproximados  $\{\phi_j^{(0)}(r)\}$  u orbitales de prueba, que según el contexto podrían representar distribuciones de carga.

Al introducir un orbital de prueba (aproximación cero) en la ecuación (3.2) obtenemos

$$\hat{J}_j^{(0)}(r) = \langle \phi_j^{(0)}(r) | \frac{1}{r} | \phi_j^{(0)}(r) \rangle \quad \text{----- (3.7)}$$

definiendo la aproximación de orden uno al introducir el resultado (3.7) en la expresión (3.5), es decir

$$\hat{H}_i^{(1)} = \sum_{i=1}^M \hat{H}_i^{(0)} + \sum_{j>i=1}^M \hat{J}_j^{(0)}(r) \quad \text{----- (3.8)}$$

si se resuelve la ecuación siguiente se tiene un nuevo conjunto de orbitales  $\{\phi_i^{(1)}(r)\}$ .

$$\hat{H}_i^{(1)} \phi_i^{(1)}(r) = E_i^{(1)} \phi_i^{(1)}(r) \quad \text{----- (3.9)}$$

Repetiendo el mismo proceso se llega a ,  $\hat{J}_j^{(1)}(r) = \langle \phi_j^{(1)}(r) | \frac{1}{r} | \phi_j^{(1)}(r) \rangle$

por lo que

$$\hat{H}_i^{(2)} = \sum_{i=1}^M \hat{H}_i^{(0)} + \sum_{j>i=1}^M \hat{J}_j^{(1)}(r)$$

y entonces como antes resolvemos otra vez la ecuación de Schrodinger

para el nuevo hamiltoniano.  $\hat{H}_i^{(2)} \phi_i^{(2)}(r) = E_i^{(2)} \phi_i^{(2)}(r)$ ,



de donde resulta un nuevo conjunto de orbitales  $\{ \phi_i^{(n)} \}$

El proceso se repite hasta que:

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}_i^{(n)} &\approx \hat{H}_i^{(n+1)} = \hat{H}_i^{CFE} \\ \phi_i^{(n)} &\approx \phi_i^{(n+1)} = \phi_i^{(0)} \end{aligned} \right\} \text{----- (3.10)}$$

En este punto los orbitales  $\phi_i^{(0)}$  son tales que las distribuciones de carga resultantes de ellos reproducen el campo de potencial; y por lo tanto el conjunto  $\{ \phi_i^{(n)} \}$  no da el conjunto  $\{ U_i^{(n)} \}$ . Entonces se dice que los electrones se mueven en un campo Auto-Consistente. En la literatura se le encuentra también como campo Auto-Consistente de Hartree ó (SCF) y al conjunto  $\{ \phi_i^{(0)} \}$  se le conoce como orbitales atómicos de campo Auto-Consistente ó (SCF AO).

Entonces como conclusión podemos decir que el método de campo Auto-Consistente de Hartree es básicamente:

lar una función de prueba (AO) aproximada, luego sustituirla en (3.7), al resultado de esta sustitución introducirlo en (3.8) para resolver (3.9) y así sucesivamente en forma cíclica hasta obtener las condiciones (3.10).

Cabe señalar que hemos pasado por alto un hecho bastante significativo, que es el de encontrar la solución de la ecuación (3.9) que por ser integrodiferencial es muy difícil de resolver; por lo que se deben utilizar métodos de integración numérica. Debido a lo anterior se dice que (3.9) es una ecuación de pseudo-eigenvalores (9).

De modo que una vez que se han determinado los (AO) se sustituyen en (3.3) para obtener la función de onda para los N electrones del átomo.

En conclusión ;el método de campo Auto-Consistente de Hartree (SCF) reemplaza la interacción de un electrón y el resto que se encuentran en el átomo (interacción de muchos cuerpos), por la que resulta de una carga espacial promediada considerando adicionalmente que es esféricamente simétrica. Esto último resulta ser una hipótesis físicamente razonable, ya que, la contribución nuclear al potencial es del orden de  $Z$  veces la fluctuación debida a dos electrones que se aproximan entre sí; de tal manera que para átomos más pesados ( $Z$  grande) tiene mayor validez la hipótesis de campo central.

Nótese que la función de onda monoeléctronica no cumple los requerimientos cuánticos de antisimetría (33,34), esto implica que la función de onda completa tampoco es antisimétrica, y el principio de exclusión de Pauli no se satisface.

En el procedimiento de Hartree se relaciona lo siguiente via la ecuación de Schrodinger:

- i).- La función de onda para un átomo de  $N$  electrones.
- ii).- La hipótesis de campo central ó modelo de partícula independiente.
- iii).- La densidad de carga electrónica.

El problema es llegar a tener la expresión para la densidad de carga y el potencial promedio, donde ambos serán auto-consistentes de manera que satisfagan la ecuación de Schrodinger para el sistema en cuestión.

Es importante escoger una función de prueba con buena aproximación a la auto-consistente para que de esa manera el proceso de auto-consistencia converja rápidamente.

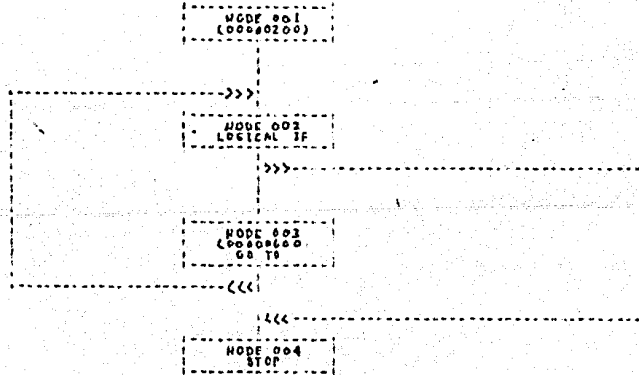
APENDICE 4

En este apéndice se dan los programas y diagramas de flujo para el cálculo de los potenciales y la energía cinética.

El programa I calcula el potencial de interacción para átomos iguales. El II hace el caso de átomos diferentes. Y por último el programa III calcula la energía cinética a la Gordon-Kim.

