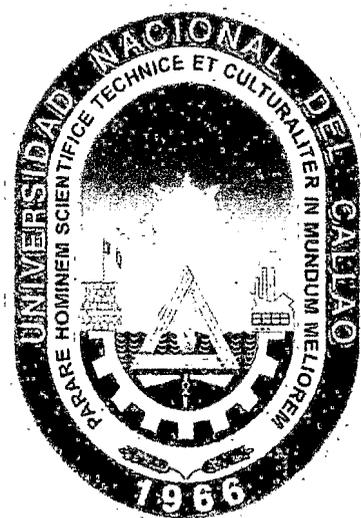


1/530/K22

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



“CÁLCULO DEL PARÁMETRO DE RED DEL SISTEMA AlZr-B_2 EN LA ESTRUCTURA BCC UTILIZANDO EL MÉTODO FP-LAPW”

TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA

JUAN ALEX RAMOS ALVARADO

Callao, Octubre, 2013

PERÚ

HOJA DE PRESENTACIÓN

“CÁLCULO DEL PARÁMETRO DE RED DEL SISTEMA AIZr-B2 EN LA ESTRUCTURA BCC UTILIZANDO EL MÉTODO FP-LAPW”

JUAN ALEX RAMOS ALVARADO

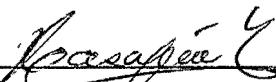
Tesis presentada a consideración del Cuerpo Docente de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao, como parte de los requisitos para obtener el Título Profesional de Licenciado en Física.

Aprobada por:



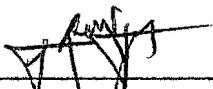
Mg. Roel Mario Vidal Guzmán

(Presidente)



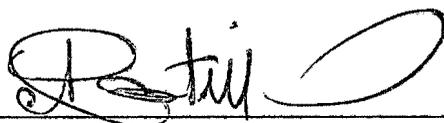
Lic. Eladio Gilberto Casapia Almonte

(Vocal)



Lic. Rolando Manuel Vega de la Peña

(Secretario)



Lic. Absalón Castillo Valdivieso

(Suplente)



Dr. Rafael Edgardo Carlos Reyes

(Asesor)

FICHA CATALOGRÁFICA

RAMOS ALVARADO, JUAN ALEX

Cálculo del Parámetro de Red del Sistema AlZr-B2 en la Estructura BCC utilizando el Método FP-LAPW, Callao (2013).

ix 79 p., 29,7 cm. (UNAC, Licenciado en Física, 2013).

Tesis, Universidad Nacional del Callao, Facultad de Ciencias Naturales y Matemática.

1. UNAC/FCNM II. Título (serie).

*Dedico esta tesis a todos los jóvenes
estudiantes de Física, que con esfuerzo y perseverancia
se abren paso a través de un mundo lleno de dificultades
con el único objetivo de dar luz y bienestar a la humanidad.*

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Juan Ramos y Martina Alvarado, quienes me dieron la vida, a mi esposa Eva quien siempre mostró confianza en mí y estuvo en los momentos más difíciles de este trabajo, a mis hijos Joao y Evans quienes fueron los motivos para seguir adelante y no desmayar.

A mi asesor Dr. Rafael Edgardo Carlos Reyes y al Dr. Pablo Guillermo Gonzales Ormeño por su paciencia y desinteresada ayuda en el desarrollo de este trabajo, a mi amigo Miguel Mendoza Flores quien también colaboró activamente en este trabajo.

A mi amigo Julio Pascual Reyes por su amistad incondicional, a mi maestro de la vida Dr. Daisaku Ikeda por su aliento constante. Asimismo, debo agradecer a todos los profesores de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao por mi formación profesional, sin ellos nada conocería de ésta profesión tan rica en sus fundamentos.

RESUMEN

“CÁLCULO DEL PARÁMETRO DE RED DEL SISTEMA AlZr-B2 EN LA ESTRUCTURA BCC UTILIZANDO EL MÉTODO FP-LAPW ”

AUTOR: JUAN ALEX RAMOS ALVARADO

Octubre - 2013

Asesor: Dr. Rafael Edgardo Carlos Reyes

Título obtenido: Licenciado en Física

En este trabajo calculamos el parámetro de red del sistema AlZr-B2, para eso realizamos el cálculo de la energía total por medio de cálculos *ab initio* utilizando el método de ondas planas aumentadas y linealizadas con potencial total (FP-LAPW). Nuestro estudio lo hemos realizado trabajando en el marco de la Teoría del Funcional Densidad (DFT) utilizando la aproximación del gradiente generalizado (GGA) para calcular la energía de intercambio-correlación, implementada en el método de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Para este estudio consideramos al sistema AlZr-B2 en la estructura cúbica de cuerpo centrado BCC y, por la minimización de la energía total, obtenemos el correspondiente parámetro de red. Finalmente, los cálculos de energía total y el parámetro de red se realizan a través de los códigos numéricos implementados en el paquete Wien2k_10.

Palabras claves: parámetro de red, LAPW, DFT, GGA.

ABSTRACT

“PARAMETER CALCULATION SYSTEM LATTICE AlZr-B2 IN THE STRUCTURE BCC USING THE METHOD FP-LAPW”

AUTHOR: JUAN ALEX RAMOS ALVARADO

October - 2013

Advisor: Dr. Rafael Edgardo Carlos Reyes

In this work we calculate the parameter lattice of the system AlZr-B2, for that we calculate the total energy by calculations ab initio using the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave method (FP-LAPW). Our study was done by using the functional density theory (DFT) with the gradient generalized approximation (GGA) to calculate the exchange-correlation, implemented in the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) method. We consider the system AlZr-B2 in Body-Centered Cubic (BCC) structure and by minimizing the total energy obtain the corresponding lattice parameter. Finally, calculations of total energy and the lattice parameter are performed through numerical codes implemented in the package Wien2k_10.

Keywords: lattice parameter, LAPW, DFT, GGA.

Índice general

1. Introducción	1
2. Fundamentos Teóricos	3
2.1. Teoría de Schrödinger	4
2.1.1. Postulado de Born	8
2.1.2. Operadores Diferenciales	9
2.1.3. Valor Esperado	10
2.1.4. Ecuación de Schrödinger Independiente del Tiempo	10
2.2. Átomo con Dos Electrones	12
2.2.1. Partículas Idénticas y el Principio de Pauli	12
2.2.2. Aproximación de Electrones Independientes	16
2.2.3. Aproximación de Electrones Independientes en un Campo Central Promedio	19
2.2.4. Método Perturbativo	20
2.2.5. Método Variacional	24
2.3. Átomo con N Electrones, Campo Medio	27
2.3.1. Método de Thomas-Fermi	30
2.3.2. Campo Central Autoconsistente de Hartree	32
2.3.3. Campo Autoconsistente de Hartree-Fock	36
2.4. Teoría del Funcional Densidad	38
2.4.1. Relación de Thomas-Fermi-Dirac	39
2.4.2. Fundamentos de la DFT	43
2.4.3. Ecuaciones de Kohn-Shan y Aproximaciones para el Funcional $E_{xc}[\rho]$	46

3. Materiales y Métodos	51
3.1. Materiales	51
3.2. Método FP-LAPW	51
3.2.1. Método APW	52
3.2.2. Método LAPW	54
3.3. Descripción General del Programa Wien2k	57
3.3.1. Programas de Inicialización	57
3.3.2. Cálculos de Campo Autoconsistente	60
3.3.3. Cálculos de Propiedades	61
4. Resultados y Discusión	64
4.1. Modelo de Cálculo	64
4.2. Optimización de los puntos k , RK_{max} y ℓ_{max}	65
4.3. Cálculo del Parámetro de Red	73
5. Conclusiones	77
BIBLIOGRAFÍA	78

Capítulo 1

Introducción

La Física de la Ciencia de los Materiales es un área de investigación muy amplia, donde se ha tenido un rápido avance tecnológico en los últimos años. La búsqueda de nuevos materiales con propiedades interesantes es atractiva desde el punto de vista tecnológico, así como académico. El creciente mejoramiento de técnicas experimentales que permiten el análisis de una gran gama de sistemas sólidos ha renovado y estimulado el estudio teórico de los mismos [1]. Dentro de éstos nuevos materiales los compuestos intermetálicos ordenados, utilizados con fines estructurales, han recibido la atención de las Ingenierías en las últimas décadas debido a una serie de características únicas que los convierte particularmente atractivos para aplicaciones de temperaturas altas y moderadas, convirtiéndose en competidores con los aceros inoxidable [2].

Es conocido que gran parte de las propiedades físicas de la materia proviene de la interacción entre átomos ó moléculas a través de los electrones, los cuales son responsables de una serie de fenómenos importantes en los sólidos. Son ellos los que determinan si un sólido es conductor, semi-conductor ó aislante. Para esto, el cálculo de la estructura electrónica de un material, proporciona la descripción de sus estados electrónicos, es de fundamental importancia. Además, en el estudio de nuevos materiales, se necesitan tanto de verificación experimental como de teoría que muestren y expliquen su comportamiento y propiedades respectivamente. Este tipo de teorías, basadas solamente en los tipos de átomos presentes en el material y en sus interacciones, con la ayuda de la Mecánica Cuántica, Estado Sólido y Mecánica Estadística, se denominan teorías de primeros prin-

cipios o métodos *ab initio* [3]. Al contrario de las teorías empíricas, los métodos *ab initio* carecen de parámetros ajustables a datos experimentales, y tienen carácter predictivo, es decir, sirven no solo para reproducir resultados experimentales sino para predecir los mismos. Además, con los grandes avances producido en el campo de la computación, estos métodos de primeros principios se han podido aplicar al estudio de sólidos complejos [4].

La presente investigación está dentro del área de la Física Computacional, inmersa en la Ciencia de los Materiales y corresponde al tipo de investigación básica. Este trabajo beneficiará a los investigadores que realizan estudios sobre propiedades estructurales y electrónicas del sistema AlZr-B2, así como los que estudian los diagramas de fases en la forma de composición-temperatura de dicho sistema [5].

En el presente trabajo, se utilizará el método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas en su versión de Potencial Total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave, FP-LAPW), que es un método de primeros principios basado en la Teoría del Funcional Densidad (Density Functional Theory, DFT) [6]. Los efectos de intercambio y correlación se trataron dentro de la Aproximación de Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation, GGA) [7] en la parametrización Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE96) [8]. La Teoría del Funcional Densidad (DFT), aplicada a sistemas electrónicos, es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica.

El objetivo principal de este trabajo es obtener el parámetro de red del sistemas AlZr-B2 en la estructura cúbica de cuerpo centrado (Body-Centered Cubic, BCC), para el cual primero debemos obtener la energía total por medio de simulación computacional utilizando los códigos numéricos implementados en el paquete Wien2k_10, y por la minimización de dicha energía se obtendrá el correspondiente parámetro de red. En estos métodos computacionales una vez definido el funcional, no existen parámetros ajustables para la obtención de las propiedades estructurales y electrónicas siendo, los datos de entrada necesarios, los números atómicos (Z) y las posiciones atómicas en el cristal de los elementos que constituyen el sistema.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Para el estudio teórico de las propiedades de los sólidos cristalinos se requiere de una descripción detallada de sus propiedades electrónicas; y de dicho conocimiento es posible obtener información relacionadas con sus estructuras, así como con las propiedades mecánicas, eléctricas, vibracionales, ópticas, térmicas, etc. Asimismo, debemos indicar que una descripción teórica de las propiedades electrónicas de un sistema específico está lejos de ser trivial, las cuales pueden ser determinadas a partir de la ecuación de Schrödinger [9].

Por otro lado, un sólido cristalino es una colección de partículas masivas cargadas positivamente (núcleos) y de partículas más ligeras cargadas negativamente (electrones), repetidas regularmente en tres dimensiones. Si tenemos M núcleos con carga Z y N electrones, estamos tratando con un problema de $(MZ + N)$ partículas que interactúan. Es decir, se trata de un problema de muchas partículas y en consecuencia es imposible hallar una solución exacta a partir de la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, se han desarrollado diversos métodos para resolver problemas de muchos cuerpos, tomando en cuenta aproximaciones en el hamiltoniano, con la finalidad que éste adquiera una forma más simple. El método desarrollado por Hartree y Fock y la Teoría del Funcional Densidad con la aproximación GGA son los más conocidos para calcular propiedades tanto del estado base como, de forma menos exacta, de estados excitados de átomos, moléculas y sólidos. Estos métodos son comúnmente llamados *ab initio* o de primeros principios debido a que no se utilizan parámetros de ajuste empíricos.

2.1. Teoría de Schrödinger

En 1926, Erwin Schrödinger desarrolló un teoría unificada, basándose en las ideas físicas de Planck, y utilizando los conceptos de De Broglie, sobre la naturaleza ondulatoria de la materia. Ésta teoría es conocida con el nombre de Mecánica Cuántica y es la única alternativa para describir correctamente los resultados experimentales de la física atómica y nuclear. En la formulación de Schrödinger de la mecánica cuántica una cantidad en general compleja Ψ llamada función de onda, se relaciona con un sistema dinámico. Ésta función depende de tres coordenadas espaciales para cada partícula y el tiempo

$$\Psi(x, y, z, t).$$

Las propiedades dinámicas del sistema están íntimamente relacionadas con las propiedades de la función Ψ . Es decir, el comportamiento dinámico del sistema en estudio, por ejemplo el momentum y la energía; se puede determinar a partir de la función Ψ .

Empezaremos nuestro estudio de la ecuación de Schrödinger, considerando las siguientes cuatro hipótesis [10]

1. Debe ser consistente con el postulado de De Broglie-Einstein:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (2.1)$$

$$E = h\nu. \quad (2.2)$$

2. Debe ser consistente con la definición clásica para la energía total

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x, t) \quad (2.3)$$

3. Debe ser lineal en $\Psi(x, t)$. Es decir, si $\Psi_1(x, t)$ y $\Psi_2(x, t)$ son soluciones de la ecuación de Schrödinger una combinación lineal de estas funciones, $\Psi(x, t) = a_1\Psi_1(x, t) + a_2\Psi_2(x, t)$, también será una solución para todo valor de a_1 y a_2 .

4. En general, la energía potencial es una función de x y t . En particular, para una partícula libre $V(x, t) = V_0$ es una constante, entonces:

$$F = -\frac{\partial V_0}{\partial x} = 0.$$

Así, como

$$k \equiv \frac{2\pi}{\lambda},$$

$$\omega \equiv 2\pi\nu,$$

entonces (2.1) y (2.2) pueden ser escrito como

$$p = \hbar k, \tag{2.4}$$

$$E = \hbar\omega. \tag{2.5}$$

Además, combinando (2.3) con (2.4) y (2.5), tenemos

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(x, t), \tag{2.6}$$

donde $\hbar = h/2\pi$ es la constante de Planck.

Ahora, para satisfacer las hipótesis 1. y 2., la ecuación de Schrödinger debe ser consistente con la ecuación (2.6). Asimismo, como la de 3. exige que cada término de la ecuación sea lineal en $\Psi(x, t)$, entonces debe contener a $\Psi(x, t)$ o las siguientes derivadas de $\Psi(x, t)$, es decir

$$\frac{\partial\Psi(x, t)}{\partial x}, \quad \frac{\partial^2\Psi(x, t)}{\partial x^2},$$

ó

$$\frac{\partial\Psi(x, t)}{\partial t}, \quad \frac{\partial^2\Psi(x, t)}{\partial t^2},$$

pero no puede tener términos como $[\Psi(x, t)]^2$.

Considerando la hipótesis 4. vamos a encontrar la ecuación de Schrödinger. Para esto tomamos una función de onda $\Psi(x, t)$ para una partícula libre y construimos una ecuación consistente con (2.6) que solo contenga términos en esta función y sus derivadas.

Como es conocida para el caso de partícula libre, la onda más simple es dada por

$$\Psi = \text{sen}(kx - \omega t), \tag{2.7}$$

a partir de la cual obtenemos las siguientes derivadas, recordando que k y ω son constantes,

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = k \cos(kx - \omega t), \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -k^2 \sin(kx - \omega t), \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\omega \cos(kx - \omega t), \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \omega^2 \sin(kx - \omega t), \quad (2.9)$$

y como la ecuación debe ser consistente con

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 + V_0 = \hbar \omega, \quad (2.10)$$

observamos de (2.8) que $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$ contiene el factor k^2 y (2.9) a ω . Esto sugiere que se puede ensayar la siguiente ecuación:

$$\alpha \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V_0 \Psi = \beta \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (2.11)$$

donde α y β son constantes que se deben determinar. Para esto reemplazamos (2.7), (2.8) y (2.9) en (2.11) y encontramos

$$-\alpha \sin(kx - \omega t) k^2 + \sin(kx - \omega t) V_0 = -\beta \cos(kx - \omega t) \omega. \quad (2.12)$$

Es obvio que esta ecuación no concuerda con (2.10) para todos los valores de x y t . Para solucionar este inconveniente vamos a transformar (2.7), recordando que una partícula libre también puede ser descrita por $\cos(kx - \omega t)$. Así, consideramos

$$\Psi(x, t) = \cos(kx - \omega t) + \gamma \sin(kx - \omega t), \quad (2.13)$$

donde γ es una constante que se debe determinar. A partir de (2.13), encontramos

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = -k \sin(kx - \omega t) + k \gamma \cos(kx - \omega t),$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -k^2 \cos(kx - \omega t) - k^2 \gamma \sin(kx - \omega t),$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \omega \sin(kx - \omega t) - \omega \gamma \cos(kx - \omega t),$$

la cual sustituyendo en (2.11) se obtiene

$$\begin{aligned} -\alpha k^2 \cos(kx - \omega t) - \alpha k^2 \gamma \operatorname{sen}(kx - \omega t) + V_0 \cos(kx - \omega t) + V_0 \gamma \operatorname{sen}(kx - \omega t) \\ = \beta \omega \operatorname{sen}(kx - \omega t) - \beta \omega \gamma \cos(kx - \omega t), \end{aligned}$$

$$[-\alpha k^2 + V_0 + \beta \omega \gamma] \cos(kx - \omega t) + [-\alpha k^2 \gamma + V_0 \gamma - \beta \omega] \operatorname{sen}(kx - \omega t) = 0.$$

Además, como las funciones seno y coseno forman una base, entonces de esta combinación lineal se tiene

$$-\alpha k^2 + V_0 = -\beta \gamma \omega, \quad (2.14)$$

$$-\alpha k^2 \gamma + V_0 \gamma = \beta \omega. \quad (2.15)$$

De este sistema se tiene

$$-\beta \gamma \omega = \frac{\beta}{\gamma} \omega,$$

$$-\gamma = \frac{1}{\gamma},$$

$$\gamma^2 = -1,$$

$$\gamma = \pm \sqrt{-1} = \pm i, \quad (2.16)$$

y sustituyendo en (2.14), tenemos

$$-\alpha k^2 + V_0 = \mp i \beta \omega,$$

que al compararla con (2.10) obtenemos que

$$\alpha = -\frac{\hbar^2}{2m}, \quad (2.17)$$

$$\beta = \pm i \hbar \quad (2.18)$$

es decir, existen dos soluciones posibles que dependen del valor que se tome para γ . Por convención se elige $\gamma = +i$. Así, $\beta = +i\hbar$ y la ecuación diferencial (2.11) es dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V_0 \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (2.19)$$

La ecuación es consistente con las cuatro hipótesis propuestas.

Esta ecuación se ha obtenido para el caso del potencial $V(x, t) = V_0$, es decir, considerando una función de onda de partícula libre. En lo que sigue, vamos a suponer que, aún cuando $V(x, t)$ no sea constante, la ecuación diferencial que determina esta función de onda es de la forma (2.19), esto es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}, \quad (2.20)$$

considerada como la ecuación de Schrödinger.

Por otro lado, como $\gamma = i$, entonces

$$\Psi(x, t) = \cos(kx - \omega t) + i \operatorname{sen}(kx - \omega t), \quad (2.21)$$

es decir, $\Psi(x, t)$ tiene un carácter inherentemente complejo, por esto no tiene sentido preguntarse en dónde se propaga o se encuentra. Sin embargo, sirve, como veremos, para resolver muchos problemas. Además, debemos de recordar que la función de onda contiene toda la información compatible con el principio de incertidumbre sobre la partícula asociada. Para obtener esta información debemos relacionar cuantitativamente $\Psi(x, t)$ con las cantidades dinámicas que describen la partícula asociada. Para eso, utilizamos el postulado propuesto por Born en 1926 .

2.1.1. Postulado de Born

Si en un instante t se realiza una medida de localización de la partícula asociada a la función de onda $\Psi(x, t)$, entonces la probabilidad $P(x, t)dx$ de que la partícula sea encontrada en una coordenada entre x y $x + dx$ es

$$P(x, t) = \Psi^*(x, t)\Psi(x, t)dx = |\Psi|^2 dx, \quad (2.22)$$

donde el símbolo $\Psi^*(x, t)$ representa el complejo conjugado de $\Psi(x, t)$ y $|\Psi|^2 dx$ es la densidad de probabilidad.

