

00571 | es.

RECEIVED  
BIBLIOTECA DE QUIMICA  
MEXICO D.F.  
1983

CALCULO DE ENERGIAS ATOMICAS UTILIZANDO  
EL DESARROLLO  $Z^{-1}$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS  
(FISICOQUIMICA)

PRESENTA

MARIA ELBA ORTIZ ROMERO VARGAS

00571  
1983

México, D.F:

1983.

TESIS CON  
FALSA DE ORIGEN



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.

## INDICE

	PÁGINAS
CAPÍTULO I	1-3
<u>INTRODUCCIÓN</u>	
CAPITULO II	
<u>TEORÍA DE PERTURBACIONES <math>Z^{-1}</math></u>	4-7
CAPÍTULO III	8-20
<u>ENERGÍA DE CORRELACIÓN A PARTIR DE <math>R(N+1, N)</math> DE HF.</u>	
A.- RELACIÓN PARA LA ENERGÍA Y LA AFINIDAD ELECTRÓNICA.	
B.- DETERMINACIÓN DE $\epsilon_0(N)$	
C.- FORMULACIÓN RECURSIVA EN TÉRMINOS DEL POTENCIAL DE IONIZACIÓN	
CAPÍTULO IV	21-37
<u>FÓRMULAS RECURSIVAS SIMPLES</u>	
A.- PLANTEAMIENTO DE LT	
B.- RELACIONES RECURSIVAS SIMPLES	
C.- ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN $\beta_k$	
D.- RELACIÓN DIRECTA ENTRE $E(k)$ Y $\epsilon_0(k)$	
E.- DISCUSIÓN SOBRE EL TÉRMINO $C_1 Z^2$	
<u>CONCLUSIONES</u>	37-40
<u>APÉNDICE</u>	40-43
A.- CÁLCULO DE LA ENERGÍA TF	
B.- RELACIONES ENTRE DIFERENTES TÉRMINOS DE LA ENERGÍA	
C.- COMPORTAMIENTO ASINTÓTICO DE $\epsilon_0(N)$ HIDROGENOIDE PARA N GRANDE.	
<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	44-45

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

LA TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD ESTABLECE LA EXISTENCIA DE UN FUNCIONAL QUE RELACIONA DIRECTAMENTE A LA ENERGÍA CON LA DENSIDAD DENTRO DE UN ESQUEMA VARIACIONAL. SIN EMBARGO, AL NO CONOCERSE A LA FECHA EL FUNCIONAL EXACTO NO SE DISPONE DE UN MECANISMO QUE PERMITA EL CÁLCULO DE LA ENERGÍA Y LA DENSIDAD EXACTOS.

AHORA BIEN, CUANDO LA TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD ES REDUCIDA A UN MODELO APROXIMADO TAL COMO EL MODELO DE THOMAS-FERMI<sup>2</sup> (TF), SE PUEDEN DERIVAR O APROXIMAR UN GRAN NÚMERO DE RELACIONES QUE DESCRIBEN COMPORTAMIENTOS GENERALES DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS<sup>3</sup>. ENTRE ESTOS PODEMOS CITAR (VER APÉNDICE):

A) LA DEPENDENCIA DE LA ENERGÍA ATÓMICA CON  $Z$ , LA CUAL ES PROPORCIONAL (PARA ÁTOMOS NEUTROS) A  $Z^{7/3}$ .

B) EL TEOREMA VIRIAL.

C) RELACIONES ENTRE LAS COMPONENTES DE LA ENERGÍA TOTAL, POR EJEMPLO, PARA ÁTOMOS NEUTROS LOS COCIENTES  $E/V_{ne} = 7/3$ ,  $V_{ee}/E = -1/3$ , ETC. DONDE  $V_{ne}$  ES LA ENERGÍA DE ATRACCIÓN ELECTRÓN-NÚCLEO Y  $V_{ee}$  ES LA ENERGÍA DE REPULSIÓN ELECTRÓN-ELECTRÓN.

POLITZER<sup>4</sup> EXTENDIÓ LAS RELACIONES ANTES MENCIONADAS EN EL INCISO C A SISTEMAS MOLECULARES, AL PERCATARSE DE QUE LA CANTIDAD ESENCIAL QUE DEBERÍA TOMARSE EN CUENTA ES EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO. ASÍ LOGRÓ ESTABLECER LA RELACION MÁS GENERAL  $E = (3/7) \cdot (V_{ne} + 2V_{nn})$ , DONDE  $V_{nn}$  ES LA ENERGÍA DE REPULSIÓN NUCLEAR. RECIENTEMENTE SE HAN ESTUDIADO MUCHAS EXTENSIONES DE ESTAS IDEAS<sup>28</sup>.

EL MODELO DE TF, A PESAR DE QUE SOLO PRODUCE UNA APROXIMACIÓN CRUDA DENTRO DEL INTERVALO DE INTERÉS QUÍMICO, TIENE LA IMPORTANTE PROPIEDAD DE SER EXACTO CUANDO LA CARGA NUCLEAR  $Z$  Y EL NÚMERO DE ELECTRONES  $N$  SE APROXIMAN ASINTÓTICAMENTE A INFINITO. ESTA PROPIEDAD FUE DEMOSTRADA POR LIEB Y SIMON<sup>5</sup> A TRAVÉS DE UN ANÁLISIS MATEMÁTICO DETALLADO. ESTE HECHO PROVOCÓ QUE RESURJA UN GRAN INTERÉS POR ESTABLECER RELACIONES ENTRE LA ENERGÍA TOTAL  $E(Z,N)$  Y EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO  $R(Z,N)$

$$R(Z,N) = \langle r \rangle_2^N = \int_{r_0}^{\infty} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' = \int \frac{\rho(r)}{r} dr$$

DONDE  $\rho(r)$  ES LA DENSIDAD ELECTRÓNICA NO RELATIVISTA DE UN ÁTOMO QUE TIENDAN ASINTÓTICAMENTE AL VALOR DE TF O QUE DE ALGUNA MANERA CONTENGAN LA INFORMACIÓN QUE PROPORCIONA LA TEORÍA TF. EN LOS ÚLTIMOS AÑOS SE HAN REPORTADO RESULTADOS MUY PROMETEDORES TANTO EN ÁTOMOS COMO EN MOLÉCULAS<sup>28</sup>.

POR OTRO LADO, HYLLERAAS<sup>11</sup> PROPUSO UN DESARROLLO PERTURBATIVO INDEPENDIENTE DEL MODELO DE TF, PARA CALCULAR ENERGÍAS ATÓMICAS EN FUNCIÓN DE  $Z$ , EL CUAL HA SIDO UTILIZADO FRECUENTEMENTE PARA SISTEMAS CON  $N$  PEQUEÑA. ESTA APROXIMACIÓN PERTURBATIVA LLAMADA DESARROLLO  $Z^{-1}$ , HA SIDO MUY POPULAR EN LOS ÚLTIMOS AÑOS Y SU INTERÉS ESTRIBA EN QUE SE PUEDE COMBINAR EN UNA FORMA MUY SIMPLE CON LA TEORÍA TF OBTENIÉNDOSE RESULTADOS MUY SATISFACTORIOS.

EN PARTICULAR LEVY Y TAL<sup>6-10</sup> (LT) HAN PROPUESTO UNA TEORÍA RECURSIVA PARA DETERMINAR ENERGÍAS ATÓMICAS, EN LA QUE UN ÁTOMO SE FORMA MEDIANTE INCREMENTOS GRADUALES EN LA CARGA NUCLEAR, CON LA ADICIÓN SIMULTÁNEA DE ELECTRONES. ASÍ, HAN ENCONTRADO QUE UTILIZANDO EL DESARROLLO DE LA TEORÍA DE PERTURBACIONES  $Z^{-1}$  Y LOS VALORES DE HARTREE-FOCK (HF) DEL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO SE PREDICEN ENERGÍAS CUYO VALOR SE ENCUENTRA COMPRENDIDO ENTRE EL

VALOR DE LA ENERGÍA  $H^F$  Y EL VALOR DE LA ENERGÍA EXACTA.

POR OTRO LADO,  $LT^9$  HAN ESTABLECIDO UNA RELACIÓN MUY PRECISA ENTRE  $E(Z,N)$  Y  $R(Z,N)$  QUE LES HA PERMITIDO DESARROLLAR UNA FÓRMULA RECURSIVA LIBRE DE PARÁMETROS PARA CALCULAR  $E^{HF}(Z,N)$  CON GRAN PRECISIÓN. POR CONSTRUCCIÓN, LA FÓRMULA ES EXACTA PARA EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO Y PARA ÁTOMOS EN EL LÍMITE  $Z=N \rightarrow \infty$ .

EL OBJETO DE ESTE TRABAJO ES EL DE HACER UN ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS QUE SE OBTIENEN CUANDO SOLAMENTE SE MANTIENEN LOS DOS PRIMEROS TÉRMINOS DEL DESARROLLO  $Z^{-1}$  11,12. ASÍ, EN EL CAPÍTULO II SE DESCRIBEN ALGUNOS CONCEPTOS QUE SERÁN DE UTILIDAD EN LO SUBSECUENTE. EN EL CAPÍTULO III SE EMPLEARÁN LOS VALORES DE  $R(Z,N)$  DE  $H^F$ , TANTO DEL ÁTOMO NEUTRO ( $Z=N$ ) COMO DE LOS PRIMEROS VEINTE IONES POSITIVOS ( $Z=N+i, 1 \leq i \leq 20$ ) LO QUE PERMITE OBTENER ESTIMACIONES PRECISAS DE LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN DE LOS ÁTOMOS  $He(Z=2)$  A  $Rn(Z=86)$ . EN EL CAPÍTULO IV SE CONSTRUIRÁ UNA FÓRMULA SIN PARAMETRIZAR PARA CALCULAR  $E(Z,N)$  UTILIZANDO, A DIFERENCIA DE  $LT$ , SOLO LOS DOS PRIMEROS TÉRMINOS DEL DESARROLLO  $Z^{-1}$ . SE DEMOSTRARÁ QUE CUANDO  $Z \rightarrow \infty$  LA ENERGÍA QUE PREDICE ESTE MODELO CORRESPONDE A UN DESARROLLO DE LA FORMA  $E = C_0 Z^{7/3} + C_1 Z^2 + \dots$ , DONDE POR CONSTRUCCIÓN  $C_0$  ES IDÉNTICO AL TÉRMINO  $TF$  Y  $C_1 = 0.44707$ . AUNQUE, ESTA FÓRMULA NO ES NUEVA, LOS VALORES DE LOS COEFICIENTES DE ORDEN MAYOR A CERO NO HAN SIDO DETERMINADOS RIGUROSAMENTE 13-16. SIN EMBARGO, A TRAVÉS DE ARGUMENTOS FÍSICOS SE HA SUGERIDO UN VALOR DE  $C_1 = 1/2$ . EN ESTE CAPÍTULO SE PRESENTARÁ UNA DISCUSIÓN DEL VALOR DE  $C_1$ .

FINALMENTE SE REALIZARÁ UN RESÚMEN Y SE DARÁN LAS CONCLUSIONES A ESTE TRABAJO.

## CAPITULO II

### TEORIA DE PERTURBACIONES $Z^{-1}$

EL DESARROLLO  $Z^{-1}$  SURGE CUANDO LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

$$H\psi = E\psi \quad (2-1)$$

DONDE EL HAMILTONIANO H ESTA DADO POR:

$$\sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2-2)$$

SE ESCRIBE EN TÉRMINOS DE

$$\rho_i = Z r_i \quad ; \quad \rho_{ij} = Z r_{ij} \quad (2-3)$$

Y

$$\zeta = \frac{E}{Z^2} \quad (2-4)$$

CONVIÉRTIÉNDOSE EN

$$\left\{ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - 1/\rho_i \right) + (1/Z) \cdot \sum_{i < j} 1/\rho_{ij} \right\} \psi = \zeta \psi \quad (2-5)$$

EL NUEVO HAMILTONIANO PUEDE DESCOMPONERSE EN LA FORMA

$$H = H_0 + H'$$

DONDE

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left( -1/2 \nabla_i^2 - 1/\rho_i \right)$$

CORRESPONDE AL SISTEMA NO PERTURBADO (HIDROGENOIDE) Y

$$H' = (1/Z) \sum_{i < j} 1/\rho_{ij}$$

CORRESPONDE A LA PERTURBACIÓN (REPULSIÓN INTERELECTRÓNICA).

POR LO TANTO, COMO  $1/Z$  ES EL PARÁMETRO DE PERTURBACIÓN,

$$E(Z, N) = \sum_{j=0}^{\infty} \epsilon_j(N) Z^{-(2-j)} \quad (2-6)$$

DONDE EL COEFICIENTE  $\epsilon_j(N)$  ES LA CORRECCIÓN DE ORDEN  $j$  A LA ENERGÍA TOTAL  $E(Z, N)$ .

