



UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

**MÉTODOS EMPÍRICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA
ENERGÍA DE LOS ÁTOMOS, A PARTIR DEL NÚMERO ATÓMICO**

TESIS

que para obtener el grado de

Maestro en Ciencias (Física)

presenta

LÁZARO ALBERTO FERRER MORENO

Director:

Dr. Raúl Riera Aroche

Junio de 2011,

Hermosillo, Sonora

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Resumen

La energía del estado base de los átomos es calculada a partir de un sistema de fórmulas empíricas que tiene en cuenta la energía del átomo anterior al considerado, este sistema de fórmulas permite evitar el cálculo de dicha energía por métodos que tienen un elevado costo teórico y computacional, siendo consistentes con la idea de que la formación de los átomos se materializó como la fusión sucesiva de átomos de Hidrogeno o de Helio, los cuales tienen solución analítica exacta al resolver la ecuación de Schrödinger por diferentes modelos físicos y métodos matemáticos. Este sistema de fórmulas empíricas sólo es función del número atómico Z y contiene como fundamento físico el concepto de capas cerradas, números mágicos y regla de octeto.

Además, es parte de los objetivos de nuestro trabajo brindar un resumen sobre cuáles son los principales métodos que se utilizan en el universo de las teorías para calcular la energía del estado base de los átomos multielectrónicos, al considerar los efectos de apantallamiento de la carga, de correlación e intercambio y efectos colaterales relativistas relacionados con el espín, la masa del núcleo y otros. Es parte también de los objetivos hacer una búsqueda de los resultados teóricos de aquellos átomos en los cuales se han podido realizar mediciones de la energía de estado base con la finalidad de reportar una tabla concentrada, organizada que sirva como base metodológica a estudios académicos y de investigación en temáticas de átomos y comparar los resultados con los obtenidos en nuestras formulas empíricas como una técnica de búsqueda de consenso que valide la veracidad de ellas.

Abstract

The energy of the ground state of the atoms is calculated from a system of empirical formulas that takes into account the energy of the atom prior to that considered, this formula system enables us to avoid the calculation of the energy by methods that have a high theoretical and computational cost, being consistent with the idea that the formation of the atoms materialized as the merger of successive atoms of hydrogen or helium, which have accurate analytical solution to resolve the Schrödinger equation by different physical models and mathematical methods. This system of empirical formulas only is a function of the atomic number Z and contains as physical basement the concept of closed layers, magic numbers and octet rule.

In addition, to provide a summary of which are the main methods used in the universe of theories to calculate the energy of the ground state of the multielectronics atoms is part of the objectives of our work, when considering the effects of shielding of the charge, the correlation and exchange and relativistic collateral effects related to the spin, the mass of the nucleus and others. It is also part of the objectives to make a search of the theoretical results of those atoms which have been able to carry out measurements of the energy of base state with the purpose of reporting an concentrated table, organized to serve as a methodological basis for academic studies and research on subjects of atoms and to compare the results with those obtained in our empirical formulas as a technique for a consensus to validate the accuracy of them.

Agradecimientos

Las vivencias y la experiencia obtenidas como alumno de posgrado del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora han sido muy significativas para mí. Aprendí nuevos conceptos y maneras de apreciar y representar la realidad y métodos para adentrarme en la comprensión física de nuestro entorno.

Por todo el apoyo que me brindó para hacer posible la conclusión de este trabajo, le expreso mi más sincera gratitud al profesor, maestro y amigo Dr. Raúl Riera Aroche, por sus indicaciones precisas, correcciones y dirección acertada.

Agradezco a cada uno de mis maestros, que hicieron posible que aprendiera y entendiera las complejas materias que impartieron, agradecimiento especial para el Dr. Raúl García Llamas por sus magníficas clases de Electrodinámica, para el Dr. Efraín Urrutia por el apoyo que nos brindó en los propedéuticos. Y por supuesto a nuestra querida secretaria Sandra.

No puedo dejar fuera de estos agradecimientos al C. Dr. René Betancourt ni a su hermano el Dr. Ricardo Betancourt, con quienes discutí muchos aspectos del trabajo y aportaron ideas precisas para su desarrollo.

A mi esposa e hija:

Maura y Lisset

Índice

Resumen	2
Abstract	3
Agradecimientos	4
1. Introducción	7
2. Fundamentación teórica	10
2.1. Método de Hartree - Fock.....	10
2.2. Aproximación de Born - Oppenheimer	13
2.3. Determinante de Slater.....	13
2.4. Correlación electrónica.....	15
2.5. Principio variacional	15
2.6. Teoría del funcional de la densidad.....	17
2.7. Aproximación de densidad local.....	21
2.8. Cálculo de la energía de los átomos	24
2.8.1. Átomo de Hidrógeno	24
2.8.2. Átomo de Helio.....	26
3. Comparación de los resultados propuestos por los diferentes métodos	30
3.1. Principales características del método de HF	30
3.2. Ventajas de la TFD.....	33
3.3. Criterios considerados para construir nuestra fórmula recursiva.....	34
3.4. Fórmula empírica para el cálculo de la energía de los átomos del Li al Ne.....	36
3.5. Fórmula empírica para el cálculo de la energía de los átomos del Na al Ar	38
3.6. Fórmula empírica para el cálculo de la energía de los átomos del K al Kr	39
3.7. Fórmula empírica para el cálculo de la energía de los átomos del Rb al Xe	40
3.8. Fórmula empírica para el cálculo de la energía de los átomos del Cs al Rn	42
4. Resultados y análisis de los resultados	48
4.1. Gráficos de diferencia porcentual.....	49
5. Conclusiones	55
6. Recomendaciones	57
7. Referencias bibliográficas.....	58

1. Introducción

La consolidación de un cuerpo teórico formal que permita predecir la energía y la estructura de los átomos, ha sido una inquietud permanente de la comunidad científica desde principios del siglo pasado hasta nuestros días. No obstante los constantes esfuerzos realizados en la actualidad, aun no contamos con una estructura teórica que explique plenamente las transformaciones y manifestaciones de la dinámica del micromundo. Sin embargo, el desarrollo de diversos métodos permite resultados bastante cercanos a los reportados por la experimentación.

Uno de los pilares de estos esfuerzos es la determinación de la energía de los átomos en el estado base.

Los métodos aplicados para determinarla y los resultados obtenidos han ido evolucionando según lo ha hecho el propio concepto de átomo y el conocimiento de sus propiedades, las necesidades de obtención de nuevos materiales y el desarrollo de los procedimientos y técnicas para su obtención experimental y su descripción teórica.

Se han desarrollado diversas técnicas experimentales que permiten obtener los valores de la energía del estado base con precisión adecuada en cuanto a la técnica se refiere en el marco temporal presente, entre ellas se destacan la espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta [1], la espectroscopia electrónica de Auger [2] y la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X [3].

Los teóricos se han esforzado por encontrar una descripción apropiada para los niveles de energía de los átomos, fundamentados principalmente en el modelo atómico y en la solución de la ecuación de Schrödinger, con la que podemos dar un nivel de aproximación teórica con un alto nivel de exactitud para el hidrógeno, el helio y análogos. Para los sistemas que involucran muchos electrones no se dispone de procedimientos exactos, por lo que se precisa de métodos que reporten un buen nivel de aproximación. Por este motivo los teóricos han recurrido a teorías para apoyar a la solución de este problema de muchos cuerpos. Los métodos que han aportado las mejores soluciones para la energía de los átomos en el estado base son: el método del campo autoconsistente de Hartree-Fock [4, 5], donde las soluciones son derivadas de un principio variacional que minimiza la energía total, y la Teoría del Funcional de la Densidad [6], con raíces conceptuales en el

modelo de Thomas-Fermi, basada en los teoremas de Hohenberg-Kohn.

Un simple acercamiento al contenido de estas teorías nos aclara que la solución por estos métodos, si bien aporta resultados bastante aproximados a los valores experimentales, tiene un alto nivel de complejidad, pues se requiere de modelos específicos, en los que se tienen en cuenta otras aproximaciones, técnicas no lineales, métodos iterativos, cálculos numéricos y el uso de software específicamente diseñado. Estas consideraciones exponen como un problema científico el reducir la laboriosidad en los cálculos para determinar las energías de estado base de los átomos, procurando la conciliación entre las teorías y de estas con los valores experimentales.

La solución de este problema presupone que a partir del estudio riguroso de los métodos teóricos mencionados y del análisis de los resultados obtenidos en la experiencia, las energías de los átomos en estado base deben poder ser descritas, con suficiente precisión, mediante una fórmula que dependa esencialmente del número atómico Z del átomo correspondiente.

Para corroborar estas hipótesis nos proponemos, en este trabajo, los siguientes objetivos:

1. Proponer un sistema de fórmulas empíricas que describa de manera adecuada los valores para la energía de los átomos, con Z desde 3 hasta 86, en el estado base.
2. Comparar los valores de energía obtenidos por nuestro sistema de formulas empíricas para el estado base de los átomos con los reportados por las diferentes teorías, entre sí y con los resultados experimentales que aparecen en la literatura.

Este trabajo está estructurado de la siguiente manera: primero comenzamos con una introducción donde resaltamos la importancia, antecedentes, objetivos y actualidad del tema, luego presentamos en la fundamentación teórica, una descripción de los métodos teóricos más importantes utilizados por los científicos y algunas de las técnicas experimentales para determinar la energía de los átomos en estado base, más adelante en el tercer epígrafe, se hará una comparación entre los resultados propuestos por los diferentes métodos teóricos con la finalidad de brindar una idea sobre sus consistencias e inconsistencias que nos permita reflexionar sobre cual método elegir en la búsqueda de convergencia con nuestros resultados, en el cuarto epígrafe se describe el procedimiento para construir el sistema de fórmulas que proponemos, comparando sus resultados con los del tercer epígrafe y en los epígrafes finales expondremos las conclusiones generales del trabajo y las recomendaciones que consideramos pertinentes.

2. Fundamentación teórica

Aún cuando disponemos de cinco técnicas diferentes para evaluar la energía de enlace de los electrones en estado base: el método de los teoremas de Koopmans, el método de Campos Autoconsistentes Separados, el método de Perturbación de muchos cuerpos, el método de las Funciones de Green, y la aproximación de la Teoría del Funcional de Densidad [7]; nos centraremos en los métodos más usados por su optimización en esfuerzos computacionales y su consideración de efectos físicos que hagan más compatibles los modelos físicos, matemáticos con los resultados experimentales: el método de Campos Autoconsistentes de Hartree-Fock (HF) y la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD). Ambas técnicas comenzaron a desarrollarse a finales de la segunda década del siglo pasado, poco después de la obtención de la ecuación de Schrödinger en 1926.

2.1 Método de Hartree-Fock.

En 1927 D.R. Hartree introdujo un procedimiento, que llamó método del campo autoconsistente, para calcular de forma aproximada las funciones de onda y las energías de átomos e iones. Hartree se basó en el modelo atómico de Bohr, donde la energía del estado atómico, para el átomo de Hidrógeno, depende del número cuántico principal n , en unidades atómicas (u.a.) es dada como:

$$E = -\frac{1}{n^2} \quad \text{Ec. 1}$$

El observó del espectro de energía atómico que los niveles de energía de los átomos multielectrónicos pueden ser descritos correctamente si se modifica la fórmula de Bohr, teniendo en cuenta que los electrones interiores no apantallan completamente sus cargas asociadas en el núcleo (el defecto cuántico δ), demostrando así que el desplazamiento de los niveles de energía depende del defecto cuántico como

$$E = -\frac{1}{(n-\delta)^2} \quad \text{Ec. 2}$$

Investigaciones posteriores introdujeron otros potenciales que contienen parámetros empíricos adicionales con la esperanza de reproducir mejor los datos experimentales.

J.C. Slater y J. A. Gaunt en 1928 demostraron que el método de Hartree podía asentarse en bases teóricas conocidas, al aplicar el principio variacional a una función de onda de prueba como producto de funciones de simples partículas. En 1930 V. A. Fock y J. C. Slater indicaron que el método de Hartree no respetaba el principio de antisimetría de la función de onda, pues usó el principio de exclusión de Pauli en su formulación obsoleta. Luego fue demostrado que la representación de la función de onda total como un determinante de Slater, un determinante de orbitales de una partícula, satisface trivialmente la propiedad de antisimetría de la solución exacta y por tanto es un ansatz apropiado para la aplicación del principio variacional. El método de Hartree-Fock fue usado muy poco hasta el advenimiento de las computadoras electrónicas en los años 50.

El método de Hartree-Fock (HF) es empleado para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para átomos de múltiples electrones, moléculas y sólidos. En estos últimos se consideran los núcleos como si estuvieran fijos con respecto a los electrones, esta consideración se conoce como aproximación Born-Oppenheimer [8], generando un potencial estático constante V , el cual se considera de referencia no aportando nada al Hamiltoniano, en el cual se mueven los electrones. El estado electrónico de un átomo multielectrónico estacionario es descrito por la siguiente ecuación de Schrödinger donde $\Psi(\vec{r})$ es la función de onda del átomo.

$$\hat{H}\Psi = [\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}]\Psi = \left[\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi = E\Psi \quad \text{Ec. 3}$$

donde \hat{H} es el Hamiltoniano del átomo, \hat{T} es el operador de energía cinética, \hat{V} es operador de la energía potencial debido a el núcleo cargado positivamente, \hat{U} es la energía de interacción electrón-electrón, N es el número de electrones en el átomo, m es la masa del electrón y E es la energía total.