Observamos que $\Psi^*\Psi$ siempre es una función real y el postulado de Born es consistente al considerar $\Psi^*(x, t)\Psi(x, t)$ como $P(x, t)$, debido a que la partícula debe estar en algún lugar en el espacio donde la amplitud de $\Psi^*\Psi$ es mayor, entonces la probabilidad total es 1

$$\int \Psi^*\Psi dx = \int |\Psi|^2 dx = 1, \quad (2.23)$$

la cual es llamada condición de normalización.

2.1.2. Operadores Diferenciales

En la mecánica cuántica es necesario aplicar un operador a la función de onda Ψ para que nos dé cantidades observables (medibles)

$$\hat{A}\Psi = a\Psi,$$

donde \hat{A} es el operador correspondiente al observable a . La ecuación anterior se llama **ecuación de autovalores**, donde Ψ son las autofunciones y a los autovalores.

Luego, utilizando la función de onda (2.21) para una partícula libre, es decir

$$\Psi = \cos(kx - \omega t) + i\sin(kx - \omega t),$$

se obtiene

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial x} = \frac{ip}{\hbar} \Psi(x, t), \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar} \Psi(x, t), \quad (2.25)$$

y por el principio de correspondencia, las cantidades dinámicas E y p le corresponden los siguientes operadores

$$\hat{p} \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x},$$

$$\hat{E} \equiv i\hbar \frac{\partial}{\partial t}.$$

Análogamente para la posición y el hamiltoniano

$$\hat{x} \equiv x$$

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x, t).$$

2.1.3. Valor Esperado

El valor esperado $\langle a \rangle$ correspondiente al operador \hat{A} de un sistema físico en el estado $\Psi(x, y, z)$ está dado por:

$$\langle a \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi dx dy dz}{\int \Psi^* \Psi dx dy dz}, \quad (2.26)$$

y si la función de onda está normalizada a la unidad, entonces el denominador es igual a uno.

2.1.4. Ecuación de Schrödinger Independiente del Tiempo

La ecuación de Schrödinger (2.20) es una ecuación en derivadas parciales para Ψ en función de x y t . La técnica para resolverla es proponer soluciones que sean el producto por una función x y una función t (método de separación de variables), esto es

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t), \quad (2.27)$$

veremos que este tipo de soluciones son posibles si la energía potencial sólo es función de x . Así, al substituir (2.27) en (2.20), y suponiendo que $V(x, t) = V(x)$, obtenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x)\phi(t) + V(x)\psi(x)\phi(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x)\phi(t), \quad (2.28)$$

y como

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x)\phi(t) = \phi(t) \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = \phi(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2},$$

$$\frac{\partial \psi(x)\phi(t)}{\partial t} = \psi(x) \frac{d\phi(t)}{dt},$$

la ecuación (2.28) se puede escribir como

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \phi(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x)\phi(t) = i\hbar \psi(x) \frac{d\phi(t)}{dt},$$

$$\frac{1}{\psi(x)} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \right\} = i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt},$$

donde el lado izquierdo depende solamente de la variable x y el derecho de t . Ya que x y t son independientes, ambos miembros deben ser iguales a una cantidad que no dependan de x ni de t . Así, ambos lados deben ser iguales a una misma constante, por ejemplo G , de separación, es decir

$$\frac{1}{\psi(x)} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) \right\} = G, \quad (2.29)$$

y

$$i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt} = G. \quad (2.30)$$

La ecuación (2.30) es una simple ecuación diferencial de primer orden para ϕ como función de t , cuya solución es

$$\phi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Gt}, \quad (2.31)$$

donde se observa que la función $\phi(t)$ es una función compleja oscilatoria del tiempo

$$\phi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Gt} = \cos\left(\frac{G}{\hbar}t\right) - i\sin\left(\frac{G}{\hbar}t\right);$$

y como $\omega = G/\hbar$ y $E = \hbar\omega$, entonces G debe ser la energía total E . Tomando esto en cuenta, podemos escribir la ecuación (2.29) en la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (2.32)$$

conocida como la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Para dar una aplicación a la ecuación de Schrödinger, lo hacemos para el caso del átomo monoeléctrico (Hidrógeno), cuya solución expresada en coordenadas esféricas es

$$\varphi_{n,\ell,m}(\mathbf{r}) = R_{n,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi),$$

donde $R_{n,\ell} = \frac{u_{n,\ell}(r)}{r}$ es la parte radial de la función de onda y $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$ es la parte angular llamada armónicos esféricos. Al resolver la ecuación diferencial correspondiente a la parte radial aparece la cuantización para la energía, que sólo depende del número cuántico n , es decir

$$E_n = -\frac{Z^2 ke^2}{n^2 2a_0} = -\frac{Z^2}{n^2} 13,6 eV,$$

con $n = 1, 2, 3, \dots$; donde a_0 es el radio de Borh, k es la constante eléctrica, e la carga del electrón y Z el número atómico. Siendo $E_1^H = -13,6eV$ la energía para el estado fundamental.

La ecuación de Schrödinger en este sistema explica los niveles de energía discretos y la aparición de los números cuánticos n, ℓ, m ; cuyos resultados estan de acuerdo con los hechos experimentales. Además, es posible extender su estudio a sistemas más complejos; como veremos a continuación, para el átomo de 2 electrones (helio).

2.2. Átomo con Dos Electrones

Por su importancia histórica y porque nos permitirá introducir algunas ideas fundamentales, antes de iniciar el estudio general de átomos con Z electrones, presentaremos el caso del He, $Z = 2$. Este caso es especialmente ilustrativo por dos motivos:

- Podemos tratar dos partículas idénticas cuánticamente y ver en detalle las implicaciones del principio de exclusión de Pauli, que es una de las piedras angulares en física cuántica.
- Podemos visualizar de un modo simple las distintas aproximaciones que luego serán de utilidad para tratar sistemas más complejos.

El estudio del problema de partículas idénticas ya implica bastante dificultades, por lo que presentaremos un tratamiento simplificado en el que:

- Hacemos un enfoque no relativista.
- Ignoramos la interacción espín-orbita y otros efectos relativistas.
- Consideraremos la masa del núcleo muy grande comparado con los electrones.

2.2.1. Partículas Idénticas y el Principio de Pauli

Sea un átomo con dos electrones de masa m y carga $-e$ sometidos a una interacción central con el núcleo de carga $+Ze$ y a su interacción mutua, como se muestra en la figura 2.1. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que debemos resolver es

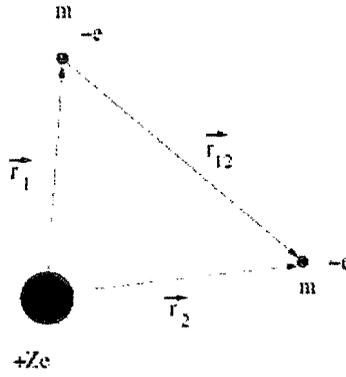


Figura 2.1: Representación esquemática del átomo de He, compuesto por el núcleo (dos protones y dos neutrones) y dos electrones en la zona extra nuclear. Las coordenadas relevantes son la posición de los electrones con respecto al núcleo y la distancia relativa entre los dos electrones.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - k \frac{Ze^2}{r_1} - k \frac{Ze^2}{r_2} + k \frac{e^2}{r_{12}} \right] \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (2.33)$$

donde no se ha considerado los espines por simplicidad y sólo estudiamos la parte espacial de la función de onda, que es función de 6 variables (3 para cada electrón). En este tipo de sistema, cada electrón tiene una interacción coulombiana con el núcleo (atractiva), además de la interacción repulsiva entre ellos. Los subíndices 1 y 2 asignadas a cada electrón son arbitrarias y, por tanto, nada debe variar si son intercambiadas entre sí, ya que los dos electrones son idénticos. Para trabajar con partículas idénticas introducimos el operador $P_{1,2}$ que intercambia las coordenadas espaciales de los dos electrones

$$\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = P_{1,2}\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

Como la ecuación de Schrödinger (2.33) es idéntica si intercambiamos los subíndices 1 y 2 de los electrones, $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ y $\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ son soluciones de esa ecuación asociadas al mismo autovalor. Si éste es no degenerado, debemos concluir que $\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ sólo puede diferir de $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ en una constante multiplicativa, es decir

$$\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \lambda\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

Para determinar λ podemos usar la definición de $P_{1,2}$

$$P_{1,2}\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lambda\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

$$P_{1,2}P_{1,2}\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lambda P_{1,2}\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

$$P_{1,2}^2\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lambda\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1),$$

$$P_{1,2}^2\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lambda^2\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (2.34)$$

con lo que vemos que $P_{1,2}^2 = \lambda^2$. Por otra parte, es obvio que $P_{1,2}^2 = 1$, de forma que $\lambda = \pm 1$ y

$$\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \pm\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

A las funciones tales que $\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = +\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ se le denominan espacialmente simétricas (permanecen invariantes al intercambiar las coordenadas espaciales de las dos partículas idénticas). A los estados descritos por funciones simétricas espacialmente se les llama estados “para”.

Por el contrario, a las funciones tales que $\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = -\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ se le denominan espacialmente antisimétricas (cambian el signo al intercambiar las coordenadas espaciales de las dos partículas idénticas). A los estados descritos por funciones antisimétricas espacialmente se les llama estados “orto”.

Aunque hemos considerado que el autovalor asociado a $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ y $\Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ es no degenerado, los resultados mencionados son generales para un sistema de dos partículas idénticas. Incluso en el caso degenerado, siempre se puede conseguir una combinación “para” y una “orto” de las autofunciones degeneradas. Como indicamos anteriormente no hemos considerado el espín, sin embargo, para un estudio detallado se hace preciso considerarlo. La función de onda de dos partículas con espín, que podemos considerar separable, si el hamiltoniano no depende del espín, es

$$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(s_1, s_2).$$

La parte de espín incluye todas las posibles orientaciones de espín de los dos electrones, donde el electrón con proyección de espín $\hbar/2$ lo representamos como (\uparrow) y con proyección $-\hbar/2$ como (\downarrow) . Gráficamente se suelen representar esas posibilidades como : (\uparrow_1, \uparrow_2) , $(\uparrow_1, \downarrow_2)$, $(\downarrow_1, \uparrow_2)$ y $(\downarrow_1, \downarrow_2)$. Al igual que la parte espacial de la función de onda la hemos clasificado en dos tipos: simétrica y antisimétrica, también conviene escribir la parte de espín de forma simétrica o antisimétrica bajo el intercambio de los subíndices 1 y 2 de los electrones. Debido al acoplamiento de momentos angulares tenemos que

$$\begin{aligned}\chi_{1,1} &= (\uparrow_1, \uparrow_2), \\ \chi_{1,-1} &= (\downarrow_1, \downarrow_2), \\ \chi_{1,0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(\uparrow_1, \downarrow_2) + (\downarrow_1, \uparrow_2)], \\ \chi_{0,0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(\uparrow_1, \downarrow_2) - (\downarrow_1, \uparrow_2)].\end{aligned}\tag{2.35}$$

Las etiquetas que aparecen como subíndices de χ son el espín total S y su proyección M_S . Así, hay tres estados con espín $S = 1$ y uno con espín $S = 0$. Es fácil comprobar por inspección de las funciones anteriores que el caso con $S = 1$ son simétricas bajo el intercambio de los subíndices 1 y 2 mientras que $S = 0$ es antisimétrica bajo dicho intercambio. A las funciones simétricas en el espín, que tienen $S = 1$, le denominan tripletes y la función antisimétrica en el espín, que tiene $S = 0$, se le denomina singlete.

El principio básico para tratar sistemas de partículas idénticas es el *principio de exclusión de Pauli* que establece que la función de onda de un sistema de partículas idénticas de espín semientero (fermiones) debe ser antisimétrica bajo el intercambio de todas las coordenadas (espaciales y de espín) de dos cualesquiera de ellas.¹

A la luz de este principio, para un sistema de dos electrones (fermiones con espín $1/2$) de todas las combinaciones posibles entre la parte espacial de la función de onda y la

¹Si las partículas idénticas tiene espín entero (bosones), este principio establece que su función de onda debe ser simétrica bajo el intercambio de todas las coordenadas (espaciales y de espín) de dos cualesquiera de ellas.

parte de espín, se tiene

$$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) = \begin{cases} \Phi_{para}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_{S=0}(s_1, s_2) & \text{singlete,} \\ \Phi_{orto}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_{S=1}(s_1, s_2) & \text{triplete.} \end{cases} \quad (2.36)$$

En estas funciones, la parte de espín ya la conocemos (2.35) y, por tanto, el problema se reduce a resolver la parte espacial de la ecuación de Schrödinger. Incluso ese problema es complicado de resolver exactamente por lo siguiente:

1. La función de onda espacial no se puede factorizar en una parte que sólo dependa de \mathbf{r}_1 y otra que sólo dependa de \mathbf{r}_2 ya que hay correlaciones (incluidas por la repulsión entre electrones).
2. La parte radial de la función de onda espacial no es analítica, ya que hay que resolver una ecuación diferencial en derivadas parciales de tres variables (r_1, r_2 y $r_{1,2}$) que no se pueden separar.

Por tanto, hay que recurrir a métodos aproximados. A continuación mencionamos algunos de los más empleados, empezando por el más simple que corresponde a considerar a los electrones independientes:

- partículas independientes.
- partículas independientes en un potencial central promedio.
- perturbaciones.
- variacional.

2.2.2. Aproximación de Electrones Independientes

Ésta es la aproximación más simple que consiste en despreciar la interacción de los electrones, de forma que cada electrón sólo interactúa con el núcleo. En ese caso, el hamiltoniano del sistema es

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - k\frac{Ze^2}{r_1} - k\frac{Ze^2}{r_2},$$

que se puede reescribir como

$$H_0 = h(1) + h(2) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - k \frac{Ze^2}{r_1} \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - k \frac{Ze^2}{r_2} \right].$$

Cada hamiltoniano $h(i)$ representa el caso de un átomo monoeléctrico y, por tanto, es conocido sus autovalores y autofunciones

$$H_0 \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.37)$$

con $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$.

La ecuación de Schrödinger para el He en esta aproximación es dada por

$$[h(1) + h(2)] \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2) = E \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2),$$

que se puede reescribir como

$$\frac{1}{\varphi(\mathbf{r}_1)} h(1)\varphi(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{\varphi(\mathbf{r}_2)} h(2)\varphi(\mathbf{r}_2) = E.$$

Como el primer término sólo depende de las coordenadas del electrón 1, el segundo sólo de las coordenadas del electrón 2 y E es una constante, podemos separar la ecuación anterior como

$$h(1)\varphi(\mathbf{r}_1) = e_1\varphi(\mathbf{r}_1), \quad (2.38)$$

$$h(2)\varphi(\mathbf{r}_2) = e_2\varphi(\mathbf{r}_2),$$

con $e_1 + e_2 = E$. Las funciones $\varphi(\mathbf{r})$ serán funciones de tipo hidrogenoides $\varphi_{n,\ell,m}(\mathbf{r})$, así como las energías e_i , es decir:

$$e_n = -\frac{Z^2}{n^2} |E_1^H|.$$

Por tanto, las soluciones, en esta aproximación, para el átomo del Helio serán

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{n_1,\ell_1,m_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{n_2,\ell_2,m_2}(\mathbf{r}_2), \quad (2.39)$$

$$E_{n_1,n_2} = -Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) |E_1^H|. \quad (2.40)$$

Sin embargo, si n_1, ℓ_1, m_1 son diferentes de n_2, ℓ_2, m_2 la función de onda no será simétrica ni antisimétrica bajo el intercambio de los subíndices 1 y 2, como exige el Principio de Pauli. No obstante, es fácil conseguir tales funciones de onda, si las escribimos como

$$\Phi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{n_1,\ell_1,m_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{n_2,\ell_2,m_2}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{n_1,\ell_1,m_1}(\mathbf{r}_2)\varphi_{n_2,\ell_2,m_2}(\mathbf{r}_1)].$$

La función que corresponde al signo + es simétrica espacialmente y se conoce como función “para”, mientras que la que corresponde al signo – es antisimétrica y se conoce como función “orto”. Una forma cómoda y rigurosa de escribir la función de onda “orto”, y debido a que tiene la estructura de un determinante, es

$$\Phi_{-}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{n_1, \ell_1, m_1}(\mathbf{r}_1) & \varphi_{n_1, \ell_1, m_1}(\mathbf{r}_2) \\ \varphi_{n_2, \ell_2, m_2}(\mathbf{r}_1) & \varphi_{n_2, \ell_2, m_2}(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix}, \quad (2.41)$$

conocida como el determinante de Slater.

También se puede usar un determinante para escribir la función de onda de espín completamente antisimétrica (singlete, $S = 0$) $\chi_{0,0}$ en la ecuación (2.35)

$$\chi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \uparrow_1 & \uparrow_2 \\ \downarrow_1 & \downarrow_2 \end{vmatrix} \quad (2.42)$$

En general, como veremos en la siguiente sección, se usan determinantes de Slater para formar funciones de onda de muchas partículas completamente antisimétricas como una combinación lineal de productos de funciones de ondas de una partícula.

Veamos un ejemplo de cómo funciona esta aproximación. Para esto, calculamos un observable, como es la energía en el estado fundamental del helio. Dicha magnitud ha sido medida experimentalmente con una gran precisión [11]

$$E_0^{exp} = -78,975 eV.$$

El cálculo teórico de esta magnitud en la aproximación de electrones independientes, para el caso del estado fundamental del He corresponde a tener los dos electrones en el estado $n = 1$, $\ell = 0$, y $m = 0$. Así, la función espacial de los dos electrones es necesariamente simétrica y, para satisfacer el principio de Pauli, necesariamente la parte de espín debe ser antisimétrica. Por tanto, la parte de espín es la función singlete con $S = 0$

$$\Phi_0(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) = \varphi_{1,0,0}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1,0,0}(\mathbf{r}_2) \times \frac{1}{\sqrt{2}} [(\uparrow_1\downarrow_2) - (\downarrow_1\uparrow_2)], \quad (2.43)$$

con energía

$$E_0(n_1 = 1, n_2 = 1) = -Z^2 \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{1} \right) 13,6 = -8 \times 13,6 = -108,8 eV. \quad (2.44)$$

Como vemos, no es una buena aproximación al valor experimental, lo cual no es de extrañar ya que hemos despreciado la repulsión entre los electrones que es casi del mismo orden que la interacción entre un electrón y el núcleo de He.

2.2.3. Aproximación de Electrones Independientes en un Campo Central Promedio

Quizás la aproximación de electrones independientes sea demasiado simple. Sin embargo, se puede mejorar los resultados. Para esto, la parte del hamiltoniano que impide tratar a los electrones como independientes es la que lleva la interacción entre los electrones. Separemos este término en dos partes: i) que contenga lo más importante de la interacción electrón-electrón que permita factorizar la función de onda y ii) que sea pequeña, que contenga la componente de la interacción que impide la factorización. Si podemos hacer la separación, de i) se puede considerar en la parte central que sabemos tratar y de ii), ahora más pequeña, podemos despreciarla en primera aproximación. Es decir, si al hamiltoniano (2.33) le sumamos y restamos $kSe^2/r_1 + kSe^2/r_2$ queda

$$H = \frac{p_1^2}{2m} - k \frac{(Z-S)e^2}{r_1} + \frac{p_2^2}{2m} - k \frac{(Z-S)e^2}{r_2} + k \left[\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{Se^2}{r_1} - \frac{Se^2}{r_2} \right]. \quad (2.45)$$

La expresión entre corchetes es más pequeña que la interacción electrón-núcleo cuando se ajuste el valor de S (S es un parámetro positivo llamado parámetro de apantallamiento) y se suele llamar interacción residual, W_{res} . Los términos del tipo $k \frac{(Z-S)e^2}{r}$ son un potencial central efectivo para cada electrón, que tiene en cuenta la interacción del electrón con el núcleo y parcialmente el apantallamiento que produce el otro electrón y S se debe ajustar con algún criterio para que la interacción residual sea lo más pequeña posible. En W_{res} se encuentra la parte de la interacción electrón-electrón que no es central y no se puede eliminar con un campo efectivo central. Si ahora despreciamos la interacción residual frente al resto, volvemos a tener una imagen de electrones independientes pero que considera parte de la interacción electrón-electrón vía una interacción central efectiva. Esta idea es la misma que explotaremos en la siguiente sección para tratar sistemas multielectrónicos: sustituir la interacción no central por una parte central y la una parte no central. La parte central sabemos como tratarla y la no central la despreciamos en

primera aproximación. El punto importante es cómo elegir el campo central efectivo para que la interacción residual sea lo más pequeña posible. En la sección siguiente discutiremos algunos métodos para buscar de modo eficiente del campo central promedio para átomos multielectrónicos.