LOS COEFICIENTES DE ORDEN CERO SE DETERMINAN A PARTIR DE LAS SOLUCIONES DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO Y ESTAN DADOS POR

$$\epsilon_0(N) = - \sum_{k=1}^M \frac{N_k}{2k^2} \quad (2-7)$$

SIENDO  $N_k$  EL NÚMERO DE ELECTRONES OCUPANDO LA  $k$ -ÉSIMA CAPA NO PERTURBADA, TAL QUE

$$N_k = 2k^2 \quad \text{PARA } k < M$$

Y

$$N_k \leq 2k^2 \quad \text{PARA } k = M$$

DONDE  $M$  ES LA ÚLTIMA CAPA OCUPADA.

EN OCASIONES SE UTILIZA UN CONJUNTO DE COEFICIENTES LIGERAMENTE DIFERENTES <sup>19,9</sup> A LOS DESCRITOS POR LA ECUACIÓN (2-7) (QUE NORMALMENTE SE DENOMINAN HIDROGENOIDES) ESTE CONJUNTO QUE DENOTAREMOS POR  $\tilde{\epsilon}_0(N)$  SE OBTIENE RECONOCIENDO QUE  $\psi_0$  DE  $H_0$  REPRESENTA UNA APROXIMACIÓN BASTANTE POBRE DEL ESTADO BASAL EXACTO  $\psi$ . ESTO SE DEBE BÁSICAMENTE A LA DEGENERACIÓN DE LOS NIVELES EN  $\psi_0$  (EJEMPLO 3s, 3p, 3d) QUE SE REMUEVE POSTERIORMENTE AL INCLUIR TÉRMINOS DE ORDEN SUPERIOR. SIN EMBARGO, SE SABE QUE EL ORDEN DE LOS NIVELES EN  $\psi$  GENERALMENTE CUMPLE CON LA REGLA "  $n+l$  " QUE ESTABLECE QUE LAS ENERGÍAS ORBITALES AUMENTAN CON  $n+l$  ( $n$  ES EL NÚMERO CUÁNTICO PRINCIPAL Y  $l$  ES EL NÚMERO CUÁNTICO DE MOMENTO ANGULAR DE UN CIERTO ORBITAL), Y PARA UNA CIERTA  $n+l$  AUMENTA CON  $n$ . ASÍ, POR EJEMPLO, 4s ( $n+l=4$ ) ES MENOR QUE 3d ( $n+l=5$ ), AÚN CUANDO EL PRIMERO TIENE UN NÚMERO CUÁNTICO MAYOR. POR LO TANTO, UNO PUEDE SELECCIONAR UNA  $\tilde{\psi}_0$  QUE SATISFAGA LA REGLA "  $n+l$  " PARA OBTENER UNA MEJOR APROXIMACIÓN



DE ORDEN CERO A  $\psi$ . EN ESTE TRABAJO SE UTILIZARÁN TANTO  $\epsilon_0(N)$  COMO  $\tilde{\epsilon}_0(N)$ .

AHORA BIEN, LOS COEFICIENTES  $\epsilon_j(N)$  PARA  $j \geq 1$  SE DETERMINAN A PARTIR DE  $\psi_0$ . POR EJEMPLO,

$$\epsilon_1(N) = \int \psi_0 H \psi_0 d\tau \quad (2-8)$$

SIN EMBARGO EN ESTE TRABAJO NO NOS INVOLUCRAREMOS CON EL CÁLCULO EXPLÍCITO DE LOS COEFICIENTES EN TÉRMINOS DE  $\psi_0$ . SOLO EMPLEAREMOS LA ESTRUCTURA FORMAL DE LA EC. (2-6), POR LO QUE NO ENTRAREMOS EN DETALLES ACERCA DE LOS COEFICIENTES  $\epsilon_j(N)$  EN EL CONTEXTO DE LA TEORÍA DE PERTURBACIONES.

DEL TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN SABEMOS QUE EN EL CASO ATÓMICO,

$$\left( \frac{\partial E}{\partial Z} \right)_N = -R(Z, N) \quad (2-9)$$

Y POR LO TANTO

$$-R(Z, N) = \sum_{j=0}^{\infty} (2-j) \epsilon_j(N) Z^{1-j} \quad (2-10)$$

LAS ECUACIONES (2-6) Y (2-10) NOS PERMITIRÁN RELACIONAR A LA ENERGÍA TOTAL CON EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO.

FINALMENTE ES IMPORTANTE NOTAR QUE TANTO EL TEOREMA HELLMANN-FEYNMAN COMO EL DESARROLLO  $Z^{-1}$  SE PUEDEN APLICAR A LA TEORÍA HF<sup>21</sup>. RECORDANDO QUE LA FUNCIÓN DE ONDA HF ES UN DETERMINANTE DE SLATER COMPUESTO DE ORBITALES HIDROGENOIDES. EL HAMILTONIANO NO PERTURBADO ES EL MISMO QUE EN LA TEORÍA EXACTA DE MODO QUE

$$\epsilon_{0 \text{ HF}} = \epsilon_{0 \text{ EXACTA}} \quad \text{Y} \quad \psi_{0 \text{ HF}} = \psi_{0 \text{ EXACTA}} \quad (2-11)$$

ADEMÁS POR LA ECUACIÓN (2-8)

$$\epsilon_{1 \text{ HF}}(N) = \epsilon_{1 \text{ EXACTO}}(N) \quad (2-12)$$

EXCEPTO EN ALGUNOS CASOS DE CAPAS ABIERTAS EN QUE LA  $\psi_0$  ES UNA COMBINACIÓN LINEAL DE DETERMINANTES DE SLATER Y ES NECESARIO APLICAR LA TEORÍA DE PERTURBACIONES DE ESTADOS DEGENERADOS.

DE AQUÍ QUE

$$E_{\text{EXACTA}}(Z, N) - E_{\text{HF}}(Z, N) = \epsilon_2^{(N)} \text{EXACTA} - \epsilon_2^{(N)} \text{HF} + \sum_{j=3}^{\infty} [\epsilon_j^{(N)} \text{EXACTO} - \epsilon_j^{(N)} \text{HF}] \times Z^{(2-j)} \quad (2-13)$$

Y AL DERIVAR AMBOS LADOS DE LA EC. (2-13) CON RESPECTO A Z Y APLICANDO (2-10)

$$R(Z, N)_{\text{EXACTA}} - R(Z, N)_{\text{HF}} = \sum_{j=3}^{\infty} (2-j) [\epsilon_j^{(N)} \text{EXACTO} - \epsilon_j^{(N)} \text{HF}] Z^{(1-j)} \quad (2-14)$$

ASÍ, MIENTRAS LA EXPRESIÓN DE LA ENERGÍA (2-13) REVELA QUE  $E_{\text{EXACTA}}$  COMIENZA A DIFERIR DE  $E_{\text{HF}}$  A SEGUNDO ORDEN, LA EXPRESIÓN (2-14) REVELA QUE  $R(Z, N)_{\text{EXACTO}}$  COMIENZA A DIFERIR DE  $R(Z, N)_{\text{HF}}$  A TERCER ORDEN. DE HECHO, CUANDO  $Z \rightarrow \infty$ ,  $R(Z, N)_{\text{HF}}$  SERÁ EXACTO YA QUE

$$\lim_{Z \rightarrow \infty} [R(Z, N)_{\text{EXACTO}} - R(Z, N)_{\text{HF}}] = 0 \quad (2-15)$$

MIENTRAS LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN SERÁ EN EL LÍMITE

$$\lim_{Z \rightarrow \infty} [E_{\text{EXACTA}} - E_{\text{HF}}] = \epsilon_2^{(N)} \text{EXACTO} - \epsilon_2^{(N)} \text{HF} \quad (2-16)$$

LO CUAL SIGNIFICA QUE LLEGA A SU MÁXIMA MAGNITUD EN ESTE LÍMITE.

ENFATIZAMOS EL HECHO DE QUE  $R(Z, N)_{\text{HF}}$  ES MÁS EXACTO QUE  $E_{\text{HF}}$ . CONSECUENTEMENTE, UNO DEBERÍA SER CAPAZ DE GENERAR INDIRECTAMENTE MEJORES ENERGÍAS A TRAVÉS DE RELACIONES QUE INVOLUCREN A  $R(Z, N)_{\text{HF}}$ , QUE AQUELLAS ENERGÍAS OBTENIDAS DIRECTAMENTE COMO EL VALOR ESPERADO DE HF.

ENERGÍA DE CORRELACION A PARTIR DE R(N+1, N) DE HF

EN ESTE CAPÍTULO SE DERIVAN RELACIONES RECURSIVAS PARA LA ENERGÍA TOTAL DE ÁTOMOS CON NÚMERO ATÓMICO Z ENTRE  $2 \leq Z \leq 86$  A TRAVÉS DEL DESARROLLO  $Z^{-1}$  Y EL TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN. EN ESTAS RELACIONES SE INVOLUCRAN LA AFINIDAD ELECTRÓNICA O EL POTENCIAL DE IONIZACIÓN Y LOS COEFICIENTES  $\epsilon_0(N)$  Y  $\epsilon_1(N)$ . LOS COEFICIENTES  $\epsilon_1(N)$  SE DETERMINAN DE VARIAS MANERAS, SIEMPRE EN FUNCIÓN DE INFORMACIÓN HF (EN PARTICULAR, EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO PARA UNA SERIE ISOELECTRÓNICA).

A.- RELACIÓN RECURSIVA PARA LA ENERGÍA BASADA EN LA AFINIDAD ELECTRÓNICA.

SABEMOS QUE LA AFINIDAD ELECTRÓNICA ESTA DEFINIDA COMO

$$A(Z-1, N-1) = E(Z-1, N-1) - E(Z-1, N) \quad (3-1)$$

ENCONTRANDO LA DIFERENCIA ENTRE  $E(Z-1, N)$  Y  $E(Z, N)$  A TRAVÉS DE LA ECUACIÓN (2-6) Y UTILIZANDO LA ECUACIÓN (3-1) SE OBTIENE QUE

$$E(K) = (2K-1)\epsilon_0(K) + \epsilon_1(K) - A(K-1) + E(K-1) \quad (3-2)$$

(SIEMPRE QUE  $N=Z$  UTILIZAREMOS EL SÍMBOLO K).

AHORA BIEN; COMO LA AFINIDAD ELECTRÓNICA ES UNA CANTIDAD MUY PEQUEÑA (DEL ORDEN DE UNOS CUANTOS eV) COMPARADA CON LA ENERGÍA TOTAL PODEMOS SIMPLIFICAR LA ECUACIÓN (3-2) SUPONIENDO QUE  $A(K-1)$  ES APROXIMADAMENTE CERO PARA TODA K. ASÍ

$$E(K) = E(K-1) + (2K-1)\epsilon_0(K) + \epsilon_1(K) \quad (3-3)$$

A TRAVÉS DE ESTA RELACIÓN PODEMOS GENERAR RECURSIVAMENTE LA ENERGÍA DE CUALQUIER ÁTOMO, ÚNICAMENTE NECESITAMOS COMO INFORMACIÓN LOS  $\epsilon_0(K)$  (QUE SE CONOCEN CON EXACTITUD) Y  $\epsilon_1(K)$ .

### B.-DETERMINACIÓN DE $\epsilon_1(K)$

COMO YA SE MENCIONÓ  $\epsilon_0(K)$  EXACTO Y  $\epsilon_0(K)$  HF SON IGUALES Y  $\epsilon_1(K)$  EXACTO ES BÁSICAMENTE IGUAL A  $\epsilon_1(K)$  HF. POR LO TANTO, PODRÍAMOS UTILIZAR LOS VALORES DE HF DE E (N+i, N) CON  $i=0,1,\dots,N$ ; (POR EJEMPLO, PODRÍAMOS TENER A NUESTRA DISPOSICIÓN LOS VALORES DE  $E_{HF}$  DEL ÁTOMO NEUTRO, DEL ION UNIPOSITIVO, DEL ION BIPOSITIVO, ETC., HASTA EL ION N + i - POSITIVO) EN COMBINACIÓN CON LA EC. (2-6) Y POR EJEMPLO MEDIANTE UN AJUSTE DE MÍNIMOS CUADRADOS OBTENER EL VALOR DE  $\epsilon_1(K)$ . SIN EMBARGO, COMO YA ANALIZAMOS EN EL CAPÍTULO II, SERÍA MEJOR UTILIZAR LOS VALORES DE R(N+i, N) DE HF.