La solución analítica de esta ecuación no se ha encontrado, debido al término de interacción \hat{U} que depende tanto del electrón i como del electrón j .

El método de HF es una aproximación que realiza algunas simplificaciones para lograr la

solución de esta ecuación, introduciendo el potencial autoconsistente el cual considera que cada electrón se mueve en un potencial central creado por el resto de los electrones desapareciendo las coordenadas r_j en la ecuación 3 y permitiendo convertir el problemas multielectrónicos en múltiples problemas monoeléctricos.

Además se fundamenta en:

1. Asume la aproximación de Born-Oppenheimer (BO).
2. Los efectos relativistas son despreciados.
3. Asume que la solución variacional es combinación lineal de un número finito de funciones bases.
4. Asume que cada autofunción de energía se describe mediante un determinante de Slater.
5. La correlación electrónica es despreciada para electrones de espines opuestos y tomada en cuenta para electrones de espines paralelos.

La relajación de las dos últimas aproximaciones da lugar al surgimiento de muchos métodos conocidos como métodos post-Hartree-Fock. Los métodos post Hartree-Fock reportan resultados más precisos que los cálculos por Hartree-Fock a costa de mayores esfuerzos computacionales. Entre estos podemos relacionar los métodos:

- Interacción de la configuración (configuration interaction, CI) [9,10],
- Cluster acoplado (coupled cluster, CC) [11, 12, 13],
- Teoría de perturbación de Moller-Plesset (MP2 [14], MP3, MP4 [15], ...),
- Interacción de la Configuración Cuadrática (Quadratic Configuration Interaction, QCI) [16].

Otros métodos que no son estrictamente post-Hartree-Fock, pero emplean métodos similares de perturbación o de interacción de la configuración son:

- Campo autoconsistente multiconfiguracional (Multiconfigurational self-consistent field, MCSCF), y
- Multireferencia simple y doble interacción de la configuración (Multireference single and double configuration interaction, MRDCI)

2.2 Aproximación de Born-Oppenheimer.

Las fuerzas electrostáticas en los electrones y núcleos son del mismo orden de magnitud, y los cambios que ocurren en sus momentos como resultado de estas fuerzas tienen que ser también los mismos, por lo que se puede suponer que el momento de los electrones y núcleos son de magnitud semejante. En este caso, como los núcleos tienen mucha mayor masa que los electrones, podemos considerar que tienen velocidades mucho más pequeñas, por lo que podemos asumir que los núcleos son estacionarios respecto a los electrones y resolver la ecuación Schrödinger primero para el estado base (Aproximación de orden cero de Born-Oppenheimer, llamada aproximación adiabática) y luego calcular la energía del sistema en esa configuración y resolver la ecuación en un primer orden de perturbación para el movimiento nuclear. Esta separación de los movimientos electrónicos y nucleares es conocida como la aproximación Born-Oppenheimer.

2.3 Determinante de Slater

El determinante de Slater es una expresión que describe a una función de onda de un sistema multifermiónico idéntico que satisface los requerimientos de antisimetría y subsecuentemente el principio de exclusión de Pauli al cambiar el signo de la función de onda al intercambiar fermiones. El determinante de Slater surge de la consideración de una función de onda para un conjunto de electrones, cada uno con función de onda espín-orbital, $\chi(\vec{r})$, donde \vec{r} denota la posición y el espín de un electrón.

Para aproximar la función de onda de un sistema de muchas partículas se toma el producto de las funciones de ondas individuales de cada partícula. Para el caso de dos partículas tenemos el producto de Hartree:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \chi_1(\vec{r}_1)\chi_2(\vec{r}_2) \quad \text{Ec. 4}$$

Este producto de Hartree no es satisfactorio para electrones porque la función de onda no es antisimétrica. Una función de onda antisimétrica puede ser descrita matemáticamente como

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad \text{Ec. 5}$$

Esta dificultad se evita tomando una combinación lineal de ambos productos de Hartree.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\vec{r}_1)\chi_2(\vec{r}_2) - \chi_1(\vec{r}_2)\chi_2(\vec{r}_1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \chi_2(\vec{r}_1) \\ \chi_1(\vec{r}_2) & \chi_2(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \quad \text{Ec. 6}$$

donde el coeficiente es el factor de normalización.

Esta función de onda es antisimétrica y no hace distinciones entre fermiones, y se va a cero si cualquiera de las dos funciones o los dos fermiones son iguales. Lo que es equivalente a satisfacer al principio de exclusión de Pauli.

Esta expresión es generalizada para cualquier número de fermiones escribiéndola como un determinante. Para un sistema de N electrones, el determinante de Slater se define como

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \chi_2(\vec{r}_1) & \dots & \chi_N(\vec{r}_1) \\ \chi_1(\vec{r}_2) & \chi_2(\vec{r}_2) & \dots & \chi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{r}_N) & \chi_2(\vec{r}_N) & \dots & \chi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad \text{Ec. 7}$$

El uso de los determinantes de Slater asegura una función antisimetrizada en la salida, pues las funciones simétricas son rechazadas automáticamente. Del mismo modo, el uso de los determinantes de Slater asegura el cumplimiento del principio de exclusión de Pauli.

En la teoría de Hartree-Fock se usa un determinante de Slater como aproximación a la función de onda electrónica, mientras que en teorías más precisas como la CI y la MCSCF es necesaria una combinación lineal de determinantes de Slater.

2.4 Correlación electrónica.

La correlación electrónica (CE) es la interacción entre los electrones en la estructura electrónica de un sistema cuántico.

En el método de HF la función de onda antisimétrica es aproximada por un simple determinante de Slater, pero las funciones de ondas exactas generalmente no pueden ser expresadas como determinantes simples, pues la aproximación de determinante simple no toma en cuenta la correlación Coulombiana, llevando a una energía electrónica total diferente de la solución exacta de la ecuación no relativista de Schrödinger dentro de la aproximación BO. Por lo que el límite de HF siempre es superior a esta energía exacta. La diferencia es llamada energía de correlación.

En la aproximación de HF se considera cierta cantidad de correlación electrónica, en el término de intercambio electrónico que describe la correlación entre electrones con espines paralelos. Esta correlación básica evita que dos electrones de espines paralelos puedan ser encontrados en el mismo punto en el espacio (correlación de Fermi). Por otro lado, la correlación de Coulomb describe la correlación entre la posición espacial de los electrones con espines antiparalelos debido a su repulsión Coulombiana.

La correlación electrónica es dividida en correlación dinámica y correlación estática. La correlación dinámica es la correlación del movimiento de los electrones y es descrita con el método CI. La correlación estática es más utilizada para moléculas, donde el estado base es bien descrito sólo con más de un determinante degenerado. El método MCSCF toma en cuenta la correlación estática.

2.5 Principio variacional

El teorema variacional establece que para el operador Hamiltoniano independiente del tiempo, cualquier función de onda de prueba tendrá un valor esperado de energía que es mayor o igual al de la verdadera función de onda en estado base correspondiente al Hamiltoniano dado. Debido a esto, la energía de HF es un límite superior de la verdadera

energía del estado base de un átomo dado. En el contexto del método de HF, la mejor posible solución está en el límite de la energía de HF como un conjunto básico aproximadamente completo. La energía de HF es la energía mínima para un determinante de Slater simple.

El punto de partida para el método de Hartree-Fock es un conjunto de funciones de ondas aproximadas de un electrón, conocido como orbitales. Para el cálculo de un orbital atómico, estos son típicamente los orbitales para un átomo hidrogenoide (un átomo con un solo electrón, pero con la carga nuclear apropiada).

Estos orbitales sólo se toman en cuenta por la presencia de electrones en forma promedio. En el método de HF el efecto de otros electrones es tenido en cuenta en el contexto de la teoría de campo principal. Los orbitales son optimizados porque se requiere para minimizar la energía del determinante de Slater respectivo. Las condiciones variacionales resultantes nos llevan a un nuevo operador de un electrón, el operador de Fock. En el mínimo, los orbitales ocupados son autosoluciones del operador de Fock a través de una transformación unitaria entre ellos mismos. El operador de Fock es un operador Hamiltoniano efectivo de un electrón que es la suma de dos términos. El primero es una suma de operadores de energía cinética para cada electrón, la energía nuclear de autorepulsión, y una suma de términos de la atracción Coulombiana núcleo – electrón. Los segundos son términos de repulsiones Coulombianas entre los electrones en la descripción teórica de un campo principal, una energía neta de repulsión para cada electrón en el sistema, la cual es calculada al tratar a todos los otros electrones del átomo como una distribución suave de carga negativa.

Las autofunciones del operador de Fock son a su vez un nuevo orbital, pues dependen de los orbitales utilizados para construir la correspondiente matriz de Fock. De esta manera, los orbitales de HF son optimizados reiteradamente hasta que el cambio en la energía electrónica total caiga más allá del límite predefinido. Así son calculados un conjunto de orbitales electrón – electrón autoconsistentes. La función de onda de HF puede ser usada para calcular cualquier propiedad física, siguiendo los postulados básicos de la mecánica cuántica, en el marco del método de HF y las aproximaciones empleadas.

2.6 Teoría del funcional de la densidad (TFD)

Con esta teoría pueden ser determinadas las propiedades de sistemas de muchos electrones utilizando funcionales. Los funcionales son funciones de otras funciones, que en este caso es la dependencia espacial de la densidad electrónica.

La TFD tiene sus raíces conceptuales en el modelo de Thomas–Fermi (TF), respaldado por los dos teoremas de Hohenberg–Kohn (HK).

El primer teorema de HK demuestra que las propiedades de un sistema multielectrónico son determinadas por la densidad electrónica que depende sólo de las 3 coordenadas espaciales. Esto lleva a reducir el problema de muchos cuerpos de N electrones con $3N$ coordenadas espaciales a un problema con 3 coordenadas espaciales mediante el uso de los funcionales de densidad electrónica.

El segundo teorema de HK define un funcional de energía para el sistema y prueba que una correcta densidad electrónica en estado base minimiza su funcional de energía.

En el marco de la TFD de Kohn–Sham (KS), el complejísimo problema de muchos cuerpos, de electrones que interactúan en un potencial estático externo, es reducido a un problema más sencillo, de electrones que no interactúan y que se mueven en un potencial efectivo. El potencial efectivo incluye al potencial externo y los efectos de las interacciones Coulombianas entre los electrones, como son las interacciones de intercambio y de correlación. El modelado de estas dos últimas interacciones es lo difícil dentro de la TFD KS. La aproximación más simple es la aproximación de densidad local (LDA), la que se basa en el intercambio exacto de energía para un gas electrónico uniforme, la cual puede ser obtenida a partir del modelo de Thomas-Fermi, y de colocar la energía de correlación para un gas electrónico uniforme. Los sistemas no interactuantes son relativamente sencillos de solucionar porque las funciones de onda pueden ser representadas como un determinante de Slater de orbitales. Además, el funcional de energía cinética de tal sistema es conocido exactamente.

En la TFD la variable clave es la densidad de la partícula $\rho(\vec{r})$, la cual para una Ψ normalizada está dada por:

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \cdots \int d^3 r_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N) \quad \text{Ec. 8}$$

Esta relación puede ser revertida, es decir, para una densidad dada de estado base $\rho_0(\vec{r})$ es posible, en principio calcular la correspondiente función de onda de estado base $\Psi_0(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N)$. Es decir, Ψ_0 es un único funcional de ρ_0 [17],

$$\Psi_0 = \Psi[\rho_0] \quad \text{Ec. 9}$$

Y consecuentemente el valor esperado del estado base de un observable \hat{O} es también un funcional de ρ_0 :

$$O[\rho_0] = \langle \Psi[\rho_0] | \hat{O} | \Psi[\rho_0] \rangle \quad \text{Ec. 10}$$

En particular, la energía de estado base es un funcional de ρ_0

$$E_0 = E[\rho_0] = \langle \Psi[\rho_0] | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi[\rho_0] \rangle \quad \text{Ec. 11}$$

Donde la contribución del potencial externo $\langle \Psi[\rho_0] | \hat{V} | \Psi[\rho_0] \rangle$ puede ser escrita en términos de la densidad del estado base ρ_0

$$V[\rho_0] = \int V(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d^3 r \quad \text{Ec. 12}$$

Generalizando, la contribución del potencial externo $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle$ se puede escribir en términos de la densidad ρ ,

$$V[\rho] = \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3 r \quad \text{Ec. 13}$$

Los funcionales $T[\rho]$ y $U[\rho]$ son llamados funcionales universales, mientras que $V[\rho]$ es llamado funcional no universal, ya que depende del sistema estudiado. Teniendo un sistema especificado, es decir un \hat{V} especificado, tenemos que minimizar el funcional

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3 r \quad \text{Ec. 14}$$

con respecto a $\rho(\vec{r})$, asumiendo que tenemos expresiones fiables para $T[\rho]$ y $U[\rho]$. Una minimización exitosa del funcional de energía nos lleva a la densidad de estado base ρ_0 y de esta a todos los otros observables de estado base.

Los problemas variacionales de minimizar el funcional de energía $E[\rho]$ pueden ser resueltos aplicando el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange [18].