En el caso del He, si en el hamiltoniano anterior despreciamos la interacción residual, volvemos a tener el mismo problema de electrones independientes que tratamos en la sección anterior pero debemos sustituir la carga del núcleo Z por la carga efectiva $Z - S$. La energía del estado fundamental del He en esta aproximación será

$$E_0 = -(Z - S)^2 \left[\frac{1}{1} + \frac{1}{1} \right] 13,6 = -(2 - S)^2 27,2 eV. \quad (2.46)$$

Si sólo queremos reproducir la energía del estado fundamental del Helio, basta con elegir S de tal forma que coincida el resultado experimental. Por ejemplo, un valor $S \approx 0,3$ produce prácticamente un resultado exacto, lo que indica que todo ocurre como si la presencia del segundo electrón apantallara la carga del núcleo en $0,3e$. En general, se quieren reproducir varias propiedades del sistema en estudio y hay que elegir los parámetros que incluyamos en la definición del campo promedio para que todas las propiedades se reproduzcan lo mejor posible. Aunque, en un primer paso despreciemos la interacción residual, ésta se puede incluir en una segunda etapa como una perturbación.

2.2.4. Método Perturbativo

Según vimos en (2.33) el hamiltoniano del He lo podemos escribir como

$$H = H_0 + k \frac{e^2}{r_{1,2}},$$

donde las soluciones de H_0 son conocidas, y fueron calculadas en la sección anterior para electrones independientes,

$$H_0 \Phi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E^{(0)} \Phi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

donde las autofunciones y autovalores de H_0 son aquellos de (2.40). Aquí consideramos al término $k \frac{e^2}{r_{1,2}}$ como una perturbación. En el caso del He sabemos que, fijados los índices n, ℓ, m de cada electrón, tenemos parejas de funciones degeneradas $\Phi_{\pm}^{(0)}$. La

teoría de perturbaciones para estados degenerados nos dice que debemos diagonalizar la perturbación en el espacio de estados degenerados, esto es resolver la determinante $\det(W - E_n^{(1)}I) = 0$. Entonces debemos diagonalizar la matriz

$$\begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} \end{pmatrix} = k \begin{pmatrix} \left\langle \Phi_+^{(0)} \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Phi_+^{(0)} \right\rangle & \left\langle \Phi_+^{(0)} \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Phi_-^{(0)} \right\rangle \\ \left\langle \Phi_-^{(0)} \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Phi_+^{(0)} \right\rangle & \left\langle \Phi_-^{(0)} \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Phi_-^{(0)} \right\rangle \end{pmatrix}. \quad (2.47)$$

Para simplificar la notación vamos emplear letras griegas para representar a todos los índices que caracterizan a un electrón en el átomo tipo hidrogenoide. Así, el estado α o β es un estado caracterizado por unos índices n, ℓ, m dados

$$\Phi_{\alpha, \beta, \pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_\alpha(\mathbf{r}_1)\varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_\beta(\mathbf{r}_1)\varphi_\alpha(\mathbf{r}_2)]. \quad (2.48)$$

Usando esta notación el elemento de matriz W_{11} será:

$$\begin{aligned} W_{11} &= \frac{1}{2} \left\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1)\varphi_\beta(\mathbf{r}_2) + \varphi_\beta(\mathbf{r}_1)\varphi_\alpha(\mathbf{r}_2) \left| k \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1)\varphi_\beta(\mathbf{r}_2) + \varphi_\beta(\mathbf{r}_1)\varphi_\alpha(\mathbf{r}_2) \right\rangle, \\ &= \frac{1}{2} \left[\left\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1)\varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \left| k \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1)\varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \right\rangle + \left\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1)\varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \left| k \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_\beta(\mathbf{r}_1)\varphi_\alpha(\mathbf{r}_2) \right\rangle, \right. \\ &\quad \left. + \left\langle \varphi_\beta(\mathbf{r}_1)\varphi_\alpha(\mathbf{r}_2) \left| k \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1)\varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \right\rangle + \left\langle \varphi_\beta(\mathbf{r}_1)\varphi_\alpha(\mathbf{r}_2) \left| k \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_\beta(\mathbf{r}_1)\varphi_\alpha(\mathbf{r}_2) \right\rangle \right], \\ &= \left\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1)\varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \left| k \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1)\varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \right\rangle + \left\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1)\varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \left| k \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_\beta(\mathbf{r}_1)\varphi_\alpha(\mathbf{r}_2) \right\rangle, \\ &= J + K. \end{aligned} \quad (2.49)$$

A la integral J se le denomina integral de Coulomb o directa, y a la integral K integral de intercambio. Del mismo modo, es fácil comprobar que los elementos de matriz W_{12} y W_{21} son nulos y el $W_{22} = J - K$. De forma que en esta base la perturbación ya es diagonal y las correcciones a la energía son

$$E^{(1)} = J \pm K,$$

la cual rompe la degeneración como se muestra en la figura 2.2



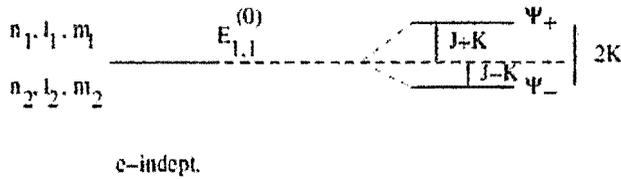


Figura 2.2: Representación del desdoblamiento producido en un nivel degenerado por efecto de la interacción de Coulomb y de la interacción de intercambio.

Para el caso simple y considerando el estado fundamental del He, se tiene que éste es un estado singlete no degenerado

$$\Phi_{00}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_0(\mathbf{r}_1)\varphi_0(\mathbf{r}_2), \quad (2.50)$$

al que corresponde una energía sin perturbar

$$E_{11}^{(0)} = -4 \times 27,2 = -108,8 eV.$$

La teoría de perturbaciones nos dice que la corrección en primer de orden a ésta energía es

$$E_{11}^{(1)} = \left\langle \Phi_{00}^{(0)} \left| k \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Phi_{00}^{(0)} \right\rangle.$$

En este caso, que es no degenerado, la integral de Coulomb es

$$E_{11}^{(1)} = \left\langle \varphi_0(\mathbf{r}_1)\varphi_0(\mathbf{r}_2) \left| k \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_0(\mathbf{r}_1)\varphi_0(\mathbf{r}_2) \right\rangle,$$

y recordando que

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \varphi_{1,0,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3\pi}} \exp\left[-\frac{Z}{a_0}r\right]$$

la integral será

$$E_{11}^{(1)} = k \left(\frac{Z^3}{a_0^3\pi}\right)^2 \int d\mathbf{r}_1 \exp\left[-\frac{2Zr_1}{a_0}\right] \int d\mathbf{r}_2 \exp\left[-\frac{2Zr_2}{a_0}\right] \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (2.51)$$

Vamos a integrar primero en \mathbf{r}_2 . Para ello, fijamos \mathbf{r}_1 y, por comodidad, elegimos la orientación de los ejes de forma que el eje z marque la posición del electrón 1 con respecto al núcleo, como se muestra en la figura 2.3. Observando la parte derecha es fácil ver que

$$r_1^2 = (r_1 \cos\theta_2)^2 + h^2, \quad (2.52)$$

230

$$r_{12}^2 = (r_2 - r_1 \cos \theta_2)^2 + h^2, \quad (2.53)$$

con lo que eliminando h podemos escribir (Teorema de coseno)

$$r_{12} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_2},$$

así,

$$I_2 = \int_0^{2\pi} d\phi_2 \int_0^\pi \sin \theta_2 d\theta_2 \int_0^\infty r_2^2 \frac{\exp\left[-\frac{2Zr_2}{a_0}\right]}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_2}}. \quad (2.54)$$

La integral en ϕ_2 es 2π . La integral en θ_2 vale $2/r_1$ si $r_2 < r_1$ y $2/r_2$ si $r_2 > r_1$ de forma que I_2 es

$$I_2 = \frac{\pi a_0^3}{Z^3 r_1} \left[1 - \left(1 + \frac{Zr_1}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{2Zr_1}{a_0}\right) \right]. \quad (2.55)$$

Ahora para la integral en r_1

$$E_{11}^{(1)} = k \left(\frac{Z^3}{a_0^3 \pi} \right)^2 e^2 \left(\frac{a_0^3 \pi}{Z^3} \right) \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \\ \times \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \exp\left[-\frac{2Zr_1}{a_0}\right] \frac{1 - \left(1 + \frac{Zr_1}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{2Zr_1}{a_0}\right)}{r_1}. \quad (2.56)$$

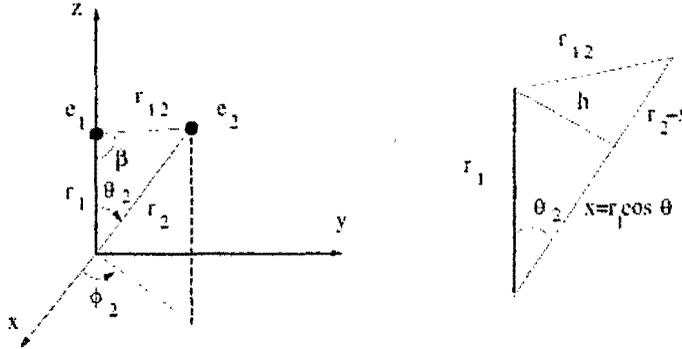


Figura 2.3: Representación de las coordenadas de los dos electrones y su descomposición apropiada para hacer la integración doble sobre r_1 y r_2 de la distancia r_{12} entre los dos electrones.

La integral angular es 4π , así (2.56) se reduce a

$$E_{11}^{(1)} = k \left(\frac{Z^3}{a_0^3 \pi} \right) 4\pi e^2 \left[\int_0^\infty dr_1 r_1 \exp\left(-\frac{2Zr_1}{a_0}\right) \right]$$

$$- \int_0^{\infty} dr_1 r_1 \left(1 + \frac{Zr_1}{a_0} \right) \exp \left(-\frac{4Zr_1}{a_0} \right) \Big]. \quad (2.57)$$

Si consideramos

$$\int_0^{\infty} dx x^n \exp(-ax) = \frac{n!}{a^{n+1}}, \quad (2.58)$$

se tiene que la corrección en primer orden de la teoría de perturbaciones a la energía del estado fundamental del He es

$$E_{11}^{(1)} = \frac{5}{8} k \frac{Ze^2}{a_0} = 34eV, \quad (2.59)$$

y, por tanto, en esta aproximación la energía calculada para el estado fundamental del He es

$$E_{11} = E_{11}^{(0)} + \frac{5}{8} k \frac{Ze^2}{a_0} = -108,8 + 34 = -75eV \quad (2.60)$$

que sólo difiere en aproximadamente un 5% del valor experimental $-79eV$. De esta manera, vemos cómo el tratamiento perturbativo del término despreciado anteriormente mejora sensiblemente el resultado.

2.2.5. Método Variacional

Otro de los procedimientos fundamentales de aproximación en física es el método variacional. Supongamos que se quiere calcular la energía del estado fundamental E_0 de un sistema pero no sabemos resolver la correspondiente ecuación de Schrödinger. Se puede comprobar que para cualquier función de onda normalizada Ψ , se cumple

$$\langle H \rangle_{\Psi} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0.$$

La prueba es muy sencilla. Vamos a llamar $\{\phi_n^{(0)}\}$ al conjunto de autofunciones (desconocidas) de H . Entonces, como $\{\phi_n^{(0)}\}$ forman una base del espacio de Hilbert, podemos escribir Ψ como una combinación lineal de funciones, es decir

$$\Psi = \sum_n C_n \phi_n^{(0)},$$

y podemos calcular

$$\begin{aligned}\langle H \rangle_{\Psi} &= \sum_n \sum_m C_n^* C_m \langle \phi_n^{(0)} | H | \phi_n^{(0)} \rangle = \sum_n \sum_m C_n^* C_m \delta_{m,n} E_n^{(0)}, \\ &= \sum_n |C_n|^2 E_n^{(0)},\end{aligned}\tag{2.61}$$

donde $E_n^{(0)}$ son las autoenergías de H , todas ellas son mayores o igual que la energía del estado fundamental E_0 con lo que se demuestra

$$\langle H \rangle_{\Psi} \geq \sum_n |C_n|^2 E_0 = E_0 \sum_n |C_n|^2 = E_0.$$

En el último paso, hemos tenido en cuenta que si el estado Ψ está normalizado se cumple que $\sum_n |C_n|^2 = 1$.

Este principio variacional permite, cuando no conocemos la función de onda que describe un sistema, proponer una forma funcional dependiente de uno o más parámetros. El valor óptimo de esos parámetros se obtiene minimizando el valor esperado de H en el estado descrito por la función de onda propuesta. Según lo que acabamos de demostrar las energías que obtenemos del método variacional siempre son mayores (o igual) que el valor real de la energía del estado fundamental. Veamos un ejemplo de cómo se usa el principio variacional para el caso simple del átomo del Helio.

Empezamos proponiendo una forma funcional para la función de onda del estado fundamental. Hay que hacer una propuesta razonable, basada en algún hecho conocido. Por ejemplo, para el estado fundamental del He, hemos visto que la aproximación de electrones independientes es razonable, si de alguna forma consideramos que los electrones en vez de interactuar toda la carga del núcleo, sólo lo hace parcialmente debido al apantallamiento del otro electrón. Con esto proponemos la siguiente función de onda de prueba variacional normalizada

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{S^3}{a_0^3 \pi} \exp \left[-\frac{S}{a_0} (r_1 + r_2) \right], \\ &= \sqrt{\frac{S^3}{a_0^3 \pi}} \exp \left[-\frac{S}{a_0} r_1 \right] \sqrt{\frac{S^3}{a_0^3 \pi}} \exp \left[-\frac{S}{a_0} r_2 \right],\end{aligned}\tag{2.62}$$

que es como el producto de dos funciones fundamentales para un átomo hidrogenoide, pero en lugar de considerar la carga del núcleo Z tomamos un parámetro variacional S ,

cuyo valor óptimo hay que determinar. Para ello, primero calculamos el valor esperado de H en la función de onda propuesta. Llamamos

$$\varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{S^3}{a_0^3\pi}} \exp\left[-\frac{S}{a_0}r\right],$$

con lo que

$$\begin{aligned} E(S) &= \left\langle \varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_2) | H | \varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\ &= \left\langle \varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_2) | h(1) + h(2) + k\frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_2) \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.63)$$

donde $h(i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Zke^2}{r_i}$.

Las funciones $\varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_i)$ son como el caso del átomo de un electrón (hidrogenoides) pero con S en vez de Z , entonces éstos satisfacen la ecuación de onda

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_i) - \frac{Ske^2}{r_i}\varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_i) = E_i^{(S)}\varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_i),$$

donde $E_i^{(S)} = -\frac{S^2ke^2}{2a_0}$, para el estado fundamental.

Luego, al reemplazar $h(1)$ y $h(2)$ en el hamiltoniano H tenemos

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Zke^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Zke^2}{r_2} + \frac{ke^2}{r_{12}}, \\ &= E_1^{(S)} + \frac{Ske^2}{r_1} + E_2^{(S)} + \frac{Ske^2}{r_2} - \frac{Zke^2}{r_1} - \frac{Zke^2}{r_2} + \frac{ke^2}{r_{12}}, \\ &= -2\frac{S^2ke^2}{2a_0} + \frac{(S-Z)ke^2}{r_1} + \frac{(S-Z)ke^2}{r_2} + \frac{ke^2}{r_{12}}, \\ &= -2\frac{S^2ke^2}{2a_0} + (S-Z)ke^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{ke^2}{r_{12}}, \end{aligned}$$

y reemplazándolo en (2.63)

$$\begin{aligned} E(S) &= \left\langle \varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_1) | -2\frac{S^2ke^2}{2a_0} | \varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_1) \right\rangle + \left\langle \varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_2) | (S-Z)ke^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) | \varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\ &\quad + \left\langle \varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_2) | k\frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1,0,0}^{(S)}(\mathbf{r}_2) \right\rangle, \end{aligned}$$

y luego de resolver cada uno de estas integrales, obtenemos que

$$\begin{aligned} E(S) &= -2S^2k\frac{e^2}{2a_0} + 2(S-Z)Sk\frac{e^2}{a_0} + \frac{5}{4}Sk\frac{e^2}{2a_0}, \\ &= 2S^2k\frac{e^2}{2a_0} - 4ZSk\frac{e^2}{2a_0} + \frac{5}{4}Sk\frac{e^2}{2a_0}, \\ &= 2S\left(S - 2Z + \frac{5}{8}\right)k\frac{e^2}{2a_0}. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Una vez que tenemos el valor esperado de H como función del parámetro variacional S , determinamos éste que lo minimiza, es decir

$$\frac{dE(S)}{dS} = 0,$$

$$2 \left(S - 2Z + \frac{5}{8} \right) + 2S = 0,$$

$$S = Z - \frac{5}{16} = 1,6875. \quad (2.65)$$

Es como si el otro electrón apantallara a la carga nuclear en $0,3124e$ su carga. Para el valor de S obtenido, el valor calculado para la energía del estado fundamental del He con la función de onda variacional propuesta es

$$E(S = 1,6875) = -77,46eV$$

que sólo difiere en un 2% del valor experimental conocido $-79eV$. Notar que se obtiene un valor próximo pero mayor que el exacto, como dice el principio variacional.

2.3. Átomo con N Electrones, Campo Medio

Como ya vimos en la sección anterior, cuando hay partículas idénticas el principio de Pauli exige que cualquier intercambio de las marcas usadas para identificar dos de ellas debe dejar la función de onda inalterada si las partículas son bosones y debe cambiar su signo si son fermiones. En nuestro caso, en que tratamos con electrones, que son fermiones de espín $1/2$, la función de onda total del sistema debe cambiar de signo al intercambiar los subíndices a dos de ellos. Esto se suele escribir en caso de partículas independientes como un determinante de Slater

$$\Psi_A(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_\alpha(1) & \varphi_\beta(1) & \cdots & \varphi_\nu(1) \\ \varphi_\alpha(2) & \varphi_\beta(2) & \cdots & \varphi_\nu(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_\alpha(N) & \varphi_\beta(N) & \cdots & \varphi_\nu(N) \end{vmatrix}. \quad (2.66)$$

En esta notación, las etiquetas $1, 2, \dots$ se refieren a todas las coordenadas espaciales y de espín de la partícula $1, 2, \dots$, respectivamente. Los subíndices griegos indican todos los números cuánticos que identifican a un estado de una sola partícula n, ℓ, m_ℓ, s, m_s . Intercambiar dos electrones entre sí equivale a permutar dos filas del determinante, lo que lleva a un cambio de signo como requiere el principio de Pauli para fermiones. Además, es una consecuencia inmediata de esta notación que no podemos tener dos electrones ocupando el mismo estado cuántico. Si tenemos dos electrones con las mismas etiquetas, entonces equivale a decir que dos columnas del determinante son iguales y, por tanto, el determinante es nulo. Por este motivo, las funciones de onda tipo determinante de Slater son las apropiadas para tratar sistemas de fermiones idénticos. Sin embargo, debido a que trabajar con el determinante de Slater es complicado, muchas veces se usa el principio de Pauli de un modo simplificado exigiendo solamente que no pueda haber dos electrones con todos los números cuánticos iguales y escribiendo la función de onda de un sistema de N electrones como un producto

$$\Psi_A(1, 2, \dots, N) = \varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2)\cdots\varphi_\nu(N), \quad (2.67)$$

con $\alpha \neq \beta \dots \neq \nu$.

Ya hemos realizado un estudio de las características fundamentales de la función de onda de un sistema de N electrones, ahora vamos a escribir el hamiltoniano de este sistema. Dicho hamiltoniano lleva los términos de energía cinética de cada electrón y su interacción con el núcleo. Además, hay que incluir las interacciones entre los electrones (supondremos sólo interacciones a dos cuerpos)

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{ke^2}{r_{ij}}. \quad (2.68)$$

La primera sumatoria indica que no se incluye los términos con $j = i$ y el factor $1/2$ se introduce para no contar dos veces las interacciones (la interacción del electrón 1 con el 2 es igual que la del 2 con el 1). Cada hamiltoniano h_i es un hamiltoniano central de tipo hidrogenoide

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Zke^2}{r_i}. \quad (2.69)$$

La aproximación más simple consiste en considerar electrones independientes. Esto supone despreciar todas las interacciones $\frac{ke^2}{r_{ij}}$ frente a los h_i . Ya vimos en el caso del He que ésta no era una buena aproximación y daba lugar a errores del 40% para el cálculo de la energía del estado fundamental (incluso el error será mayor para sistemas de muchos electrones, pues hay muchos términos del tipo $\frac{ke^2}{r_{ij}}$). Si se quiere mejorar la aproximación, pero manteniendo la idea de electrones independientes, podemos, como en la sección anterior, absorber parte de las interacciones no centrales electrón-electrón en un campo central efectivo y dejar el resto (que se espera sea pequeño) para tratarlo en forma de perturbaciones. En esta aproximación, sobre cada electrón actúa la carga del núcleo y un potencial central que reemplaze el efecto de todos los demás electrones. En la medida en que la distribución de los demás ($N - 1$) electrones no tenga simetría esférica, tampoco la tendrá el campo efectivo. En ese caso se suele aproximar este campo efectivo por un campo promedio central (se promedia en todas las direcciones $\int d\Omega/(4\pi)$). Aquello que no describa este potencial central promedio se denomina interacción residual y se trata como una perturbación.