LA ECUACIÓN (2-10) NOS PROVEE DE UNA RELACIÓN ENTRE R(K) Y  $\epsilon_1(K)$  PUES SI DESPRECIAMOS TÉRMINOS CON  $j \geq 3$  Y GENERALIZAMOS ESTA EXPRESIÓN PARA ÁTOMOS NEUTROS ( $i=0$ ) E IONES SE TIENE

$$-R(N+i, N) = 2(N+i) \epsilon_0(N) + \epsilon_1(N) \quad (3-4)$$

DEPENDIENDO DE CÓMO SE CALCULEN LOS  $\epsilon_1(N)$  SE OBTENDRÁN DIFERENTES RELACIONES DE RECURRENCIA. EN PARTICULAR, SI SE CONSIDERA SOLO A  $i=0$  SE OBTIENE LA RELACIÓN DE RECURRENCIA PROPUESTA POR LT<sup>6</sup>

$$E(K) = E(K-1) - \epsilon_0(K) - R(K) \quad (3-5)$$

SI SE UTILIZAN LOS VALORES R(K) HF EN ESTA EC. SE ENCUENTRA NUMÉRICAMENTE QUE

$$E(K)_{EXACTA} \leq E(K) \leq E(K)_{HF}$$

PARA  $1 \leq Z \leq 18$  QUE ES EL INTERVALO EN QUE LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN Y CONSEQUENTEMENTE LAS ENERGÍAS EXACTAS SE CONOCEN CON PRECISIÓN. SIN EMBARGO, CUANDO SE SUSTITUYEN LOS VALORES R(N+i, N) HF EN LA EC. (3-4) SE OBSERVA UNA PEQUEÑA VARIACIÓN EN EL VALOR DE  $\epsilon_1(N)$ . ASÍ, MOTIVADOS POR LOS BUENOS RESULTADOS OBTENIDOS POR

LT (Ec.3-5) Y TENIENDO A MUESTRA DISPOSICIÓN LOS VALORES  $R(N+i, N)$  HASTA  $i=20$ , DECIDIMOS FIJAR EL VALOR DE  $\epsilon_1(N)$  UTILIZANDO TODA ESTA INFORMACIÓN CON LA ESPERANZA DE PODER ESTIMAR CON CIERTA PRECISIÓN LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN PARA CUALQUIER ÁTOMO EN LA TABLA PERIÓDICA EN EL INTERVALO  $1 \leq Z \leq 86$ .

EN ESTE TRABAJO SE REALIZÓ EL AJUSTE DE LOS COEFICIENTES  $\epsilon_1(N)$  POR DOS MÉTODOS:

MODELO I. AJUSTE DE MÍNIMOS CUADRADOS DE LA FORMA  $Y=AX+B$  DONDE  $Y=R(N+i, N)$ ,  $x=(N+i)$ ,  $A=-2\epsilon_0(N)$  Y  $B=\epsilon_1(N)$ . ES DECIR, EN ESTE CASO SE PLANTEA EL USO DE UNA  $\epsilon_0(N)$  MODIFICADA QUE PERMITA UNA MEJOR REPRESENTACIÓN DE LOS  $R(N+i, N)$  EN TÉRMINOS DE  $(N+i)$ .

MODELO II. AJUSTE DE MÍNIMOS CUADRADOS DE LA FORMA  $Y=-2\epsilon_0(N)X+B$  DONDE  $Y=R(N+i, N)$ ,  $x=(N+i)$  Y  $B=-\epsilon_1(N)$ . EN ESTE CASO SE UTILIZARON LOS VALORES DE  $\epsilon_0(N)$  DE LA TEORÍA DE PERTURBACIONES Y EN REALIDAD EL AJUSTE SE REDUCE SIMPLEMENTE A ASIGNARLE A  $\epsilon_1(N)$  EL PROMEDIO ARITMÉTICO DE LOS DIFERENTES VALORES GENERADOS POR CADA UNO DE LOS  $R(N+i, N)$ .

LA IDEA DE UTILIZAR EN DEFINITIVA LA MEDIA ARITMÉTICA COMO UNA FORMA ALTERNA PARA FIJAR LOS VALORES DE  $\epsilon_1(N)$ , TAMBIÉN ESTA BASADA EN LOS BUENOS RESULTADOS OBTENIDOS POR LEVY<sup>7</sup> PARA DETERMINAR DIFERENCIAS DE ENERGÍA DENTRO DE UNA SERIE ISOELECTRÓNICA. LA FÓRMULA DE LEVY PUEDE DERIVARSE SUPONIENDO, PRECISAMENTE QUE  $\epsilon_1(N)$  ESTA DADO POR LA MEDIA ARITMÉTICA ENTRE LAS DOS ESPECIES INVOLUCRADAS.

PARA PODER PREDECIR EL GRADO DE PRECISIÓN DE CADA UNO DE LOS MODELOS Y EL NÚMERO ÓPTIMO DE IONES HEMOS DETERMINADO EN CADA CASO EL PORCENTAJE DE ERROR, PE, CON RESPECTO A LOS VALORES EXACTOS EN LA FORMA

$$PE = 100 \sum_{K=1}^{16} ( | E(K)_{EXACTA} - E(K)_{CALCULADA} | ) / 18 \quad (3-7)$$

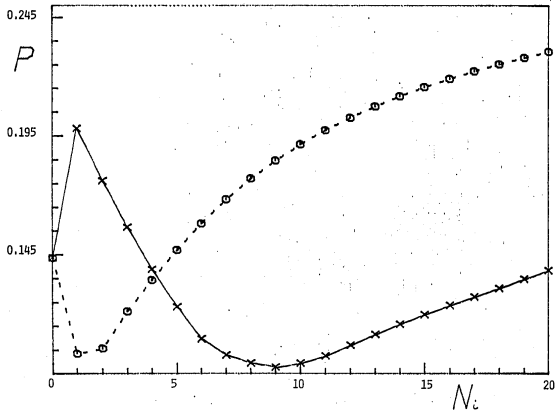
SOLO SE INCLUYEN EN LA DETERMINACIÓN DE PE ÁTOMOS CON  $1 \leq Z \leq 18$  PORQUE SON LOS ÚNICOS CASOS EN QUE LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN SE CONOCE CON PRECISIÓN. LOS RESULTADOS SE REPORTAN EN LA FIGURA I DONDE HEMOS GRAFICADO EL PE CONTRA EL NÚMERO DE IONES UTILIZADOS EN LA DETERMINACION DE  $\epsilon_1(N)$ .

ES IMPORTANTE NOTAR QUE EL CASO  $i=0$  CORRESPONDE A LA FÓRMULA DE LT Ec. (3-5). POR LO TANTO, LA INCLUSIÓN DE UN CIERTO NÚMERO DE IONES SÍ PROPORCIONA UNA MEJOR DESCRIPCIÓN DE LA ENERGÍA TOTAL. SIN EMBARGO, OBSERVAMOS QUE DESPUÉS DE UN CIERTO PUNTO LA INCLUSIÓN DE MAS IONES EMPEORA LOS RESULTADOS. ES DECIR, AÓN CUANDO TRATEMOS CON UNA SERIE ISOELECTRÓNICA, LA INCLUSIÓN DE LAS ESPECIES CON  $i \geq 12$ , EN GENERAL, PRODUCE ERRORES QUE TAL VEZ SE DEBAN A QUE YA ESTAMOS MUY ALEJADOS DEL SISTEMA CUYA ENERGÍA QUEREMOS CALCULAR ( $i=0$ ). LT<sup>8</sup> ENCONTRARON UN COMPORTAMIENTO SIMILAR CUANDO SE PREDICE LA ENERGÍA TOTAL DE UN ÁTOMO ISOELECTRÓNICO CON CARGA NUCLEAR  $N+i$ , Y UN FACTOR DE CORRECCIÓN PARA SATISFACER EL TEOREMA VIRIAL. EN LOS RESULTADOS DE LT SE OBSERVA QUE LA PREDICCIÓN ES MUCHO MÁS PRECISA CUANDO MANTIENEN  $J=1$  ( LO QUE SIGNIFICA CALCULAR LA ENERGÍA DE UN ION A PARTIR DEL ION QUE LE PRECEDE) QUE CUANDO  $J \neq 1$  ( A MEDIDA QUE J AUMENTA LOS RESULTADOS EMPEORAN).

NO OBSTANTE, LA INCLUSIÓN DE UN CIERTO NÚMERO DE IONES PRODUCE EFECTIVAMENTE UNA DISMINUCIÓN EN EL PE. POR LO TANTO, PODEMOS TOMAR EL CASO QUE DIO EL PE MÍNIMO Y UTILIZAR LOS VALORES DE  $\epsilon_1(N)$  ASÍ CALCULADOS PARA ESTIMAR CON BASTANTE PRECISIÓN LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN DE CUALQUIER ÁTOMO CON  $1 \leq Z \leq 36$ . OBSERVAMOS EN

FIG. 1 PORCENTAJE DE ERROR (P) CONTRA NÚMERO DE IONES UTILIZADOS (N<sub>i</sub>).

XXX MODELO I, 000 MODELO II.



LA FIGURA I QUE EL PE MÍNIMO CORRESPONDE AL MODELO I. ASÍ EN LA TABLA I REPORTAMOS LAS ENERGÍAS TOTALES CALCULADAS CON LOS VALORES DE  $\epsilon_1(N)$  OBTENIDAS A PARTIR DE ESTE MODELO. PODEMOS VER QUE EN GENERAL  $E_{EXACTA} \leq E_{CALCULADA} \leq E_{HF}$  PARA LOS PRIMEROS 18 ÁTOMOS Y QUE  $E_{CALCULADA}$  ESTÁ MÁS CERCA DE  $E_{EXACTA}$  QUE DE  $E_{HF}$ , POR LO CUAL CONCLUIMOS QUE LAS ESTIMACIONES DE LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN DEBEN SER BUENAS. LOS VALORES DE  $\epsilon_0(N)$  Y  $\epsilon_1(N)$  (MODELO I) OBTENIDOS PARA LA PRIMERA Y SEGUNDA SERIE DE TRANSICIÓN SE REPORTAN EN LA TABLA II. [SE ELIGIERON ESTOS VALORES ÚNICAMENTE, POR QUE AHÍ ES DONDE  $\epsilon_0(N)$  Y  $\tilde{\epsilon}_0(N)$  DIFIEREN EN FORMA APRECIABLE]. PUEDE OBSERVARSE QUE LOS VALORES DE  $\epsilon_0(N)_{CALC}$  CORRESPONDEN, EN LA PRIMERA SERIE DE TRANSICIÓN, A UN PROMEDIO ENTRE  $\epsilon_0(N)$  Y  $\tilde{\epsilon}_0(N)$ . EN LA SEGUNDA SERIE DE TRANSICIÓN ESTE NO ES EL CASO. ESTO TAL VEZ PODRÍA DEBERSE A QUE EL ORDEN DE LLENADO DE LOS ORBITALES DE ACUERDO A LA REGLA  $n+l$  ES  $1s^2(n-1)d^{(x-2)}$  EN LA PRIMERA SERIE DE TRANSICIÓN ESTO EN GENERAL SE CUMPLE (EXCEPTO Cr Y Cu), MIENTRAS QUE, EN LA SEGUNDA SERIE DE TRANSICIÓN CASI TODOS LOS ÁTOMOS SON EXCEPCIONES, INCLUSO PUEDE NOTARSE LA GRAN DISCREPANCIA ENTRE  $\epsilon_0(N)$ ,  $\tilde{\epsilon}_0(N)$  Y  $\epsilon_0(N)_{CALC}$ . EN EL PALADIO, EL CUAL TIENE UNA CONFIGURACIÓN  $5s^04d^{10}$ .

EN LA TABLA III SE COMPARAN LOS  $\epsilon_1(N)_{CALC}$ , OBTENIDOS MEDIANTE LOS MODELOS I Y II (EN EL MODELO II SE HAN UTILIZADO  $\epsilon_0(N)$  Y  $\tilde{\epsilon}_0(N)$  PARA LA DETERMINACIÓN DE  $\epsilon_1(N)$ ). SE PUEDE OBSERVAR QUE  $\epsilon_{1CALC}$  ES MAYOR QUE  $\epsilon_1(N)$  Y  $\tilde{\epsilon}_1(N)$ , COMPENSANDO DE ESTA MANERA LA CONTRIBUCIÓN DE LOS TÉRMINOS  $\epsilon_j(N)$  CON  $j \geq 3$  QUE HAN SIDO DESPRECIADOS.

C.- FORMULACIÓN RECURSIVA EN TÉRMINOS DEL POTENCIAL DE IONIZACIÓN



TABLA I. COMPARACION ENTRE LA ENERGÍA TOTAL EXACTA ( $E_{EX}$ ), CALCULADA ( $E_{CALC.}$ ) Y HF ( $E_{HF}$ ) EN UNIDADES ATÓMICAS.