Primero consideramos un funcional de energía que no tiene explícitamente el término de interacción electrón-electrón,

$$E_s[\rho] = \langle \Psi_s[\rho] | \hat{T}_s + \hat{V}_s | \Psi_s[\rho] \rangle \quad \text{Ec. 15}$$

donde \hat{T}_s es la energía cinética no interactuante y \hat{V}_s es un potencial efectivo externo en el que se mueven las partículas. Obviamente, $\rho_s(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$ si \hat{V}_s es escogido como

$$\hat{V}_s = \hat{V} + \hat{U} + (\hat{T} - \hat{T}_s) \quad \text{Ec. 16}$$

Ahora podemos resolver las ecuaciones de Kohn-Sham de este sistema auxiliar no interactuante,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad \text{Ec. 17}$$

Lo que nos conduce a los orbitales ϕ_i que reproduce la densidad $\rho(\vec{r})$ del sistema de muchos cuerpos original

$$\rho_s(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{Ec. 18}$$

El potencial efectivo de una partícula puede ser escrito con más detalles como

$$V_s(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{e^2 \rho_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + V_{xc}[\rho_s(\vec{r})] \quad \text{Ec. 19}$$

donde el segundo término denota al término de Hartree que describe la repulsión electrón-electrón Coulombiana, mientras que V_{xc} es el potencial de correlación - intercambio. Aquí V_{xc} incluye a todas las interacciones de muchas partículas. Puesto que el término de Hartree y V_{xc} dependen de $\rho(\vec{r})$, el cual depende de ϕ_i , el que a su vez depende de V_s , el problema de resolver la ecuación de Khon-Sham se debe realizar por la vía autoconsistente. Usualmente se comienza con un supuesto inicial para $\rho(\vec{r})$, luego se calcula el correspondiente V_s y se resuelven las ecuaciones de Khon-Sham para ϕ_i . Desde aquí se calcula una nueva densidad y se comienza de nuevo. Este procedimiento se repite hasta que es alcanzada la convergencia.

Para el átomo de helio $N = 2$ su Hamiltoniano está dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad \text{Ec. 20}$$

donde

$$\int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad \text{Ec. 21}$$

y

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} \right] \quad \text{Ec. 22}$$

que nos conduce a

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] \quad \text{Ec. 23}$$

Del método de Hartree-Fock, conocemos que al ignorar el término de repulsión electrón-electrón, la energía es $8E_1 = -4 \text{ u.a.} \cong -109 \text{ eV}$

Para obtener una energía más precisa se puede aplicar el *principio variacional* al potencial electrón-electrón V_{ee} utilizando la función de onda

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{8}{\pi a_0^3} e^{-2\frac{r_1+r_2}{a_0}} \quad \text{Ec. 24}$$

$$\langle H \rangle = 8E_1 + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{8}{\pi a_0^3} \right)^2 \int \frac{e^{-4\frac{r_1+r_2}{a_0}}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad \text{Ec. 25}$$

Integrando, obtenemos

$$\langle H \rangle = 8E_1 + \frac{5}{4a_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) = 8E_1 - \frac{5}{2} E_1 = -109 + 34 = -75 \text{ eV} \quad \text{Ec. 26}$$

Este resultado es más cercano al valor teórico, pero si tratamos con mejores funciones de onda, podremos obtener respuestas de mejor precisión [19].

2.7 Aproximación de Densidad Local (LDA)

La aproximación más utilizada comúnmente y con mayores éxitos es la Aproximación de Densidad Local (LDA), formulada por Kohn y Sham [20] en 1965. Si la energía cinética del electrón es escrita como $T[\rho(\vec{r})]$ entonces en la LDA el funcional universal es dado por

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{Ec. 27}$$

donde $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ es el funcional de energía correlación - intercambio y está dado por:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad \text{Ec. 28}$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de correlación e intercambio por partícula en un gas de electrones uniforme de densidad ρ .

La LDA usa la energía de correlación-intercambio de un gas de electrones homogéneo, evaluado desde la densidad de carga en el punto \vec{r} bajo consideración. Efectivamente en \vec{r} , $\rho = \rho(\vec{r})$ y E_{xc} es igual a la energía de correlación - intercambio para el sistema formado por el gas de electrones el cual tiene una densidad de carga homogénea ρ . Esto es válido si la inhomogeneidad de $\rho(\vec{r})$ es pequeña, pero la principal aproximación de LDA es que ella es aplicada aun si la inhomogeneidad es grande.

La energía total de un sistema electrónico está definida como

$$E = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad \text{Ec. 29}$$

donde $v(\vec{r})$ es el potencial externo, que en el caso atómico $v(\vec{r}) = -\frac{Z_{nuc}}{r}$.

Aplicando el principio variacional a esta ecuación, con la restricción de que para un sistema de N electrones $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$, obtenemos la siguiente ecuación:

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\vec{r})} - \mu \right\} d\vec{r} = 0 \quad \text{Ec. 30}$$

donde μ es el multiplicador de Lagrange equivalente al potencial químico. Utilizando la función de onda $\psi_\lambda(\vec{r})$ del λ -ésimo nivel, la densidad de carga queda definida como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\lambda=1}^N |\psi_\lambda(\vec{r})|^2 \quad \text{Ec. 31}$$

La que nos permite definir a la energía cinética como:

$$T[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^N \int \psi_\lambda^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_\lambda d\vec{r} \quad \text{Ec. 32}$$

La solución de la Ec. 30 es entonces dada al solucionar la siguiente ecuación de Schrödinger efectiva de un electrón para ψ_λ :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\vec{r})} \right\} \psi_\lambda(\vec{r}) = \varepsilon_\lambda \psi_\lambda(\vec{r}) \quad \text{Ec. 33}$$

donde ε_λ es el autovalor de energía del λ -ésimo estado. Esta es la ecuación de Kohn – Sham y los autovalores son identificados usualmente como los niveles de energía de un electrón. Si la ecuación 33 es resuelta autoconsistentemente, entonces las soluciones, ψ_λ , serán relacionadas a la densidad de carga del electrón y a la densidad de energía cinética por las ecuaciones 31 y 32, pero el determinante de Slater construido desde ψ_λ no es la verdadera función de onda de HF debida a muchos electrones.

2.8 Cálculo de la energía de los átomos utilizando diferentes métodos

2.8.1 Átomo de Hidrógeno

El átomo de hidrógeno (H), es el más estudiado de todos por ser el más simple, la determinación de su energía de ionización es exacta, pues se trata de un problema de dos cuerpos. Para el átomo de H la solución de la ecuación de Schrödinger permite obtener los estados cuánticos estacionarios descritos por las conocidas funciones de onda y sus correspondientes energías. Los niveles de energías así obtenidos se refieren al átomo como sistema aislado.

El átomo de hidrógeno es un sistema de dos partículas, en el que el núcleo y un electrón interactúan según la ley de Coulomb. Para aplicar la ecuación de Schrödinger al átomo de H , se utiliza un modelo en el que se considera al núcleo con masa infinita y al electrón con la masa reducida

$$\mu = \left(\frac{M}{m + M} \right) m \quad \text{Ec. 34}$$

Este átomo puede ser descrito usando una ecuación en derivadas parciales en tres dimensiones, la ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + V \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \text{Ec. 35}$$

Haciendo una separación de variables inicial, dado que el potencial no depende del tiempo:

$$\Psi(x, y, z, t) = \Psi'(x, y, z) e^{\frac{iEt}{\hbar}} \quad \text{Ec. 36}$$

entonces, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el átomo de hidrógeno queda como:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi'(x, y, z) + V(x, y, z) \Psi'(x, y, z) = E \Psi'(x, y, z) \quad \text{Ec. 37}$$

Expresada en coordenadas esféricas

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi(r,\theta,\phi)+V(r)\Psi(r,\theta,\phi)=E\Psi(r,\theta,\phi) \quad \text{Ec. 38}$$

Proponiendo una función de onda que permita separar las variables de la forma

$$\Psi(r,\theta,\phi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad \text{Ec. 39}$$

Nos queda resolver la ecuación radial

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left[\frac{2\mu}{\hbar}\left(E+\frac{e^2Z}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0 \quad \text{Ec. 40}$$

Pudiendo simplificarse con la introducción de un parámetro n (número cuántico principal) definido en la relación:

$$E_n=-\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)2n^2\hbar^2} \quad \text{Ec. 41}$$

Sustituyendo en esta expresión las constantes, y expresándola en Hartrees o unidades atómicas (u.a.) nos queda:

$$E_n=-0.5n^{-2} \quad \text{Ec. 42}$$

que coincide con la energía de ionización del Hidrógeno para $n=1$.

En este punto hacemos énfasis en que la energía sólo depende del número cuántico principal.

2.8.2 Átomo de Helio.

En el átomo de Helio tenemos un problema de tres cuerpos, la ecuación de Schrödinger correspondiente puede resolverse analíticamente utilizando diferentes métodos de aproximación. Se utiliza un modelo donde se considera al núcleo con masa infinita y la masa reducida μ de un electrón con respecto al núcleo se calcula según la ecuación 34.

La ecuación de Schrödinger para el átomo de Helio está dado por

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left[\sum_{i=1,2} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_{\vec{r}_1} \cdot \nabla_{\vec{r}_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \text{Ec. 43}$$

donde $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$.

Para $M = \infty$ desaparece el término de la masa de polarización $\frac{\hbar^2}{M} \nabla_{\vec{r}_1} \cdot \nabla_{\vec{r}_2}$

Luego la ecuación de Schrödinger en unidades atómicas es

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \text{Ec. 44}$$

La presencia de la interacción electrón–electrón $\frac{1}{r_{12}}$ no permite separar las variables en esta ecuación, por lo que $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ no puede ser escrita como un producto de funciones de onda. No se pueden realizar mediciones sobre una partícula sin afectar la otra, por lo que es necesario recurrir a las aproximaciones de Hartree-Fock o la TFD.

Teoría de Hartree–Fock (HF)

En esta teoría se asume que los electrones se mueven en un potencial establecido por el núcleo y los otros electrones. El Hamiltoniano para el He puede ser escrito entonces como la suma de los Hamiltonianos para cada electrón:

$$H = \sum_{i=1}^2 h(i) = H_0 + H' \quad \text{Ec. 45}$$

donde el Hamiltoniano de orden cero no perturbado es

$$H_0 = -\frac{1}{2}\nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \quad \text{Ec. 46}$$

y el termino de perturbación es la interacción electrón – electrón

$$H' = \frac{1}{r_{12}} \quad \text{Ec. 47}$$

H_0 es la suma de dos Hamiltonianos hidrogenoides: $H_0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$ Ec. 48

donde $\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i}$, $i = 1, 2$

De modo que $\hat{h}_i \psi_{n,l,m}(\vec{r}_i) = E_{n_i} \psi_{n,l,m}(\vec{r}_i)$, aquí E_{n_i} y $\psi_{n,l,m}(\vec{r}_i)$ son los autovalores de energía normalizados y sus correspondientes autofunciones normalizadas para el Hamiltoniano hidrogenoide, con

$$E_{n_i} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n_i^2} \text{ en u.a.} \quad \text{Ec. 49}$$

Si despreciamos el término de la repulsión electrón–electrón, la ecuación de Schrödinger para la parte espacial de la función de onda de dos electrones se reduce a una ecuación de orden cero

$$H_0 \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E^{(0)} \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \text{Ec. 50}$$

Esta ecuación es separable y las autofunciones pueden ser escritas en forma de un simple producto de funciones de onda hidrogenoides.

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1, l_1, m_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2, l_2, m_2}(\vec{r}_2) \quad \text{Ec. 51}$$

y las energías correspondientes

$$E_{n_1, n_2}^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2} = -\frac{Z^2}{2} \left[\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right] \quad \text{Ec. 52}$$

El intercambio de las etiquetas de los electrones corresponde a la misma energía $E_{n_1, n_2}^{(0)}$, si tenemos en cuenta que

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \psi_{n_2, l_2, m_2}(\vec{r}_1) \psi_{n_1, l_1, m_1}(\vec{r}_2) \quad \text{Ec. 53}$$

Este caso particular de degeneración con respecto al intercambio de etiquetas de electrones se llama *degeneración de intercambio*.

Las funciones de onda espaciales exactas de átomos de dos electrones tienen que ser simétricas o antisimétricas con respecto al intercambio de las coordenadas \vec{r}_1 y \vec{r}_2 de los electrones. La función de onda propia tiene entonces que estar compuesta por las combinaciones lineales simétrica (+) y antisimétrica (-):

$$\psi_{\pm}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{n_1, l_1, m_1}(\vec{r}_1) \psi_{n_2, l_2, m_2}(\vec{r}_2) \pm \psi_{n_2, l_2, m_2}(\vec{r}_1) \psi_{n_1, l_1, m_1}(\vec{r}_2) \right] \quad \text{Ec. 54}$$

En la teoría de Hartree Fock se utiliza un determinante de Slater como aproximación a la función de onda electrónica. En teorías más precisas se utiliza una combinación lineal de determinantes de Slater [21].

Para tener esta función de onda como un producto simple de funciones de onda de una partícula, usamos el hecho de que el átomo está en estado base, de modo que $n_1 = n_2 = 1$, $l_1 = l_2 = 0$, $m_1 = m_2 = 0$. Por lo que $\psi_{-}^{(0)}$ desaparece. Por tanto, la función de onda para el helio puede ser escrita como

$$\psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z \left(\frac{r_1 + r_2}{a_0} \right)} \quad \text{Ec. 55}$$

donde ψ_1 y ψ_2 son las funciones de onda para el Hamiltoniano del hidrógeno.