		START OF SEGMENT 002
	IMPLICIT REAL*(A-H,O-Z)	00000100 C
	READ 10,A,B,ZLAM1,ZLAM2,Z1,Z2,R0,RMAX	00000200 C
10	FORMAT(BF10.6)	00000300 C
	READ 110,DELTA	00000400 C
110	FORMAT(F10.6)	00000500 C
	Z=Z1	00000600 C
	ZLAM=ZLAM1	00000700 C
	PRINT 11,Z,ZLAM	00000800 C
11	FORMAT(1X,'Z=',F8.4,5X,'LAMBDA=',F8.4,3X,')	00000900 C
	R=R0	00001000 C
99	IF(R.GE.RMAX) GO TO 3000	00001100 C
	W=ZIAMR	00001200 C
	X1=1.000+5.000*W/16.000-3.000*W**2/16.000-W**3/48.000	00001300 C
	Y1=X1/DEXP(W)	00001400 C
	CALL GCINETA(0,ZLAM1,ZLAM2,Z1,Z2,R,EK)	00001500 C
	ECOUL=Z**2*Y1/K	00001600 C
	ENER=ECOUL*EK	00001700 C
	PRINT 22,R,ECOUL,EK,ENER	00001800 C
22	FORMAT(1X,'R=',F8.4,3X,'ECOUL=',D11.5,2X,'ECIN=',D11.5	00001900 C
	2X,'E TOTAL=',D11.5,10X,'NUMBER OF ATOMS IS',I4,')	00002000 C
	R=R+DELTA	00002100 C
	GO TO 99	00002200 C
3000	STOP	00002300 C
	END	00002400 C

PROGRAM GRAPH FOR MAIN.



FIB IS 0005 LONG  
 FIB IS 0005 LONG  
 SEGMENT 002 IS 0062 LONG

	START OF SEGMENT 007
SUBROUTINE GCINETA(0,ZLAM1,ZLAM2,Z1,Z2,R,EK)	00001100 C
IMPLICIT REAL*(A-H,O-Z)	00001200 C
P1=3.141592500	00001300 C
C1=2L*ZLAM1**3/(8.000*PI)	00001400 C
C2=72*ZLAM2**3/(8.000*PI)	00001500 C
FACTOR=2.97100*(PI/4.000)	00001600 C
R1=2*INT(ZLAM1,ZLAM2,R,C1,C2,A,B)	00001700 C
R2=2*INT(ZLAM2,ZLAM1,R,C2,C1,A,B)	00001800 C
EK=FACTOR*(R1+R2)	00001900 C
RETURN	00002000 C
END	00002100 C



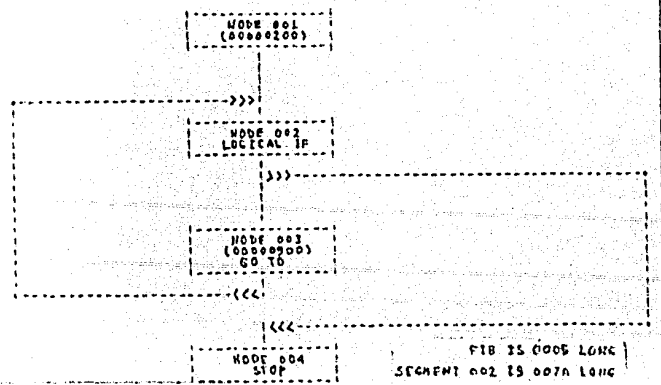
START OF SEGMENT 002

	IMPLICIT REAL*(R-H,O-Z)	00000100	C
	READ J0,A,U,ZLAMI,ZLAM2,Z1,Z2,R0,EMAX	00000200	C
10	FORMAT(CF10,6)	00000300	C
	READ I10,DELTA	00000310	C
110	FORMAT(F10,6)	00000320	C
	PRINT I1,Z1,Z2,ZLAMI,ZLAM2,A,B	00000400	C
21	FORMAT(C1X,"Z1=",F8.4,1X,"Z2=",F8.4,1X,"LAMBDA 1=",F8.4,	00000500	C
	"1X,"LAMBDA 2=",F8.4,"A=",D11.5,1X,"B=",D11.5,/)	00000600	C
	Z1=ZLAM1	00000610	C
	Z2=ZLAM2	00000620	C
	R=R0	00000670	C
99	IF(R.GE.RMAX) GO TO 1000	00000900	C
	W1=ZLAM1*	00000900	C
	W2=ZLAM2*R	00001100	C
	X1=(W2+2.000)/DEXP(W2)*(W1+2.000)/DEXP(W1)	00001200	C
	X2=(2.000*Z1+6-6.000*Z1+4*Z1+2-Z1+4+Z1+3)*R	00001300	C
	X2=X2+Z1+6*R	00001400	C
	X2=X2/DEXP(W2)	00001500	C
	X3=2.000*Z1+6-6.000*Z1+4*Z1+2-Z1+4*Z1+3*R	00001600	C
	X3=X3-2*Z1*Z1+6*R	00001700	C
	X3=X3/DEXP(W1)	00001800	C
	X4=(Z1+2-Z1+2)*3	00001900	C
	X5=X2/X4-X3/X4	00002000	C
	ECOUL=Z1+Z2*(X1+X5)/(2.000*R)	00002100	C
	CALL GCINST(A,B,ZLAMI,ZLAM2,Z1,Z2,R,EM)	00002110	C
	EMER=ECOUL + EK	00002120	C
	PRINT Z2,R,ECOUL,EK,EMER	00002200	C

II

22	FORMAT(1X,"R=",F8.4,1X,"ECOUL=",D11.5,1X,"E CIN=",D11.5,	00002210	C
	"2X,"E TOTAL=",D11.5,1X,"NOMOS DIFFERENCES=",/)	00002215	C
	R=R+DELTA	00002220	C
	GO TO 99	00002230	C
1000	STOP	00002240	C
	END	00002250	C

PROGRAM GRAPH FOR .MAIN.



```

SUBROUTINE GCINETA, R, ZLAMI, ZLAMZ, ZI, Z2, R, EK)
IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
PI=3.141592500
C1=(ZL+ZLAMI**3)/(9.000*PI)
C2=Z2-ZLAMI**3/(8.000*PI)
FACTOR=2.67100/(PI/4.000)
R1=ZINT(ZLAMI, ZLAMI, R, C1, C2, A, B)
R2=ZINT(ZLAMI, ZLAMI, R, C2, C1, A, B)
EK=FACTOR*(R1+R2)
RETURN
END

```

START OF SEGMENT 008

```

00002260 C
00002270 C
00002280 C
00002290 C
00002300 C
00002310 C
00002320 C
00002330 C
00002340 C
00002350 C
00002360 C

```

```

DOUBLE PRECISION FUNCTION ZINT(X1, X2, R, Y1, Y2, A, B)