Z	$-E_{EX}^{(A)}$	$-E_{CALC.}^{(B)}$	$-E_{HF}^{(C)}$
2	2.904	2,8748	2,8617
3	7.477	7,4700	7,4327
4	14.666	14,636	14,573
5	24.652	24,650	24,529
6	37.842	37,840	37,660
7	54.585	54,529	54,296
8	75.061	75,042	74,769
9	99.722	99,702	99,409
10	128.93	128,63	128,55
11	162.24	162,24	161,86
12	200.04	200,08	199,61
13	242.34	242,45	241,88
14	289.35	289,49	288,83
15	341.24	341,37	340,65
16	398.10	398,25	397,48
17	460.15	460,26	459,48
18	527.55	527,57	526,82
20		677,71	676,76
25		1151,6	1149,6
30		1780,8	1777,8
35		2576,1	2572,4
36		2755,7	2752,1
40		3543,3	3539,5
45		4690,8	4685,7

TABLA I (CONTINUACIÓN)

Z	$-E_{EX}^{(A)}$	$-E_{CALC.}^{(B)}$	$-E_{HF}^{(C)}$
50		6028.4	6022.9
54		7238.0	7232.1
55		7559.9	7553.9
60		9291.5	9283.7
65		11236.	11226.
70		13403.	13391.
75		15797.	15784.
80		18422.	18409.
85		21281.	21267.
86		21881.	21867.

(A) E. CLEMENTI Y C. ROETTI, AT. DATA NUCL. DATA TABLES 14, 177 (1974)

(B)  $E_{CALC.}$  CORRESPONDIENTE AL MODELO I CON  $N_i=9$

$A(K)=9$

$PE=0.097\%$  (PORCIENTO DE ERROR PARA LOS PRIMEROS 18 ATOMOS CALCULADOS COMO

$$PE = \frac{\sum_{i=1}^{18} E_{EX.} - E_{CALC.}}{18} \times 100$$

(C) C.F. FISHER, "THE HARTREE-FOCK METHOD FOR ATOMS"

WILEY NEW YORK 1977

TABLA II VALORES DE  $\epsilon_0(N)$  OBTENIDOS A TRAVÉS DEL MODELO I COMPARADOS CON  $\epsilon_0(N)$  Y  $\tilde{\epsilon}_0(N)^{(A)}$ .

Z	$\epsilon_0$	$\epsilon_0^{\text{CALC}}^{(B)}$	$\tilde{\epsilon}_0$
21	2.61111	2.5781	2.56250
22	2.66667	2.6361	2.61806
23	2.72222	2.6936	2.67361
24	2.77778	2.7513	2.72917
25	2.83333	2.8088	2.78472
26	2.88889	2.8662	2.84028
27	2.94444	2.9235	2.89583
28	3.00000	2.9809	2.95139
29	3.03125	3.0382	3.00694
30	3.09375	3.0955	3.06250
39	3.34375	3.3544	3.32125
40	3.37500	3.3873	3.35250
41	3.40625	3.4199	3.38375
42	3.43750	3.4523	3.41500
43	3.46875	3.4846	3.44625
44	3.50000	3.5169	3.47750
45	3.53125	3.5491	3.50875
46	3.56250	3.5812	3.54000
47	3.59375	3.6134	3.57125
48	3.62500	3.6455	3.60250

(A) SE HAN ELEGIDO ÚNICAMENTE LOS  $\epsilon_0^{\text{CALC}}$  PARA ÁTOMOS CON  $21 \leq z \leq 50$   
 $39 \leq z \leq 48$  PUESTO QUE AQUÍ ES DONDE MAS DIFIEREN LA  $\epsilon_0(N)$  Y  $\tilde{\epsilon}_0(N)$ .

(B)  $N_1 = 9$ , MODELO I.

TABLA III VALORES DE  $\epsilon_1(N)$  OBTENIDOS A TRAVÉS DE LOS MODELOS I Y II

	MODELO I <sup>A)</sup>	MODELO II <sup>B)</sup>	
	$\epsilon_1$	$\epsilon_1$	$\epsilon_1$
20	20.574	22.077	20.083
21	22.506	23.961	21.871
22	24.504	25.921	23.734
23	26.580	27.960	25.676
24	28.740	30.082	27.700
25	30.985	32.286	29.807
26	33.319	34.575	31.998
27	35.743	36.947	34.273
28	38.257	39.404	36.633
29	40.863	40.511	39.077
30	43.562	41.606	41.606

(A) MODELO I  $N_i = 9$

(B) EL AJUSTE DE  $\epsilon_1(N)$  EN EL MODELO II SE REALIZÓ UTILIZANDO  $\epsilon_0(N)$  O  $\tilde{\epsilon}_0(N)$  EN LA EC. (3-4).  $N_i = 2$ .

OTRA FORMA ALTERNA DE PLANTEAR UNA RELACIÓN RECURSIVA CON  
SISTE EN TOMAR LA DIFERENCIA

$$E(Z+1,N) - E(Z,N) = (2Z+1)\epsilon_0(N) + \epsilon_1(N) \quad (3-8)$$

E INTRODUCIR EL PRIMER POTENCIAL DE IONIZACIÓN

$$I(Z+1,N+1) = E(Z+1,N) - E(Z+1,N+1) \quad (3-9)$$

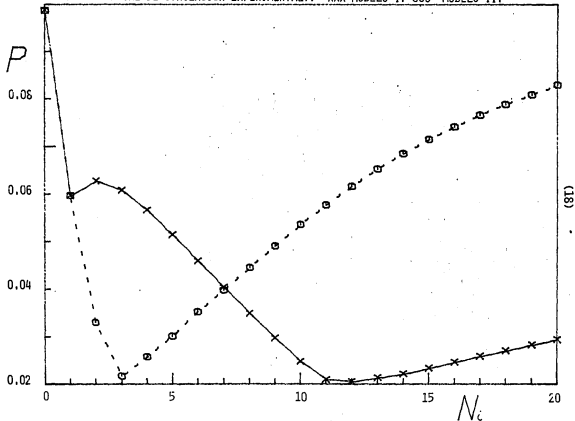
GENERANDO LA ECUACIÓN

$$E(K+1) = E(K) - I(K+1) + (2K+1)\epsilon_0(K) + \epsilon_1(K) \quad (3-10)$$

ES DECIR, LA ECUACIÓN (3-2) FUÉ PLANTEADA EN TÉRMINOS DE LA AFIDAD ELECTRÓNICA, MIENTRAS QUE LA ECUACIÓN (3-10) ESTÁ PLANTEADA EN TÉRMINOS DEL POTENCIAL DE IONIZACIÓN. EN EL PRIMER CASO SE SUPUSO QUE  $A(K) = 0$ , SIN EMBARGO, EN EL CASO  $I(K)$  ESTO NO SERÍA UNA BUENA SUPOSICIÓN. AHORA BIEN, LOS VALORES EXPERIMENTALES DE  $I(K)$  SE CONOCEN CON MUCHA MÁS PRECISIÓN QUE LOS VALORES EXPERIMENTALES DE  $A(K)$ , POR LO QUE PODRÍAMOS UTILIZAR ESTA INFORMACIÓN JUNTO CON LOS VALORES DE  $\epsilon_1(K)$  DETERMINADOS A PARTIR DE LOS  $R(N+1,N)$  DE HF PARA PREDECIR LA ENERGÍA TOTAL CON EXACTITUD, Y ASÍ OBTENER EXCELENTES APROXIMACIONES DE LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN, AÚN CUANDO PARA ELLO SEA NECESARIO INTRODUCIR CIERTA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL [LOS  $I(K)$ ]. LOS RESULTADOS OBTENIDOS SE REPORTAN EN LA FIGURA II, DONDE SE GRAFICA EL PE DADO POR LA EC. (3-7) CONTRA EL NÚMERO DE IONES UTILIZADOS EN LA DETERMINACIÓN DE  $\epsilon_1(N)$ . PODEMOS OBSERVAR QUE EFECTIVAMENTE EXISTE UNA DISMINUCIÓN EN EL PE, EN ALGUNOS CASOS, HASTA DE MEDIO ORDEN DE MAGNITUD. EN LA TABLA IV PODEMOS VER QUE LOS VALORES OBTENIDOS SON CASI IGUALES A LOS EXACTOS POR LO QUE CONSIDERAMOS QUE ESTE ESQUEMA PROPORCIONA VALORES MUY PRECISOS DE LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN.

EN CONCLUSIÓN, VEMOS QUE EL CAMINO DISEÑADO PARA CALCULAR

FIG. 2. PORCENTAJE DE ERROR CONTRA NÚMERO DE IONES UTILIZADOS (UTILIZANDO EL PRIMER POTENCIAL DE IONIZACIÓN EXPERIMENTAL). XXX MODELO I. 000 MODELO II.



ENERGÍAS TOTALES EN TÉRMINOS DE  $R(N+i, N)$  DE HF Y LOS VALORES DE  $\epsilon_0(N)$  PROPORCIONA UNA BUENA DESCRIPCIÓN DE LAS ENERGÍAS TOTALES DE LOS ÁTOMOS.

TABLA IV ENERGÍAS CALCULADAS PARA VARIOS ÁTOMOS UTILIZANDO EL PRIMER POTENCIAL DE IONIZACIÓN EXPERIMENTAL ( U.A.).

Z	$-E_{EX}$ (A)	$-E_{CALC}$ (B)	$-E_{HF}$ (C)
2	2.904	2.904	2.862
3	7.477	7.477	7.433
4	14.666	14.667	14.573
5	24.652	24.641	24.529
6	37.842	37.825	37.660
7	54.585	54.556	54.296
8	75.061	75.005	74.769
9	99.722	99.669	99.409
10	128.93	128.86	128.55
11	162.24	162.22	161.86
12	200.04	200.04	199.61
13	242.34	242.35	241.88
14	289.35	289.37	288.83
15	341.24	341.28	340.65
16	398.10	398.13	397.48
17	460.15	460.18	459.46
18	527.55	527.58	526.82

(A) REF [27]

(B)  $E_{CALC}$ . CORRESPONDE AL MODELO I CON  $N_i=12$  PE=0.0205%. LOS VALORES DE I(K) REQUERIDOS SE TOMARON DE C. E. MOORE "IONIZATION POTENTIALS AND IONIZATION LIMITS DERIVED FROM THE ANALYSES OF OPTICAL SPECTRA," NATL. BUR. STAND. (U.S.A.) CIRC. 34, 1 (1970).

(C) REF. [27].



CAPITULO IV  
FORMULAS RECURSIVAS SIMPLES

EN EL CAPÍTULO ANTERIOR SE ENCONTRÓ QUE SI UTILIZAMOS ÚNICAMENTE LA INFORMACIÓN DE  $R(K)$  DE HF PARA EL ÁTOMO NEUTRO, LA ENERGÍA TOTAL DE UN ÁTOMO  $E(K)$  ESTARÁ DADA POR

$$E(K) = E(K-1) - \epsilon_0(N) - R(K) \quad (4-1)$$

AHORA BIEN, EN ESTE CAPÍTULO ADOPTAREMOS UN PUNTO DE VISTA DIFERENTE AL ESTABLECER UNA RELACIÓN ENTRE LA ENERGÍA TOTAL Y EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO, INDEPENDIENTE DE LA EC. (4-1), Y ASÍ ESTIMAREMOS TANTO  $E(K)$  COMO  $R(K)$  EXCLUSIVAMENTE A PARTIR DE LOS VALORES  $\epsilon_0(K)$ , UTILIZANDO SOLAMENTE LOS DOS PRIMEROS TÉRMINOS DEL DESARROLLO  $Z^{-1}$ .

A.- PLANTEAMIENTO DE LT<sup>6</sup>

LT BASADOS EN LAS IDEAS DE DAVIDSON<sup>22</sup> Y PERCUS<sup>23</sup> PLANTEAN UN HAMILTONIANO MODELO DE LA FORMA

$$H_0 = T - \sum_{i=1}^N A/r_i \quad (4-2)$$

DONDE  $T$  ES EL OPERADOR DE ENERGÍA CINÉTICA Y  $A$  ES UN PARÁMETRO. USANDO LA FUNCIÓN DE ONDA  $\psi$  DEL ESTADO BASAL SE OBTIENE (POR EL PRINCIPIO VARIACIONAL)

$$\langle \psi | T - \sum_{i=1}^N A/r_i | \psi \rangle \geq \epsilon_0(N) A^2 \quad (4-3)$$

LO CUAL SE CUMPLE PARA CUALQUIER VALOR DE  $A > 0$ , AL OPTIMIZAR ESTA EC. CON RESPECTO A  $A$  Y USANDO EL TEOREMA VIRIAL SE LLEGA A LA DESIGUALDAD

$$E(K) \leq \frac{R^2(K)}{4\epsilon_0(K)} \quad (4-4)$$

LT TRANSFORMAN ESTA EXPRESIÓN EN UNA IGUALDAD AL INCLUIR EL PARÁMETRO  $\beta_K^1$  EN LA FORMA

$$E(K) = \frac{R^2(K)}{4\epsilon_0(K)\beta_K^2} \quad (4-5)$$

DONDE  $\beta_K \leq 1$ .