Para el helio, $Z = 2$, de la ecuación 52 $E_0^{(0)} = E_{n_1=1, n_2=1}^{(0)} = -Z^2 = -4$ u.a., lo que corresponde a un potencial de ionización $V_p^{(0)} = 2$ u.a. Los valores experimentales son $E_0 = -2.90$ u.a. y $V_p = 0.90$ u.a.

La energía así obtenida es muy baja respecto a la energía de ionización del átomo de He debido a que se ignoró el término de repulsión entre los electrones, cuyo efecto es elevar los niveles de energía.

Separando el Hamiltoniano mostrado anteriormente, podemos mejorar los resultados:

$$H = \bar{H}_0 + \bar{H}' \quad \text{Ec. 56}$$

donde

$$\bar{H}_0 = -\frac{1}{2}\nabla_{r_1}^2 + V(r_1) - \frac{1}{2}\nabla_{r_2}^2 + V(r_2) \text{ y } \bar{H}' = \frac{1}{r_{12}} - \frac{Z}{r_1} - V(r_1) - \frac{Z}{r_2} - V(r_2) \quad \text{Ec. 57}$$

El potencial central $V(r)$ es seleccionado de modo que el efecto de la perturbación \bar{H}' sea pequeño. El efecto neto de cada electrón en el movimiento del otro es para apantallar en algo la carga del núcleo, de modo que se puede suponer que $V(r)$ es

$$V(r) = -\frac{Z-S}{R} = -\frac{Z_e}{r} \quad \text{Ec. 58}$$

Donde S es una constante de apantallamiento y la cantidad Z_e es la carga efectiva. El potencial es una interacción Coulombiana, lo que se corresponde con la energía de un electrón dada por

$$E_0 = -(Z-S)^2 = -Z_e^2 \quad \text{Ec. 59}$$

y la función de onda correspondiente es dada por

$$\psi_0(r_1, r_2) = \frac{Z_e^3}{\pi} e^{-Z_e\left(\frac{r_1+r_2}{a_0}\right)} \quad \text{Ec. 60}$$

Si $Z_e = 1.70$, la expresión para la energía en el estado base está de acuerdo con el valor experimental $E_0 = -2.90$ u.a. para la energía del estado base del helio. De modo que la constante de apantallamiento $S = 0.30$. El efecto de apantallamiento de cada electrón en el otro es equivalente a alrededor de un tercio de la carga electrónica [22].

3. Comparación de los resultados propuestos por los diferentes métodos.

En este capítulo vamos a realizar una comparación entre dos de los métodos más usados en la solución de la ecuación de Schrödinger de los átomos multielectrónicos, que utilizan técnica de muchos cuerpos para obtener la energía del estado base. El método más usado y que ha tenido más variantes dentro de las teorías de los sistemas de muchos cuerpos es el Método del campo autoconsistente de Hartree-Fock, el cual como es conocido tiende a convertir el problemas de muchos electrones en problemas monoeléctricos en un campo central fijo autoconsistente creado por el resto de electrones. El otro método al cual se han dedicado muchos trabajos por su precisión y considerar los efectos de correlación e intercambio es el de la Teoría del Funcional de la Densidad.

3.1 Principales características del método de HF.

A continuación presentamos las principales características que hacen del método de HF una técnica efectiva en el cálculo de la energía del estado base de átomos multielectrónicos y también presentamos algunos de los efectos que no son considerados en este método.

1. Las ecuaciones de HF son ecuaciones de autovalores que determinan los orbitales, es decir son ecuaciones monoeléctricas. Esto significa que el problema de resolver la ecuación de Schrödinger dentro de la aproximación de HF equivale a resolver problemas monoeléctricos.
2. Las ecuaciones de HF son ecuaciones diferenciales acopladas, es decir, para un Ψ_i dado, el operador de HF depende de las soluciones de las restantes ecuaciones de HF (Ψ_j). Esto se observa en la dependencia de los operadores de Coulomb y de intercambio con los restantes orbitales. Este hecho implica que la resolución de las mismas deba realizarse mediante un procedimiento autoconsistente, es decir, partiendo de un conjunto de orbitales, resolviendo las

- ecuaciones, e iterando hasta no observar cambios significativos.
3. La energía total no es igual a la suma de los autovalores de las ecuaciones de HF. Esto se debe al hecho que en la aproximación HF las interacciones entre electrones se hallan consideradas por las integrales de Coulomb y de intercambio.
 4. Mejorando la base utilizada, por el principio variacional debe mejorar la calidad de los resultados obtenidos, sin embargo si hacemos el límite de las funciones base infinita, al cual llamamos límite de HF, debemos obtener un valor exacto, pero en la práctica no se obtiene el valor exacto de la energía, porque se ha utilizado la aproximación orbital.
 5. La diferencia de la energía exacta menos la energía límite de HF es la energía de correlación. Existen numerosas metodologías para encontrar esta energía, todas ellas se denominan metodologías post-HF. La más utilizada es la MP-2, que utiliza la teoría de perturbaciones.

Enumeraremos algunas de las ventajas y desventajas de la aproximación HF que consideramos más importantes [23,24].

Ventajas

- Es de los cálculos *ab initio* más rápidos y con buenos resultados en algunos casos.
- Es el punto de partida de la mayoría de los métodos mecánico cuánticos *ab initio* más precisos.
- Cumple con el Principio de Exclusión de Pauli a través del determinante de Slater.
- Cumple con el Principio Variacional.
- Como es *ab initio*, no requiere de datos experimentales en la obtención de propiedades atómicas o moleculares.
- Los cálculos se realizan sobre todos los electrones, es decir, también los electrones del core (no sólo los de valencia) y no es necesario el uso de pseudopotenciales.

Desventajas

- Puesto que la ecuación de Schrödinger no tiene solución exacta resuelve al igual que los otros métodos el problema multielectrónico de manera aproximada.
- Su precisión, como muchos otros métodos, depende directamente de la base utilizada, esto es, los orbitales son representados como combinaciones lineales de un conjunto completo de funciones conocidas de nombre "funciones de base". Generalmente la base se usa truncada por la imposibilidad de usar un número infinito de funciones de la base correspondiente a un conjunto completo.
- Está basada en la aproximación de Born-Oppenheimer aunque eso no representa mucha desventaja a menos que deban considerarse efectos relativistas, tamaño de los núcleos, etc.
- Las energías calculadas son del orden de magnitud de la energía involucrada en un enlace químico, lo que hace necesario introducir correcciones dadas por ejemplo con interacción de configuraciones, clusters acoplados, Moller-Plesset, etc.
- No introduce la energía de correlación electrónica.
- No detecta interacciones intermoleculares lo que lo hace inapto para cálculos de supramoléculas, puentes de hidrógeno, etc.
- Aunque es un método muy versátil, no es muy apropiado para el cálculo de sistemas moleculares grandes como proteínas, polímeros, etc., a menos que se use una supercomputadora.
- Básicamente se usa para el cálculo de sistemas moleculares en estado base (los estados electrónicos excitados son todavía un reto enorme de la Química Computacional).
- Puesto que no es adecuado para interacciones intermoleculares, sólo resultaría apropiado para moléculas en fase gaseosa. La fase condensada es mal prevista por los cálculos Hartree-Fock. Hay que decir que los potenciales que se obtienen con métodos mecánico cuánticos son usados por la física estadística, por ejemplo, los ensambles de Gibbs, para obtener propiedades macroscópicas de una sustancia o mezcla de sustancias que pueden estar en una o varias fases a determinadas condiciones de temperatura, presión y concentración.
- El método Hartree-Fock es sólo para la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

3.2 Ventajas de la TFD.

A continuación presentamos también cuales son las ventajas que presenta el método de la TFD que lo hacen como una de las principales técnicas utilizada en los escenarios de cálculos de problemas de muchos cuerpos y cuáles son los efectos no considerados en ella.

La principal ventaja de la Teoría del Funcional de la Densidad es que en las ecuaciones considera los efectos de correlación e intercambio que no están presente en otros métodos como el de HF, a pesar que el proceso de minimizar el funcional puede también en algunas ocasiones ser más simples de resolver que las ecuaciones de muchos cuerpos que se presentan en otros problemas de la mecánica cuántica o en otras aproximaciones, por lo que permiten tratar sistemas más grandes y calcular mas propiedades. Por lo general es posible llegar a hacer simulaciones con unos pocos miles de átomos.

Otras de las ventajas de la TFD es que la comunidad científica indica que sus resultados son muy satisfactorios, y que, por su bajo coste computacional, es la única forma de abordar sistemas más allá de cierta complejidad. Sus detractores apuntan a que es un método semiempírico más, y que no es tan fiable como los métodos *ab initio* «clásicos».

En física a la Teoría del Funcional de la Densidad se le considera como un método *ab initio*, debido a que no se requiere ningún tipo de parámetro adicional ni ajuste obtenido de resultados experimentales.

Ventajas

- La función de onda de un sistema de N electrones tiene $3N$ variables y la densidad electrónica tiene 3 variables (x, y, z) para cualquier sistema sin importar su tamaño, por tanto la TFD reduce considerablemente el costo computacional.
- Se obtienen propiedades de significado químico como electronegatividad (potencial químico), dureza (blandura), funciones de Fukui, etc.

Desventajas

- No existe una forma universal conocida para expresar la energía como funcional de la densidad. La estrategia a seguir es emplear aproximaciones, pero no hay un modo sistemático de mejorar los resultados obtenidos.
- La TFD está formulada para sistemas en su estado base, por lo que su extensión a estados excitados no es obvia.

3.3 Criterios considerados para elegir nuestra fórmula recursiva.

Para construir nuestro sistema de fórmulas empíricas nos apoyamos en los reportes de investigaciones previas relativas a la determinación de la energía de los átomos en el estado base.

Entre los trabajos teóricos que han hecho aportes significativos en esta dirección se destacan los de E. A. Milne [25], quien fue el primero en abordar la dependencia de la energía de enlace de los átomos pesados con su número atómico, Z , utilizando la teoría de Thomas, teoría que fue desarrollada de forma independiente por Fermi. En esta teoría queda demostrado que la energía de enlace es proporcional a $Z^{\frac{7}{3}}$. Los resultados obtenidos por la teoría de TF aun se encontraban alejados de los valores reportados experimentales, por lo que se propuso agregar términos de corrección a esta. J.M.C. Scott, calculó términos de corrección de orden Z^2 y $Z^{\frac{7}{5}}$. Más tarde se introdujeron otras correcciones de orden $Z^{\frac{4}{3}}$ por March y Nagy [26].

L. L. Foldy [27] propuso un método alternativo a la teoría de Thomas-Fermi (TF), al comparar la dependencia de la energía de enlace de Z con los calculados por el modelo de Hartree, demostrando que este método funciona también para números atómicos desde $Z=1$ hasta $Z=90$ y que hay una correspondencia a $Z^{1\frac{1}{2}}$. Otra alternativa fue propuesta por E. A. Hylleraas, una aproximación perturbativa, que se popularizó como la teoría Z^{-1} , para átomos con Z pequeño [28].

La solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno y de otros átomos de un electrón, nos indica que las energías permitidas para estos, están dadas por

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{Ec. 61}$$

Esta energía depende sólo del número cuántico principal n . El hecho de que esta energía no depende de l es una peculiaridad de la fuerza de cuadrado inverso y se cumple sólo para el átomo de hidrógeno. Para átomos más complicados que poseen muchos electrones, la interacción de los electrones conduce a la dependencia de la energía del número cuántico orbital l .

Comenzamos tratando de consensuar las teorías relacionadas y procurando que nuestros valores coincidieran lo mejor posible, con lo reportado como bueno.

Nuestra primera expresión reproduce el valor de la energía del estado base para el Hidrógeno, con una dependencia cuadrática desplazada del número atómico:

$$E_z = \frac{2 E_1 Z^3}{Z+1} \quad \text{Ec. 62}$$

Para establecer esta expresión, consideramos los valores de energía de los átomos en el estado base como una serie y nos propusimos encontrar para ella su término general, en el que se mantuviera la dependencia de Z . Para que tuviese características de serie, después de muchas pruebas, introducimos el factor $\frac{1}{Z+1}$, que mantiene la dependencia cuadrática de Z , acercándola a los valores reportados por las teorías analizadas. Con el objetivo de proporcionar unidades de energía, multiplicamos por la energía del Hidrógeno en el estado base y multiplicamos por dos, para garantizar que se cumpla que para $Z=1$ se obtenga la energía del Hidrógeno en el estado base.

Durante el desarrollo de los cálculos notamos que la inclusión, en una fórmula general para todos los átomos, del número cuántico principal n , nos traería mayores dificultades y decidimos elaborar una fórmula diferente para cada n , dejando a un segundo término la dependencia de los otros números cuánticos.

A la ecuación 62 le adicionamos un segundo término que toma en cuenta la energía del átomo precedente multiplicado por cierto coeficiente k .

$$E_z = \frac{2 E_1 Z^3}{Z + 1} + k(Z) E_{z-1} \quad \text{Ec. 63}$$

Los valores de estos coeficientes k se seleccionaron de forma tal que garantizaran el valor de energía correspondiente a cada átomo.