En la aproximación de campo central promedio, el campo que interactúa con un electrón es el central del núcleo más el promedio central del que crean los demás electrones. El campo global es central, así los resultados obtenidos en la sección anterior para un potencial central se pueden aplicar. Es decir, las funciones de onda monoeléctricas están caracterizadas por los números cuánticos n, ℓ, m_ℓ, s, m_s y se pueden separar en una parte radial, otra angular (armónicos esféricos) y una de espín

$$\varphi_{n,\ell,m_\ell,s,m_s}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \frac{u_{n\ell}(r)}{r} Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \chi_{sm_s}(\xi_s).$$

Sólo hay que resolver la ecuación de Schrödinger radial en una dimensión para obtener las funciones de onda radiales $u_{n\ell}(r)$. Una vez obtenidas éstas, ya podemos formar el determinante de Slater para los N electrones y obtener la función de onda del sistema de N electrones. Sin embargo, para obtener las funciones de onda radiales de una sola partícula hay que elegir el campo central promedio que simule el efecto del resto de electrones sobre uno de ellos, ¿cómo elegir ese campo central promedio de forma más eficiente? En esta sección vamos a discutir brevemente algunos de los métodos que se usan,

en particular un método semiclásico denominado método Thomas-Fermi y dos métodos cuánticos, el método de Hartree (que usa la versión menos restrictiva del principio de Pauli) y el método de Hartree-Fock (que usa el principio de Pauli estricto) [12].

2.3.1. Método de Thomas-Fermi

Durante 1928, Thomas y Fermi desarrollaron de modo independiente una teoría semiclásica para calcular el estado fundamental de átomos con N electrones. En ella, el campo central promedio que siente un electrón en el átomo multielectrónico se obtiene de la autoconsistencia que debe existir entre la densidad electrónica media $\rho_e(r)$ ($-e\rho_e(r)$ será entonces la densidad de carga) y el potencial eléctrico $V(r)/(-e)$ ($V(r)$ es la energía potencial eléctrico) donde se encuentra el electrón:

1. Por una parte, clásicamente esas dos magnitudes están relacionadas por la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \left[\frac{V(r)}{-e} \right] = -4\pi(-e\rho_e(r)).$$

2. Por otra parte, de la teoría del gas de Fermi se obtiene cuánticamente otra relación entre las mismas magnitudes

$$[-V(r)] = \frac{\hbar^2}{2m} 3^{2/3} \pi^{4/3} (\rho_e(r))^{2/3}.$$

De la primera relación, la densidad de carga electrónica determina el potencial eléctrico y, de la segunda, el potencial determina cuántos electrones se encuentran ligados con él. Como han de cumplirse ambas condiciones despejamos $\rho_e(r)$ de la segunda y sustituimos en la primera, y obtenemos

$$\begin{aligned} \nabla^2 \left[\frac{V(r)}{-e} \right] &= -4\pi e \left[\frac{2m}{\hbar^2 3^{2/3} \pi^{4/3}} \right]^{3/2} [V(r)]^{3/2}, \\ &= \frac{4e 2^{3/2} m^{3/2}}{3\pi \hbar^3} [-V(r)]^{3/2}. \end{aligned} \quad (2.70)$$

Como $V(r)$ es central, sólo depende de r , la única parte del operador nabla que no se anula es la radial y queda

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} [-V(r)] \right) = -4\pi e \left[\frac{2m}{\hbar^2 3^{2/3} \pi^{4/3}} \right]^{3/2} [V(r)]^{3/2}, \quad (2.71)$$

que es la ecuación que proporciona $V(r)$. Para facilitar su solución escribimos la energía potencial $V(r)$ como la correspondiente al núcleo multiplicada por una función de r que debe incluir el apantallamiento del resto de los electrones,

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}\chi(r). \quad (2.72)$$

La función $\chi(r)$ es ahora nuestra función incógnita, lleva la corrección que para cada r producen los electrones sobre la carga del núcleo. Además, se suele hacer un cambio de variables para simplificar la escritura. Se reescala la variable r de la forma

$$r = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{me^2 Z^{1/3}} x \approx 0,885a_0 Z^{1/3} x$$

o equivalentemente

$$x \approx 1,130 \frac{1}{Z^{1/3}} \frac{r}{a_0}$$

donde a_0 es el radio de Bohr. Introduciendo este cambio de variable en (2.71) y el cambio de $V(r)$ a $\chi(r)$ se obtiene la ecuación diferencial de Thomas-Fermi

$$x^{1/2} \frac{d^2 \chi(x)}{dx^2} = [\chi(x)]^{3/2}, \quad (2.73)$$

imponiendo las condiciones de contorno

- si $r \rightarrow 0 \Rightarrow V(r) \rightarrow -\frac{Ze^2}{r}$ o, lo que es lo mismo, cuando $x \rightarrow 0$; $\chi(0) \rightarrow 1$.
- cuando $r \rightarrow \infty \Rightarrow rV(r) \rightarrow -e^2$. Lo que significa que si r es muy grande (el electrón está muy lejos del núcleo) y los $(Z - 1)$ electrones restantes apantallan $(Z - 1)$ cargas positivas del núcleo. Además, se suele hacer una aproximación adicional que consiste en despreciar e^2 frente a Ze^2 con lo que

$$x \rightarrow \infty \Rightarrow \chi(\infty) \rightarrow 0.$$

Con esas condiciones la solución numérica de la ecuación de Thomas-Fermi la representamos en la figura 2.4. La función $\chi(x)$ se va haciendo cada vez más pequeña al aumentar x (o r), lo que significa, según la ecuación (2.72), que cuanto más lejos del núcleo está el

electrón más apantallamiento sufre la carga del núcleo. Obtenido $\chi(x)$ tenemos el potencial central promedio a través de (2.72). Si consideramos éste potencial en la ecuación de Schrödinger radial, la resolvemos numéricamente y obtenemos sus autofunciones $u_{n\ell}(r)$. Con ello tenemos las autofunciones del hamiltoniano monoeléctrico y sus autovalores (energías). Las funciones de onda monoeléctricas con este potencial central promedio serán

$$\varphi_{n,\ell,m_\ell,s,m_s}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \frac{u_{n\ell}(r)}{r} Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \chi_{sm_s}(\xi_s),$$

con $n = 1, 2, \dots$; $\ell = n-1, n-2, \dots, 0$; $m_\ell = \pm\ell, \pm(\ell-1), \dots, 0$; $s = 1/2$ y $m_s = \pm 1/2$. A cada una le corresponde una energía $E_{n\ell}$. La función de onda de N electrones será (2.66) o (2.67) poniendo como funciones monoeléctricas φ_α las calculadas aquí. La energía del estado correspondiente será $E = \sum_{i=1}^N E_{\alpha i}$.

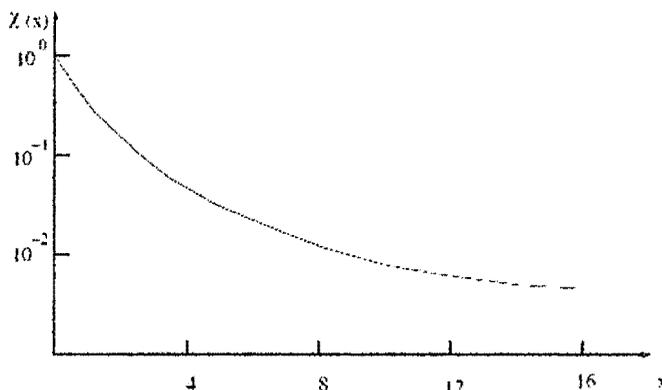


Figura 2.4: Solución numérica de la ecuación de Thomas-Fermi (2.73).

2.3.2. Campo Central Autoconsistente de Hartree

Cuando se tiene un átomo con muchos electrones (N), el hamiltoniano del sistema incluye los términos de energía cinética de cada electrón, los términos de energía potencial debido a la interacción de cada electrón con el núcleo y los términos de energía potencial debido a la interacción entre cada pareja de electrones (sólo consideramos interacciones a dos cuerpos). Por tanto, el hamiltoniano del sistema será

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - k \frac{Ze^2}{r_i} + k \sum_{j>i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right). \quad (2.74)$$

Es decir se debe resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para N electrones y el núcleo

$$\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - k \frac{Ze^2}{r_i} + k \sum_{j>i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.75)$$

Ésta es una ecuación diferencial en $3N$ dimensiones que, en general, es imposible de resolver analíticamente. Por tanto, hay que hacer un tratamiento aproximado. En el método de Hartree se usa el principio variacional.

Como en el caso del He que estudiamos en la sección anterior, facilita mucho las cosas el poder estudiar los electrones como si fueran independientes en primera aproximación. Hartree propone que partamos para la descripción del sistema de N electrones de una función de onda variacional que sea el producto de N funciones de onda monoeléctricas (esto implica una aproximación de partida pues la ecuación anterior no permite separar la ecuación de N cuerpos en interacción en N ecuaciones de 1 cuerpo debido a las interacciones electrón-electrón). En el método de Hartree aceptamos que las funciones de ondas de N electrones en interacción es el producto de N funciones de onda de una partícula normalizadas, aunque no sabemos a priori la forma de éstas

$$\Psi_\nu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_{\alpha 1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\alpha 2}(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_{\alpha N}(\mathbf{r}_N). \quad (2.76)$$

Ésta será la función de onda de prueba de Hartree donde en vez de tener parámetros numéricos son las propias funciones monoeléctricas las que pueden variar. El principio variacional nos va a permitir elegir la forma óptima de las funciones de onda monoeléctricas, dentro de la aproximación inicial de electrones independientes. Recordemos cómo se usa el principio variacional: i) se propone una función de onda prueba, ii) se calcula el valor esperado de H con esa función de onda prueba, iii) se minimiza el valor esperado de H con respecto a los parámetros variacionales. Así, con la onda variacional, calculamos el valor esperado de H en esa función de prueba

$$\begin{aligned} \langle \Psi_\nu | H | \Psi_\nu \rangle = & \sum_{i=1}^N \left[\int d^3r_i \varphi_{\alpha i}^*(\mathbf{r}_i) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - k \frac{Ze^2}{r_i} \right. \right. \\ & \left. \left. + k \sum_{j>i} \int d^3r_j \frac{\varphi_{\alpha j}^*(\mathbf{r}_j) e^2 \varphi_{\alpha j}(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \varphi_{\alpha i}(\mathbf{r}_i) \right]. \end{aligned} \quad (2.77)$$

Como ya hemos dicho, en el método de Hartree las propias funciones de onda de una partícula $\varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j)$ son las que minimizan el valor esperado de H : $\langle \Psi_\nu | H | \Psi_\nu \rangle$. De forma que cualquier variación infinitesimal $\lambda \delta \varphi_\alpha$ de una de esas funciones monoeléctricas no cambiará el valor esperado de H . Es decir, si cambiamos una función de onda monoeléctrica $\varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k)$ por $\varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k) + \lambda \delta \varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k)$ no debe cambiar en primer orden de λ la normalización de la función de onda, ni el valor esperado de H :

La normalización

$$\int d^3 r_k |\varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k) + \lambda \delta \varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k)|^2 = \int d^3 r_k [|\varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k)|^2 + \lambda (\varphi_{\alpha_k}^*(\mathbf{r}_k) \delta \varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k) + \delta \varphi_{\alpha_k}^*(\mathbf{r}_k) \varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k)) + \lambda^2 |\delta \varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k)|^2] = 1 \quad (2.78)$$

como la función $\varphi_{\alpha_k}^*(\mathbf{r}_k)$ está normalizada, tenemos que cancelar el término lineal en λ

$$\int d^3 r_k (\varphi_{\alpha_k}^*(\mathbf{r}_k) \delta \varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k) + \delta \varphi_{\alpha_k}^*(\mathbf{r}_k) \varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k)) = 0. \quad (2.79)$$

Veamos ahora la variación en primer orden en λ del valor esperado de H al cambiar infinitesimalmente una de las funciones de onda monoeléctricas. A continuación presentamos en a) las correcciones en los términos de energía cinética, en b) las correcciones en los términos de interacción con el núcleo y en c) las correcciones en los términos de interacción electrón-electrón:

a)

$$\lambda \sum_k \int d^3 r_k \left[\delta \varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 \right) \varphi_{\alpha_k}^*(\mathbf{r}_k) + \delta \varphi_{\alpha_k}^*(\mathbf{r}_k) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 \right) \varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k) \right], \quad (2.80)$$

b)

$$\lambda \sum_k \int d^3 r_k \left[\varphi_{\alpha_k}^*(\mathbf{r}_k) \left(-k \frac{Ze^2}{r_k} \right) \delta \varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k) + \delta \varphi_{\alpha_k}^*(\mathbf{r}_k) \left(-k \frac{Ze^2}{r_k} \right) \varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k) \right], \quad (2.81)$$

c)

$$\lambda k e^2 \sum_k \sum_{j>k} \int d^3 r_k \int d^3 r_j \frac{1}{r_{kj}} [(\delta \varphi_{\alpha_k}^*(\mathbf{r}_k) \varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k) + \delta \varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k) \varphi_{\alpha_k}^*(\mathbf{r}_k)) |\varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j)|^2 + |\varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k)|^2 (\delta \varphi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}_j) \varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j) + \delta \varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j) \varphi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}_j))], \quad (2.82)$$

que si sustituimos $\sum_{j>k}$ por $\frac{1}{2}\sum_{j\neq k}$ y tenemos en cuenta que los dos sumandos que aparecen en esa ecuación son idénticos, intercambiando k por j y teniendo en cuenta que \mathbf{r}_k y \mathbf{r}_j son variables de integración, podemos escribir como

$$\lambda k e^2 \sum_k \sum_{j\neq k} \int d^3 r_k \int d^3 r_j \frac{1}{r_{kj}} (\delta\varphi_{\alpha k}^*(\mathbf{r}_k)\varphi_{\alpha k}(\mathbf{r}_k) + \delta\varphi_{\alpha k}(\mathbf{r}_k)\varphi_{\alpha k}^*(\mathbf{r}_k)) |\varphi_{\alpha j}(\mathbf{r}_j)|^2. \quad (2.83)$$

Para que el valor esperado de H no cambie en primer orden en λ debemos anular la suma de a)+b)+c) con la condición adicional de que no cambie (también en primer orden en λ) la norma de los estados monoeléctricos. Éste es un problema típico de minimización con restricciones, para lo cual usamos el método de los multiplicadores de Lagrange

$$a)+b)+c) - \epsilon_k \int d^3 r_k (\delta\varphi_{\alpha k}^*(\mathbf{r}_k)\varphi_{\alpha k}(\mathbf{r}_k) + \delta\varphi_{\alpha k}(\mathbf{r}_k)\varphi_{\alpha k}^*(\mathbf{r}_k)) = 0 \quad (2.84)$$

donde ϵ_k es un multiplicador de Lagrange. Si tenemos en cuenta que las variaciones $\delta\varphi_{\alpha}$ son arbitrarias, podemos considerar $\delta\varphi_{\alpha}$ y $\delta\varphi_{\alpha}^*$ como variaciones independientes y escribir

$$\sum_k \int d^3 r_k \times \delta\varphi_{\alpha k}^*(\mathbf{r}_k) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m} - k \frac{Ze^2}{r_k} + \sum_{j\neq k} \int d^3 r_j \frac{ke^2 |\varphi_{\alpha j}(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|} \right] \varphi_{\alpha k}(\mathbf{r}_k) = \sum_k \epsilon_k \int d^3 r_k \delta\varphi_{\alpha k}^*(\mathbf{r}_k)\varphi_{\alpha k}(\mathbf{r}_k), \quad (2.85)$$

lo que, como las $\delta\varphi_{\alpha}^*$ son arbitrarias, lleva a la ecuación de Hartree

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - k \frac{Ze^2}{r_k} + \sum_{j\neq k} k \int d^3 r_j \frac{e^2 |\varphi_{\alpha j}(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|} \right] \varphi_{\alpha k}(\mathbf{r}_k) = \epsilon_k \varphi_{\alpha k}(\mathbf{r}_k). \quad (2.86)$$

También existe una ecuación equivalente que es su compleja conjugada. La ecuación de Hartree es una ecuación difícil de resolver pero, al menos, es una ecuación de una sola partícula que, una vez resuelta, permitirá construir la función de onda del sistema de N electrones como en (2.76). La ecuación de Hartree es una ecuación para el electrón k en la que el potencial que siente es el atractivo del núcleo más el repulsivo debido a una densidad de carga $e |\varphi_{\alpha j}(\mathbf{r}_j)|^2$, de todos los demás electrones (término de Coulomb o directo)

$$V_k(\mathbf{r}_k) = -k \frac{Ze^2}{r_k} + \sum_{j\neq k} k \int d^3 r_j \frac{e^2 |\varphi_{\alpha j}(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.87)$$

Como no conocemos las densidades de carga $-e |\varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j)|^2$ debemos resolver el problema de forma autoconsistente: 1) se propone un conjunto de ondas monoeléctricas $\{\varphi_{\alpha_j}^{(0)}(\mathbf{r}_j)\}$ que obtenemos de un potencial de una partícula simple, por ejemplo un oscilador armónico, 2) con ellas calculamos la densidad de carga y el potencial efectivo promedio correspondiente $V_k(\mathbf{r}_k)$ (2.87), 3) con ese potencial resolvemos la ecuación de Hartree (2.86), ésta es una ecuación de autovalores que nos proporciona los autovalores y autovectores (nuevas funciones de onda monoparticulares) $\{\varphi_{\alpha_j}^{(1)}(\mathbf{r}_j)\}$ y 4) comparamos las funciones obtenidas con las originales y si son diferentes volvemos a empezar el proceso desde el punto 1) pero ahora usando las funciones que acabamos de obtener $\{\varphi_{\alpha_j}^{(1)}(\mathbf{r}_j)\}$. El proceso continúa hasta que se logra la autoconsistencia; es decir, hasta que las funciones de entrada en el punto 1) sean iguales (dentro de un margen) a las que se obtienen al resolver la ecuación de Hartree. Las cosas se simplifican aún más si el campo de Hartree (2.87) lo hacemos central promediando sobre los ángulos θ y ϕ

$$V_k(r) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta V_k(\mathbf{r}_k). \quad (2.88)$$

En ese caso, las funciones de onda monoeléctricas están definidas por las etiquetas $(n_k, \ell_k, m_{\ell_k}, m_{s_k})$ y ya sabemos que su parte angular viene dada por los armónicos esféricos. Sólo hay que resolver la parte radial ya que ahora el potencial no es del tipo $1/r$ como el coulombiano. En general, ya no habrá degeneración en ℓ como ocurría en el átomo de H.

2.3.3. Campo Autoconsistente de Hartree-Fock

En el caso del método de Hartree el principio de Pauli se cumple en su versión más antigua, y menos restrictiva, según la cual los números cuánticos α_i para cada función de onda de una partícula deben ser distintos. Ya sabemos que la forma rigurosa debe tener en cuenta el principio de Pauli, es decir, la función de onda de los N electrones es completamente antisimétrica bajo el intercambio de las etiquetas de cualquier par de electrones. Eso se consigue usando como función de onda prueba un determinante de

Slater

$$\Psi_A(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_\alpha(1) & \varphi_\beta(1) & \cdots & \varphi_\nu(1) \\ \varphi_\alpha(2) & \varphi_\beta(2) & \cdots & \varphi_\nu(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_\alpha(N) & \varphi_\beta(N) & \cdots & \varphi_\nu(N) \end{vmatrix},$$

en vez de la simple función de onda producto

$$\Psi_\nu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1)\varphi_\beta(\mathbf{r}_2)\cdots\varphi_\nu(\mathbf{r}_N) \quad (2.89)$$

de Hartree. Aparte de esto, todo el método es análogo y el tratamiento de la función de onda de prueba lleva a una ecuación un poco más complicada que la de Hartree, que es conocida como la ecuación de Hartree-Fock. En este caso el potencial efectivo lleva incluido unos términos denominados de intercambio (parecidos a los que vimos en el estudio del átomo de He) que tienen en cuenta la correlación de espines. La ecuación de Hartree-Fock es

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - k \frac{Ze^2}{r_k} + \sum_{j \neq k} \int d^3r_j \frac{ke^2 |\varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|} \right] \varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k) - \sum_{j \neq k} k \int d^3r_j \frac{\varphi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}_j) e^2 \varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|} \times \varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_k) = \epsilon_k \varphi_{\alpha_k}(\mathbf{r}_k). \quad (2.90)$$

El problema se resuelve igual que antes de forma autoconsistente y proporciona los orbitales monoeléctronicos que tenemos disponibles para llenar con los electrones del átomo de N electrones.