ESTA EXPRESIÓN ES EXACTA EN EL CASO DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO, EN DONDE  $\beta_1 = 1$ , SIN EMBARGO, NO LO ES EN EL LÍMITE ASINTÓTICO  $K \rightarrow \infty$ . AHORA BIEN, SI UTILIZAMOS EL COMPORTAMIENTO ASINTÓTICO CORRECTO PARA  $\epsilon_0(K)$  Y  $E(K)$  CUANDO  $K \rightarrow \infty$ , SE OBTIENE UN VALOR DE  $\beta_\infty = 0.956069$ . ESTO INDICA QUE  $\beta_K$  ES UNA FUNCIÓN DE K DE VARIACIÓN LENTA.

COMBINANDO LAS ECUACIONES (4-1) Y (4-5) LT OBTUVIERON FÓRMULAS RECURSIVAS QUE PREDICEN CON GRAN PRECISIÓN LA ENERGÍA DE HF; EXCLUSIVAMENTE A PARTIR DE LOS VALORES DE  $\epsilon_0(K)$ .

$$E(K) = E(K-1) + \epsilon_0(K) - 2\beta_K [\epsilon_0(K) E(K-1)]^{1/2} \quad (4-6)$$

(PARA LLEGAR A ESTA ECUACIÓN LT SUPONEN QUE  $\beta_K^2 \approx 1$ ).

EN TÉRMINOS DEL DESARROLLO  $Z^{-1}$ , LA EC. (4-4) ESTABLECE QUE

$$\frac{R^2(K)}{4\epsilon_0(K)} = K^2 \epsilon_0(K) + K\epsilon_1(K) + \frac{\epsilon_1^2(K)}{4\epsilon_0(K)} \quad (4-7)$$

LO QUE HACE QUE LA ECUACIÓN DE LT SEA CORRECTA A PRIMER ORDEN Y ADEMÁS INCLUYE, EN GRAN PARTE, LA CORRECCION A SEGUNDO ORDEN COMO FUÉ DEMOSTRADO POR LÖWDIN<sup>12</sup> AL ESTABLECER QUE  $\epsilon_2(N)$  ESTA ACOTADA POR

$$\epsilon_2(N) \leq \frac{\epsilon_1^2(N)}{4\epsilon_0(N)} \quad (4-8)$$

POSTERIORMENTE ESTA RELACIÓN FUÉ CONFIRMADA NUMÉRICAMENTE POR PRIESTLY Y FRAGA<sup>24</sup> QUIENES SUGIRIERON QUE

$$\epsilon_2(N) \approx 0.44 \epsilon_1^2(N) / \epsilon_0(N)$$

B.- RELACIONES RECURSIVAS SIMPLES.

SI COMBINAMOS LA EC. DEL DESARROLLO  $Z^{-1}$  (2-6) Y EL TEOREMA HELLMANN-FEYNMAN (EC. 2-10), DESPRECIANDO TODOS LOS TÉRMINOS CON  $J \geq 2$ , SE OBTIENE

$$E(K) = -K^2 \epsilon_0(K) - K R(K) \quad (4-9)$$

ESTA EC. ESTABLECE UNA RELACIÓN SIMPLE ENTRE LA ENERGÍA TOTAL Y EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO, ASÍ MISMO, ES EXACTA PARA  $K = 1$  PERO NO CUMPLE CON EL COMPORTAMIENTO ASINTÓTICO EN  $K \rightarrow \infty$ . UNA MANERA DE CORREGIRLO SERÍA MULTIPLICAR POR  $\beta_K^2$  EL TÉRMINO DE ORDEN CERO CON LO QUE SE TRANSFORMA EN

$$E(K) = -K^2 \beta_K^2 \epsilon_0(K) - K R(K) \quad (4-10)$$

AHORA BIEN, PODEMOS DETERMINAR EL VALOR DE  $\beta_K$  DE TAL FORMA QUE LA EC. (4-10) SEA CORRECTA EN EL LÍMITE ASINTÓTICO  $K \rightarrow \infty$ . PARA ELLO NECESITAMOS LOS COMPORTAMIENTOS ASINTÓTICOS CORRECTOS EN  $K \rightarrow \infty$  DE  $E(K)$ ,  $R(K)$ ,  $\epsilon_0(K)$  LOS CUALES SON:

$$E(K) \rightarrow C_0 K^{7/3} \quad (4-11)$$

$$R(K) \rightarrow -7/3 C_0 K^{4/3} \quad (4-12)$$

$$\epsilon_0(K) \rightarrow A_{00} K^{1/3} \quad (4-13)$$

DONDE  $C_0 = -0.768745$  Y  $A_{00} = -(3/2)^{1/3}$ . DE ACUERDO CON ESTO

$\beta_\infty = 0.946263$  (PERO SI SE CONSIDERA EL ORDENAMIENTO DADO POR LA REGLA "n+l"  $\tilde{\epsilon}_0(K) \rightarrow \tilde{A}_{00} K^{1/3}$  Y  $\tilde{A}_{00} = -2(1 - 1/2)6^{1/3}$  LO CUAL PRODUCE  $\tilde{\beta}_\infty = 0.95873$ ). PODEMOS VER QUE, POR ESTE CAMINO LA FUNCIÓN  $\beta_K$ , QUE ASEGURA EL COMPORTAMIENTO ASINTÓTICO CORRECTO EN LOS LÍMITES  $K=1$  Y  $K \rightarrow \infty$  TAMBIÉN ES DE VARIACIÓN LENTA.

SI COMPARAMOS LA EC. (4-10) CON (4-1) Y SUPONEMOS QUE  $(Z\beta_K - 1) / (Z - 1) \approx 1$ ,

SE OBTIENE QUE

$$E(K) = \frac{K}{K-1} E(K-1) + \beta_K K \epsilon_0(K) \quad (4-14A)$$

Y

$$R(K) = - (K\beta_{K+1}) \epsilon_0(K) - E(K-1)/(K-1) \quad (4-14B)$$

USANDO LAS Ecs. (4-14) JUNTO CON EL VALOR DE  $\beta_\infty$  DESCRITO ANTERIORMENTE SE PUEDEN GENERAR LOS VALORES DE  $E(K)$  Y  $R(K)$  PARA  $1 \leq K \leq 86$  ESTO ES, PARA ÁTOMOS NEUTROS DE NÚMEROS ATÓMICOS  $1 \leq Z \leq 86$  EXCLUSIVAMENTE EN TÉRMINOS DE LOS  $\epsilon_0(K)$ . LOS PE CON RESPECTO A LOS VALORES CORRESPONDIENTES DE HF SON 3,955% PARA  $E(K)$  Y 4,333% PARA  $R(K)$ . PERO SI SE CONSIDERA UNA  $\tilde{\beta}_\infty$  LOS PE CORRESPONDIENTES SON 4,625% PARA  $E(K)$  Y 4,814% PARA  $R(K)$ . COMO SE PUEDE VER ESTE MODELO GENERA RESULTADOS NO MUY SATISFATORIOS AL TENER EL PE DEMASIADO GRANDE.

SIN EMBARGO, SABEMOS QUE  $\beta_K^2$  ES UNA FUNCIÓN DE VARIACIÓN LENTA, CERCANA A UNO, POR LO CUAL CREEMOS QUE SI LA Ec. (4-1) SE MODIFICA AL MULTIPLICAR POR  $\beta_K^2$  EL TÉRMINO  $\epsilon_0(K)$  (CON EL OBJETO DE INCLUIR EN FORMA APROXIMADA LOS TÉRMINOS DEL DESARROLLO  $Z^{-1}$  CON  $J \geq 2$ ) SE TENDRÁ UNA MEJOR APROXIMACIÓN, ES DECIR PROPONEMOS:

$$E(K) = E(K-1) - \beta_K^2 \epsilon_0(K) - R(K) \quad (4-15)$$

COMBINANDO (4-15) Y (4-10) SE OBTIENE

$$E(K) = \frac{K}{K-1} E(K-1) + K\beta_K^2 \epsilon_0(K) \quad (4-16A)$$

Y

$$R(K) = - (K+1) \beta_K^2 \epsilon_0(K) - \frac{E(K-1)}{K-1} \quad (4-16B)$$

Y ASÍ, EL PE PARA  $E$  DISMINUYE A 0,982% PARA  $\beta_K^2 \approx \beta_\infty^2 = 0,895414$  Y A 1,009% PARA  $\tilde{\beta}_K^2 \approx \tilde{\beta}_\infty^2 = 0,919131$ , MIENTRAS QUE PARA LOS  $R(K)$  HIDROGENOIDE Y "n+l" EL PE DISMINUYE A 1,001% Y 1,037% RESPECTIVAMENTE.

AHORA BIEN, SI TRATAMOS A  $\beta_K$  COMO UN PARÁMETRO AJUSTABLE Y LO OPTIMIZAMOS (CON RESPECTO A LA ENERGÍA CALCULADA POR LA Ec. (4-14A))

TABLA V . PORCENTAJES DE ERROR OBTENIDOS PARA DIFERENTES VALORES DE  $\beta$

$\beta$	PE(E) <sup>(B)</sup>	PE(R) <sup>(C)</sup>
0.946263	3.955	4.333
0.895414	0.982	1.001
0.902607	0.569	0.809

$\tilde{\beta}$	$\tilde{PE}(E)$	$\tilde{PE}(R)$
0.958713	4.625	4.814
0.919131	1.009	1.037
0.908568	0.293	0.544

- (A) VER TEXTO PARA LOS DIFERENTES VALORES DE  $\beta$  Y  $\tilde{\beta}$  .
- (B) PORCENTAJE DE ERROR EN LA E(K)
- (C) PORCENTAJE DE ERROR EN R(K).

SE PUEDE REDUCIR TODAVÍA MAS EL ERROR. EL MEJOR VALOR SE OBTIENE PARA  $\beta = 0.902607$  CON 0.569% DE ERROR EN LA ENERGÍA Y 0.809% DE ERROR EN  $R(K)$ . PARA EL CASO DADO POR LA REGLA "n+k"  $\tilde{\beta} = 0.908598$  CON 0.293% DE ERROR EN  $\tilde{E}(K)$  Y 0.544% DE ERROR EN  $\tilde{R}(K)$ .

MOTIVADOS POR ESTOS ÚLTIMOS RESULTADOS DECIDIMOS GENERALIZAR EL MODELO DE LA SIGUIENTE FORMA; LA EC. (4-10) LA REESCRIBIMOS COMO

$$E(K) = -K^2 \beta_K^2 \epsilon_0(K) - K \eta_K R(K) \quad (4-17)$$

Y LAS ECUACIONES (4-1) ó (4-15) LAS REESCRIBIMOS DE LA FORMA

$$E(K) = E(K-1) - \tau_K^2 \epsilon_0(K) - R(K) \quad (4-18)$$

DONDE  $\beta_K, \eta_K, \tau_K$  SON FUNCIONES QUE VARIAN MUY LENTAMENTE CON K ENTRE  $K=1$  Y  $K \rightarrow \infty$ . COMBINANDO ESTAS DOS ÚLTIMAS ECUACIONES SE

OBTIENE

$$E(K) = \frac{K \eta_K}{K \eta_K - 1} E(K-1) + \frac{K \beta_K^2 - \eta_K \tau_K^2}{K \eta_K - 1} K \epsilon_0(K) \quad (4-19A)$$

$$R(K) = \frac{E(K-1) + (K^2 \beta_K^2 - \tau_K^2) \epsilon_0(K)}{(1 - K \eta_K)} \quad (4-19B)$$

LOS RESULTADOS PARA DIVERSAS COMBINACIONES DE  $\beta_K, \eta_K, \tau_K$ , ESTAN REPORTADOS EN LAS TABLAS VI Y VII. EN TODOS LOS CASOS LOS VALORES DE LOS PARÁMETROS SE MANTUVIERON CONSTANTES, ES DECIR, SE DESPRECIÓ LA VARIACIÓN CON K Y SE LES ASIGNÓ EL VALOR CORRESPONDIENTE AL LÍMITE  $K \rightarrow \infty$ . EN LOS MODELOS DE DOS PARÁMETROS SE LES ASIGNARON VALORES DE FORMA QUE LA EC. (4-19A) SE REDUJERA AL RESULTADO EXACTO PARA  $K = 1$  Y  $K \rightarrow \infty$ . TAMBIÉN SE LLEVÓ A CABO LA ASIGNACIÓN DE VALORES POR MEDIO DE LA OPTIMIZACIÓN CON RESPECTO A LA ENERGÍA. PODEMOS VER QUE EN GENERAL SE OBTIENEN ERRORES PEQUEÑOS EN LA ENERGÍA. EN PARTICULAR, COMO ERA DE ESPERARSE, LOS MODELOS DE DOS PARÁMETROS CUYOS VALORES SE FIJAN POR OPTIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA PRODUCEN LOS MEJORES RESULTADOS, 0.223% PARA LA  $E(K)$  Y 0.688% PARA

TABLA VI PORCENTAJES DE ERROR OBTENIDOS PARA DIFERENTES VALORES DE  $\beta, \eta$  Y  $\tau$  PARA EL ORDENAMIENTO HIDROGENOIDE

$\beta$	$\tau$	$\eta$	PE(E) <sup>(A)</sup>	PE(R) <sup>(B)</sup>
0.895414	0.895414	1.00	0.982	1.101
0.946263	0.946263	1.00	4.468	4.522
0.895414	1.00	1.00	2.300	1.602
0.946263	1.00	1.00	3.955	4.333
0.902607 <sup>(A)</sup>	0.902607	1.00	0.569	0.809
0.909390	1.00	1.00	1.234	1.188
1.00	1.00	1.066744	2.074	1.440
1.00 <sup>(A)</sup>	1.00	1.05814	1.240	1.183
0.516952	0.516952	0.758476	7.234	3.121
0.516955	1.00	0.758476	3.933	3.088
0.821004 <sup>(A)</sup>	0.821004	0.952514	0.284	0.7816
3.383066 <sup>(A)</sup>	1.00	2.58755	1.209	1.094
0.839481 <sup>(A)</sup>	0.839481	0.962697	0.223	0.688
0.941445	1.00	1.02057	1.236	1.187

A) VALOR OBTENIDO MEDIANTE LA OPTIMIZACIÓN CON RESPECTO AL -  
PORCENTAJE DE ERROR DE LA ENERGÍA.