El elemento que le sigue al hidrógeno es el helio, el cual tiene dos electrones. En el estado base ambos electrones están en la capa K con $n = 1$, $l = 0$, y $m = 0$; un electrón tiene $m_s = +\frac{1}{2}$ y el otro tiene $m_s = -\frac{1}{2}$. La configuración electrónica del helio es escrita como $1s^2$. Esta configuración es la menor energía para cualquier configuración de dos electrones por lo que el valor de k seleccionado para este átomo fue 0.474, garantizando un valor de energía igual a - 2.904 Hartrees. Estos dos valores, la energía del Hidrógeno y la del Helio, han sido calculados sólo para comprobar que nuestra fórmula se cumple para los primeros valores y no aparecen explícitos en las fórmulas propuestas.

3.4 Fórmula empírica para el cálculo de la energía del estado base de los átomos del Litio al Neón ($Z = 3$ hasta $Z = 10$)

Como la capa K está llena, los átomos de este período tienen que ir en una capa más energética, la capa L . Los electrones exteriores pueden ser hallados en el radio de la segunda órbita de Bohr, la cual es cuatro veces mayor que la primera órbita de Bohr. La carga nuclear es parcialmente apantallada para estos electrones por los dos electrones interiores. La configuración electrónica va desde $[\text{He}]2s^1$ para el Li hasta $[\text{He}]2s^2 2p^6$ para el Ne.

Para los elementos del segundo período, los valores de los k seleccionados se listan en la siguiente tabla:

Z	1er Término	k	2do Término	Calculado	Ajustado
1		1		-0.5	
2	-2.66666667	0.474		-2.90366667	-2.90366667
3	-6.75	0.213	-0.618481	-7.368481	-7.35977
4	-12.8	0.236	-1.73896152	-14.5389615	-14.5221862
5	-20.83333333	0.25	-3.63474038	-24.4680737	-24.5800574
6	-30.8571429	0.28334	-6.93278401	-37.7899269	-37.788719
7	-42.875	0.30943	-11.6933371	-54.5683371	-54.438348
8	-56.8888889	0.33289	-18.1652537	-75.0541426	-74.8535437
9	-72.9	0.357309	-26.8175206	-99.7175206	-99.3981545
10	-90.9090909	0.376	-37.4937878	-128.402879	-128.481593

Estos valores fueron ajustados utilizando el software Origin Pro 8, que utilizó un método de regresión para generar una ecuación lineal que depende de Z , con coeficiente de determinación ajustado $R^2=0.99479$. Luego sustituimos el segundo término ajustado y nos resultó la ecuación

$$E_Z = \frac{2E_1 Z^3}{Z+1} + E_{Z-1}(0.024Z + 0.138) \quad Z = 3, \dots, 10 \quad \text{Ec. 64}$$

Consideramos que los valores de los coeficientes del segundo término de la fórmula anterior contienen la contribución a la energía total debido a los números cuánticos orbitales, pero la determinación de cada contribución será objetivo de trabajos posteriores.

Hacemos notar que a diferencia de las energías obtenidas en términos de la teoría perturbativa Z^{-1} , donde a cada valor de energía para los átomos desde $Z=2$ hasta $Z=10$ se necesitan varios y diferentes coeficientes [29], nuestra fórmula propuesta sólo utiliza para este grupo de átomos unos coeficientes que tienen sólo una dependencia lineal de Z .

3.5 Fórmula empírica para el cálculo de la energía del estado base de los átomos del Sodio al Argón ($Z = 11$ hasta $Z = 18$)

Los electrones a partir del oncenno, deben ir en la capa M ($n = 3$). La carga nuclear está aun más apantallada que en el caso anterior, por lo que la energía para enlazar a los electrones tiene que ser menor, lo que se corresponde con nuestra propuesta. La configuración electrónica va desde $[\text{Ne}]3s^1$ para el Na hasta $[\text{Ne}]3s^23p^6$ para el Ar.

Seguimos el mismo procedimiento que con el período anterior, siendo los valores de k seleccionados, los mostrados en la siguiente tabla:

Z	1er Término	k	2do Término	Calculado	Ajustado
10	-90.9090909	0.376	-37.4937878	-128.402879	-128.801749
11	-110.916667	0.396	-51.0054925	-161.922159	-162.115362
12	-132.923077	0.413	-66.8738517	-199.796929	-199.714606
13	-156.928571	0.425	-84.9136947	-241.842266	-241.907136
14	-182.933333	0.438	-105.926913	-288.860246	-288.888659
15	-210.9375	0.449	-129.69825	-340.63575	-340.792952
16	-240.941176	0.46	-156.692445	-397.633622	-397.705934
17	-272.944444	0.47	-186.887802	-459.832247	-459.667381
18	-306.947368	0.479	-220.259646	-527.207015	-526.668376

El ajuste de los valores de k nos reportó una dependencia cuadrática de Z , con coeficiente de determinación ajustado $R^2=0.99916$ y nos condujo a la siguiente fórmula

$$E_z = \frac{2E_1 Z^3}{Z+1} + E_{z-1}(-0.0005 Z^2 + 0.026 Z + 0.172) \quad Z = 11, \dots, 18 \quad \text{Ec. 65}$$

donde E_{10} corresponde a la energía obtenida por la primera fórmula.

Consideramos que la diferencia entre los tipos de funciones de los segundos términos de las fórmulas propuestas se debe a la ubicación de los electrones en sus respectivas capas.

3.6 Fórmula empírica para el cálculo de la energía del estado base de los átomos del Potasio al Criptón ($Z = 19$ hasta $Z = 36$)

Con el Potasio se comienza el llenado de la cuarta capa ($n = 4$), aun cuando la tercera no se ha completado. El apantallamiento de la carga nuclear es mayor que en el período anterior y las energías correspondientes de sus electrones deben ser menores. La configuración electrónica va desde $[\text{Ar}]4s^1$ para el K hasta $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$ para el Kr.

Mostramos los valores seleccionados de k en la siguiente tabla:

Z	1er Término	k	2do Término	Calculado	Ajustado
18	-306.947368	0.478	-219.239898	-526.187266	-527.37275
19	-342.95	0.4868	-256.147961	-599.097961	-599.959716
20	-380.952381	0.4937	-295.774663	-676.727044	-677.50532
21	-420.954545	0.5005	-338.701886	-759.656431	-760.377413
22	-462.956522	0.5073	-385.373708	-848.330229	-848.82005
23	-506.958333	0.5137	-435.787239	-942.745572	-943.020467
24	-552.96	0.52	-490.227697	-1043.1877	-1043.13966
25	-600.961538	0.526	-548.716729	-1149.67827	-1149.32658
26	-650.962963	0.5317	-611.283935	-1262.2469	-1261.72489
27	-702.964286	0.5373	-678.205258	-1381.16954	-1380.47619
28	-756.965517	0.5428	-749.698828	-1506.66435	-1505.72167
29	-812.966667	0.5481	-825.802728	-1638.76939	-1637.60289
30	-870.967742	0.5533	-906.731106	-1777.69885	-1776.26233
31	-930.96875	0.5581	-992.133727	-1923.10248	-1921.84358
32	-992.969697	0.5628	-1082.32207	-2075.29177	-2074.49154
33	-1056.97059	0.5672	-1177.10549	-2234.07608	-2234.35255
34	-1122.97143	0.5715	-1276.77448	-2399.74591	-2401.5745
35	-1190.97222	0.5757	-1381.53372	-2572.50594	-2576.30691
36	-1260.97297	0.5793	-1491.02598	-2751.99895	-2758.70098

El ajuste de los valores de k nos reportó una dependencia cuadrática de Z , con coeficiente de determinación ajustado $R^2=0.99999$ y nos condujo a la siguiente fórmula

$$E_z = \frac{2E_1 Z^3}{Z+1} + E_{z-1}(-0.000099Z^2 + 0.10893Z + 0.3158) \quad Z = 19, \dots, 36 \quad \text{Ec. 66}$$

donde E_{18} corresponde a la energía obtenida por la segunda fórmula.

Consideramos que la diferencia entre los coeficientes de los segundos términos de las fórmulas propuestas se debe a la ubicación de los electrones en sus respectivas capas.

3.7 Fórmula empírica para el cálculo de la energía del estado base de los átomos del Rubidio al Xenón (Z = 37 hasta Z = 54)

Con el Rubidio se comienza el llenado de la quinta capa ($n = 5$). El apantallamiento de la carga nuclear es mayor que en el período anterior y las energías correspondientes de sus electrones deben ser menores. La configuración electrónica va desde $[\text{Kr}]5s^1$ para el Rb hasta $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$ para el Xe.

Los valores seleccionados para k se muestran en la siguiente tabla:

Z	1er Término	k	2do Término	Calculado	Ajustado
36	-1260.97297	0.5793	-1491.02598	-2751.99895	-2752.58567
37	-1332.97368	0.583568	-1606.85134	-2939.82502	-2939.44049
38	-1406.97436	0.587138	-1726.08415	-3133.0585	-3132.70811
39	-1482.975	0.59056	-1850.25867	-3333.23367	-3332.80468
40	-1560.97561	0.593903	-1979.61601	-3540.59162	-3539.99503
41	-1640.97619	0.597145	-2114.24902	-3755.22521	-3754.45588
42	-1722.97674	0.600293	-2254.23498	-3977.21172	-3976.31106
43	-1806.97727	0.603315	-2399.51274	-4206.49002	-4205.65113
44	-1892.97778	0.606278	-2550.30556	-4443.28334	-4442.54443
45	-1980.97826	0.609168	-2706.70789	-4687.68615	-4687.04314
46	-2070.97872	0.61198	-2868.76843	-4939.74715	-4939.18665
47	-2162.97917	0.614725	-3036.58604	-5199.5652	-5199.00335
48	-2256.97959	0.617363	-3210.01917	-5466.99876	-5466.51153
49	-2352.98	0.619925	-3389.12514	-5742.10514	-5741.71969
50	-2450.98039	0.622409	-3573.9453	-6024.92569	-6024.62673
51	-2550.98077	0.6248275	-3764.53695	-6315.51772	-6315.22177
52	-2652.98113	0.627165	-3960.87028	-6613.85141	-6613.48405
53	-2756.98148	0.629453	-4163.11075	-6920.09223	-6919.38269
54	-2862.98182	0.631684	-4371.31184	-7234.29366	-7232.87644

El ajuste de los valores de k nos reportó una dependencia cuadrática de Z , con coeficiente de determinación ajustado $R^2=0.99999$ y nos condujo a la siguiente fórmula

$$E_z = \frac{2E_1 Z^3}{Z+1} + E_{z-1}(-0.000041Z^2 + 0.00655Z + 0.3974) \quad Z = 37, \dots, 54 \quad \text{Ec. 67}$$

donde E_{36} corresponde a la energía obtenida por la tercera fórmula.

Consideramos que la diferencia entre los coeficientes de los segundos términos de las fórmulas propuestas se debe a la ubicación de los electrones en sus respectivas capas.

3.8 Fórmula empírica para el cálculo de la energía del estado base de los átomos del Cesio al Radón ($Z = 55$ hasta $Z = 86$)

Con el Cesio se comienza el llenado de la sexta capa ($n = 6$). El apantallamiento de la carga nuclear es mayor que en el período anterior y las energías correspondientes de sus electrones deben ser menores.

La configuración electrónica va desde $[\text{Xe}]6s^1$ para el Cs hasta $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^6$ para el Rn.

Los valores seleccionados para k se muestran en la siguiente tabla:

Z	1er Término	k	2do Término	Calculado	Ajustado
54	-2862.981818	0.631684	-4371.31184	-7234.29366	-7232.87644
55	-2970.982143	0.633807	-4585.14377	-7556.12591	-7556.82471
56	-3080.982456	0.635881	-4804.79861	-7885.78107	-7887.58243
57	-3192.982759	0.6379025	-5030.35795	-8223.34071	-8225.78645
58	-3306.983051	0.6399158	-5262.24596	-8569.22901	-8571.85818
59	-3422.983333	0.641895	-5500.54448	-8923.52781	-8926.08457
60	-3540.983607	0.6438355	-5745.28282	-9286.26643	-9288.66798
61	-3660.983871	0.6457422	-5996.53306	-9657.51693	-9659.75706
62	-3782.984127	0.647622	-6254.42067	-10037.4048	-10039.4658
63	-3906.984375	0.6494755	-6519.04993	-10426.0343	-10427.8855
64	-4032.984615	0.6512746	-6790.21112	-10823.1957	-10825.0919
65	-4160.984848	0.653055	-7068.14226	-11229.1271	-11231.15
66	-4290.985075	0.6548204	-7353.06209	-11644.0472	-11646.117
67	-4422.985294	0.656555	-7644.95728	-12067.9426	-12070.0435
68	-4556.985507	0.6582602	-7943.84657	-12500.8321	-12502.9752
69	-4692.985714	0.659947	-8249.88724	-12942.873	-12944.9531
70	-4830.985915	0.6616152	-8563.20085	-13394.1868	-13396.0141
71	-4970.986111	0.6632433	-8883.60479	-13854.5909	-13856.1912
72	-5112.986301	0.6648406	-9211.09393	-14324.0802	-14325.5134
73	-5256.986486	0.666409	-9545.69583	-14802.6823	-14804.0057
74	-5402.986667	0.6679516	-9887.4798	-15290.4665	-15291.6894
75	-5550.986842	0.6694702	-10236.512	-15787.4988	-15788.5817

76	-5700.987013	0.670953	-10592.6691	-16293.6562	-16294.6959
77	-5852.987179	0.67242	-10956.1802	-16809.1673	-16810.041
78	-6006.987342	0.673872	-11327.2243	-17334.2116	-17334.6217
79	-6162.9875	0.6752857	-11705.5448	-17868.5323	-17868.4387
80	-6320.987654	0.6766744	-12091.1788	-18412.1665	-18411.488
81	-6480.987805	0.6780329	-12484.055	-18965.0428	-18963.7613
82	-6642.987952	0.6793699	-12884.2787	-19527.2666	-19525.2454
83	-6806.988095	0.680684	-13291.8982	-20098.8863	-20095.9229
84	-6972.988235	0.6819708	-13706.854	-20679.8423	-20675.771
85	-7140.988372	0.68324357	-14129.3704	-21270.3588	-21264.7626
86	-7310.988506	0.6844835	-14559.2091	-21870.1976	-21862.8654

El ajuste de los valores de k nos reportó una dependencia cuadrática de Z , con coeficiente de determinación ajustado $R^2=1$ y nos condujo a la siguiente fórmula

$$E_z = \frac{2E_1 Z^3}{Z+1} + E_{z-1}(-0.0000137Z^2 + 0.003554 Z + 0.48) \quad Z = 55, \dots, 86 \quad \text{Ec. 68}$$

donde E_{54} corresponde a la energía obtenida por la cuarta fórmula.