En la aproximación de campo central tiene sentido mencionar a orbitales de una partícula que se van llenando con electrones y se van ocupando de menor a mayor energía según las restricciones que impone el principio de exclusión de Pauli. Cada estado monoeléctronico viene caracterizado por los números cuánticos (n, ℓ, m, m_s) . Como ya hemos mencionado antes, a diferencia de H, para átomos multielectronicos las energías, si dependen de ℓ . Es decir, fijado un valor n , los electrones que presenten un número cuántico con mayor ℓ , se encontrarán en promedio, más lejos del núcleo, y por lo tanto, observarán la carga de éste más apantallada por el resto de los electrones. Por ello, para un n dado, los electrones con mayor ℓ se encontrarán menos ligados [10].

2.4. Teoría del Funcional Densidad

Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia, en particular la teoría de Hartree-Fock y los derivados de este formalismo, se basan en una función de onda multielectrónica. Si bien esta solución de la ecuación de Schrödinger permite describir de forma exacta el comportamiento de los sistemas muy pequeños, su capacidad de predicción se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente o menos aún analíticamente. La Teoría del Funcional Densidad (DFT) reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental. Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de onda y por lo tanto más fácil de calcular y en la práctica son accesibles a sistemas mucho más complejos. La función de onda de un sistema de N electrones depende de $3N$ variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables. Una desventaja es que, salvo los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema. En la práctica, se usan funcionales que se han comprobado que dan buenos resultados.

Para resolver el problema de un sistema de muchos electrones se puede utilizar la Teoría de Hartree-Fock (HF) con cierto grado de aproximación, que transforma el problema de N cuerpos en N problemas de un cuerpo. Donde la función de onda total ψ , que depende de las coordenadas de los N electrones, es el objeto fundamental. Sin embargo, existe otra manera de resolver el problema, en que el objeto fundamental es la densidad electrónica total $\rho(r)$ [13]. Es decir, una ecuación de Schrödinger de N electrones con una función de onda de $3N$ variables (si no consideramos el espín) puede ser escrita como una ecuación de la densidad electrónica con solamente tres variables. La solución exacta fue dada por Hohenberg y Kohn (HK) en 1964 [6] y es conocida como la Teoría del Funcional Densidad. Por ese trabajo Walter Kohn recibió el premio Nobel de Química en 1998 [14]. Un importante avance en la aplicabilidad de la DFT fue hecho en 1965 por Kohn y Sham [7]. La aplicación de la Teoría del Funcional Densidad en átomos, moléculas y sólidos vienen creciendo bastante y desde la última década se ha mostrado el método más eficiente

para el cálculo de propiedades electrónicas y estructurales del estado fundamental.

2.4.1. Relación de Thomas-Fermi-Dirac

Antes de discutir la Teoría del Funcional Densidad, veamos algunos trabajos anteriores que fueron decisivos para la formulación HK. Los primeros trabajos fueron publicados independientemente por Thomas (1927) y Fermi (1928), originando la formulación conocida como la aproximación de Thomas-Fermi (TF), la cual describiremos como el funcional de Thomas-Fermi. El trabajo de Thomas fue publicado con el título *Cálculo de Campos Atómicos*. Su trabajo está basado en cuatro hipótesis:

1. se desprecia las correcciones relativista;
2. en el átomo hay un campo efectivo dado por un potencial v , dependiendo solamente de la distancia r de los núcleos de carga nuclear Ze , tal que

$$\begin{aligned}v &\rightarrow 0 \quad \text{cuando } r \rightarrow \infty \\vr &\rightarrow Ze \quad \text{cuando } r \rightarrow 0;\end{aligned}$$

3. los electrones están distribuidos uniformemente en espacio de fase de dimensión seis. Cada par de electrones ocupa un volumen de h^3 , siendo h la constante de Planck;
4. el potencial v es determinado por la carga nuclear y su distribución electrónica.

Iniciamos, considerando un gas de electrones libres confinados en una caja cúbica de lado $L = V^{1/3}$. En el caso de electrón libre tenemos que la solución de la ecuación de Schrödinger es dada por ondas planas

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.91)$$

con energía

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.92)$$

Imponiendo las condiciones de contorno $e^{ik_x L} = 1$, $e^{ik_y L} = 1$ y $e^{ik_z L} = 1$, obtenemos que $k_x = n_x 2\pi/L$, $k_y = n_y 2\pi/L$ y $k_z = n_z 2\pi/L$, con n_x , n_y y n_z siendo números enteros. Entonces, los vectores de onda permitidos son aquellos que en el espacio de los \mathbf{k} son dados por múltiplos de $2\pi/L$. Cada punto \mathbf{k} ocupa un volumen $(2\pi/L)^3$, esto es

$$\Omega_k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3. \quad (2.93)$$

El volumen total será dado por una esfera de radio k_F (los electrones más energéticos),

$$\Omega_t = \frac{4}{3}\pi k_F^3. \quad (2.94)$$

Por lo tanto, para el número total de electrones N , considerando que cada estado \mathbf{k} tenga electrones con espín α y espín β , tenemos

$$N = 2 \frac{\Omega_t}{\Omega_k} = \frac{k_F^3 V}{3\pi^2}, \quad (2.95)$$

y la densidad electrónica será dada por

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (2.96)$$

Ahora, escribiendo una ecuación clásica para el electrón en el estado \mathbf{k} , donde $v(\mathbf{r})$ es el potencial electrostático, tenemos que en cualquier volumen dentro del átomo el vector \mathbf{k} está relacionado a la energía por

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} - ev(\mathbf{r}). \quad (2.97)$$

Como no hay singularidad en la densidad de carga para $R \leq r$, el potencial $v(\mathbf{r})$ y el campo eléctrico deben ser continuos

$$v(r) = \frac{Z_{ef}e}{r}, \quad (2.98)$$

para $r > R$, donde R es el radio del ión positivo de carga Z_{ef} . Asimismo, debemos tener para $r = R$

$$v(R) = \frac{Z_{ef}e}{R}, \quad (2.99)$$

y

$$\left. \frac{dv(r)}{dr} \right|_{r=R} = -\frac{Z_{ef}e}{R^2}. \quad (2.100)$$

Como el electrón debe estar ligado, su energía evidentemente será menor que la energía potencial $-ev(\mathbf{r})$ en la superficie. Es decir, la energía del electrón no puede ser mayor cuando ocupa el estado \mathbf{k} máximo, $\mathbf{k} = k_F$. De forma que

$$\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = e[v(\mathbf{r}) - v(\mathbf{R})]. \quad (2.101)$$

En el modelo de Thomas-Fermi utilizando (2.96) y (2.101), se obtiene v y ρ vía ecuación de Poisson

$$\nabla^2 v(\mathbf{r}) = -4\pi e \rho(\mathbf{r}), \quad (2.102)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left[\frac{2me}{\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} [v(\mathbf{r}) - v(\mathbf{R})]^{\frac{3}{2}}. \quad (2.103)$$

Note que la expresión arriba debe ser usada cuando $v(\mathbf{r}) \geq v(\mathbf{R})$, caso contrario $\rho = 0$. Soluciones numéricas para el caso de simetría esférica puede ser obtenida con relativa facilidad. Escribiendo $v(\mathbf{r})$ con simetría esférica, tal que $v(\mathbf{r}) \equiv v(r)$, definimos

$$\tilde{v}(r) = \frac{r}{Ze} [v(r) - v(R)]. \quad (2.104)$$

Usando las variables $x = r/a$ con

$$a = \left(\frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,88534Z^{-\frac{1}{3}} \frac{\hbar^2}{me^2}, \quad (2.105)$$

obtenemos una ecuación universal, conocida como *relación de Thomas-Fermi*

$$\frac{d^2 \tilde{v}}{dx^2} = \frac{\tilde{v}^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}}, \quad (2.106)$$

de forma que la condición de contorno proporciona, según hipótesis 2.

$$\tilde{v}(0) = 1 \quad (2.107)$$

y para $x = R/a$, tenemos $\tilde{v}(x) = 0$; además de (2.104) se tiene

$$\left. \frac{d\tilde{v}(r)}{dr} \right|_R = \left. \frac{v(r) - v(R)}{Ze} \right|_R + \left. \frac{rv'(r)}{Ze} \right|_R. \quad (2.108)$$

El primer término del lado derecho se anula para $r = R$ y sabiendo que $v'(R) = -Z_{ef}e/R^2$, tenemos

$$x\tilde{v}'(x) = \frac{-Z_{ef}}{Z}. \quad (2.109)$$

Note que con esas condiciones de contorno podemos obtener la cantidad de electrones dentro de cualquier esfera. Usando (2.103) y (2.104), obtenemos

$$4\pi \int_0^R \rho(r)r^2 dr = Z \int_0^x x\sqrt{x}\tilde{v}(x)^{\frac{3}{2}} dx, \quad (2.110)$$

y usando el hecho que $\sqrt{x}\tilde{v}'' = \tilde{v}^{\frac{3}{2}}$, tenemos

$$Z \int_0^x x\tilde{v}'' dx = Z \{ \tilde{v}(0) + x\tilde{v}'(x) \}, \quad (2.111)$$

que, con (2.107) y (2.109) resulta en

$$4\pi \int_0^R \rho(r)r^2 dr = Z - Z_{ef}. \quad (2.112)$$

Nótese que la expresión (2.103) puede ser obtenida del principio variacional donde la energía total es un funcional de la densidad ρ , escrito en la forma

$$E[\rho] = \lambda \int \rho \frac{5}{3} d^3r - e \int \rho v_N d^3r - \frac{1}{2} e \int \rho v_e d^3r + U_{NN}, \quad (2.113)$$

donde $\lambda = (3h^2/10m)(3/8\pi)^{2/3}$, v_N es el potencial debido a los núcleos y v_e es el potencial debido a los electrones. La primera integral representa la energía de los electrones, la segunda integral la energía debido a la interacción electrón-núcleo, la tercera integral es la expresión clásica de la energía de interacción electrón-electrón o el término de Hartree y el término U_{NN} la interacción núcleo-núcleo. Imponiendo que $E[\rho]$ tenga un valor estacionario con respecto a la variación en la densidad ρ , sujeto a la condición que el número de electrones permanezca constante, obtenemos la relación (2.103) de Thomas-Fermi a través de la expresión

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ E[\rho] - \nu(R) \int \rho d^3r \right\} = 0. \quad (2.114)$$

Nótese que $\nu(R)$ es el multiplicador de Lagrange que garantiza la normalización.

El funcional de energía $E[\rho]$, presentado en (2.113), puede ser reescrito incluyendo la energía de intercambio de un gas de electrones, el que fue propuesto en 1930 por Dirac, originando las ecuaciones conocidas como *Thomas-Fermi-Dirac*. El término de energía de intercambio por unidad de volumen para una gas de electrones libres es dado por

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4}e^2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}, \quad (2.115)$$

de forma que $E(\rho)$, el funcional de *Thomas-Fermi-Dirac*, es escrito como

$$E[\rho] = \lambda \int \rho^{\frac{5}{3}} d^3r - e \int \rho v_N d^3r - \frac{1}{2} e \int \rho v_e d^3r + U_{NN} - \frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3r. \quad (2.116)$$

Imponiendo que $E(\rho)$ sea estacionario con respecto a la variación de la densidad electrónica ρ , tenemos la ecuación de *Thomas-Fermi-Dirac*

$$\rho = \frac{8\pi}{3h^3} (2me)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{(2me^3)^{\frac{1}{2}}}{h} + \left(v - v(R) + \frac{2me^3}{h} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^3. \quad (2.117)$$

2.4.2. Fundamentos de la DFT

La Teoría del Funcional Densidad está sustentada en dos teoremas propuestos por Hohenberg y Kohn [6]. Consideremos un sistema con N electrones siendo $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ el vector posición del i -ésimo electrón.

Teorema 2.1. *El potencial externo $v(\mathbf{r})$ sentidos por los electrones es un funcional único de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.*

Demostración: Sea ψ el estado fundamental del sistema, caracterizado por un hamiltoniano \hat{H} con un potencial externo $v(\mathbf{r})$, donde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ (energía cinética, energía de interacción electrón-electrón y la energía potencial). Supongamos que existe otro potencial externo $v'(\mathbf{r})$, resultando un \hat{H}' y un estado fundamental ψ' . Por hipótesis, consideraremos que los dos potenciales llevan la misma densidad $\rho(\mathbf{r})$. Trataremos aquí estados no degenerados, sin embargo, la prueba puede ser extendida para sistemas degenerados.

Tenemos por el Teorema Variacional que

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle \\ E' &= \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi \rangle \end{aligned}$$

o

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \quad (2.118)$$

Recordando que

$$\rho(\mathbf{r}) = \left\langle \psi \left| \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right| \psi \right\rangle,$$

y

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i),$$

tenemos

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N),$$

o

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_i v(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \int d^3 r_{i+1} \dots \int d^3 r_N \psi^* \psi, \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3 r. \end{aligned}$$

Utilizando el resultado de la ecuación anterior en la expresión (2.118), tenemos

$$E < E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3 r. \quad (2.119)$$

Si repetimos el procedimiento para $\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle$, obtenemos

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3 r, \quad (2.120)$$

es decir,

$$E + E' < E' + E. \quad (2.121)$$

Entonces, como asumimos la misma densidad $\rho(\mathbf{r})$ para $v \neq v'$, obtenemos un absurdo de acuerdo al hecho que $\psi \neq \psi'$. Para evitar esto, debemos concluir la unicidad de $\rho(\mathbf{r})$ que exige considerar $\psi = \psi'$. En conclusión, el primer teorema dice que la densidad $\rho(\mathbf{r})$ del estado fundamental debe contener la mismas informaciones que la función de onda del estado en cuestión. Del punto de vista práctico, un observable físico designado por el operador \hat{O} es determinado de la siguiente manera:

$$O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.122)$$

Asimismo, este será un funcional único de la densidad.

Teorema 2.2. La energía del estado fundamental $E_0[\rho]$ es mínima para la densidad $\rho(\mathbf{r})$ exacta,

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.123)$$

Demostración: Aquí $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad de un determinado estado ψ ; no necesariamente la densidad proveniente de $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ que es ρ_0 . Entonces

$$\rho \neq \rho_0 \Rightarrow \psi \neq \psi_0, \text{ es decir, } E > E_0$$

$$\rho = \rho_0 \Rightarrow \psi = \psi_0, \text{ es decir, } E = E_0.$$

Dicho de otra forma, el segundo teorema expresa que $E[\rho]$ es un funcional de $\rho(\mathbf{r})$, cuyo valor único es obtenido a través de la densidad electrónica del estado fundamental.

Considerando la ecuación (2.123) lo escribimos en la forma

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (2.124)$$

o

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.125)$$

En (2.123) $F[\rho]$ es un funcional universal válido para cualquier sistema coulombiano y el término $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ depende del sistema en cuestión.

Análogamente a (2.125), tenemos

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle, \quad (2.126)$$

donde ψ_0 es la función de estado fundamental. Como ρ_0 determina ψ_0 y ρ determina ψ , asumiendo que tanto ρ_0 como todos los ρ son determinados por un potencial externo, esto es, que son v -representables, entonces podemos aplicar el teorema variacional, es decir

$$\begin{aligned} E[\psi_0] &< E[\psi], \\ \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle &< \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \\ F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle &< F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \end{aligned}$$

o

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (2.127)$$

2.4.3. Ecuaciones de Kohn-Shan y Aproximaciones para el Funcional $E_{xc}[\rho]$

Motivado por el hecho que las interacciones de Coulomb son de largo alcance, es convenientemente separar del funcional universal $F[\rho]$ la parte coulombiana clásica,

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho], \quad (2.128)$$

tal que

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho]; \quad (2.129)$$

aquí $G[\rho]$ también es una funcional universal. Note que esa separación en un caso simple ya fue discutida anteriormente, ver ecuación (2.113). Hasta el momento todo lo que se ha discutido es una teoría general y nada se ha indicado sobre la forma del funcional $G[\rho]$. En 1965, Kohn y Sham [7] fueron los primeros en presentar una estrategia para el cálculo de la estructura electrónica de sistemas envueltas de muchas partículas con el uso de $E[\rho]$. Vimos que la energía del estado fundamental de un gas de electrones no homogéneo interactuando con un potencial externo estático $v(\mathbf{r})$ es escrito en la forma de la ecuación (2.129). El funcional $G[\rho]$ puede ser escrito en la forma

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{xc}[\rho]; \quad (2.130)$$

donde $T_0[\rho]$ es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con densidad $\rho(\mathbf{r})$, y $E_{xc}[\rho]$ que contiene la energía de intercambio y la energía de correlación de un sistema interactuante con densidad $\rho(\mathbf{r})$. La parte que contiene la corrección de la energía cinética también está en ese funcional $E_{xc}[\rho]$. Obviamente, la fórmula funcional exacta para el intercambio no es simple, ni tampoco conocida. Consideremos entonces el funcional de energía

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + T_0[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})E_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d^3r. \quad (2.131)$$

De acuerdo con el teorema variacional, tomando la variación de $E[\rho]$, con el enlace que la carga electrónica total sea fija, tenemos

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N. \quad (2.132)$$

De la condición de extremo incluyendo el enlace (2.132), es decir,

$$\delta \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d^3r - N \right] \right) = 0, \quad (2.133)$$

obtenemos

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3r = 0; \quad (2.134)$$

aquí v_{xc} es el potencial de intercambio-correlación, dado por

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}. \quad (2.135)$$

Escribiendo $T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r$ y dada la densidad de carga auxiliar

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.136)$$

la solución de la ecuación (2.134), satisfaciendo (2.132) y (2.136), puede ser obtenida resolviendo la ecuación de Schrödinger de una partícula

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.137)$$

o

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.138)$$

donde $v^{KS}[\rho]$ es el potencial efectivo de Kohn-Sham, dado por

$$v^{KS} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{xc}(\rho). \quad (2.139)$$

Como v^{KS} depende v_{xc} y éste depende ρ , entonces v^{KS} depende de ρ . Por otro lado, la solución de (2.138) debe ser obtenida a través de un cálculo autoconsistente. Así que, la ecuación (2.138) es conocida como la ecuación de kohn-Sham (KS) y llamaremos \hat{h}^{KS} hamiltoniano de KS.

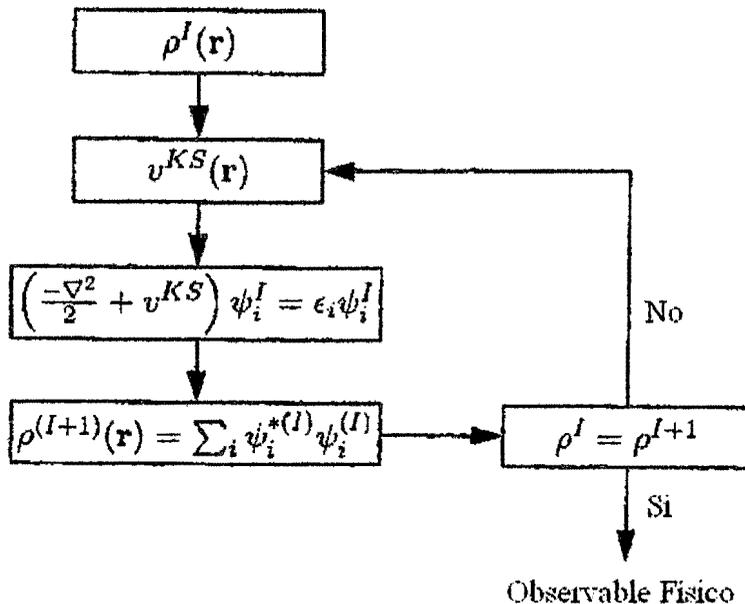


Figura 2.5: Ciclo de autoconsistencia.

El proceso para resolver la ecuación de Kohn-Sham es similar al que vimos anteriormente en el método de Hartree-Fock, un sistema autoconsistente comunmente adaptado y mostrado en la figura 2.5

Note que para términos $v^{KS}[\rho]$ es preciso hacer una elección *a priori* del funcional de intercambio-correlación, $E_{xc}[\rho]$. Existen varias aproximaciones para ese término que vamos a discutir.

En la Aproximación de Densidad Local (Local Density Approximation, LDA), la energía de intercambio-correlación para un sistema de gas de electrones homogéneo de densidad $\rho(\mathbf{r})$ en el punto \mathbf{r} es asumida igual a la energía de intercambio-correlación de un gas de electrones homogéneo con una misma densidad. En esa aproximación se supone todavía que $\rho(\mathbf{r})$ varía suavemente en las proximidades del punto \mathbf{r} . Escribiendo

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) d^3r, \quad (2.140)$$

donde $\epsilon_{xc}^h(\rho)$ es la energía de intercambio-correlación por electrón de un gas de electrones homogéneo de densidad $\rho = \rho(\mathbf{r})$. Siguiendo de (2.135)

$$v_{xc}[\rho] \equiv \frac{d}{d\rho(\mathbf{r})} (\rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h[\rho(\mathbf{r})]). \quad (2.141)$$

Existen varias propuestas para el término de intercambio-correlación por electrón, ϵ_{xc} . Independientemente de la parametrización, en la aproximación LDA el término $E_{xc}[\rho]$ es dado por

$$E_{xc}[\rho] \cong E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))], \quad (2.142)$$

donde se separa el término de intercambio ϵ_x que en el caso del gas homogéneo es obtenido fácilmente [6], y el término de correlación ϵ_c que es complejo y no puede ser determinado exactamente, ni en el caso del gas homogéneo. Ceperley y Alder [15], sin embargo, utilizando una simulación de Monte Carlo Cuántico para un gas de homogéneo e interactuante, se obtiene con alta precisión para varios valores de la densidad.