B) PORCENTAJE DE ERROR OBTENIDO PARA R(K)

TABLA VII PORCENTAJES DE ERROR OBTÉNIDO PARA DIFERENTES VALORES DE  $\tilde{\beta}$ ,  $\tilde{\eta}$  Y  $\tilde{\tau}$  EN EL ORDENAMIENTO DADO POR LA REGLA " n + 1 "

$\tilde{\beta}$	$\tilde{\eta}$	$\tilde{\tau}$	PE(E) <sup>(A)</sup>	PE(R) <sup>(B)</sup>
0.919131	0.919131	1.00	1.009	1.037
0.958713	0.958713	1.00	5.118	5.003
0.919131	1.00	1.00	1.0268	1.028
0.958713	1.00	1.00	4.625	4.814
0.908588 <sup>(A)</sup>	0.908588	1.00	0.2931	.544
0.914359 <sup>(A)</sup>	1.00	1.00	0.899	.794
1.00	1.00	1.050277	1.090	1.102
1.00 <sup>(A)</sup>	1.00	1.05460	0.900	.793
0.586897	0.586897	0.793448	7.182	3.751
0.586897	1.00	0.793448	1.182	.814
0.954068 <sup>(A)</sup>	0.954068	1.021721	0.948	1.034
0.719778 <sup>(A)</sup>	1.00	0.876062	0.883	.792
0.871976 <sup>(A)</sup>	0.871976	0.978223	0.097	.507
0.966628 <sup>(A)</sup>	1.00	1.03332	0.899	.793

VER PIE DE LA TABLA VI



R(K) EN EL CASO HIDROGENOIDE Y SOLO 0.097% PARA  $\tilde{E}(K)$  Y 0.507 PARA  $\tilde{R}(K)$  EN EL ORDENAMIENTO DADO POR LA REGLA  $n + l$ .

EL HECHO DE QUE EL MODELO GENERAL PRODUZCA RESULTADOS SIMILARES A LOS DEL MODELO  $\beta_{\infty}^2$ , INDICA QUE TAL VEZ SERÍA MÁS CONVENIENTE ANALIZAR LA VARIACIÓN DE  $\beta$  CON K, EN LUGAR DE INCLUIR MÁS PARÁMETROS CONSTANTES. ESTE ANÁLISIS SE LLEVA A CABO EN LAS SIGUIENTES SECCIONES.

### C.- ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN $\beta_K$ .

SABEMOS QUE LA ENERGÍA TF PRODUCE ERRORES CERCANOS AL 20% CUANDO SE LE COMPARA CON LOS VALORES HF, SIN EMBARGO, SE PUEDE OBTENER UNA MEJORÍA SI LE AÑADIMOS A LA EC. (4-11) TÉRMINOS CON POTENCIAS INFERIORES A Z.

RECIENTEMENTE <sup>13-17</sup> SE HA SUGERIDO BASÁNDOSE EN ARGUMENTOS FÍSICOS, QUE EL VALOR DEL COEFICIENTE DEL SIGUIENTE TÉRMINO  $C_1 K^{6/3}$  ES  $C_1 = 1/2$  AÚN CUANDO NO ES OBVIO QUE ESTE SEA EL VALOR MAS EXACTO (VER REF[13]) RESULTA INTERESANTE ANALIZAR LA PREDICCIÓN DEL VALOR DE  $C_1$  DENTRO DEL CONTEXTO AQUÍ DESCRITO. PARA ELLO, LLEVAMOS A CABO LA SUMA IMPLÍCITA DE LA EC. (4-16A) OBTENIENDO

$$E(K) = \beta_{\infty}^2 K \sum_{j=0}^{\infty} \epsilon_0(j) \quad (4-20)$$

SI INTRODUCIMOS LA FORMA ASINTÓTICA DE  $\epsilon_0(K)$  <sup>25,19</sup> (VER APÉNDICE) EN LA EC. (4-20) Y REEMPLAZAMOS LA SUMA SOBRE  $j$  POR UNA INTEGRAL (PUESTO QUE  $K \rightarrow \infty$ ) SE LLEGA A

$$E(K) \approx C_0 K^{7/3} + C_1 K^{6/3} + \dots \quad (4-21)$$

DONDE

$$C_1 = - (2/3)^{4/3} C_0 = 0.44707 \quad (4-22)$$

EL PRIMER TÉRMINO DE LA ECUACIÓN (4-21) ES LA ENERGÍA DE TF Y SE DEBE A HABER INCORPORADO EL VALOR APROPIADO DE  $\beta_{\infty}$ . EL SEGUNDO TÉRMINO ES LA CORRECCIÓN DE PRIMER ORDEN A TF PERO DIFIERE UN POCO DE  $C_1 = \frac{1}{2}$ .

POR OTRO LADO, LA FORMA ASINTÓTICA DEL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO QUE CORRESPONDE A LA EC. (4-21) ES

$$-R(K) = 7/3 C_0 K^{4/3} + 2 C_1 K + \dots \quad (4-23)$$

POR LO TANTO, PODEMOS REEMPLAZAR LAS ECS. (4-21) Y (4-23) EN (4-10) CON LO QUE SE DEDUCE QUE

$$\beta_K = \beta_{\infty} + \nu K^{-1/3} + \delta K^{-2/3} \quad (4-24)$$

SI  $C_1$  SE MANTIENE IGUAL EL VALOR DADO POR LA EC. (4-22) RESULTA QUE  $\nu=0$  Y LA PRIMERA CORRECCIÓN A  $\beta_K$  SE PUEDE APROXIMAR POR MEDIO DE LA INTERPOLACIÓN LINEAL

$$\beta_K = \beta_{\infty} + (1 - \beta_{\infty}) K^{-2/3} \quad (4-25)$$

QUE DA LOS VALORES CORRECTOS TANTO EN  $K=1$  COMO EN  $K \rightarrow \infty$ . CUANDO SE UTILIZA EL VALOR DE  $\beta_K$  DADO POR LA EC. (4-25) EN LA EC. (4-20) SE OBTIENE 0.230% DE ERROR MIENTRAS QUE SI SE UTILIZA EN LA EC. (4-16A) SE OBTIENE 0.386% DE ERROR.

ESTOS RESULTADOS SON BASTANTE BUENOS PARA UN MODELO LIBRE DE PARÁMETROS, DE HECHO, COMPARABLES CON LOS OBTENIDOS POR LT, AÚN CUANDO SÓLO SE HAYAN CONSIDERADO LOS DOS PRIMEROS TÉRMINOS DEL DESARROLLO  $Z^{-1}$ . EN LA TABLA VIII SE PRESENTAN ALGUNOS RESULTADOS PARA LOS E(K) (EC. 4-20).

POR OTRO LADO ES IMPORTANTE HACER NOTAR QUE SI HUBIERAMOS SELECCIONADO EL VALOR DE  $C_1 = 0.5$ ,  $\nu$  EN LA EC. (4-24) SERÍA NEGATIVA LO QUE SIGNIFICARÍA QUE  $\beta_{\infty} + \nu K^{-1/3} + \delta K^{-2/3}$  SERÍA MENOS EXACTO PARA  $K=1$  QUE  $\beta_{\infty}$  (YA QUE  $\beta_1=1$ ). ESTA CONCLUSIÓN PODRÍA IMPLICAR QUE LA SERIE EN LA EC. (4-25) NO ES CONVERGENTE PARA VALORES

TABLA VIII ENERGÍAS CALCULADAS PARA EL MODELO DE  $\beta$  VARIABLE.<sup>(A)</sup>

Z	$-E_{\text{CALC.}}$	$-E_{\text{HF}}$
2	2.8819	2.8617
5	24.426	24.529
10	128.44	128.55
15	339.80	340.72
18	524.32	526.82
20	673.87	676.76
25	1149.3	1149.9
30	1782.8	1777.8
35	2577.4	2572.4
36	2576.4	2752.1
40	3541.9	3539.0
45	4686.9	4685.8
50	6022.8	6022.9
54	7236.0	7232.1
55	7560.1	7553.9
60	9309.3	9283.9
65	11271.	11227.
70	13446.	13391.
75	15842.	15785.
80	18465.	18409.
85	21321.	21267.
86	21921.	21867.

(A) PE= 0.230 %

$$E(K) = (\beta_{\infty} + (1 - \beta_{\infty})K^{-2/3})^2 K \sum_{i=0}^{\infty} \epsilon_0(i)$$

$$\beta_{\infty} = 0.946263$$

PEQUEÑOS DE  $K$ , QUE NO CREEMOS SEA EL CASO.

D.-RELACIÓN DIRECTA ENTRE  $E(K)$  Y  $\epsilon_0(K)$

UNA RELACIÓN INTERESANTE APARECE AL COMPARAR LA EC. (4-10) CON LA EC. PARA LA ENERGÍA PROPUESTA POR LT (4-5) PUESTO QUE AL ELIMINAR  $R(K)$  SE OBTIENE UNA EXPRESIÓN DIRECTA (NO RECURSIVA) PARA LA ENERGÍA, ESTO ES

$$E(K) = \sigma_K K^2 \epsilon_0(K) \quad (4-26)$$

EN DONDE  $\sigma_K$  ES UN NUEVO PARÁMETRO QUE INVOLUCRA A LAS DOS  $\beta_\infty^2$  DE LAS RELACIONES (4-10) Y (4-5), Y QUE EN EL LÍMITE  $K \rightarrow \infty$  TOMA EL VALOR  $\sigma_\infty = 0.671560$  PARA EL CASO HIDROGENOIDE ( $PE=3.43\%$ ) Y  $\tilde{\sigma}_\infty = 0.671560$  PARA EL ORDENAMIENTO DADO POR LA REGLA " $n+l$ " ( $PE=4.82\%$ ).

CUANDO APLICAMOS LA RELACIÓN (4-26) AL CÁLCULO DE ENERGÍAS OPTIMIZANDO EL VALOR DE  $\sigma$  (VALOR QUE PRODUCE EL MENOR PE CON RESPECTO A LA ENERGÍA SUPONIENDO A  $\sigma$  COMO UN PARÁMETRO LIBRE) SE ENCUENTRA QUE  $\sigma = 0.653399$  CON UN  $PE = 1.555\%$  PARA EL CASO HIDROGENOIDE Y  $\tilde{\sigma} = 0.659677$  CON  $PE = 1.608\%$  PARA EL CASO " $n+l$ ".

AHORA BIEN, CUANDO  $K \rightarrow \infty$ , LA EC. (4-26) TOMA LA FORMA

$$E(K) = C_0 K^{7/3} + \frac{1}{2} C_1 K^2 + \dots \quad (4-27)$$

$$\text{EN DONDE } C_1 = \frac{1}{2} \sigma_\infty = 0.33578 \quad (4-28)$$

RECORDEMOS QUE  $\sigma_\infty$  SE OBTUVO SUPONIENDO ÚNICAMENTE EL TÉRMINO TF PARA  $E(K)$ . SI EN LUGAR DE ESTO USAMOS LA EC. (4-27) Y

$$\epsilon_0(K) = A \cdot K^{1/3} + \frac{1}{2} \quad (4-29)$$

$\sigma$  TOMA LA FORMA

$$\sigma = \sigma_\infty + \gamma K^{-1/3} + \delta K^{-2/3} \quad (4-30)$$

SI SE UTILIZA EL VALOR DE  $C_1$  DADO POR (4-28)  $\gamma=0$ , ESTO SIGNIFICA QUE LA PRIMERA CORRECCIÓN A  $\sigma_K$  ES PROPORCIONAL A  $K^{-2/3}$ , ESTA CONCLUSIÓN TAMBIÉN PUEDE SER JUSTIFICADA AL USAR LA INTERPOLACIÓN

LINEAL

$$\sigma_k = \sigma_{\infty} + (1 - \sigma_{\infty}) k^{-2/3} \quad (4-31)$$

LO QUE PRODUCE VALORES CORRECTOS DE  $\sigma$  EN  $K=1$  Y  $K \rightarrow \infty$ .