Consideramos que la diferencia entre los coeficientes de los segundos términos de las fórmulas propuestas se debe a la ubicación de los electrones en sus respectivas capas.

En las tablas siguientes relacionamos los valores para la energía del estado base de los átomos reportados por los métodos discutidos y los generados por las fórmulas empíricas que proponemos:

Tabla No 1.1 Comparación de los valores de la energía de estado base de los átomos reportados por las teorías estudiadas. Para los átomos con Z desde 1 hasta 36.

Z	TFD- LDA [30]	HF [31]	HF+CE [32]	Propuesto	Experimental [33]
1	-0.445671	-0.5000	-0.5000	-0.5	
2	-2.834836	-2.86168	-2.9037	-2.90366667	-2.90
3	-7.335195	-7.4327269	-7.4780	-7.35977	-7.44
4	-14.447209	-14.573023	-14.6667	-14.5221862	-14.59
5	-24.344198	-24.529061	-24.6523	-24.5800574	-24.53
6	-37.425749	-37.688619	-37.8423	-37.788719	-37.66
7	-54.025016	-54.400934	-54.5845	-54.438348	-54.15
8	-74.473077	-74.809398	-75.0592	-74.8535437	-74.71
9	-99.099648	-99.409349	-99.7193	-99.3981545	-99.80
10	-128.23348	-128.5471	-128.919	-128.481593	-129.10
11	-161.44006	-161.85891	-162.2329	-162.115362	
12	-199.13941	-199.61464	-200.0266	-199.714606	
13	-241.31557	-241.87671	-242.3156	-241.907136	
14	-288.1984	-288.85436	-289.3223	-288.888659	
15	-339.94622	-340.71878	-341.2076	-340.792952	
16	-396.71608	-397.5049	-398.0608	-397.705934	
17	-458.66418	-459.48207	-460.1018	-459.667381	
18	-525.9462	-526.81751	-527.4943	-526.668376	
19	-598.20059	-599.16478	-599.9245	-599.452246	
20	-675.74228	-676.75818	-677.558	-677.117758	
21	-758.67928	-759.73571	-760.5755	-760.118768	
22	-847.27722	-848.40599	-849.2857	-848.7396	
23	-941.6789	-942.88433	-943.8042	-943.183328	
24	-1042.0302	-1043.3564	-1044.3152	-1043.61151	
25	-1148.4494	-1149.8662	-1150.8657	-1150.1621	
26	-1261.0931	-1262.4437	-1263.4832	-1262.95731	
27	-1380.0913	-1381.4145	-1382.4942	-1382.10695	
28	-1505.5802	-1506.8709	-1507.9905	-1507.70943	
29	-1637.7859	-1638.9637	-1640.1228	-1639.85181	
30	-1776.5739	-1777.8481	-1779.0477	-1778.60932	
31	-1921.8465	-1923.261	-1924.5004	-1924.04459	
32	-2073.8073	-2075.3597	-2076.6391	-2076.2068	
33	-2232.535	-2234.2386	-2235.5582	-2235.13075	
34	-2398.1114	-2399.8676	-2401.2258	-2400.83591	
35	-2570.6207	-2572.4413	-2573.8408	-2573.32552	
36	-2750.1479	-2752.055	-2753.4946	-2752.58567	

Tabla No 1.2 Comparación de los valores de la energía de estado base de los átomos reportados por las teorías estudiadas. Para los átomos con Z desde 37 hasta 54.

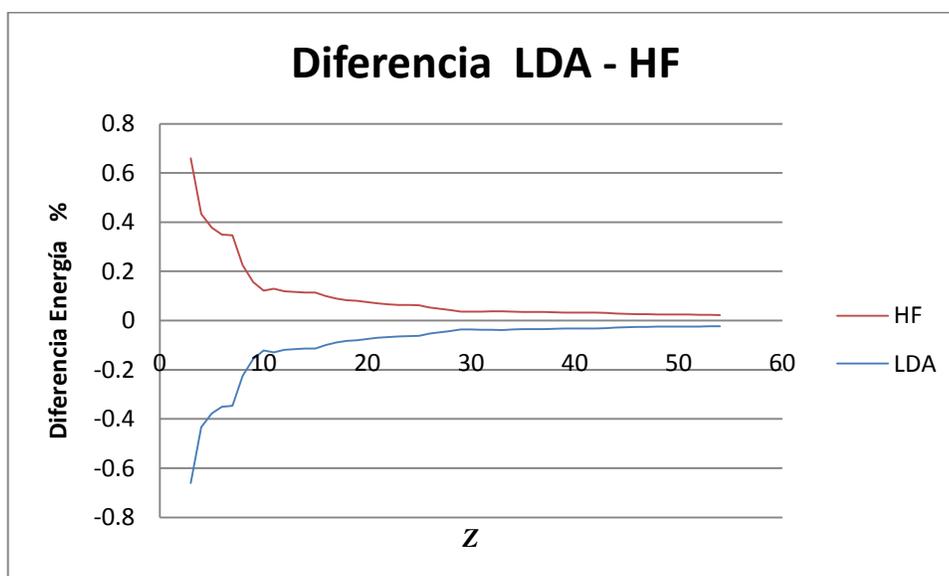
Z	TFD - LDA	HF	HF+CE	Propuesto
37	-2936.3373	-2938.3574	-2939.827	-2939.44049
38	-3129.4532	-3131.5457	-3133.0579	-3132.70811
39	-3329.5206	-3331.6842	-3333.2312	-3332.80468
40	-3536.7378	-3538.9951	-3540.5957	-3539.99503
41	-3751.1962	-3753.5977	-3755.2245	-3754.45588
42	-3973.0132	-3975.5495	-3977.2138	-3976.31106
43	-4202.1889	-4204.7887	-4206.4953	-4205.65113
44	-4438.9812	-4441.5395	-4443.2864	-4442.54443
45	-4683.301	-4685.8817	-4687.6833	-4687.04314
46	-4935.3684	-4937.921	-4939.7471	-4939.18665
47	-5195.0312	-5197.6985	-5199.5652	-5199.00335
48	-5462.391	-5465.1331	-5466.9922	-5466.51153
49	-5737.3091	-5740.1691	-5742.117	-5741.71969
50	-6019.9534	-6022.9317	-6024.922	-6024.62673
51	-6310.3763	-6313.4853	-6315.5155	-6315.22177
52	-6608.6314	-6611.784	-6613.8548	-6613.48405
53	-6914.7731	-6917.9809	-6920.0927	-6919.38269
54	-7228.8561	-7232.1383	-7234.2902	-7232.87644

Tabla No 1.3 Comparación de los valores de la energía de estado base de los átomos reportados por las teorías estudiadas. Para los átomos con Z desde 55 hasta 86.

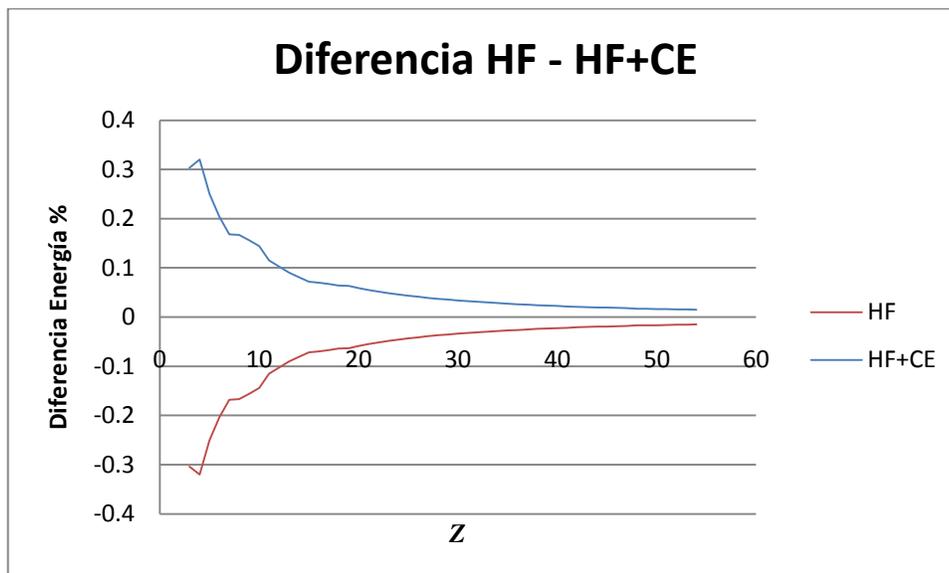
Z	TFD - LDA	HF+CE	Propuesto
55	-7550.5577	-7556.1286	-7556.82471
56	-7880.1116	-7885.7787	-7887.58243
57	-8217.5752	-8223.3412	-8225.78645
58	-8563.3603	-8569.2278	-8571.85818
59	-8917.6644	-8923.526	-8926.08457
60	-9280.311	-9286.2648	-9288.66798
61	-9651.4841	-9657.5173	-9659.75706
62	-10031.259	-10037.407	-10039.4658
63	-10419.711	-10426.034	-10427.8855
64	-10816.654	-10823.196	-10825.0919
65	-11222.942	-11229.128	-11231.15
66	-11637.87	-11644.047	-11646.117
67	-12061.771	-12067.943	-12070.0435
68	-12494.718	-12500.833	-12502.9752
69	-12936.786	-12942.872	-12944.9531
70	-13388.049	-13394.187	-13396.0141

Z	TFD - LDA	HF+CE	Propuesto
71	-13848.235	-13854.59	-13856.1912
72	-14317.494	-14324.08	-14325.5134
73	-14795.884	-14802.689	-14804.0057
74	-15283.449	-15290.467	-15291.6894
75	-15780.236	-15787.498	-15788.5817
76	-16286.295	-16293.656	-16294.6959
77	-16801.677	-16809.163	-16810.041
78	-17326.576	-17334.211	-17334.6217
79	-17860.791	-17868.533	-17868.4387
80	-18404.274	-18412.167	-18411.488
81	-18956.958	-18965.042	-18963.7613
82	-19518.993	-19527.267	-19525.2454
83	-20090.414	-20098.887	-20095.9229
84	-20671.257	-20679.844	-20675.771
85	-21261.555	-21270.358	-21264.7626
86	-21861.347	-21870.197	-21862.8654

En la siguiente gráfica comparamos los datos reportados por el método LDA con los reportados por el método de HF, respecto a la media entre ellos. Nótese que los valores reportados por el método de HF son siempre mayores (su valor absoluto).



Al realizar la misma comparación, pero entre los valores reportados por el método de HF y un método post HF, HF más la correlación electrónica, notamos que los valores de este último método siempre son mayores a los reportados por HF.



De las gráficas podemos notar que para los átomos de Z pequeño, las diferencias son del orden de las décimas porcentuales, y a medida que aumenta Z , disminuye la diferencia, lo que evidencia la convergencia de los métodos para valores grandes de Z . Recordamos que los valores mostrados son el resultado de la aplicación de técnicas aproximadas, pero hacemos notar que estos valores son ampliamente aceptados como válidos por la comunidad científica para representar a los valores obtenidos experimentalmente.