Un refinamiento del método LDA normalmente utilizada en el formalismo de la DFT es expresar el funcional $E_{xc}[\rho]$ en términos del gradiente de densidad de carga total. Esa aproximación es conocida como la expansión generalizada en términos de gradientes (Generalized Gradient Approximation, GGA) que tiene la siguiente fórmula funcional [8]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d^3r. \quad (2.143)$$

Existen varias propuestas para el funcional E_{xc}^{GGA} ; actualmente las más utilizadas son basadas en los trabajos de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE96) [8].

Algunos son llamados funcionales Híbridos y son aquellos que mezclan una fracción del intercambio de Hartree-Fock con el funcional de intercambio de la DFT. Ese procedimiento se hace partiendo de datos experimentales en sistemas moleculares bien conocidos y por tanto tienen parámetros ajustables, constituyendo una forma semi-empírica de tratar el problema, y un ejemplo es el funcional Híbrido de Becke [16]. Una discusión de los potenciales híbridos puede ser encontrada en la referencia [17].

Para concluir esta sección mostraremos que usando las ecuaciones de KS (2.137) y (2.139), se puede obtener la energía total del sistema en función de los autovalores ϵ_i . Considerando la ecuación de KS

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{xc}[\rho] \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.144)$$

Multiplicando a la izquierda por ψ_i^* , integrando en todo el espacio y sumando sobre

todos los orbitales ocupados tenemos

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T_0[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho d^3r + \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int v_{xc}[\rho] \rho(\mathbf{r}) d^3r. \quad (2.145)$$

Comparando (2.145) con el funciional de energía dado por

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int \epsilon_{xc}[\rho] \rho(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.146)$$

obtenemos

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int \rho(\mathbf{r}) \{ \epsilon_{xc}[\rho] - v_{xc}[\rho] \} d^3r \quad (2.147)$$

que es la energía total escrita en función de los autovalores ϵ_i .

Capítulo 3

Materiales y Métodos

3.1. Materiales

El presente trabajo fue desarrollado a través de métodos computacionales y para su desenvolvimiento se ha utilizado el paquete computacional Wien2k_10, el cual está escrito en lenguaje Fortran 90 y que requiere de un sistema operativo UNIX (LINUX) para su ejecución.

Asimismo, la presente tesis ha sido digitada íntegramente en formato Latex (basicmiktex-2.9.4813). Además, se ha utilizado el programa *Hoja de cálculo de Microsoft Office Excel* para la obtención de las gráficas de optimización de los parámetros puntos k y RK_{max} .

3.2. Método FP-LAPW

Para el presente trabajo de investigación, se ha utilizado métodos computacionales, en este caso el método FP-LAPW, el cual está basada en la Teoría del Funcional Densidad (DFT). FP-LAPW es uno de los métodos con mayor precisión para resolver la ecuación de Kohn-Sham y obtener la densidad de estado, la energía total y los valores propios (bandas de energía) de un sistema de muchos cuerpos (en este caso un cristal), introduciendo un conjunto de funciones base que se adapte al problema general de un sólido. Este método propone la generación de una función de onda particular a partir de ciertos orbitales [18].

3.2.1. Método APW

En el método de Ondas Planas Aumentadas (Augmented Plane Waves, APW) los electrones cerca del núcleo se comportan como en un átomo libre, y pueden ser descritos por funciones de tipo atómicas. Se divide entonces el espacio en dos regiones alrededor de cada átomo¹, se dibuja una esfera de radio R , de tal manera que no se solapen, (denotada por S_α) llamada esfera de *muffin-tin* y la parte del espacio ocupada por dicha esfera es llamada región de *muffin-tin*. El espacio restante, fuera de las esferas, se le llama región intersticial (denotada por I).

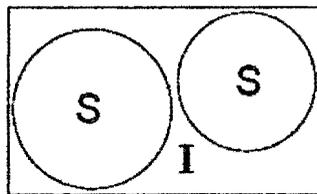


Figura 3.1: Aproximación de *muffin-tin*

Al aplicar la aproximación de *muffin-tin* en un átomo, los estados u orbitales que se encuentran en el exterior de la esfera S_α se le denominan estados de valencia y a los estados dentro de la esfera de *muffin-tin* se les denominan estados de core.

La aproximación APW supone $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ como una superposición de ondas planas en la región intersticial, la cual tiene un comportamiento oscilatorio más rápido en la región S . El método implica aproximar la solución de la ecuación de Schrödinger del cristal mediante una expansión de la función de onda en ondas planas con la misma energía

$$\psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^n \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K},\epsilon(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

donde la suma es sobre los vectores de la red recíproca \mathbf{K} . Para cualquier vector de la red recíproca, las funciones $\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K},\epsilon(\mathbf{k})}$ deben satisfacer la condición de Bloch² [19].

Las ondas planas se definen como:

¹Etiquetando como α a los diferentes átomos. Esta etiqueta es diferente para todos los átomos en la celda unitaria.

²Las funciones de onda se escriben como ondas planas multiplicadas por un factor que cumpla con la periodicidad de la red.

1. $\phi_{\mathbf{k},\epsilon} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ en la región intersticial, para cualquier vector de onda \mathbf{k} y energía ϵ .
2. $\phi_{\mathbf{k},\epsilon}$ debe ser continua en la frontera entre las región atómica e intersticial.
3. $\phi_{\mathbf{k},\epsilon}$ debe satisfacer la ecuación de Schrödinger atómica en la región S .

Estas tres condiciones determinan un único conjunto $\phi_{\mathbf{k},\epsilon}$ para cada sólido. Una onda plana aumentada (APW) usada en la representación de $\psi_{\mathbf{k}}$ se define como

$$\phi_{\mathbf{k},\epsilon} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^\alpha(\mathbf{r}', \epsilon_l) Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}') & \mathbf{r}' \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.2)$$

donde \mathbf{r}' es la posición en un punto dentro de la esfera y que se mide respecto a su centro y $\hat{\mathbf{r}}'$ especifica los ángulos θ' y ϕ' para definir la dirección de \mathbf{r}' en coordenadas esféricas, \mathbf{k} el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin, V el volumen de la celda unitaria y Y_m^l los armónicos esféricos. Cada onda plana se ve aumentada por una función atómica. $u_l^\alpha(\mathbf{r}', \epsilon_l)$ y $Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}')$ son soluciones de la ecuación de Schrödinger de un átomo libre (recuérdese la solución del átomo de hidrógeno). El factor $A_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}}$ se determina requiriendo que la onda plana empalme con la función atómica sobre la superficie total de la esfera (en valor, pero no en pendiente). Con ésta expresión (3.2) se garantiza que la ecuación de Schrödinger satisface ambas regiones, sin embargo, no es posible estimar cuantos vectores de la red recíproca son necesarios para la expansión. En la literatura se menciona que aproximadamente cien vectores de la red recíproca se pueden utilizar para obtener resultados confiables, es decir, que la energía sufre cambios apreciables si se aumenta el número de funciones APW.

En principio existe un número infinito de términos en la ecuación (3.2), lo que forzaría a utilizar un número infinito de $A_{lm}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}}$. En la práctica, tendríamos que truncar en cierto valor l_{max} . Para un l_{max} dado, $Y_m^{l_{max}}(\theta, \phi)$ puede tener a lo sumo $2l_{max}$ nodos a lo largo de un gran círculo (esto es $\theta = 0 \rightarrow 2\pi$ para cualquier valor de ϕ fijo) de la esfera α . Convertido en nodos por unidad de longitud, esto es, $2l_{max}/(2\pi R_\alpha) = l_{max}/(\pi R_\alpha)$. Si una onda plana empalma con esto, debe haber ondas planas por lo menos un número similar de nodos por unidad de longitud disponible. La onda plana con el periodo más corto $2\pi/K_{max}$ tiene $2/(2\pi/K_{max}) = K_{max}/\pi$ nodos por unidad de longitud. El corte para las ondas

planas (K_{max}) y para las funciones angulares (l_{max}) es de calidad comparable si el número de nodos por unidad de longitud es idéntico. Esto trae a la condición $R_{\alpha}K_{max} = l_{max}$, lo que permite determinar un buen l_{max} para un K_{max} dado.

Un valor finito para l_{max} significa que el empalme de cada APW en la frontera de la esfera no será exacto, pero es bastante bueno para trabajar con él. No es útil hacer l_{max} más grande que la condición $R_{\alpha}K_{max}$, pues podría conducir al comportamiento inestable en la frontera de la esfera. Por lo tanto, los radios de *muffin-tin* para los diversos átomos no deben ser tan diferentes.

Una manera de visualizar el significado de una APW es el de pensar en una función oscilante que avanza a través de la celda unitaria. Siempre que encuentre un átomo en su trayectoria, el comportamiento oscilante simple cambia en algo más complejo dentro de la esfera de *muffin-tin* de ese átomo. Sin embargo, los valores de la función dentro y fuera de la esfera se empalman suavemente.

Utilicemos una base APW para determinar los coeficientes $c_{\mathbf{k}}^n$ en la expansión de la función propia buscada. Resulta que para describir exactamente un estado propio $\psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r})$ con la base APW, tenemos que fijar ϵ_l igual al valor propio (o a la energía de la banda) $\epsilon_{\mathbf{k}}^n$ de ese estado. Pero como esto es justamente lo que se está intentando determinar. Debemos forzar a iniciar con un supuesto valor para $\epsilon_{\mathbf{k}}^n$ y tomar este valor como ϵ_l . Ahora se puede determinar las APW, y construir los elementos de matriz de traslape (ya que las APW no son ortogonales) y la matriz hamiltoniana. Luego, se determina la ecuación secular, y nuestro supuesto $\epsilon_{\mathbf{k}}^n$ debe ser una raíz de ella. Pero generalmente esto no sucede, por lo tanto se tiene que intentar una segunda suposición, debido a esta nueva ϵ_l , las APW tienen que ser determinada otra vez, y de la misma forma todos los elementos de la matriz con la ayuda de algoritmos de determinación de raíz, esto continúa hasta que se encuentra la raíz, es decir, el valor propio. Por ejemplo, encontramos $\epsilon_{\mathbf{k}}^{n=1}$ y el procedimiento total sigue empezando para $\epsilon_{\mathbf{k}}^{n=2}$, etc.

3.2.2. Método LAPW

La dificultad con el método APW es que las funciones u_l^{α} deben ser construidas con la energía propia $\epsilon_l = \epsilon_{\mathbf{k}}^n$ desconocida del estado propio buscado. Sería provechoso si

pudieramos recuperar $u_l^\alpha(\mathbf{r}', \epsilon_k^n)$ de cantidades conocidas. Eso es lo que nos permite hacer el método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas (Linearized Augmented Plane Waves, LAPW).

El método LAPW corrige el problema de encontrar $u_l^\alpha(\mathbf{r}', \epsilon_l)$ para una energía ϵ_k^n . Para ello, se expande en series de Taylor $u_l^\alpha(\mathbf{r}', \epsilon_l)$ a partir de un valor calculado para alguna energía E_0 . Con esto se obtiene la siguiente expresión para la LAPW:

1. en la región intersticial (I) se utiliza una onda plana de la forma

$$\phi_{\mathbf{k}, \epsilon} = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}}$$

2. y dentro de la esfera de *muffin-tin* (S_α),

$$\phi_{\mathbf{k}, \epsilon} = \sum_{l, m} \left[A_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^\alpha(\mathbf{r}', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}} \dot{u}_l^\alpha(\mathbf{r}', E_{1,l}^\alpha) \right] Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}'),$$

La combinación lineal de estas dos funciones u_l^α y \dot{u}_l^α constituyen la linealización de la función radial. Los coeficientes $A_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}}$ y $B_{lm}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}}$ se determinan requiriendo que la función atómica empalme con la onda plana en valor y pendiente en la frontera de las regiones S_α e I .

Las soluciones a las ecuaciones de Kohn-Sham se expanden en esta base de LAPW de acuerdo con el método de variación lineal $\psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^n \phi_{\mathbf{k}}$ y los coeficientes $c_{\mathbf{k}}^n$ se determina por el principio de variación de Rayleigh-Ritz.

La exactitud de la base de ondas planas fue determinado por K_{max} , se puede utilizar el mismo criterio para las bases APW o LAPW. Sin embargo, una mejor cantidad para juzgar la exactitud es el producto entre el radio más pequeño de *muffin-tin* y el mayor valor del vector de onda K_{max} , esto es $R_\alpha^{min} K_{max}$ llamado parámetro de corte. Esto se puede entender como sigue: si se aumenta el radio más pequeño de *muffin-tin*, los puntos más cercanos a una onda plana pueden acercarse a los movimientos de un núcleo. La parte de la función de la onda que no necesita ser descrita con más ondas planas exhibirá un comportamiento más escarpado que en cualquier otro lugar de la región intersticial (esta lo más cercana al núcleo), se necesitan menos ondas planas para describir las partes restantes K_{max} puede reducirse, y una buena regla es que el producto $R_\alpha^{min} K_{max}$ debe

seguir siendo constante para tener exactitud comparable. La reducción de K_{max} significa la reducción del tamaño de las matrices, y debido a que la diagonalización de la matriz es muy costosa computacionalmente, un R_{α}^{min} más grande puede reducir considerablemente el tiempo del cómputo. R_{α}^{min} no puede ser demasiado grande por otra parte, pues los armónicos esféricos no se satisfacen para describir las funciones de la onda en la región lejos de los núcleos. Comparado con una base de ondas planas, la base LAPW puede ser mucho más pequeña. Las escalas del tiempo del cálculo (determinado principalmente por la diagonalización de la matriz) va con la tercera potencia del tamaño de la base, lo que hace a LAPW con respecto a ondas planas sean 2 o 3 veces más rápido. Sin embargo hay otros aspectos que desaceleran LAPW³, tal que en el extremo es comparable en velocidad con las ondas planas.

En su forma más general, el método LAPW expande el potencial en ambas regiones en la forma [20]

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{dentro de la esfera} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{afuera de la esfera} \end{cases} \quad (3.3)$$

De esta manera, al no realizarse aproximaciones de forma para el potencial, el método recibe el nombre de Full-Potential (FP). Los coeficientes V_{lm} del desarrollo del potencial se obtienen gracias a solución del problema de contorno [21]. Antes no se utilizaba la expansión (3.3), sino la aproximación de *muffin-tin* que vimos en la subsección anterior, la cual consistía en tomar un promedio esférico para el potencial en interior de las esferas atómicas, sin dependencia angular, y un promedio volumétrico en los intersticios. Con esto, el procedimiento que estamos utilizando en este trabajo es llamado método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas con Potencial Total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave, FP-LAPW).

³Las bases no son ortogonales en principio

3.3. Descripción General del Programa Wien2k

En el presente trabajo se utilizó el paquete de cómputo Wien2k_10 desarrollado en Viena en 1990. El paquete se basa en teorías de estado sólido para hacer el análisis de distintas propiedades físicas y químicas de sólidos cristalinos [22]. Éste aplica la Teoría del funcional densidad (DFT) con las aproximaciones GGA, las cuales han demostrado ser unos de los mejores métodos para el cálculo de estructuras electrónicas en sólidos. Toma como funciones base el método Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas con Potencial Total (FP-LAPW), detallado en la sección anterior.

El código esta escrito en lenguaje Fortran 90 y se requiere un sistema operativo UNIX (LINUX) para su ejecución. Hay dos alternativas para llevar a cabo los programas, mediante una terminal del sistema operativo o utilizando la interface de usuario w2web a través de un explorador de internet. Con la ayuda de este paquete se pueden obtener propiedades como la densidad de estados del sólido, la densidad electrónica, la estructura de bandas de energía y en nuestro caso el parámetro de red, entre otras. Debido a la cantidad de comandos que es posible ejecutar sólo se muestran los que se utilizaron en este trabajo, es decir, los procedimientos que permiten generar el parámetro de red del sistema AlZr-B2.

El procedimiento que se describe a continuación se realizó para el Al, Zr y AlZr-B2, pero tomaremos como referencia al sistema AlZr-B2 en la estructura cúbica centrada en el cuerpo BCC. Los archivos generados al ejecutar un programa se les nombran *ca-se.extensión*. Para este trabajo se utilizó la interface w2web debido a que facilita su ejecución. Los programas utilizados se dividen en programas de inicialización, cálculo del campo autoconsistente y cálculo de propiedades.

3.3.1. Programas de Inicialización

Las siguientes secciones detallan los programas que utiliza Wien2k para preparar los cálculos de propiedades a través de la interface w2web, utilizando las ligas *StructGenTM* e *initialize calc.* (localizadas en el menú *Execution* ubicado en el lado izquierdo de la pantalla del monitor). Al finalizar cada programa se pueden analizar los resultados mediante

la aplicación *view_case.program*.

Datos del Sólido (*StructGenTM*)

Para comenzar los cálculos se requiere introducir al programa datos del sólido tales como el número de átomos diferentes en la celda unitaria, tipo de red o grupo espacial, parámetros de red, tipo de átomo y su posición. De igual forma se debe especificar el radio de la esfera de *muffin-tin* (RMT) aplicable a cada átomo (en caso de existir varios átomos distintos en la celda unitaria se puede asignar un valor RMT para cada uno).

x nn

Este programa calcula las distancias de los primeros vecinos para todos los átomos en la celda unitaria partiendo de los datos introducidos en el archivo *AlZr.struct* por ejemplo; y verifica que las esferas de *muffin-tin* determinadas no se traslapen. Si esto último ocurre, el programa genera un mensaje de error. Los autores recomiendan escoger el radio para la esfera atómica de tal forma que se reduzca el espacio entre éstas, y con ello el tiempo de ejecución del ciclo Campo Auto-Consistente (Self-Consistent Field, SCF). Al analizar la salida de este programa se puede decidir si los datos introducidos anteriormente son los correctos.

x sgroup

El programa *sgroup* determina el grupo espacial y grupo puntual de los sitios no equivalentes para la estructura dada. Utiliza la carga nuclear Z de cada átomo (*AlZr.struct*) para distinguir entre átomos diferentes.

x symmetry

Si en el archivo *AlZr.struct* el número de operaciones de simetría es cero el programa *symmetry* genera las operaciones de simetría del grupo puntual. En el caso de ser mayor que cero, hace una comparación entre las operaciones de simetría calculadas y las determinadas anteriormente. Es probable que la estructura en el archivo *AlZr.struct.st* no sea compatible con las operaciones de simetría del grupo espacial encontrado, con lo que el programa ofrece un nuevo archivo *AlZr.struct.st* para éste grupo. El usuario puede elegir entre el archivo original y el creado por el programa. El programa genera la expansión LM para los armónicos de la red y las matrices de rotación.

x lstart

Este programa genera las densidades atómicas necesarias para formar una densidad inicial para efectuar los cálculos SCF. Determina la forma en la cual se deben tratar los orbitales en los cálculos de estructura de bandas de energía, es decir, si son estados de core o de valencia y si son orbitales localizados o no localizados. Al inicializar el programa se debe elegir el potencial de interacción e intercambio que se desea aplicar y la energía de corte, la cual separará los estados del core y los de valencia. Los potenciales que soporta el paquete son: LSDA (Perdew-Wang 92), GGA (Perdew et al. 92) y GGA (Perdew et al. 96), siendo éste último utilizado en este trabajo. Los autores recomiendan elegir un potencial GGA (Perdew et al. 96) con una energía de corte igual a $-6,0Ry$. El programa genera la densidad de carga para spin α y spin β para futuros cálculos de spin polarizado.

Archivos Generados

Dentro de los programas de inicialización existen cuatro programas que sirven para verificar algunos datos referentes a los cálculos realizados anteriormente y hacer cambios dentro de los archivos de salida. Para este trabajo no se efectuaron cambios debido a las limitaciones del mismo y la complejidad del paquete.

x kgen

Este programa genera una malla o arreglo de vectores k en la Zona de Brillouin. Se debe de introducir al programa el número de puntos que deberá generar el programa. En este trabajo se eligieron diez mil vectores k dentro de la zona de Brillouin para el cálculo del AlZr-B2.

x dstart

El programa *dstart* calcula una densidad de carga inicial para el ciclo SCF superponiendo las densidades atómicas generadas por el programa *lstart*. El programa utiliza los valores de la expansión LM de los armónicos de la red y los coeficientes de Fourier de la densidad de carga en la región intersticial obtenidos en *edit_AlZr.in1* y *edit_AlZr.in2*.

En este punto, el paquete nos permite elegir si se desean hacer cálculos con spin polarizado. Para ello, se debe ejecutar el programa para electrones α (spin-up) y β (spin-dn) tomando las densidades correspondientes del programa *lstart*.