EN LA TABLA IX SE PRESENTAN RESULTADOS PARA DIVERSAS  $\sigma$  Y PUEDE VERSE QUE LOS RESULTADOS SON, EN GENERAL, MUCHO PEORES QUE EN EL CASO DE LAS FÓRMULAS RECURSIVAS, DEBIDO A QUE EN ESTE CASO SÍ SE ESTA DESPRECIANDO TOTALMENTE A  $\epsilon_j(N)$ ,  $j \geq 2$ .

### E.- DISCUSIÓN SOBRE EL TÉRMINO $C_1 Z^2$

A LO LARGO DE ESTE CAPÍTULO HEMOS ENCONTRADO DIVERSAS Ecs. QUE DESCRIBEN LA ENERGÍA ATÓMICA EN TÉRMINOS DE  $\epsilon_0(K)$ . TAMBIÉN, HEMOS DETERMINADO LA ENERGÍA TOTAL EN EL LÍMITE  $K \rightarrow \infty$ . ASÍ, PARA EL MODELO NO RECURSIVO ENCONTRAMOS QUE

$$E(K) = \sigma K^2 \epsilon_0(K) \quad \text{Y} \quad C_1 = 0.33578 \quad (4-32)$$

MIENTRAS QUE PARA EL MODELO DE ENERGÍA RECURSIVA UTILIZANDO EL DESARROLLO  $Z^{-1}$  A PRIMER ORDEN OBTUVIMOS

$$E(K) = \beta_{\infty}^2 K \sum_{j=1}^K \epsilon_0(j) \quad \text{Y} \quad C_1 = 0.44707 \quad (4-33)$$

Y EN EL MODELO DE LT, A SEGUNDO ORDEN EN EL DESARROLLO  $Z^{-1}$ , SE OBTIENE

$$E(K) = \beta_{\infty}^2 \left( \sum_{j=1}^K |\epsilon_0(j)|^{1/2} \right)^2 \quad \text{Y} \quad C_1 = 0.47009 \quad (4-34)$$

LO ANTERIOR SUGIERE, APARENTEMENTE, QUE A MEDIDA QUE EL MODELO ES MAS SOFISTICADO, EL VALOR DE  $C_1$  OBTENIDO SE ACERCA MAS AL PROPUESTO TEORICAMENTE ( $C_1 = \frac{1}{2}$ ). SIN EMBARGO, COMO HEMOS ANALIZADO ANTERIORMENTE, NO ES POSIBLE SUSTITUIR DIRECTAMENTE EL VALOR DE  $C_1 = \frac{1}{2}$  EN NINGUNO DE ESTOS 3 MODELOS, Y ESTO ES DEBIDO A QUE SE PRODUCIRÍAN VALORES DE  $\gamma$  MENORES QUE CERO QUE IMPLICARÍAN QUE NO ESTAMOS DESCRIBIENDO CORRECTAMENTE AQUELLOS ÁTOMOS CON  $Z$  PEQUEÑA.

TABLA IX PORCENTAJES DE ERROR OBTENIDOS PARA DIFERENTES VALORES DE  $\sigma$

$\sigma$	PE	$\bar{\sigma}$	$\bar{PE}$
0.67156 <sup>(A)</sup>	3.4262	0.68935 <sup>(A)</sup>	4.8194
0.65335 <sup>(C)</sup>	1.555	0.65970 <sup>(C)</sup>	1.608
0.67156 <sup>(B)</sup>	7.8785	0.68935 <sup>(B)</sup>	9.2781

A) E DADA POR LA FÓRMULA (4-27)

B) E DADA POR LA FÓRMULA(4-27) Y  $\sigma$  DADA POR (4-31)

C) VALORES OBTENIDOS POR OPTIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA (VER TEXTO).

ADEMÁS, PODEMOS OBSERVAR LA GRAN SEMEJANZA ESTRUCTURAL QUE EXISTE ENTRE NUESTRA RELACIÓN (Ec. 4-33) Y LA PROPUESTA POR LT (Ec.4-34)

DE TAL MANERA QUE PODEMOS PROPONER UNA GENERALIZACIÓN DE LA FORMA

$$E(K) = -\beta_{\infty}^2 K^{\xi} \left( \sum_{j=1}^k \epsilon_{0(j)} / \Lambda \right)^{\Lambda} \quad (4-35)$$

EN DONDE  $\Lambda$  Y  $\xi$  SON NUEVOS PARÁMETROS QUE SE PUEDEN DETERMINAR, POR EJEMPLO, EXIGIENDO QUE LA Ec. (4-35) SE REDUZCA EN EL LÍMITE DE  $K \rightarrow \infty$  A LA Ec. (4-28) . ASÍ, TENDREMOS:

$$C_1 \frac{(1/2) C_0}{A_{00}} \frac{(1 + 3\Lambda)}{(1 + 2\Lambda)} \quad (4-36)$$

AHORA BIEN, SI  $C_1 = 1/2$   $\Lambda = 45$  O BIEN  $\bar{\Lambda} = 9$ ,. ESTO SIGNIFICA QUE SI QUEREMOS ACERCARNOS AL VALOR TEÓRICO DE  $C_1 = 1/2$  DEBERÍAMOS ELEVAR LA Ec. (4-35) A UNA POTENCIA MUY GRANDE, LO CUAL CREEMOS QUE NO TIENE GRAN SIGNIFICADO FÍSICO. EN LA TABLA X SE PRESENTAN LOS PE OBTENIDOS PARA DIVERSOS VALORES DE  $\Lambda$ , SE PUEDE OBSERVAR QUE EL PE AUMENTA AL AUMENTAR EL VALOR DE  $\Lambda$  Y SIEMPRE ES MENOR EL PE OBTENIDO CUANDO SE UTILIZA EL ORDENAMIENTO " n + 1 ". ADEMÁS, PODEMOS VER QUE LOS MEJORES RESULTADOS CORRESPONDEN A  $\Lambda = 1$  Y  $\Lambda = 2$  QUE SON PRECISAMENTE LOS CASOS EN LOS QUE LA Ec. (4-35) SE REDUCE A NUESTRA FÓRMULA Y A LA DE LT.

POR TODO LO ANTERIOR, CREEMOS QUE ESTE ANÁLISIS PLANTEA UNA INCÓGNITA SOBRE EL VALOR DE  $C_1$ . ES DECIR, NO CREEMOS QUE EL VALOR DE  $C_1 = 1/2$  ESTÉ PERFECTAMENTE ESTABLECIDO, AUNQUE TAMPOCO PODEMOS ASEGURAR QUE EL VALOR DE LT SEA EL CORRECTO.

TABLA X PORCENTAJE DE ERROR EN LA ENERGÍA PARA DIVERSAS  $\Lambda$

$\Lambda$	PE	$\bar{PE}$
1.0	1.300	1.140
2.0	1.994	0.665
3.0	2.265	0.556
4.0	2.410	0.525
5.0	2.499	0.554
9.0	2.664	0.652



## CONCLUSIONES

EN ESTE TRABAJO SE HA HECHO UN ANÁLISIS DE VARIAS RELACIONES RECURSIVAS QUE SE PUEDEN DERIVAR A PARTIR DE LA EXPRESIÓN DE LA ENERGÍA EN LA TEORÍA DE PERTURBACIONES  $Z^{-1}$ . POR UN LADO HEMOS VISTO CÓMO SE PUEDEN GENERAR VALORES DE LA ENERGÍA MAS PRECISOS QUE LOS DE HF, UTILIZANDO LOS VALORES DEL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO EN EL NÚCLEO DE HF. ESTA SITUACIÓN NOS PERMITE ESTIMAR CON BASTANTE PRECISIÓN LA ENERGÍA DE CORRELACIÓN DE ÁTOMOS EN EL INTERVALO  $1 \leq Z \leq 86$ .

POR OTRO LADO, HEMOS DESARROLLADO FÓRMULAS RECURSIVAS SIMPLES, EN TÉRMINOS EXCLUSIVAMENTE DE LA CARGA NUCLEAR  $Z$ , LOS COEFICIENTES  $\epsilon_0(K)$  Y PARÁMETROS CUYO VALOR SE DETERMINA PARA QUE LAS ECS. SEAN CORRECTAS EN EL LÍMITE ASINTÓTICO  $K \rightarrow \infty$ . ESTAS FÓRMULAS PROPORCIONAN ESTIMACIONES BASTANTE BUENAS DE LOS VALORES  $\bar{E}_{HF}$  Y  $R_{HF}$  CON UN ERROR PROMEDIO MENOR AL 1% EN VARIOS CASOS

NO OBSTANTE, A TRAVÉS DE LA GENERALIZACIÓN DEL MODELO RECURSIVO SE OBSERVA QUE ES NECESARIO CREAR UN MODELO MUY SOFISTICADO (  $\Lambda$  EN (4-36) SERÍA MUY GRANDE ) PARA PODER OBTENER EL VALOR DE  $C_1 = \frac{1}{2}$  PROPUESTO TEORICAMENTE, LO CUAL NO TENDRÍA MUCHO SIGNIFICADO FÍSICO.

ES INTERESANTE COMPARAR LOS RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE LAS RELACIONES RECURSIVAS CON LOS QUE SE OBTIENEN POR MEDIO DEL DESARROLLO  $Z^{-1/3}$  (TABLA XI). PUEDE VERSE QUE NUESTROS RESULTADOS (SIN PARÁMETROS) SON MEJORES EN CASI UN ORDEN DE MAGNITUD QUE LOS CORRESPONDIENTES A LOS DOS PRIMEROS TÉRMINOS DEL DESARROLLO  $Z^{-1/3}$  Y SIMILARES A LOS DE LT.

ASÍ, CONCLUIMOS QUE LA INCLUSIÓN DE LOS DOS PRIMEROS TÉRMINOS DEL DESARROLLO  $Z^{-1}$ , COMBINADOS CON LAS DIFERENCIAS DE ENERGÍA

APROPIADAS, ES SUFICIENTE PARA OBTENER UNA BUENA DESCRIPCIÓN DE LA ENERGÍA TOTAL DE UN ÁTOMO.

FINALMENTE, QUISIERAMOS INDICAR QUE TAL VEZ LA IDEA DE CONSTRUIR UN ÁTOMO GRADUALMENTE, PUDIERA SER UN CAMINO APROPIADO PARA LA BUSQUEDA DEL FUNCIONAL  $E [ \rho ]$ .

TABLA XI COMPARACIÓN DE LA EXACTITUD EN LA ENERGÍA OBTENIDA  
CON DIVERSAS EXPRESIONES SIN PARAMETRIZAR.

FÓRMULA	PE
THOMAS-FERMI (A)	20.6
TF + $\frac{1}{2} Z^2$	5.76
LEVY-TAL (B)	0.60
ESTE TRABAJO (C)	0.23

(A) Ec. (A-17)

(B) Ec. 12A DE LA REF. [9] ( $\beta$  VARIABLE)

(C) Ec. (4-25) CON  $\beta$  VARIABLE.