```

START OF SEGMENT 009

```

IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
D12=XX1/3.000+X2/2.000
ZHU2=(5.000/6.000)*X2
E12=XX1/3.000-X2/2.000
T12=XX2-XX1/6.000
W12=XX2+XX1/6.000
R1=2.000/(E12+D12**2)
R1=R1/DEXP(X2*R)
R2=2.000/(R+E12+D12**2)
R2=R2/DEXP(X2*R)
R3=R/CE12*W12
R3=R3/DEXP(D12*R)
R4=2.000/(E12+X12**2)
R4=R4/DEXP(D12*R)
R5=2.000/(R+E12+X12**2)
R5=R5/DEXP(X12*R)
R6=2.000/(E12+X2*W12)
R6=R6/DEXP(X2*R)
R7=2.000/(R+E12+X3+D12)
R7=R7/DEXP(X2*R)
R8=2.000/(R+E12+X3-012)
R8=R8/DEXP(X2*R)
RA=R1+R2-R3-R4-R5+R6-R7+R8
RA=RA*(5.000/3.000)+Y2*Y1*(2.000/3.000)
S1=2.000/(ZHU2**3)
S1=S1/DEXP(ZHU2*R)
S2=R/ZHU2**2
S2=S2/DEXP(ZHU2*R)
SB=A+Y1*(5.000/3.000)+S1*(S2)
T1=R/(W12-T12)
Y1=Y1/DEXP(T12*R)
T2=2.000/(W12+T12**2)
T2=T2/DEXP(T12*R)
T3=2.000/(R+W12+T12**2)
T3=T3/DEXP(T12*R)
T4=2.000/(W12-T12**2)
T4=T4/DEXP(T12*R)
T5=2.000/(R+W12+T12**3)
T5=T5/DEXP(X2*R)
T6=2.000/(R+T12+W12**3)
T6=T6/DEXP(T12*R)
T7=2.000/(W12**2+T12)
T7=T7/DEXP(X2*R)
T8=2.000/(R+T12+W12**3)
T8=T8/DEXP(X2*R)
T9=T1+T2+T3-T4-T5-T6+T7+T8
T1+T2=R+Y2*Y1*(1.000/3.000)
ZINT=RA+SB*TC
RETURN
END

```

```

00002370 C
00002380 C
00002390 C
00002400 C
00002410 C
00002420 C
00002430 C
00002440 C
00002450 C
00002460 C
00002470 C
00002480 C
00002490 C
00002500 C
00002510 C
00002520 C
00002530 C
00002540 C
00002550 C
00002560 C
00002570 C
00002580 C
00002590 C
00002600 C
00002610 C
00002620 C
00002630 C
00002640 C
00002650 C
00002660 C
00002670 C
00002680 C
00002690 C
00002700 C
00002710 C
00002720 C
00002730 C
00002740 C
00002750 C
00002760 C
00002770 C
00002780 C
00002790 C
00002800 C
00002810 C
00002820 C
00002830 C
00002840 C
00002850 C
00002860 C
00002870 C
00002880 C
00002890 C
00002900 C
00002910 C
00002920 C
00002930 C
00002940 C
00002950 C
00002960 C
00002970 C
00002980 C
00002990 C

```

JII

```

IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
DIMENSION IL(10)
INTEGER NAME(16)
COMMON/OBS/XIP(10,15),MLP(10,15),ALP(10,15),XIB(10,15),
MLB(10,15),RIB(10,15),IBAS(2,10),IPOP(2,10),MORB(2,10),KP(2),
#PX(15),WPK(15),BX(10),WEX(10)
PI=3.141592653589793
RMX=10.000
READ 29,RO,DELTA
88  FORMAT(2F10.6)
DO 2000 JA=1,2
READ 2,(NAME(I),I=1,16)
2  FORMAT(16A1)
READ 3,KP(JA)
3  FORMAT(I5)
KMX=KP(JA)
READ 4,(IBAS(JA,K),K=1,KMX)
READ 4,(IPOP(JA,K),K=1,KMX)
READ 4,(MORB(JA,K),K=1,KMX)
4  FORMAT(10I5)
DO 10 K=1,KMX
IL(K)=MORB(JA,K)+1
JL=JL(K)
IF(K.EQ.1) GO TO 15
IF(JL(K).EQ.JL(K-1)) GO TO 10
15 JB=IBAS(JA,K)
IF(JA.EQ.2) GO TO 151

READ 6,(XIP(JL,JP),JP=1,JB)
READ 7,(MLP(JL,JP),JP=1,JB)
GO TO 10
151 READ 6,(XIB(JL,JP),JP=1,JB)
READ 7,(MLB(JL,JP),JP=1,JB)
20 CONTINUE
DO 20 K=1,KMX
JB=IBAS(JA,K)
IF(JA.EQ.2) GO TO 201
READ 6,(ALP(K,JP),JP=1,JB)
GO TO 20
201 READ 6,(ALB(K,JP),JP=1,JB)
20 CONTINUE
6  FORMAT(BF10.6)
7  FORMAT(9I10)
PRINT 11,(NAME(I),I=1,16)
11  FORMAT(4X,"====",1X,16A1,1X,"====",//)
PRINT 12
12  FORMAT(2X,"ORBITAL",4X,"POPULATION",4X,"SIZE",4X,"*L",//)
DO 25 K=1,KMX
25  PRINT 13,K,IPOP(JA,K),IBAS(JA,K),MORB(JA,K)
13  FORMAT(6X,11,14X,12,12X,12,13X,12,/)
DO 30 K=1,KMX
JL=MORB(JA,K)+1
JB=IBAS(JA,K)
IF(JA.EQ.2) GO TO 141
PRINT 14,(XIP(JL,JP),JP=1,JB)
GO TO 30
141 PRINT 14,(XIB(JL,JP),JP=1,JB)
30 CONTINUE