3.3.2. Cálculos de Campo Autoconsistente

Al finalizar los cálculos de inicialización se comienza el ciclo de Campo Autoconsistente SCF. El paquete incluye un formato donde se eligen las opciones que debe considerar el programa para efectuar los cálculos. Éstas incluyen la elección de cálculos para spin polarizado, el criterio de convergencia para la energía y/o la carga entre otras. Las opciones mencionadas son las utilizadas en este trabajo. El criterio de convergencia utilizado para los cálculos es de 0.0001 para la energía total.

El ciclo SCF consta de los siguientes programas para un tratamiento general utilizando el método GGA:

- **LAPW0**, genera el potencial debido a la densidad obtenida en *dstart*. Este programa calcula el potencial total como la suma del potencial de Coulomb y el potencial de correlación e intercambio utilizando la densidad electrónica (spin) total.
- **LAPW1**, calcula las bandas de valencia (valores propios y vectores propios). Este programa prepara el Hamiltoniano y la matriz de traslape y calcula los valores y vectores propios de éstos con el método de diagonalización.
- **LAPW2**, calcula las densidades de valencia dados los vectores propios. También calcula la energía de Fermi y la expansión de la densidad de carga electrónica en la ecuación (2.143) para cada estado ocupado y vector k .
- **LCORE**, genera los estados del core y sus densidades para la parte esférica del potencial generado. Calcula los valores propios de core y la contribución del core a las fuerzas atómicas.
- **MIXER**, mezcla las densidades de entrada y salida. Este programa toma la densidad electrónica del core, semi-core y de los estados de valencia para generar una densidad total y verifica la condición de normalización para las densidades (No todos los cálculos de estructura generan los tres tipos de densidades). También calcula la energía total y las fuerzas atómicas.

El ciclo SCF incluye otros programas necesarios para la ejecución de otros cálculos que no se detallan ya que no fueron utilizados en el trabajo. Los cálculos concluyen al alcanzar el criterio de convergencia para la energía y/o la carga impuesto anteriormente.

Análisis de Datos

Para sustraer los datos más importantes (para cada iteración) del ciclo SCF se utiliza el programa *analyse*. Este programa realiza una búsqueda dentro del archivo *AlZr.scf* de los valores deseados.

- **:ENE**, energía total (Ry).
- **:FER**, energía de Fermi.
- **:MMTOT**, momento magnético total (spin).
- **:CHA**, carga dentro de la esfera atómica (MT).
- **:CUP**, carga debido a electrones α en la esfera atómica.
- **:CDN**, carga debido a electrones β en la esfera atómica.

3.3.3. Cálculos de Propiedades

Las propiedades principales que el paquete de cómputo calcula son la densidad de estados, cargas parciales especiales, estructura de bandas de energía, densidad electrónica, análisis de la topología de la densidad electrónica, espectro de rayos X, pérdidas de energía cerca del borde de la estructura, optimización del volumen y minimización de la geometría de la estructura, propiedades ópticas, y transformación de Kramers-Kroning y la generación de la superficie de Fermi. En este trabajo se utilizó la propiedad de optimización de volumen para el cálculo del parámetro de red.

Optimización del Volumen

Este programa genera la gráfica de la energía (en rydberg, *Ry*) y el volumen (en ua^3) a partir de los valores propios calculados en el programa SCF. El programa se ejecuta desde la interface w2web mediante el comando *Optimize (V,c/a)* del menú *Execution* y usando *x optimize* introducimos las variaciones de volumen de -10, -5, 0, +5, y +10%. Al

ejecutar *optimize.job* se genera, de un existente archivo *AlZr.struct* (o *AlZr.initial.struct*, el cual es generado en el primer llamado de *optimize*) una serie de archivos estructurales con varios volúmenes. Después de la ejecución de estos script deberíamos tener una serie de archivos de SCF con energías correspondiente a los parámetros modificados, la cual debería permitir encontrar el correspondiente parámetro de red, el cual es el objetivo de este trabajo.

Por último, la figura 3.2 muestra el flujo de los programas utilizados por el paquete Wien2k. Las líneas punteadas en el diagrama son utilizadas por el programa para realizar los cálculos de spin polarizado.

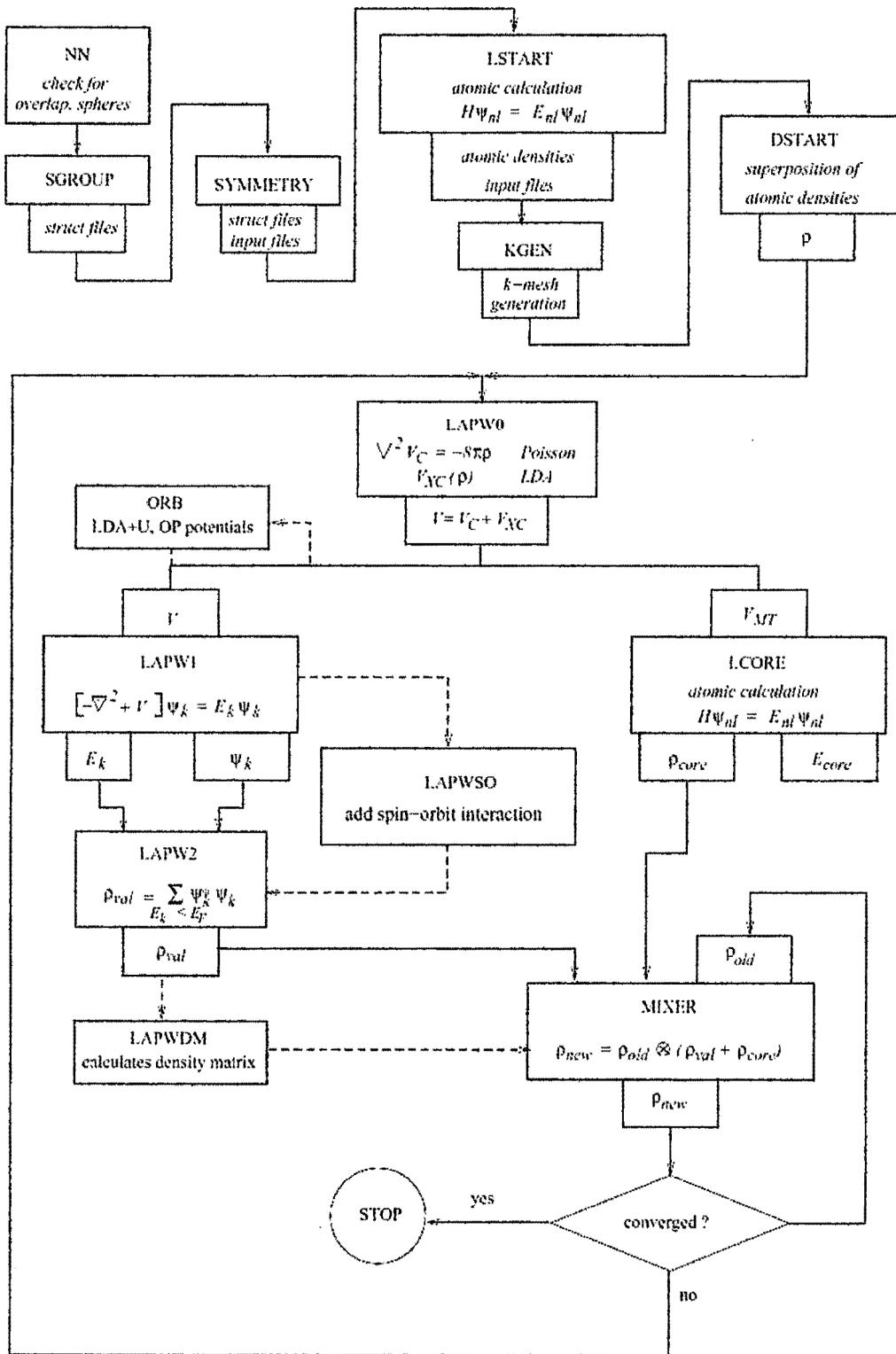


Figura 3.2: Flujo de programas en Wien2k

Capítulo 4

Resultados y Discusión

En este capítulo presentamos los resultados y discusión de los cálculos realizados para las propiedades estructurales, en nuestro caso el parámetro de red del Al, Zr y AlZr-B2. Para eso, calculamos la optimización del volumen como función de la energía total y de la minimización de dicha energía obtenemos sus respectivos parámetro de red.

4.1. Modelo de Cálculo

Los cálculos se realizaron utilizando el método FP-LAPW dentro del marco de la Teoría del Funcional Densidad (DFT). La energía de intercambio y correlación de los electrones se desarrollan en la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA), en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE96).

Para desarrollar el método FP-LAPW se deberá optimizar los parámetros puntos k , RK_{max} y ℓ_{max} y con estos valores optimizados calcularemos el parámetro de red. Por consiguiente, la elección de una malla de puntos k suficientemente densa es crucial para la convergencia de los resultados, y por lo tanto, es uno de los principales objetivos cuando se realizan pruebas de convergencia. Aquí, hay que señalar que no existe un principio variacional que rige la convergencia con respecto a la malla de puntos k . Esto significa que la energía total no muestra necesariamente un comportamiento monótona cuando se aumente la densidad de la malla de puntos k . Asimismo, RK_{max} , que es el producto de la esfera de radio atómico más pequeño RMT y el más grande vector K (K_{max}) de la

función de onda plana, determina el tamaño del conjunto de base (número de PW), es decir, la exactitud y la cantidad necesaria de tiempo en la computadora. Además, K_{max} y ℓ_{max} son llamados parámetros de corte para las ondas planas y las funciones angulares respectivamente.

4.2. Optimización de los puntos k , RK_{max} y ℓ_{max}

La optimización de los parámetros puntos k , RK_{max} y ℓ_{max} lo hemos realizado utilizando el programa Wien2k, hasta que la energía total del cálculo iterativo converja a $\Delta E = 0,0001$.

Optimización del Parámetro puntos k

Para optimizar el parámetro puntos k hemos considerado un valor de RK_{max} fijo, que por defecto es igual a 7, y $\ell_{max} = 10$. En cada iteración ejecutamos el programa incrementando los valores desde $k = 1000$ hasta $k = 12000$ con un intervalo de 1000; cuyas energías calculadas se muestran en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3. Luego, utilizando la *Hoja de cálculo de Microsoft Office Excel* e ingresando los datos de las tablas, generamos las curvas de optimización para los puntos k del aluminio, zirconio y del sistema AlZr-B2, cuyas gráficas se muestran en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 respectivamente

Aluminio Al	
Puntos k	Energías
1000	-485.619976
2000	-485.618597
3000	-485.618073
4000	-485.618349
5000	-485.618415
6000	-485.618316
7000	-485.618307
8000	-485.618309
9000	-485.618309
10000	-485.618309
11000	-485.618309
12000	-485.618309

Tabla 4.1: Valores de puntos k con sus respectivas energías para el Al.

Valor Optimo de puntos K para Al

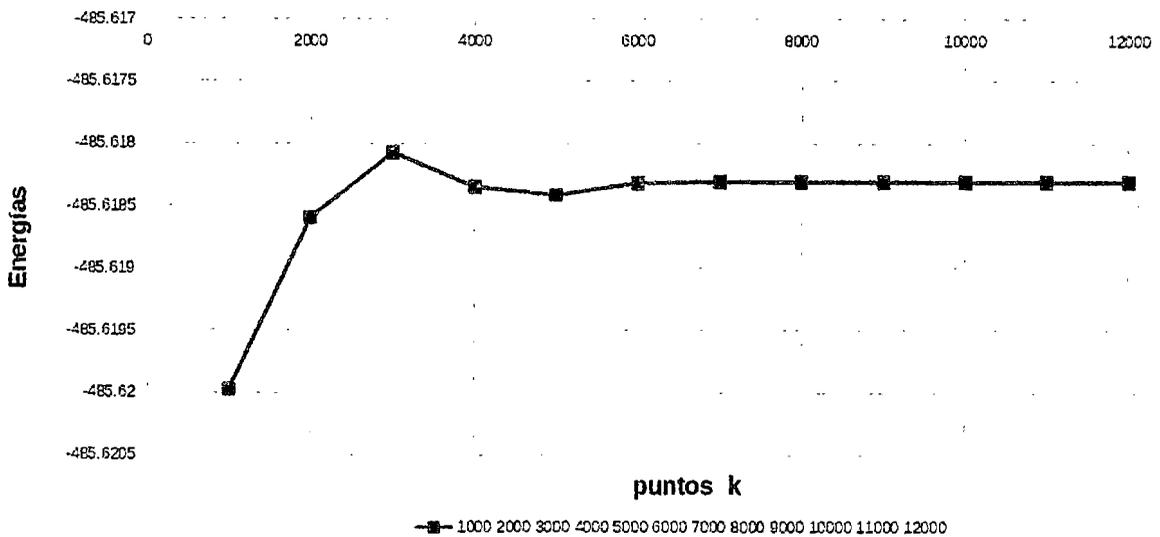


Figura 4.1: Curva de optimización para el Al.

Zirconio Zr	
Puntos k	Energías
1000	-7198.417945
2000	-7198.417689
3000	-7198.417456
4000	-7198.417988
5000	-7198.418712
6000	-7198.418645
7000	-7198.418473
8000	-7198.418460
9000	-7198.418478
10000	-7198.418475
11000	-7198.418476
12000	-7198.418476

Tabla 4.2: Valores de puntos k con sus respectivas energías para el Zr.

Valor Optimo de puntos K para Zr

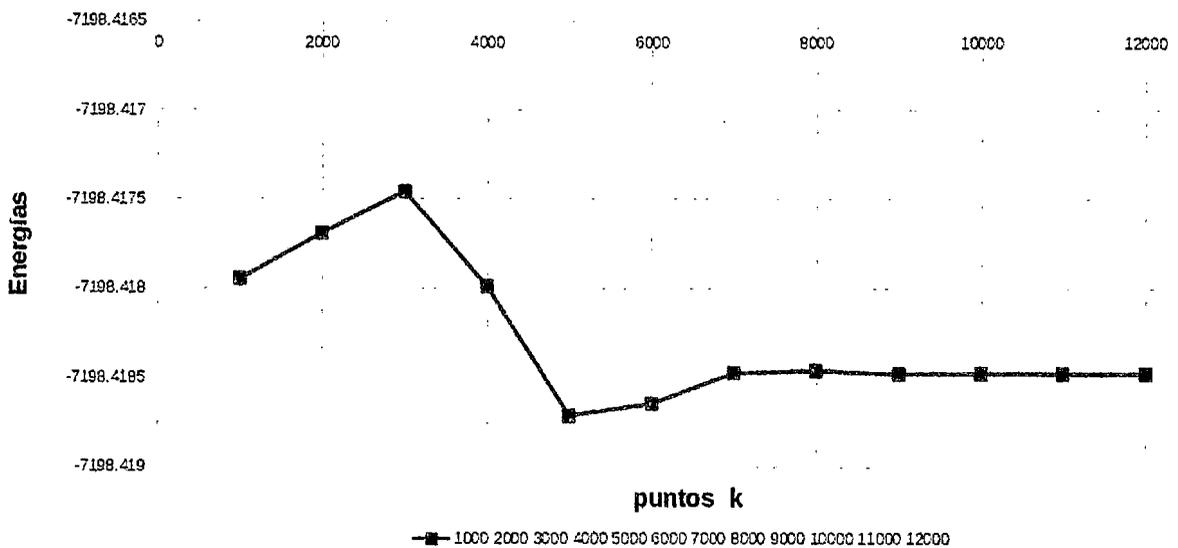


Figura 4.2: Curva de optimización para el Zr.

Sistema AlZr-B2	
Puntos k	Energías
1000	-7684.118768
2000	-7684.119971
3000	-7684.119799
4000	-7684.119875
5000	-7684.119938
6000	-7684.119941
7000	-7684.119935
8000	-7684.119937
9000	-7684.119936
10000	-7684.119938
11000	-7684.119938
12000	-7684.119938

Tabla 4.3: Valores de puntos k con sus respectivas energías para el AlZr-B2.

Valor Optimo de puntos K para AlZr-B2

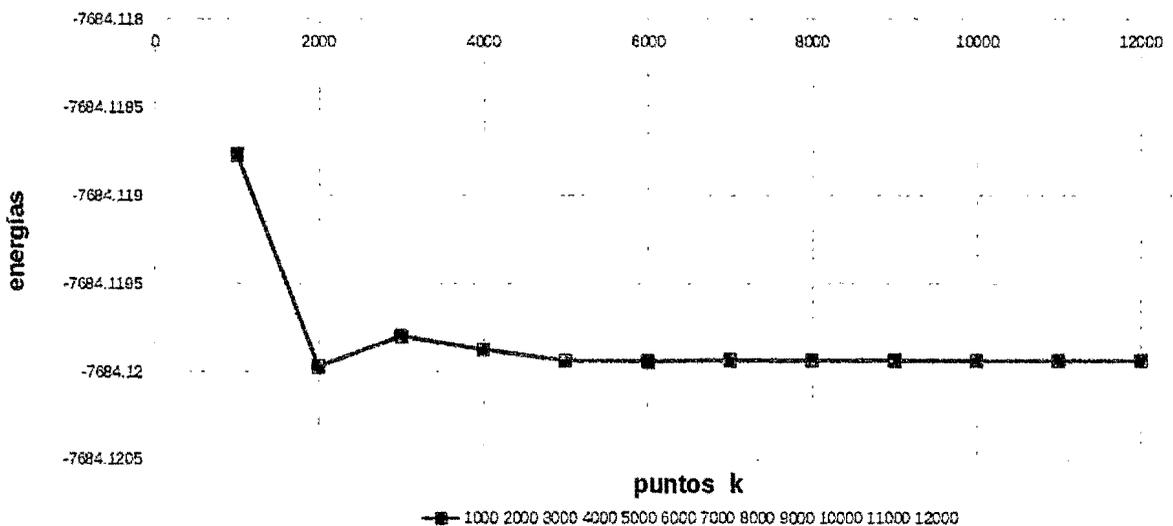


Figura 4.3: Curva de optimización para el AlZr-B2.

De las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 se observa que a medida que incrementamos los valores de los puntos k , la energía va tomando el mismo valor, es decir, la energía converge. El valor de puntos k para el cual la energía comienza a converger, es el valor óptimo para calcular el parámetro de red. La tabla 4.4 muestra los valores óptimos de los puntos k

Valores Óptimos de puntos k	
Al	8000
Zr	9000
AlZr-B2	10000

Tabla 4.4: Valores óptimos de puntos k para el cálculo del parámetro de red.

Optimización del Parámetro RK_{max}

Asimismo, para optimizar el parámetro RK_{max} hemos considerado fijo el punto $k = 1000$; hemos tomado un valor bajo para que la iteración sea rápida, y $\ell_{max} = 10$. En cada iteración ejecutamos el programa incrementando los valores desde $RK_{max} = 6$ hasta $RK_{max} = 10$ con un intervalo de 0.5; cuyas energías calculadas se muestran en las tablas 4.5, 4.6 y 4.7. Luego, utilizando la *Hoja de cálculo de Microsoft Office Excel* e ingresando los datos de las tablas, generamos las curvas de optimización para el parámetro de corte RK_{max} del aluminio, zirconio y del sistema AlZr-B2, cuyas gráficas se muestran en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 respectivamente

Aluminio Al	
parámetro RK_{max}	Energías
6.0	-485.616654
6.5	-485.616123
7.0	-485.617269
7.5	-485.618345
8.0	-485.618723
8.5	-485.618931
9.0	-485.618932
9.5	-485.618935
10	-485.618938

Tabla 4.5: Valores RK_{max} con sus respectivas energías para el Al.

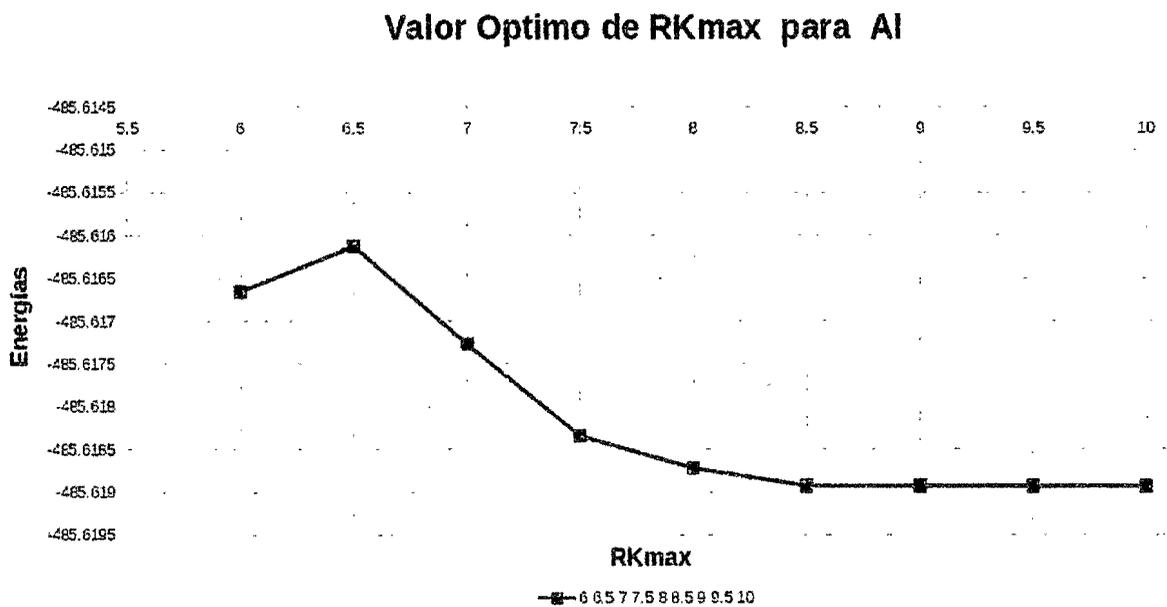


Figura 4.4: Curva de optimización para el Al.