APENDICEMODELO DE TF

BASICAMENTE LA TEORÍA DE TF ESTABLECE UNA RELACIÓN FUNCIONAL ENTRE LA ENERGÍA TOTAL ELECTRÓNICA E DE UN SISTEMA Y SU DENSIDAD DE CARGA  $\rho(r)$ , ES DECIR

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (A-1)$$

EN DONDE

$$T[\rho] = 3/10 (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr, \quad (A-2)$$

$$V_{ne}[\rho] = -Z \int \rho(r) / r dr, \quad (A-3)$$

Y

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2}{r_{12}}, \quad (A-4)$$

$T[\rho]$  ES EL FUNCIONAL DE LA ENERGÍA CINÉTICA CORRESPONDIENTE A UN GAS DE ELECTRONES LIBRES HOMOGÉNEO,  $V_{ne}$  REPRESENTA LA ENERGÍA POTENCIAL ELECTRÓN-NÚCLEO Y  $V_{ee}$  LA ENERGÍA ELECTRÓN-ELECTRÓN. LA MINIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA CON RESPECTO A  $\rho(r)$  SUJETA A LA CONDICIÓN DE NORMALIZACIÓN  $[\int \rho(r) dr = N]$  PRODUCE

$$\rho(r) = \frac{2^{5/2}}{3\pi^2} [\mu - V(r)]^{3/2} \quad (A-5)$$

DONDE  $\mu$  ES UN MULTIPLICADOR INDETERMINADO DE LAGRANGE Y  $V(r)$  ES EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO Y ESTÁ DADO POR

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int \rho(r_2) / r_{12} dr \quad (A-6)$$

AL SUSTITUIR (A-5) EN LA EC. DE POISSON SE OBTIENE LA EC. DIFERENCIAL DE TF

$$\Phi''(X) = X^{-3/2} \Phi^{3/2}(X) \quad (A-7)$$

AQUÍ SE HA REALIZADO EL CAMBIO DE VARIABLE

$$r = \alpha X, \text{ DONDE } \alpha = \frac{1}{2} (9\pi^2 / 2Z)^{1/3} \quad (A-8)$$

Y SE HA DEFINIDO LA FUNCIÓN DE APANTALLAMIENTO  $\Phi$  COMO

$$V(r) - \mu = \frac{Z}{r} \Phi \quad (\text{A-10})$$

LA EC. (A-7) SE RESUELVE NUMÉRICAMENTE, PARA ÁTOMOS NEUTROS

BAJO LAS CONDICIONES A LA FRONTERA  $\Phi(0) = 1$  Y  $\Phi(\infty) = 0$

#### A) CÁLCULO DE LA ENERGÍA TF

UNA FORMA DE CALCULAR LA ENERGÍA DE TF ES LA SIGUIENTE: SI CONSIDERAMOS A  $N/Z$  CONSTANTE

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta E}{\delta Z}\right)_{N/Z} &= \left(\frac{\delta E}{\delta N}\right) \frac{dN}{dZ} + \frac{\delta E}{\delta Z} \\ &= \left(\frac{\delta E}{\delta N}\right) \frac{N}{Z} - \int \rho(r)/r dr \end{aligned} \quad (\text{A-11})$$

DE LA MINIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA SE TIENE QUE

$$\delta(E + \mu N) = 0 \quad (\text{A-12})$$

POR LO QUE

$$\left(\frac{\delta E}{\delta N}\right) = -\mu = \left[\frac{Z-N}{r_0}\right], \quad (\text{A-13})$$

POR LO TANTO,

$$\left(\frac{\delta E}{\delta Z}\right)_{N/Z} = -\frac{N}{Z} \left(\frac{Z-N}{r_0}\right) - \int \rho(r)/r dr \quad (\text{A-14})$$

QUE SE PUEDE INTEGRAR EN TÉRMINOS DE  $\Phi(x)$ . EL RESULTADO FINAL ES

$$E(Z) = 3/7 \left(\frac{128}{9\pi^2}\right)^{1/3} Z^{7/3} \left[\Phi'(0) + \left(\frac{Z-N}{Z}\right)^{1/3} \chi_0^2\right] \quad (\text{A-15})$$

PARA UN ÁTOMO NEUTRO,  $\chi_0 \rightarrow \infty$  Y DE LA SOLUCIÓN NUMÉRICA DE TF SE OBTIENE QUE

$$\Phi'(0) = -1.58805 \quad (\text{A-16})$$

POR LO QUE (A-15) SE REDUCE A

$$E(Z) = C_0 Z^{7/3} \quad (\text{A-17})$$

DONDE

$$C_0 = -0.7687 \quad (\text{A-18})$$

LAS ENERGÍAS CALCULADAS POR MEDIO DE ESTA RELACIÓN DIFIEREN DE LOS VALORES DE HF EN UN 20-30%. SIN EMBARGO, LA SENCILLEZ DE LA

Ec. (A-17) NOS PERMITE DETERMINAR DE UNA MANERA GENERAL, AUNQUE NO MUY PRECISA, LA DEPENDENCIA DE LA E CON Z.

B) RELACIONES ENTRE DIFERENTES TÉRMINOS DE LA ENERGÍA.

CUANDO SUSTITUIMOS (A-10) EN LA EXPRESIÓN PARA LA ENERGÍA CINÉTICA (A-2), SE OBTIENE QUE

$$T = 3/5 \int (V(r) - \mu) \rho(r) dr = -3/5 V_{ne} - 6/5 V_{ee} - 3/5 \mu N \quad (A-19)$$

PARA LOS ÁTOMOS NEUTROS  $\mu=0$  Y ESTA ECUACIÓN SE REDUCE A

$$5T = 3 V_{ne} - 6 V_{ee} \quad (A-20)$$

Y AL COMBINARLA CON EL TEOREMA VIRIAL SE LLEGA A QUE

$$T = -E \quad (A-21)$$

$$V_{ee} = -1/3 E \quad (A-22)$$

$$V_{ne} = 7/3 E \quad (A-23)$$

LA VALIDEZ APROXIMADA DE ESTAS RELACIONES FUÉ CONFIRMADA NUMÉRICAMENTE POR FRAGA<sup>29</sup> UTILIZANDO LOS VALORES ESPERADOS DE HF PARA ÁTOMOS EN EL ESTADO BASAL.

C) COMPORTAMIENTO ASINTÓTICO DE  $\epsilon_0(N)$  HIDROGENOIDE PARA N GRANDE.

CONSIDERE EL ESTADO BASAL DE UN ÁTOMO CON N ELECTRONES. LOS COEFICIENTES DE ORDEN CERO EN EL DESARROLLO  $Z^{-1}$  (BASADOS EN ORBITALES HIDROGENOIDES) SON DESCRITOS POR UN CONJUNTO DE 4 NÚMEROS CUÁNTICOS ( $n, l, m_l, m_s$ ) Y LAS ENERGÍAS ORBITALES-CORRESPONDIENTES SON  $-\frac{1}{2}n^2$

ASÍ,  $\epsilon_0(N)$  ESTA DADO POR

$$\epsilon_0(N) = -\sum_{i=1}^M \frac{N_i}{i^2} \quad (\text{A-24})$$

DONDE  $N_i$  ES EL NÚMERO DE ELECTRONES OCUPANDO LA  $i$ -ÉSIMA CAPA TAL QUE  $N_i = 2i^2$  PARA  $i < M$  Y  $N_i \leq 2i^2$  PARA  $i = M$

SABEMOS QUE EN CADA CAPA DE NÚMERO CUÁNTICO PRINCIPAL  $n$  HAY  $2n^2$  ELECTRONES POR LO QUE

$$\sum_{n=1}^M 2n^2 = M \quad (\text{A-25})$$

$$M(M+1)(2M+1) = N \quad (\text{A-26})$$

PUESTO QUE ESTAMOS INTERESADOS EN EL CASO EN EL QUE  $N \rightarrow \infty$  DESARROLLAREMOS UNA EXPRESIÓN ASINTÓTICA PARA  $M$ , DE (A-26) SE OBTIENE QUE

$$M = (3/2)^{1/3} N^{1/3} - \frac{1}{2} + 1/8 (3/2)^{2/3} N^{-1/3} + O(N^{-5/3}) \quad (\text{A-27})$$

AHORA BIEN, SI REALIZAMOS LA SUMA EN (A-24) CONSIDERANDO  $M$  CAPAS LLENAS (ESTA SUPOSICIÓN ES CONSISTENTE CON EL HECHO DE QUE BUSCAMOS EL LÍMITE ASINTÓTICO CUANDO  $N \rightarrow \infty$ ), Y SUSTITUÍMOS (A-27) SE LLEGA A

$$\epsilon_0(N) = (3/2)^{1/3} N^{1/3} - \frac{1}{2} + 1/18 (3/2)^{2/3} N^{-1/3} + O(N^{-5/3}) \quad (\text{A-28})$$

## BIBLIOGRAFIA

---

- 1.- P. HOHENBERG, Y W. KOHN, PHYS. REV. 136, B864 (1964).  
W. KOHN Y L. SHAM, PHYS. REV. 140 A 1133, (1965)  
UNA REVISIÓN RECIENTE PUEDE ENCONTRARSE EN: " DENSITY  
FUNCTIONAL THEORY" EDITADO POR J. KELLER Y J. L. GÁZQUEZ  
SPRINGER VERLAG, BERLIN (1983)
- 2.- L. H. THOMAS, PROC. CAMB. PHIL. SOC. 23 542 (1927)  
E. FERMI, Z. FUR. PHYS. 48, 73 (1928)
- 3.- N. H. MARCH, "SELF CONSISTENT FIELDS IN ATOMS" PERGAMON  
PRESS, OXFORD (1975).  
P. GOMBAS, DIE STATISTISCHE THEORIE DES ATOMS UND IHRE  
ANWENDUNGEN SPRINGER VERLAG, VIENA 1949.
- 4.- P. POLITZER, J CHEM. PHYS. 64, 4239 (1976)
- 5.- E. H. LIEB Y B. SIMON, PHYS. REV. LETT., 31, 681 (1973).
- 6.- M. LEVY Y Y. TAL, J. CHEM. PHYS., 72, 3416 (1980).
- 7.- M. LEVY, J. CHEM. PHYS, 68, 5298 (1978).
- 8.- M. LEVY Y Y. TAL, J. CHEM. PHYS., 73, 5168 (1980)
- 9.- Y. TAL. Y M. LEVY, PHYS. REV. A, 25, 1838 (1982).
- 10.- M. LEVY, S.C. CLEMENT Y Y TAL, "CHEMICAL APPLICATIONS  
OF ATOMIC MOLECULAR ELECTROSTATIC POTENTIALS" 29-50, -  
EDITADO POR P. POLITZER Y D. TRUHLAR, PLENUM, NEW YORK  
(1981).
- 11.- E.A. HYLLERAAS, Z. PHYS. 65, 209 (1930).
- 12.- P.O. LÖWDIN, J. MOL. SPECTROSC., 3 , 46, (1959).
- 13.- J. SCHWINGER, PHYS. REV. A 22, 1827 (1980).
- 14.- R. SHAKESHAFT, L. SPRUCH Y J.B. MANN, J. PHYS. B 14,  
L 121, (1981); R. SHAKESHAFT Y L. SPRUCH PHYS. REV'  
A 23, 2118 (1981).



- 15.- J.M.C. SCOTT PHILOS. MAG. 43, 859 (1952).
- 16.- R.A. BALLINGER AND N.H. MARCH PHILOS. MAG. 46, 246 (1955).
- 17.- E.H. LIEB, REV. MOD. PHYS. 48, 555 (1976).
- 18.- E.A. MILNE, PROC. CAMB. PHIL. SOC. 23, 794 (1927).
- 19.- N.H. MARCH Y R.J. WHITE, J. PHYS B 5, 466 (1972).
- 20.- Y TAL Y L.J. BARTOLOTTI, J CHEM. PHYS, 76 4056 (1982).
- 21.- J. LINDERBERG Y H SHULL, J. MOL. SPRECTROSC, 5, 1, \_  
(1960).
- 22.- E.R. DAVIDSON "REDUCED DENSITY MATRICES IN QUANTUM -  
CHEMISTRY " ACADEMIC, NEW YORK, 1976.
- 23.- J.K. PERCUS, INT. J. QUANTUM. CHEM., 13, 89 (1978).
- 24.- E.B. PRIESTLY Y S. FRAGA, CAN. J. PHYS., 44 1933 (1966).
- 25.- I.K. DIMITRIEVA Y G.I. PLINDOV, PHYS. LETT. 55A, 3, --  
(1975).
- 26.- C.F. FISHER, "THE HARTREE-FOCK METHOD POR ATOMS" (WILEY,  
NEW YORK, 1977).
- 27.- E. CLEMENTI Y C. ROETTI, AT. DATA NUCL. DATA TABLES 14,  
177, (1974).
- 28.- P. POLITZER Y R.G. PARR, J. CHEM PHYS 64, 4634 (1976)  
K. RUEDENBERG J. CHEM. PHYS. 66 375 (1977)  
M. LEVY, J. CHEM. PHYS. 67 724 (1977)  
S. FLISZAR Y H. HENRY, J. CHEM. PHYS. 67 2345 (1977)  
R.G. PARR, R.A. DONNELLY, ML LEVY Y W.E RALKE  
J. CHEM. PHYS. 68 3801 (1978)  
M. LEVY, J. CHEM. PHYS. 68 5298 (1978)  
S. FLISZAR Y D. SALAHUB J. CHEM. PHYS. 69 237 (1978)  
T. ANNO J. CHEM. PHYS. 69 2935 (1978)

R.J. BOYD J. PHYS. B 11 L655 (1978)

J. SUCHÈR J. PHYS. B 11 1515 (1978)

J. BENTLEY, J. PHYS. 70 159 (1979)

P. POLITZER J. CHEM PHYS. 70 1067 (1979)

M. LEVY J. CHEM. PHYS. 70, 1573 (1979)

K.D. SEN, J. CHEM. PHYS. 70 5334 (1979), 71, 3551 (1979)

R.G. PARR, S.R. GRADE, AND L. J. BARTOLOTTI, PROC. NATL.  
ACAD. SCI. USA 76 2522 (1979)

M: COHEN, J. PHYS. B 12 L 219 (1979).

29.- S.FRAGA, THEOR CHIM ACTA, 2, 406 (1964).