```





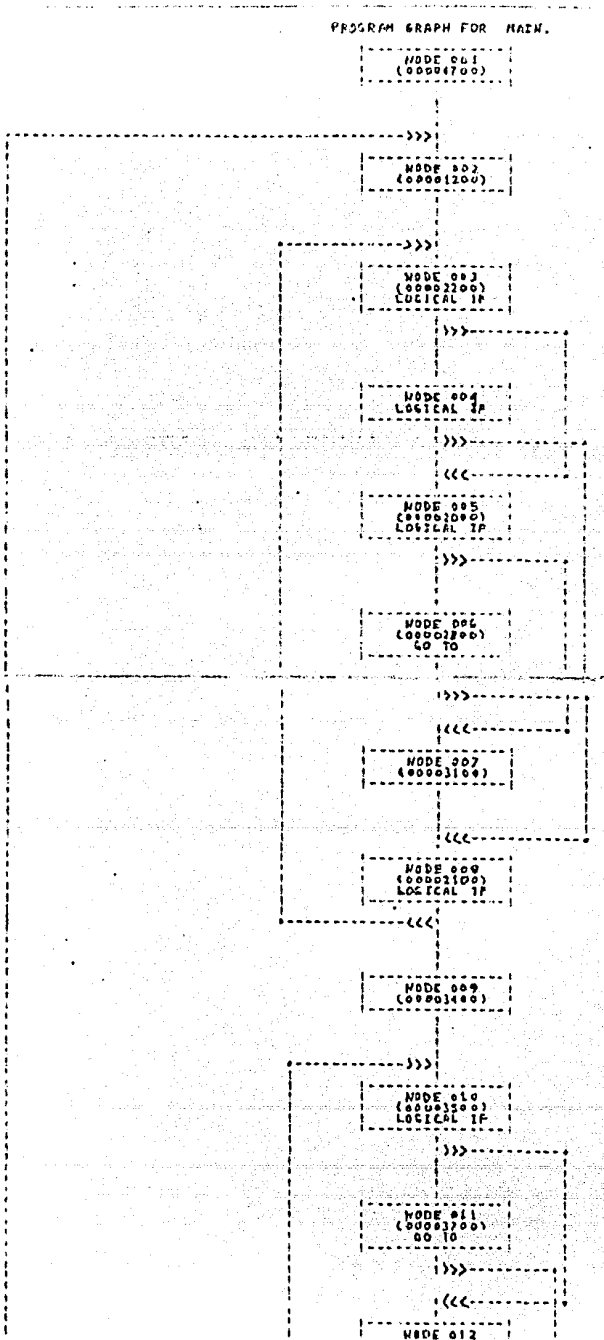
```

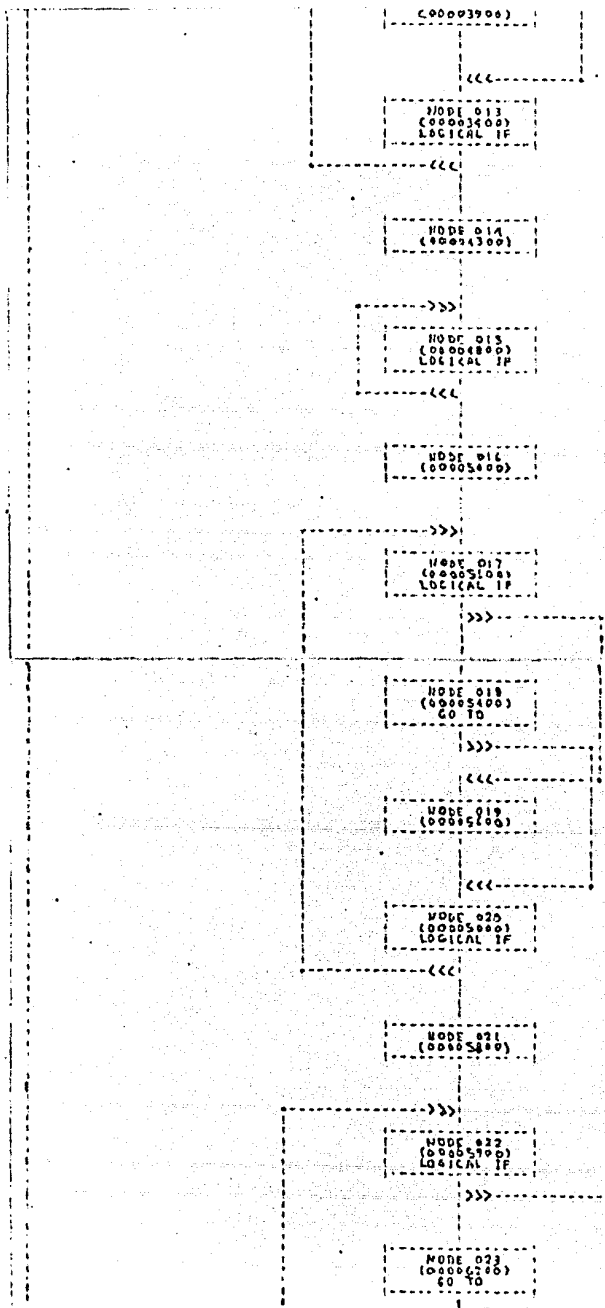
DO 40 K=1, NMX
  JL=MOD(K,IA,K)+1
  JB=IBAS(JL,K)
  IF(JA,IA,2) GO TO 142
  PRINT 17,(MPL(JL,JP),JP=L,JB)
  GO TO 40
142 PRINT 17,(MLB(JL,JP),JP=L,JB)
40 CONTINUE
DO 50 K=1, NMX
  JB=IBAS(JA,K)
  IF(JA,EA,2) GO TO 143
  PRINT 14,(ALP(K,JP),JP=L,JB)
  GO TO 50
143 PRINT 14,(ALB(K,JP),JP=L,JB)
50 CONTINUE
14 FORMAT(10F10.6)
17 FORMAT(11I10)
2000 CONTINUE
DATA(PX(I),WPX(I),I=1,15)/0.093307912017,2.102348159400-01,
W0.402091740332,3.422101779231-01,5.225595412071,2.62027579420-01,
W2.567749526204,4.564258181061-01,3.66762741251,4.020686492108-02,
W5.425136627444,8.563317203619-03,7.565916226413,1.212431147218-03,
W10.170228583119,1.116743923448-03,11.130282982176,
W6.459922476202-06,16.654907108330,2.226316907100-07,
W20.77478159449,4.227430394486-03,25.673294226729,
W3.9213493267043-11,31.407512169754,1.45611524010-13,