Zirconio Zr	
parámetro RK_{max}	Energías
6.0	-7198.418342
6.5	-7198.418385
7.0	-7198.418397
7.5	-7198.418419
8.0	-7198.418437
8.5	-7198.418445
9.0	-7198.418451
9.5	-7198.418454
10	-7198.418454

Tabla 4.6: Valores RK_{max} con sus respectivas energías para el Zr.

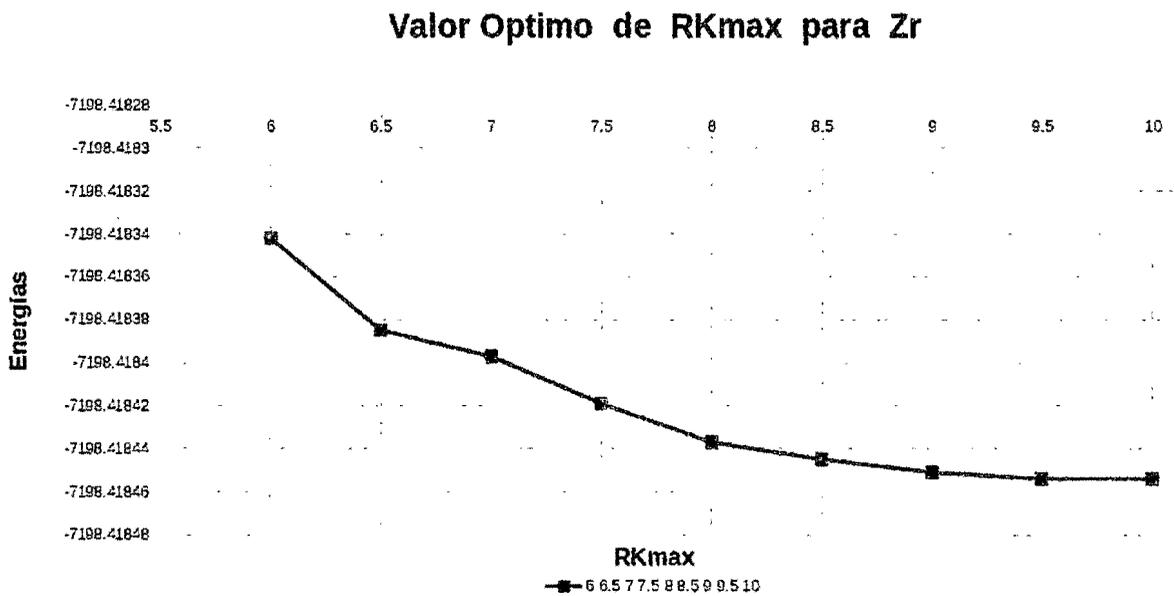


Figura 4.5: Curva de optimización para el Zr.

Sistema AlZr-B2	
parámetro RK_{max}	Energías
6.0	-7684.118831
6.5	-7684.118924
7.0	-7684.119549
7.5	-7684.119854
8.0	-7684.119876
8.5	-7684.119903
9.0	-7684.119919
9.5	-7684.119924
10	-7684.119924

Tabla 4.7: Valores RK_{max} con sus respectivas energías para el AlZr-B2.

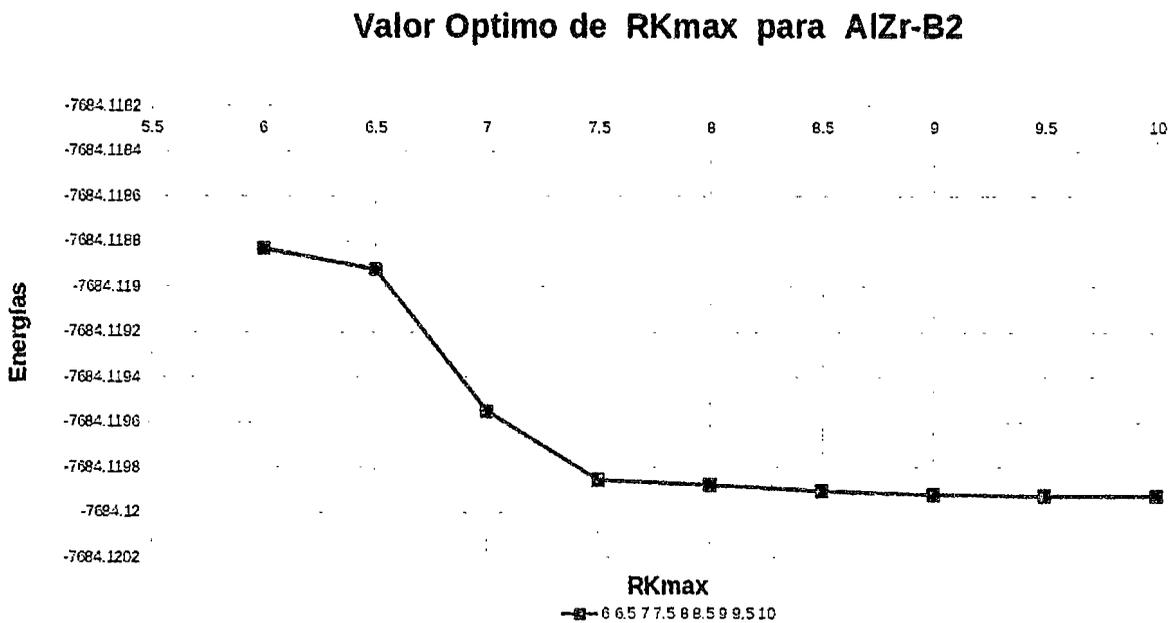


Figura 4.6: Curva de optimización para el AlZr-B2.

De las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 se observa que a medida que incrementamos los valores del parámetro RK_{max} la energía va tomando el mismo valor, es decir, la energía converge. El valor de RK_{max} para el cual la energía comienza a converger, es el valor óptimo para calcular el parámetro de red. La tabla 4.8 muestra los valores óptimos del parámetro RK_{max}

Valores Óptimos de RK_{max}	
Al	8.5
Zr	8.0
AlZr-B2	10

Tabla 4.8: Valores óptimos de RK_{max} para el cálculo del parámetro de red.

De la misma forma que los anteriores se hace para el parámetro ℓ_{max} , tomando los valores óptimos igual a 10 para todo los casos.

4.3. Cálculo del Parámetro de Red

Una vez obtenidos los valores óptimos de puntos k , RK_{max} y ℓ_{max} , iniciaremos el cálculo para la obtención del parámetro de red. Para comenzar se requiere introducir al programa *StructGen* datos del sólido tales como el número de átomos diferentes en la celda unitaria, tipo de estructura, parámetros de red, tipo de átomo y su posición. De igual forma, se debe especificar el radio de la esfera de *muffin-tin* (RMT). Como el parámetro de red es desconocido para nosotros, emepezaremos dandole un cierto valor inicial $a = b = c = 6,0$ en unidades atómicas de Bohr (ua), debido a que se esta trabajando sobre un sistema cúbico con red primitiva. El AlZr-B2 es llamado de tipo *B2* de acuerdo a *Strukturbericht*, el sistema del cristal es cúbico como se muestra en figura 4.7. Las posiciones de los átomos fueron: el Zr en (0,0,0) y Al en (0.5,0.5,0.5), y su radio de *muffin-tin* fueron 2.0 y 2.0, respectivamente.

Luego, iniciando el cálculo *initialize calc.* se ejecutan varios pasos de manera automática. Al finalizar estos cálculos, se comienza el ciclo de autoconsistencia SCF. En

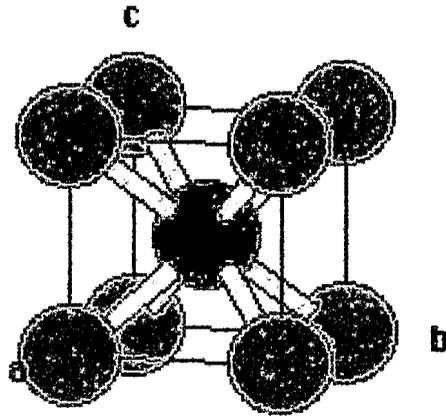


Figura 4.7: Celda unidad del AlZr-B2 en la estructura BCC.

este trabajo usaremos a la energía como criterio de convergencia introduciendo el valor de $0,0001Ry$. Luego, ejecutamos *start SCF cycle* para comenzar el ciclo.

Una vez que el ciclo SCF haya finalizado, debemos calcular una gráfica energía versus volumen. Para eso, el programa se ejecuta mediante el comando *Optimize (V,c/a)* del menú *Execution* y usando *x optimize* introducimos las variaciones de volumen de -10, -5, 0, +5, y +10%. Al inicio introducimos un parámetro de red inicial de prueba $a = 6,0$ obteniendo su respectivo volumen y energía, pero como se está disminuyendo (-10 y -5) y aumentando (+5 y +10%) el volumen, el programa genera una serie de volúmenes modificados con sus correspondientes energías. Finalmente, con estos valores el programa genera la gráfica energía vs. volumen. Si la gráfica no se asemeja a una parábola entonces se debe modificar (aumentar o disminuir) los porcentajes en los volúmenes y así, obtener las gráficas que se muestran en las figuras 4.8, 4.9 y 4.10 para el Al, Zr y AlZr-B2, respectivamente.



Session: [Al]
/root/WIEN2k/Al

- Execution
 - StructGen
 - initialize calc.
 - run SCF
 - single prog.
 - optimize (V, c/a)
 - mini. positions
 - command line
 - frozen phonons
- Utilities
- Tasks
- Files
- Session Mgmt.
- Configuration
- User's guide

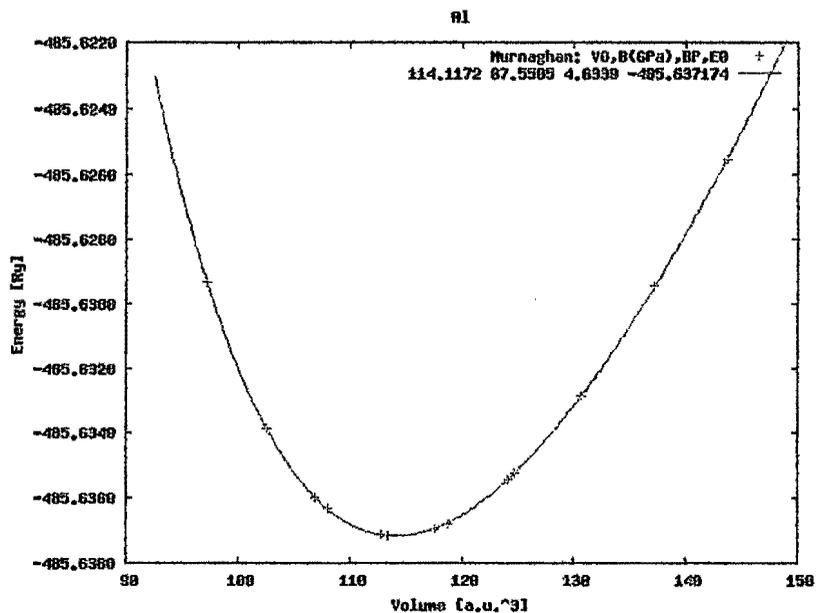


Figura 4.8: Curva energía vs. volumen para el Al.



Session: [Zr]
/root/WIEN2k/Zr

- Execution
 - StructGen
 - initialize calc.
 - run SCF
 - single prog.
 - optimize (V, c/a)
 - mini. positions
 - command line
 - frozen phonons
- Utilities
- Tasks
- Files
- Session Mgmt.
- Configuration
- User's guide

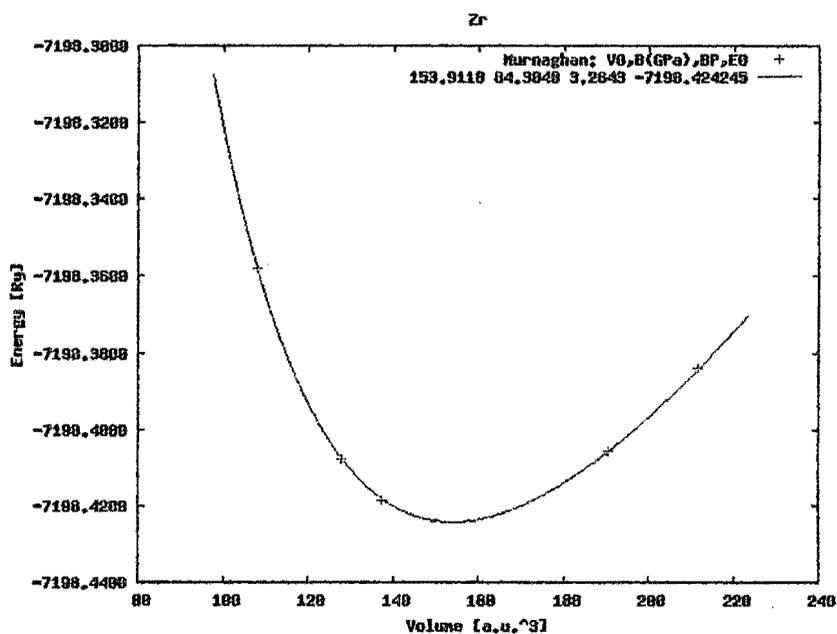
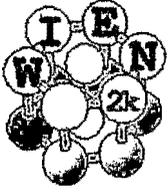


Figura 4.9: Curva energía vs. volumen para el Zr.



Session: [AlZr]
/root/WIEN2k/AlZr

- Execution
 - StructGen
 - initialize calc.
 - run SCF
 - single prog.
 - optimize (V, c/a)
 - mini. positions
 - command line
 - frozen phonons
- Utilities
- Tasks
- Files
- Session Mgmt.
- Configuration
- Database

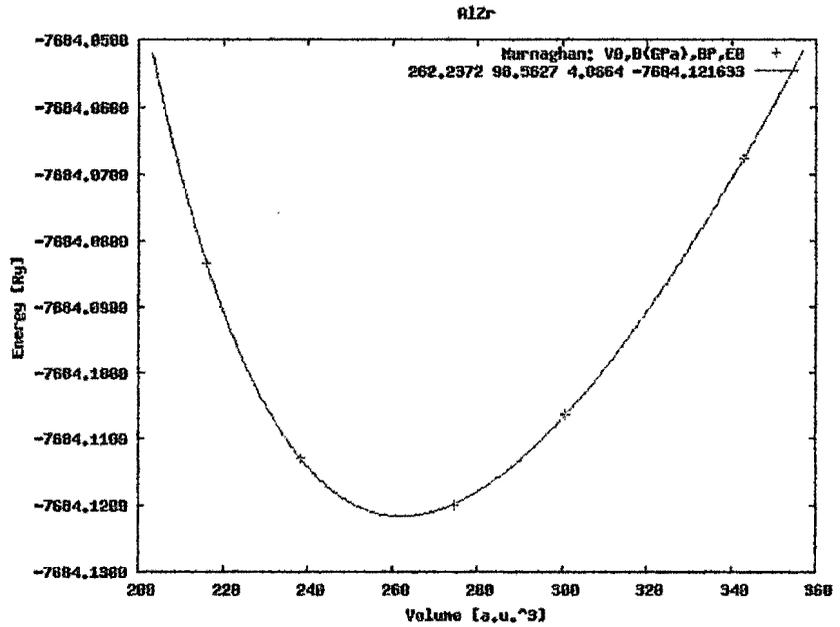


Figura 4.10: Curva energía vs. volumen para el AlZr-B2.

En las figuras 4.8, 4.9 y 4.10 se muestran las curvas de la energía-volumen, para el caso del Al, Zr y AlZr-B2, respectivamente. Los puntos representan la energía calculada usando el método FP-LAPW. Además, se puede notar que la energía total presenta un mínimo como función del volumen y a partir de éste mínimo se calcula el parámetro de red. En la siguiente tabla mostramos los resultados del parámetro de red obtenidos en este trabajo

Parámetro de red		
Al	6.1119 ua	3.2343 Å
Zr	6.7523 ua	3.5731 Å
AlZr-B2	6.4013 ua	3.3874 Å

Tabla 4.9: Parámetro de red para el Al, Zr y AlZr-B2.

Capítulo 5

Conclusiones

1. En el desarrollo de este trabajo se hubo que optimizar los parámetros k , RK_{max} y l_{max} , para el uso del método FP-LAPW. Por ejemplo para los puntos k , se optimizó mediante la gráfica de la energía total versus puntos k como se muestran en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3. Además, se escogió aquel número de puntos k que mantuvieran la energía constante dentro de una tolerancia de 0.0001 Ry. De la misma forma, se realizó con el parámetro de corte RK_{max} y l_{max} .
2. Mediante cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional densidad, utilizando el método FP-LAPW implementada en Wien2k, y GGA para describir los efectos de correlación e intercambio, hemos calculado propiedades energéticas y estructurales del sistema AlZr-B2 en la estructura BCC. Luego, utilizando la gráfica de energía en función del volumen, generada por el programa Wien2k, se determinó una característica estructural importante como es el parámetro de red.
3. Siendo el presente trabajo una investigación básica, sólo se ha calculado el parámetro de red del sistema ALZr-B2. Sin embargo, este trabajo permite dar los inicios para hacer un desarrollo más amplio de este sistema. Por ejemplo, podríamos obtener propiedades como la densidad de estados, la densidad electrónica, la estructura de bandas de energía, y el espectro de rayos X, entre otras. De ése modo, por constituir una investigación de corto tiempo, sólo se han dado las bases para futuras investigaciones.

Bibliografía

- [1] Andres Gorzel, Martin Palm and Gerhard Sauthoff, *Constitution-based Alloy Selection for the Screening of Intermetallic Ti-Al-Fe Alloys*, Zeitschrift für Metallkunde, Volumen 90 , pag. 64-70, 1999.
- [2] C.T. Liu, J. Stringer, J.N. Mundy, L.L. Horton and P. Angelini, *Ordered intermetallic alloys: na assessment*, Intermetallics, Vol. 5, pag. 579-596, 1997.
- [3] Frank Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 1999.
- [4] Pablo Guillermo Gonzales Ormeño and Cláudio Geraldo Schön, *Electron theoretical investigation of the stability of the B2-TiFe compound*, Journal of Alloys and Compounds, Volumen 470, Issue 1-2, páginas 301-305, Febrero-2009.
- [5] Pablo Guillermo Gonzales Ormeño, Helena Maria Petrilli and Cláudio Geraldo Schön, *Ab initio calculations of the bcc Fe-Al phase diagram including magnetic interactions*, Scripta Materialia, Volumen 54, Issue 7, pag. 1271-1276, 2006.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review B, Volumen 136, pag. 864-871, 1964.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, *Self- Consistent Equations Including Exchange and Correlations Effects*, Physical Review A, Volumen 140, pag. 1133-1138, 1965.
- [8] John P. Perdew, Kieron Burke and Matthias Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Physical Review Letters, Volumen 77, pag. 3865-3868, 1996.

- [9] O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1978.
- [10] Eisberg, Robert, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*; Nueva York: John Wiley & Sons Inc. pp 1974.
- [11] David I. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Second edition, Pearson Education, Inc, 2005.
- [12] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*, 1996.
- [13] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542, 1927; E. Fermi, Z. Physik, 48, 73, 1928.
- [14] <http://www.nobel.se/chemistry>
- [15] D. M. Ceperley y B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, 1980.
- [16] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 107, 8554, 1997.
- [17] K. Capelle, *A Bird's View of Density-Functional-Theory*, Escuela Brasileira de Estrutura Electrónica, 2002.
- [18] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of LAPW methods: a step-by-step introduction* Institut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium, 2002, ISBN 90-807215-1-4
- [19] Kittel, Charles, *Introduction To Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1996
- [20] P. Blaha, K. Schwarz y P. Herzig, Phys. Rev. B 37, 2792, 1988.
- [21] M. Weinert, J. Math Phys. 22, 2433, 1981.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin and S.B. Trickey, *Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave Programs for Crystalline Systems*, Computer Physics Communications, Volumen 59, pag. 399-415, 1990.