4. Resultados y Análisis de los resultados.

Los resultados obtenidos en cuanto a las fórmulas se refieren, constituye el sistema de fórmulas empíricas para el cálculo de la energía de los átomos en estado base que representa el principal objetivo propuesto en el trabajo. Quedando resumido para las diferentes series de la siguiente forma:

$$E_Z = \frac{2E_1 Z^3}{Z+1} + E_{Z-1}(0.024Z + 0.138) \quad Z = 3, \dots, 10$$

$$E_Z = \frac{2E_1 Z^3}{Z+1} + E_{Z-1}(-.0005Z^2 + 0.026Z + 0.172) \quad Z = 11, \dots, 18$$

$$E_Z = \frac{2E_1 Z^3}{Z+1} + E_{Z-1}(-.000099Z^2 + 0.10893Z + 0.3158) \quad Z = 19, \dots, 36$$

$$E_Z = \frac{2E_1 Z^3}{Z+1} + E_{Z-1}(-0.000041Z^2 + 0.00655Z + 0.3974) \quad Z = 37, \dots, 54$$

$$E_Z = \frac{2E_1 Z^3}{Z+1} + E_{Z-1}(-.0000137Z^2 + 0.003554Z + 0.48) \quad Z = 55, \dots, 86$$

En la figura 1 mostramos la función de la energía calculada por el sistema de fórmulas que proponemos. Es una función por intervalos de Z . Los intervalos fueron seleccionados teniendo en cuenta el orden de los elementos en la tabla periódica y se explica a través del llenado de los niveles de energía para cada átomo. Las figuras 2 y 3 representan los valores de energía reportados por la TFD y con el método de HF adicionando la correlación electrónica. En la figura 4 superponemos las tres funciones y se nota que la diferencia entre los valores reportados y calculado es despreciable a esta escala, por lo que se hace necesario utilizar gráficos de diferencia porcentual para visualizarlas.

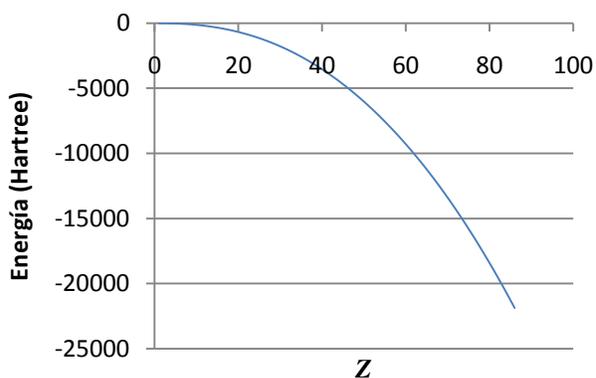


Figura 1. Función de la energía calculada

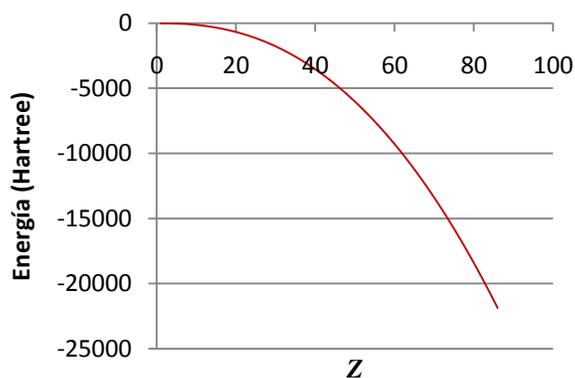


Figura 2 Función de la energía (LDA)

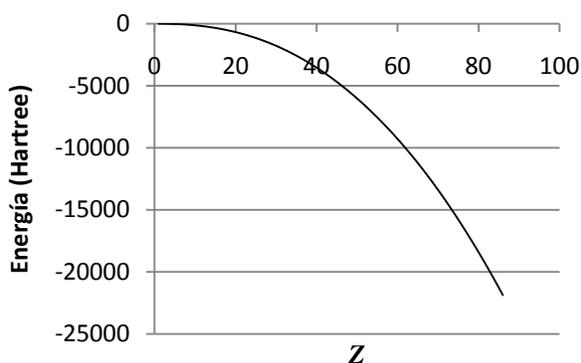


Figura 3. Función de la energía (HF+CE)

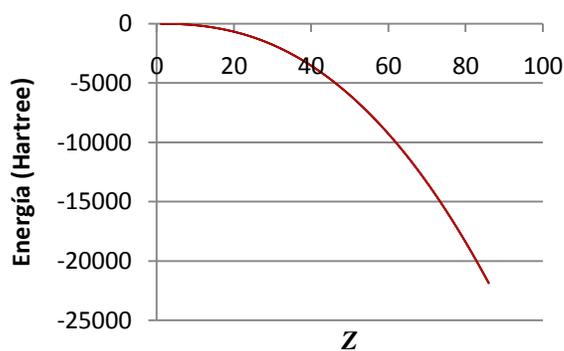


Figura 4. Superposición de las funciones de energía.

4.1 Gráficos de diferencia porcentual

Considerando que las diferencias entre los valores obtenidos por otros métodos teóricos y los nuestros son pequeñas es más conveniente para visualizar las discrepancia y concordancia en la comparación de resultados utilizar los gráficos de la diferencia porcentual que el graficado directo de las energías en función de Z .

La diferencia porcentual es una comparación entre los estimados teóricos y los resultados experimentales. En nuestro caso seleccionamos los valores reportados por el método de HF, el que ofrece valores intermedios para la energía de los átomos y los comparamos con los valores reportados por la TFD y la HF+CE y con los valores que generan las

fórmulas que proponemos. Para obtener la diferencia porcentual evaluamos la expresión:

$$Diferencia\ porcentual = \frac{\text{Valor Teórico} - \text{Valor Experiment}}{\text{Valor Teórico}} \times 100\% \quad \text{Ec. 69}$$

En los siguientes gráficos se representan los valores para las diferencias porcentuales obtenidas para cada método, incluyendo los valores que proponemos con nuestras fórmulas:

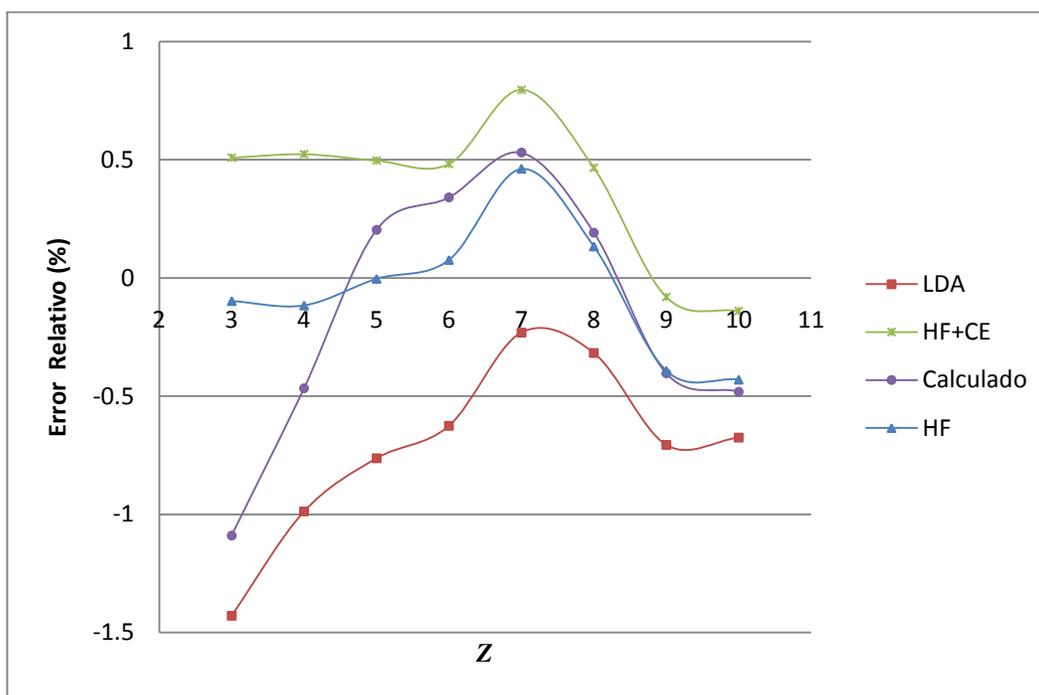


Figura 5 Gráfica de diferencia porcentual entre los métodos TFD, HF y HF+CE y los resultados propuestos, comparados con los valores experimentales, para valores de Z de 3 a 10.

En esta figura se representa el error relativo entre los valores de energía para el estado base de los átomos, reportados por las teorías y el resultado que proponemos con respecto a los valores experimentales reportados. Como se puede notar, los valores propuestos por HF son, en general, los más cercanos a los valores experimentales, con una diferencia porcentual que va desde -0.003 % hasta 0.46 %, los valores reportados por la LDA se quedan por debajo, y los de HF+CE quedan por encima, mientras que los valores que reportamos se acercan mucho más a los de HF. Por esta razón decidimos

calcular el error relativo entre los valores reportados por las teorías, tomando como referencia a los valores de HF.

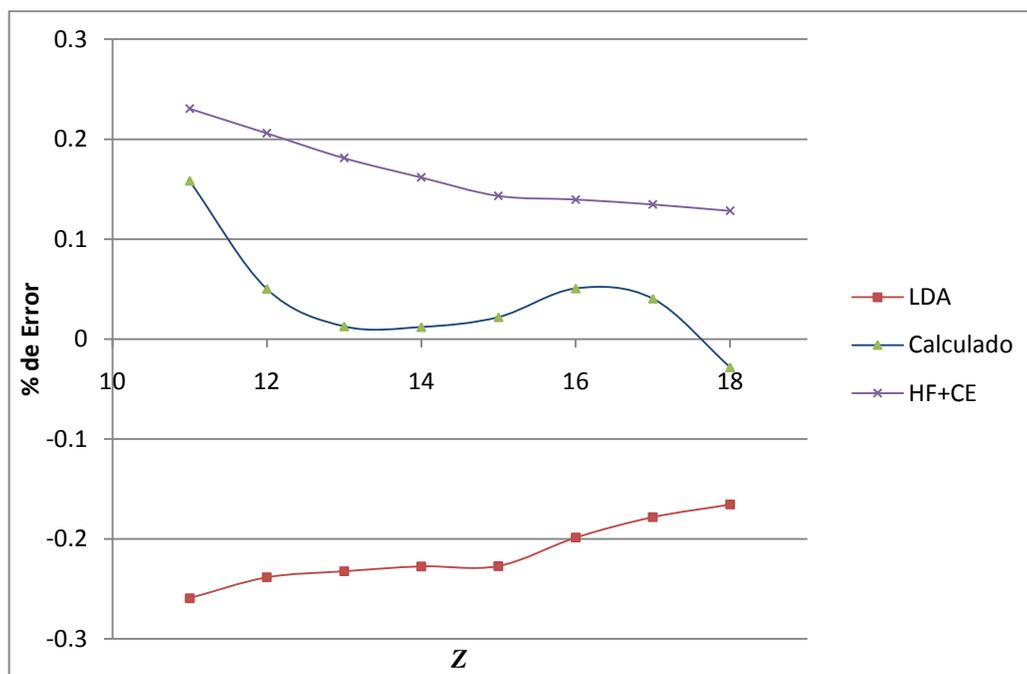


Figura 6 Gráfica de diferencia porcentual entre los métodos TFD y HF+CE y los resultados propuestos, para valores de Z de 11 a 18.

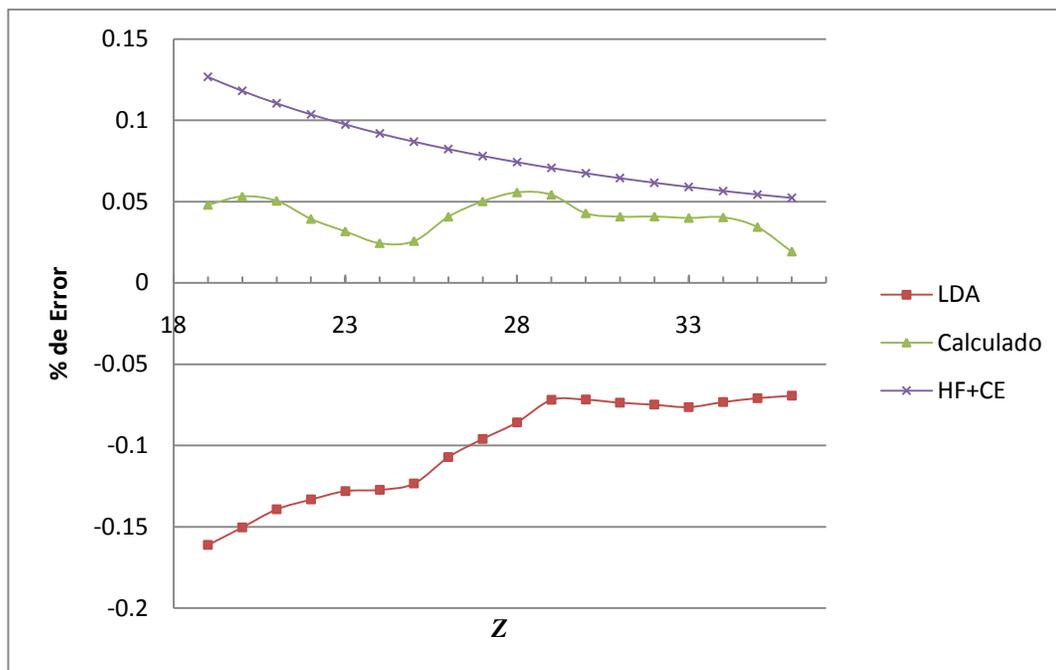


Figura 7 Gráfica de diferencia porcentual entre los métodos TFD y HF+CE y los resultados propuestos, para valores de Z de 19 a 36.