W38.530483356486,1.923137051110-16,48.026085572686,
W1.603594902213-20/
DATA(IX(I),WIX(I),I=1,10)/0.074526521133457333755,
W0.16175338715027850498,2.227785051141545072000,
W0.1491729764726013741708,0.373704889715419546673,
W0.142096109318520511329,6.510867001950827048004,
W0.131688818449176566898,0.626051680726515925453,
W0.11819453191153117712,0.7463317546015079264,
W0.10758111981240435037,0.839316971831218823195,
W0.083276741576704740725,6.91223442825123590804,
W0.052672048314130603370,0.961971927277913791169,
W0.04060142980286541331,0.973128577185094714786,
W0.0176146671371521183112/
NMX=15
NIX=10
R=RO
VEXP=5.0E0/3.0D0
VZ=4.0E0/3.0D0
212 IF(R,GT,NMX) GO TO 5000
SXI=0.0D0
SX4=0.0D0
DO 111 I=1,NMXP
  ZY=PX(I)*R
  SET=0.0D0
  SF4=0.0D0
DO 112 TH=1,NMXP
  ZE=PX(I)*R
  ZEL=-ZE
  VXE1=ZY+ZE+1.0D0
  VXE11=ZY+ZE+1.0D0
  VXE2=ZY-ZE+1.0D0
  VXE22=ZY-ZE+1.0D0
CALL DEMSCR,VXE1,VXE2,DEMI,DEME2)
PLOT211

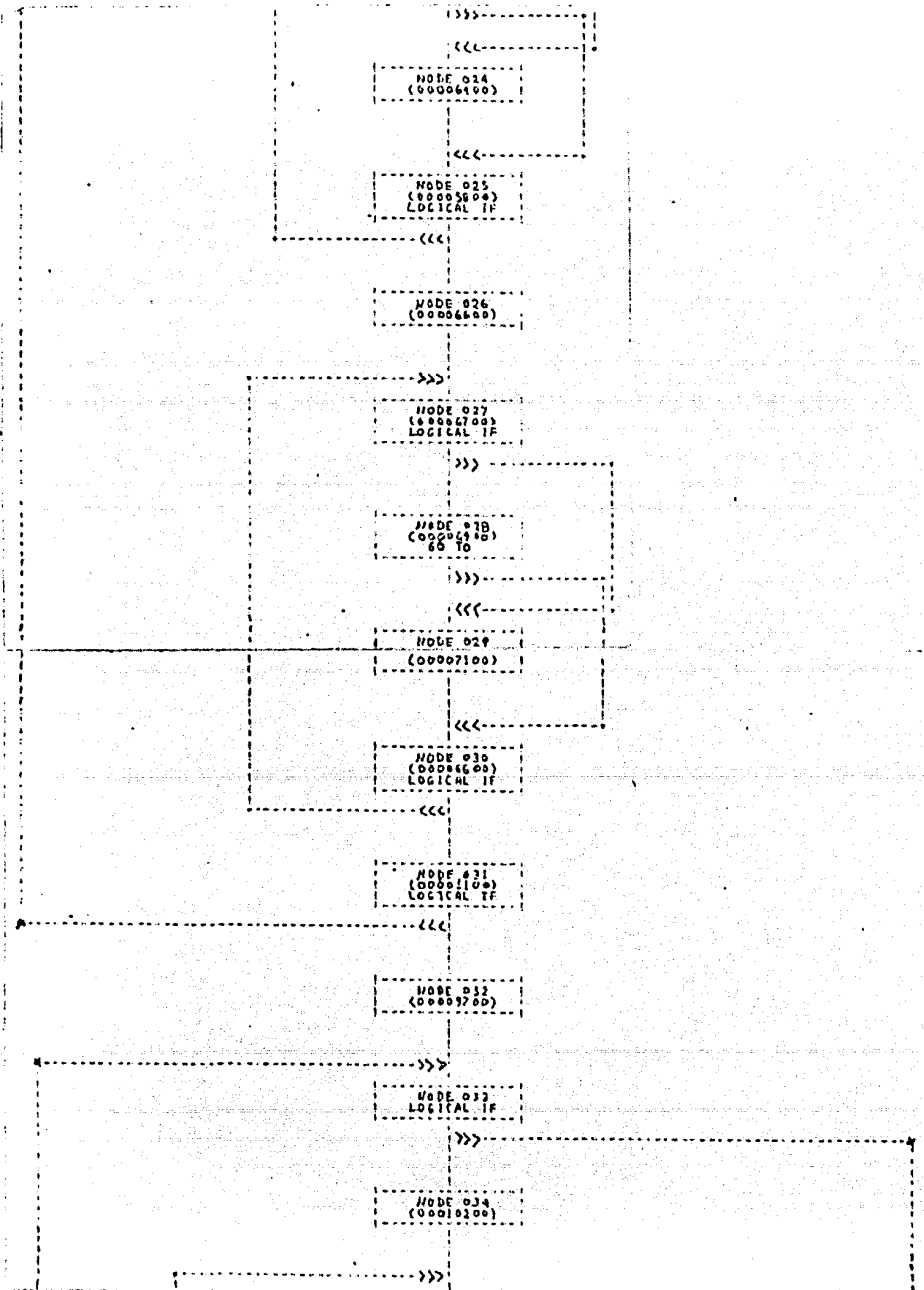
```

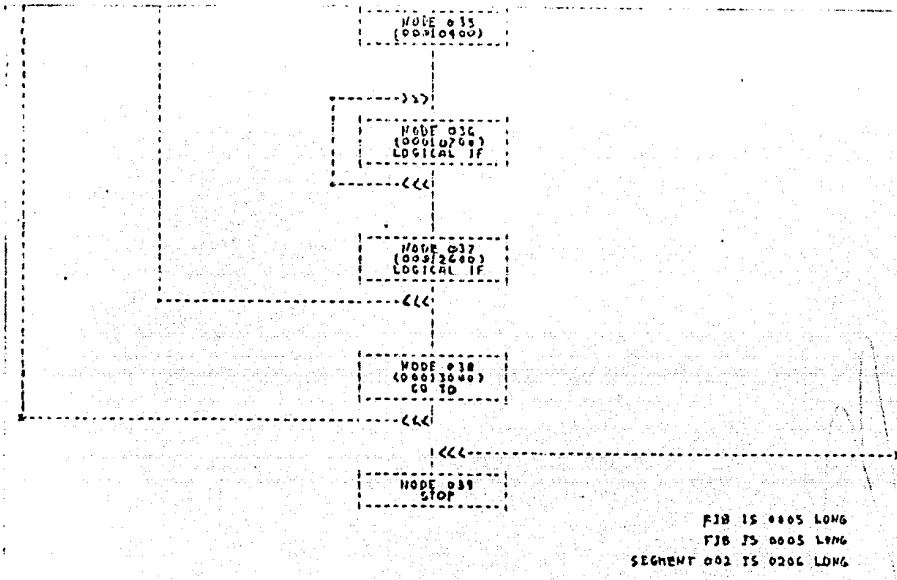
	F2=DEW2	00011500	C
	CALL DEMS(A,VX41,VXE22,DEMI,DEM2)	00011600	C
	F11=DEW1	00011700	C
	F22=DEW2	00011800	C
	REX=(F1+F2)*V43-F1*V43-F2*V43	00011910	C
	REX=REX*(ZX*ZX+2.000ZX-ZE*ZE+1.000)	00011920	C
	REX1=(F1+F2)*V43-F1*V43-F2*V43	00011930	C
	REX1=REX1*(ZX*ZX+2.000ZX-ZE*ZE+1.000)	00011940	C
	T43=V4X(1H)=(REX+REX1)	00011950	C
	SE43=SE43+T43	00011960	C
	RTI=(F1+F2)*VEXP-F1*VEXP-F2*VEXP	00011970	C
	RTI=RTI*(ZX*ZX+2.000ZX-ZE*ZE+1.000)	00011980	C
	RTI1=(F1+F2)*VEXP-F1*VEXP-F2*VEXP	00011990	C
	RTI1=RTI1*(ZX*ZX+2.000ZX-ZE*ZE+1.000)	00012000	C
	TIH=V4X(1H)=(RTI+RTI1)	00012010	C
	SET=SET+TIH	00012020	C
112	CONTINUE	00012030	C
	CVI=SET	00012040	C
	H4I=WPX(1H)*DEXP(ZX)*(GX2)	00012050	C
	SX1=SX1+H4I	00012060	C
	GX43=SE43	00012070	C
	H43=WPX(1H)*DEXP(ZX)*GX43	00012080	C
	SX43=SX43+H43	00012090	C
111	CONTINUE	00012100	C
	VINT=SXI+R*3+2.87100	00013160	C
	VINT=VINT*0.01563100	00013010	C
	VI43=SX43+R*3	00013020	C
	VI41=VI43/(4.000*PI)*V43*PI/4.000	00013030	C
	VI42=-VI43*(3.000/PI)*V43*PI/4.000	00013040	C
	PRINT 999,VINT,VI43,R	00013160	C
999	FORMAT(1X,VE CINETICA*,D10.5,2X,EXCH*,D11.5,2X,RA*,F8.4,/)	00013200	C
	R=DELTA	00013300	C
	GO TO 222	00013400	C
3000	STOP	00013500	C
	END	00013600	C