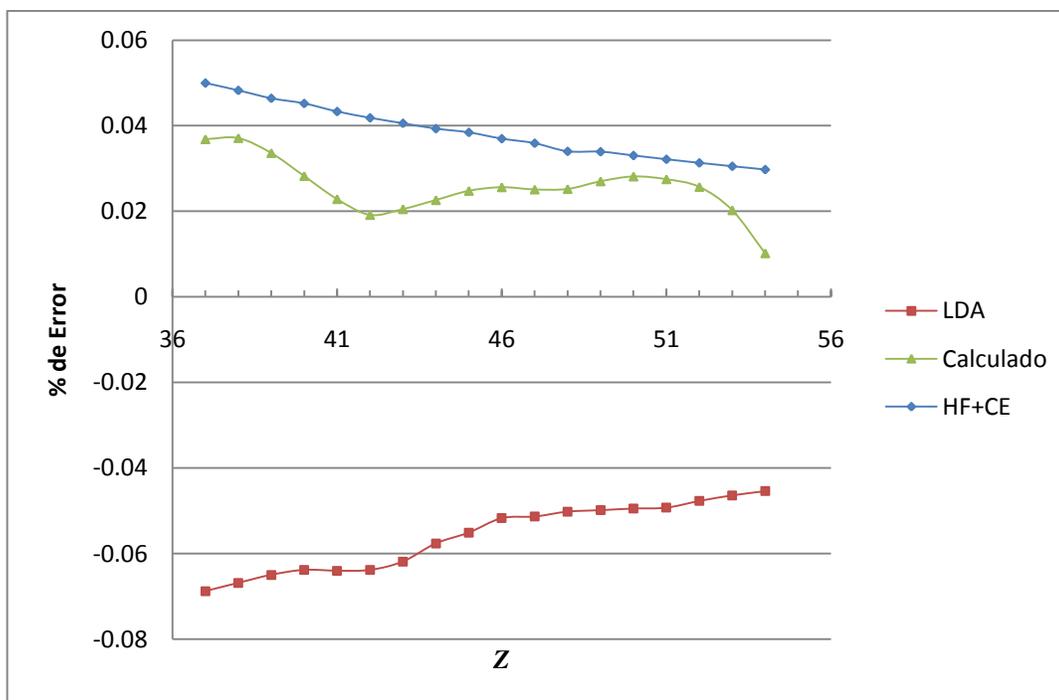


Figura 8 Gráfica de diferencia porcentual entre los métodos TFD y HF+CE y los resultados propuestos, para valores de Z de 37 a 54.

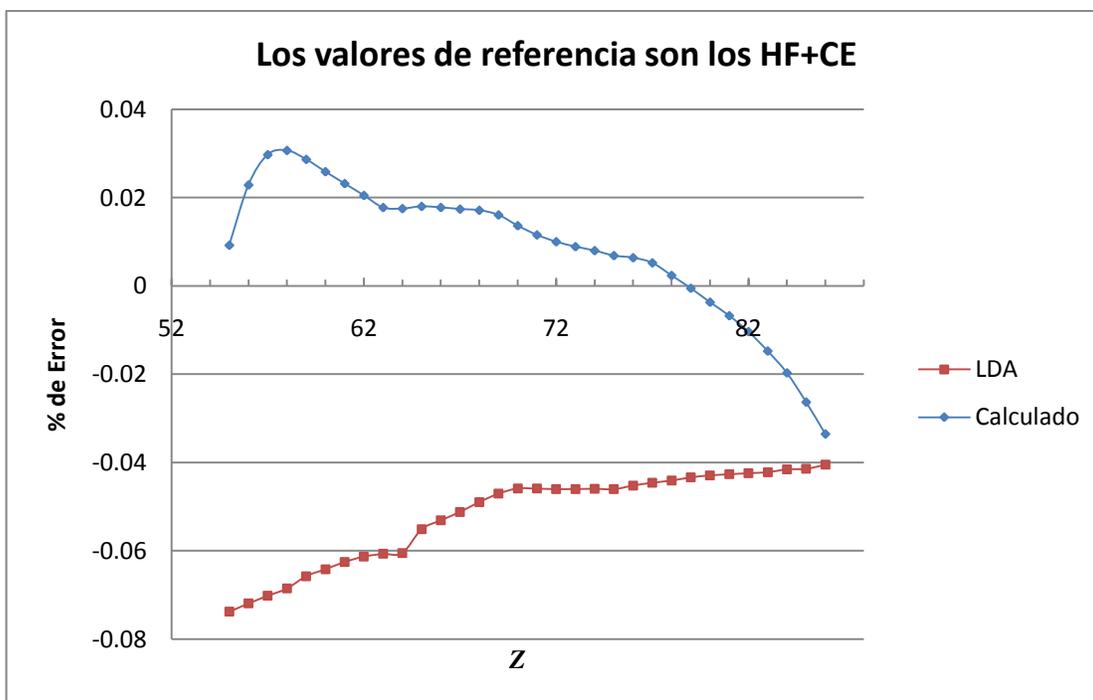


Figura 9 Gráfica de diferencia porcentual entre los métodos TFD y los resultados propuestos, para valores de Z de 55 a 86, tomando como valores de referencia a los reportados por el método de Hartree – Fock teniendo en cuenta la Correlación Electrónica HF+CE.

Como se puede observar en los gráficos, los valores de energía que calculamos, se acercan mucho más a los propuestos utilizando el método de Hartree – Fock, aunque las diferencias porcentuales son muy pequeñas.

5. CONCLUSIONES

Consideramos que los objetivos planteados para el desarrollo del presente trabajo han sido cumplidos satisfactoriamente, y en general reportamos las siguientes conclusiones:

- i) La precisión entre la energía del estado base de los átomos calculados según los métodos teóricos HF, TFD y los nuestros, donde los valores de la energía están expresados entre la quinta y sexta cifra decimal, comparada con la precisión de los reportes experimentales, donde sólo aparecen en los valores una o dos cifras decimales no nos permite de forma consistente y clara apreciar cual de los métodos teóricos posee mayor concordancia con el experimento.
- ii) El sistema de fórmulas empíricas propuesto es sencillo y no necesita un gran esfuerzo computacional para el cálculo de la energía del estado base de los átomos, prácticamente los esfuerzos computacionales son nulos comparados con los esfuerzos en los cálculos teóricos de HF y TFD.
- iii) Los métodos teóricos de HF y TFD poseen una mayor discrepancia para átomos de Z pequeña y su mayor concordancia se alcanza para átomos de Z grande. Por lo que podemos inferir que para Z grande sus diferencias y ventajas son insignificantes. Los valores obtenidos por nuestras fórmulas están más cercanos a los valores HF que los de TFD y para Z pequeña, median entre ambos valores y en el límite de Z grande convergen HF y TFD por arriba y por debajo a nuestros valores.
- iv) El sistema de fórmulas empíricas propuesto permite calcular la energía del estado base de los átomos multielectrónicos con una alta precisión y exactitud si se conoce el valor experimental exacto del átomo precedente. Permitiendo usarse para el cálculo de la energía del estado base de átomos multielectrónico no secuenciados según la tabla periódica de los elementos químicos, sino también en un entorno discreto cercano de un átomo cualquiera Z medido experimentalmente.

- v) El sistema de fórmulas empíricas considera físicamente todos los efectos como: correlación electrónica, correlación e intercambio y otros, pues su ajuste y concordancia con los valores experimentales y los métodos HF y TDF lo demuestran. Además partimos de consideraciones físicas fuertes, como por ejemplo: para calcular la energía del Li, partimos de la energía del H o del He las cuales son calculadas por métodos teóricos exactos y además existen mediciones experimentales de alta precisión en correspondencia con los resultados teóricos. Además se consideran los cambios necesario en el coeficiente k en cada serie de átomos para tener en cuenta los efectos de capa cerrada y de regla de octeto.
- vi) En general el sistema de fórmulas empíricas es de fácil manejo y manipulación y no exige grandes esfuerzos computacionales y su exactitud es muy similar a la HF+CE tal como se puede apreciar en la tabla o en las gráficas.
- vii) Además de la relevancia científica que tiene este trabajo también posee una importancia metodológica útil a académicos que se dedican a la enseñanza de la Mecánica Cuántica y la Física Estadística en la formación de físicos.
- viii) Las características que hacen del sistema de fórmulas empíricas una propuesta confiable son: primero, que al depender la energía del átomo Z de la energía del anterior $Z-1$ lo hace recurrente y autoconsistente con respecto a los métodos teóricos; y segundo, puede ser corregido cada cierto intervalo con los valores experimentales de la energía de estado base de átomos multielectrónicos, que existen discretamente reportados en la literatura, lo que significa que puede sintonizarse el sistema de fórmulas empíricas cada cierto valor de Z con valores de gran precisión y exactitud de energía del átomo calculado teórica o experimentalmente.

6. RECOMENDACIONES

A continuación creemos conveniente dar algunas recomendaciones para futuro trabajo de continuación al nuestro

- i) Extender el método del sistema de fórmulas empíricas para el cálculo de la energía de los átomos al primer estado excitado.
- ii) Completar el sistema de fórmulas para cubrir todos los elementos de la tabla periódica y predecir nuevos elementos dentro de la tabla periódica.
- iii) Buscar la relación física de los números cuánticos y el coeficiente k .

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Rabalais J.W. "Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy" ISBN 0471702854. (Wiley 1977)
- [2] Grant, J.T. David Briggs (2003). Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Chichester: IM Publications. ISBN 1-901019-04-7.
- [3] Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules and Condensed Matter, Nobel Lecture, December 8, 1981
- [4] D.R.Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89 (1928).
- [5] V. Fock, Z. Physik 61, 126 (1930).
- [6] R.G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [7] Ingvar Lindgren Calculation of Electron Binding Energies and Affinities. Physica Scripta. Vol. T120, 15–18, 2005
- [8] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys. (Leipzig)* **84** (20), 457 (1927).
- [9] David Maurice and Martin Head-Gordon. "Analytical second derivatives for excited electronic states using the single excitation configuration interaction method: theory and application to benzo[a]pyrene and chalcone". *Molecular Physics* (Taylor & Francis) **96** (10): 1533–1541. (May 10, 1999).
- [10] Martin H.G., Rudolph J.R., Manabu O., and Timothy J. L. "A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions". *Chemical Physics Letters* (Elsevier) **219** (1-2): 21–29. (1994).
- [11] George D. Purvis and Rodney J. Bartlett. "A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples". *The Journal of Chemical Physics* (The American Institute of Physics) **76** (4): 1910–1919. (1982).
- [12] Krishnan Raghavachari, Gary W. Trucks, John A. Pople and, Martin Head-Gordon. "A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories". *Chemical Physics Letters* (Elsevier Science) **157** (6): 479–483. (March 24, 1989).

- [13] Troy Van Voorhis and Martin Head-Gordon. "Two-body coupled cluster expansions". *The Journal of Chemical Physics* (The American Institute of Physics) **115** (11): 5033–5041. (June 19, 2001).
- [14] Chr. Møller and M. S. Plesset. "Note on an Approximation Treatment form Many-Electron Systems". *Physical Review* (The American Physical Society) **44** (7): 618–622. (October, 1934).
- [15] Krishnan Raghavachari and John A. Pople. "Approximate fourth-order perturbation theory of the electron correlation energy". *International Journal of Quantum Chemistry* (Wiley InterScience) **14** (1): 91–100. (February 22, 1978).
- [16] John A. Pople, Martin Head-Gordon, and Krishnan Raghavachari. "Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies". *The Journal of Chemical Physics* (American Institute of Physics) **87** (10): 5968–35975. (1987).
- [17] Hohenberg, Pierre; Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas". *Physical Review* **136** (3B): B864–B871. (1964).
- [18] Kohn, W.; Sham, L. J. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". *Phys. Rev.* **140** (4A): A1133–A1138. (1965)
- [19] David I. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics* Second edition Pearson Education. 2005.
- [20] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev* 140, A1133 (1965).
- [21] John. C. Slater. *Theory of Complex Spectra*, *Phys. Rev.* 34, 1293-1322 (1929)
- [22] B.H. Bransden and C.J. Joachain's *Physics of Atoms and Molecules* 2nd edition Pearson Education, Inc
- [23] A. Szabo, N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Edit. Dover Publications
- [24] I. N. Levine, *Quantum Chemistry, Fifth Edition*, Pearson Education. 2001.
- [25] E. A. Milne. The total energy of binding of a heavy atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23:794-799 Cambridge University Press. (1927).

- [26] A. Nagy and N. H. March. Relation between total energy and sum of orbital energies for neutral atoms. *Chemical Physics* Volume 153, Issues 1-2, Pages 141-145. 15 May 1991.
- [27] L.L.Foldy. A Note on atomic binding energies. *Phys.Rev.* 83,397 (1951)
- [28] Hylleraas E. A. *Z. Phys.* 65 209. 1930
- [29] N.H.MARCH and R.J.WHITE. Non-relativistic theory of atomic and ionic binding energies for large atomic number. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, Vol. 5, March 1972
- [30] S.Kotochigova, Z.H.Levine, E.L.Shirley, M.D.Stiles, and C.W.Clark. Atomic Reference Data for Electronic Structure Calculations. Physics Laboratory, NIST. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/DFTdata/>
- [31] C.F.Bunge, J.A.Barrientos and A.V.Bunge, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 53,113-162(1993)
- [32] S.Kais, S.M.Sung, and D.R.Herschbach. Atomic energies from renormalization of the large dimension limit. *J. Chem. Phys.*, 99(7):5184-5196, 1993
- [33] A.D. McLean and R.S. McLean, *At. Data Nucl. Data Tables* 26, 197 (1981)