PROGRAM GRAPH FOR MAIN.



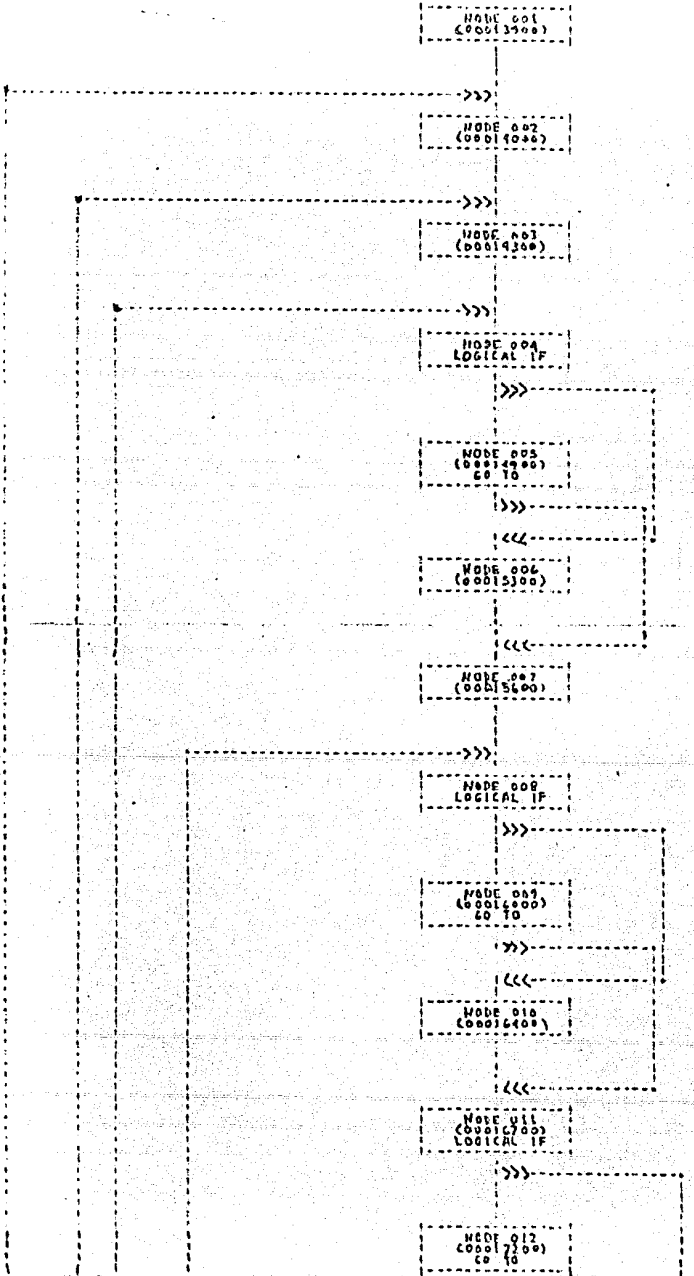




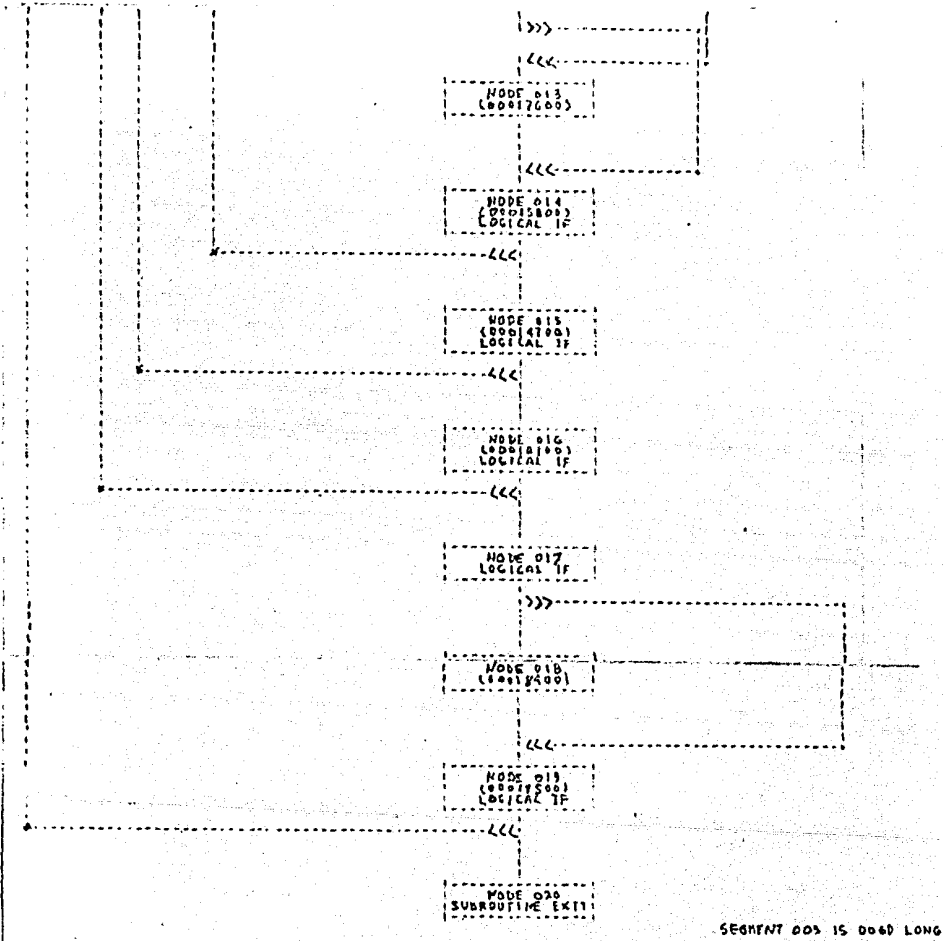


		START OF SEGMENT 009
	SUBROUTINE DEMS(D,A,K,DEML,DEMS)	00013700 C
	IHP(L)CIT REAL=2(4+H,0-2)	00013700 C
	COMMON/ORBS/XIP(10,15),HLP(10,15),FLP(10,15),XIB(10,15),	00013810 C
	#ALB(10,15),ALB(10,15),IBAS(2,10),IPOP(2,10),HOKB(2,10),KPL2,	00013820 C
	#PK(15),WPK(15),BK(40),WBK(40)	00013830 C
	DO 10 IA=1,2	00013910 C
	KHX=KIP(IA)	00014000 C
	SUM=0.0D0	00014100 C
	DO 11 K=L,KPK	00014200 C
	IPHX=IGAS(IA,K)	00014200 C
	JK=NORB(IA,K)+1	00014400 C
	IW=IPAP(IA,K)	00014500 C
	S=0.0D0	00014600 C
	DO 27 IP=1,IPHX	00014700 C
	IF(IA.EQ.2) GO TO 22L	00014800 C
	CP=ALP(K,IP)	00014910 C
	XP=XIP(JK,IP)	00015000 C
	MP=MLP(JK,IP)	00015100 C
	GO TO 222	00015210 C
22L	CD=ALB(K,IP)	00015310 C
	XF=XIB(JK,IP)	00015410 C
	NP=NLB(JK,IP)	00015500 C
222	CMF=(2.0D0*XP)*=(2*MP+1)/FAC(2*MP)	00015600 C
	CMF=DSQRT(CMF)*CP	00015700 C
	DO 33 IQ=L,IPHX	00015800 C
	IF(IA.EQ.2) GO TO 33L	00015910 C
	CQ=ALP(K,IQ)	00016000 C
	XQ=XIP(JK,IQ)	00016100 C
	MQ=MLP(JK,IQ)	00016200 C
	GO TO 333	00016310 C
33L	CQ=ALB(K,IQ)	00016410 C
	XQ=XIB(JK,IQ)	00016500 C
	HQ=NLB(JK,IQ)	00016600 C
333	CMQ=(2.0D0*XQ)*=(2*Hq+1)/FAC(2*Hq)	00016700 C
	CMQ=DSQRT(CMQ)*CQ	00016800 C
	HMPQ2=HMP+HQ-2	00016910 C
	GMQ=(XP+XQ)*M(R/2,0D0)	00017000 C
	IF(IA.EQ.2) GO TO 444	00017100 C
	F=A*HMPQ2/DEXP(4*F2*A)	00017200 C
	F2=F*CMQ*CMQ*(R/2.0D0)*HMPQ2	00017300 C
	S2=S+F	00017400 C
	GO TO 33	00017500 C
444	G=B*(HMPQ2/DEXP(4*F2*A))	00017600 C
	G2=G*CMQ*CMQ*(R/2.0D0)*HMPQ2	00017700 C
	S2=S+G	00017800 C
33	CONTINUE	00017900 C
22	CONTINUE	00018000 C
	SUM=S+IWS	00018100 C
11	CONTINUE	00018200 C
	IF(IA.EQ.2) GO TO 999	00018300 C
	DEH1=SUM	00018400 C
999	DEH1=SUM	00018500 C
10	CONTINUE	00018600 C
	RETURN	00018700 C
	END	00018800 C

PROGRAM GRAPH FOR DEJIS



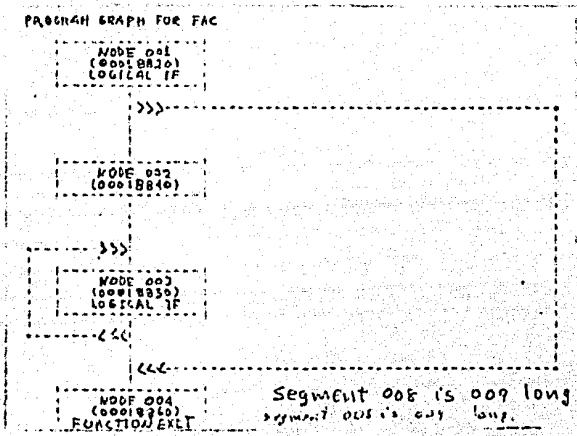




SEGMENT 003 IS 0000 LONG

```
DOUBLE PRECISION FUNCTION FAC(M)
IMPLICIT REAL*8(A-H,J,O-Z)
FACT=1.000
IF(M.EQ.0) GO TO 500
DO 100 I=1,M
FACT=FACT*DFFLOAT(I)
100 FACT=FACT*6
RETURN
END
```

	START OF SEGMENT 008
00018840	C
00018810	C
00018820	C
00018830	C
00018840	C
00018850	C
00018860	C
00018870	C
00018880	C



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

- 1).- Química: Gregory R. Choppin, Bernard Jaffe, et al.  
Edit. Publicaciones Cultural S.A. (1969).
- 2).- The Structure of the Atom: Andrade Edwar N.  
Hancourt, Bace and Company, London 3<sup>a</sup> edition.
- 3).- El Atomo Logros y Perspectivas: Ralph E. Lapp.  
Libreros Mexicanos Unidos, México 1965.
- 4).- Interatomic Potentials: Ian M. Torrens.  
Academic Press New York 1972.
- 5).- L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23,542(1927)
- 6).- E. Fermi, Zeitschrift für Physik 48,73(1928)
- 7).- Linus Pauling: Introduction to Quantum Mechanics  
Mc.Graw Hill
- 8).- Leighton Robert: Principles of Modern Physics  
Mc. Graw hill
- 9).- Frank L. Pilar: Elementary Quantum Chemistry  
Mc. Graw Hill (1968)
- 10).- Goddisman, Jerry: Diatomic Interaction Potential Theory.  
Academic Press New York (1973) V. I.
- 11).- P. Gombás: Die Statistische Theorie Des Atoms und Ihre  
Anwendungen. Springer-Verlag (1949).
- 12).- Herbert Goldstein: Classical Mechanics  
Addison Wesley (1950)

- 13).- Sokolov A. A. :Quantum Mechanics  
Mc. Graw Hill
- 14).-P. J. Rijniere:Studies of Radiation Effects in Solids  
( C. J. Dienes and L. T. Cadderton,eds.) V. 5,  
Gordon and Breach, New York
- 15).-S. Kobayashi,T. Matsukuma,S. Nagai and K. Umeda.  
J. Phys. Soc. Japan 10,759(1955)
- 16).- R. P. Feynmann,N. Metrópolis and E. Teller;  
Phys. Rev. 73,1521(1949)
- 17).-V. Bush and S. H. Caldwell,Phy. Rev.38,1898(1931)
- 18).- R. Latter, Phy. Rev. 99,510(1955)
- 19).- E. B. Baker, Phy. Rev. 36,630(1930)
- 20).- J. Lindhard,V. Nielson,and M. Scharff, Kgl. Dansk.Vid.  
Selsk.Mat.Fys.Medd,36,10(1968)
- 21).- E. H. Kerner, Phy. Rev. 83,71(1951)
- 22).- K. Umeda, J. Phy. soc. Japan 9,290(1954)
- 23).- G. Molicre, Z. Naturforsch 2a,133(1947)
- 24).- P. Csavinsky, Phy. Rev. 166,53(1968)
- 25).- P.T. Wedephol, Proc. Phys. Soc. 1,307(1968)
- 26).- L. Brillouin:Actualités Scientifiques et Industrielles  
Herman et Cie. Editeurs (1934)
- 27).- Harvey J. Brudner and Sidney Borowitz, Phy. Rev. 120,2053(1960)

- 28).- W. Lenz, Zeitschrift für Physik 77,713(1932)
- 29).- H. Jensen, Zeitschrift für Physik 77,722(1932)
- 30).- Gradshteyn, *Byzhik:Tables of Integrals Series and Products*  
Academic Press.
- 31).- W. S. Wilson, *Phy. Rev.* 48, 536(1935)
- 32).- D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24,89(1928)
- 33).- V. Fock, *Zeitschrift für Physik* 61,126(1930)
- 34).- J. C. Slater, *Phy. Rev.* 35,210(1930)
- 35).- R. G. Gordon and Y. S. Kim, *J.Chem. Phys.* 56,3122(1972)
- 36).- K. G. Müller, *Kernenergie* 7,443(1964)
- 37).- J. C. Slater: *Quantum Theory of Atomic Structure, V. II*  
Mc Graw Hill
- 38).- E. Clementi and C. Roetti, *Atomic Data and Atomic Data*  
*Tables* 14,177(1974).
- 39).-K. Fukui and T. Yamabe, *Int. J. of Quantum Chem.* II,359(1968)
- 40).- J. M. Ramirez Cabrera: *Cálculos Ab initio en la Molécula H<sub>2</sub>*  
*Tesis Profesional UNAM* (1979)
- 41).-Phillipson ,*Phys. Rev.* 125,1981(1982)
- 42).- Bertonecini and Wahl, *Phy. Rev. Letter* 25,991(1970)
- 43).- Blais and Mann, *J. Chem. Phys.* 32,1459(1960)
- 44).- Siska,Parson et al. *J. Chem. Phys.* 55,5762(1971)

- 45).- Amdur, Celgate, and Jordan; J. Chem. Phys. 34,1525(1961)
- 46).- L. J. Rowlinson, Ann. Rep. Progr. Chem. 56,22(1959)
- 47).- T. L. Gilbert and A. C. Wahl, J. Chem. Phys. 47,3425(1967)
- 48).- Amdur and Mason, J. Chem. Phys. 23,415(1957)
- 49).- Kamnev and Leonas, Sov. Phys. Doklady 10,529(1965)
- 50).- Barker and Pompe, Australian J. Chem. 21,683(1968)
- 51).- Parson and Lee, Third International Symposium on Molecular Beams, June 29, 1971-July 2, 1971, Cannes.
- 52).- J. D. Jackson: Classical Electrodynamics  
John Wiley, second edition.
- 53).- Salvador Cruz J. :Notas de la Escuela Latinoamericana de Física, IFUNAM 1983.
- 54).- W. D. Wilson et al. Phy. Rev. B 15,2458(1977).
- 55).- E. Everhart, G. Stone, R. J. Carbone, Phy. Rev. 99,1287(1955)
- 56).- F. P. Zimba, G. J. Lockwood, E. Everhart, Phy. Rev. 18,1552(1960)
- 57).- F. P. Zimba, E. Everhart Phy. Rev. Letter 2,299(1959)
- 58).- S. A. Cruz, C. V. Aburto et al. Phy. Rev A 27,2403(1983)
- 59).- N. Bohr, Phy. Rev. 58,654(1940)
- 60).- N. Bohr, Phy. Rev. 59,270(1941)
- 61).- J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Schiøtt, Mat. Phys. Medd. Dan Vid. Selsk, 33,14(1963)

62).- L.C. Northcliffe and K.F. Schilling, Nucl. Data Tables,  
7A,233(1970)

63).- M. Latta and Scalon, Phy. Rev. Status Solidi B 74,711(1976)

64).- W.D. Wilson and C.L. Bisson, Phy. Rev. B 3,3984(1971)