

TESIS QUE PRESENTA  
✓ MIGUEL ANGEL MORALES CORTES  
PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE  
✓ MAESTRO EN CIENCIAS  
FEBRERO DE 1989 ✓

✓ "Desarrollo de un funcional no local  
de intercambio a partir de la densidad  
de energía cinética de un sistema de  
partículas no interactuantes"



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
SERVICIOS DOCUMENTALES  
IZTAPALAPA

085941

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA  
✓ DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

DESARROLLO DE UN FUNCIONAL NO LOCAL DE INTERCAMBIO  
A PARTIR DE LA DENSIDAD DE ENERGIA CINETICA DE UN SISTEMA  
DE PARTICULAS NO INTERACTUANTES

POR

MIGUEL ANGEL MORALES CORTES

ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL AREA  
DE QUIMICA CUANTICA DEL DEPARTAMENTO DE  
QUIMICA BAJO LA DIRECCION DEL DOCTOR  
JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS.

EL EXAMEN DE GRADO SE LLEVO A CABO EL DIA 15 DE  
FEBRERO DE 1989 A LA 16:00 HRS. EN LA SALA CUICA-  
CALLI DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA.

EL JURADO ESTUVO FORMADO POR LOS SIGUIENTES SINODALES:

|                              |            |
|------------------------------|------------|
| DR. ANDONI GARRITZ RUIZ      | PRESIDENTE |
| DR. JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS | VOCAL      |
| DR. JUVENCIO ROBLES GARCIA   | SECRETARIO |

A MI FAMILIA.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas sin las cuales esta Tesis no habría podido realizarse. Esto incluye no solo a las personas de quienes recibí asesoría y ayuda en forma directa, sino también a mis familiares, amigos y compañeros cuyo trato diario es un estímulo para continuar.

A José Luis Gázquez agradezco su asesoría y amistad.

A mis compañeros de cubículo: Rodolfo, José, Elba, Andrés y Francisco.

A los jefes Annik y Alberto.

A los Doctores: Juvencio, Andoni, Marcelo, María y Marco.

Al resto del equipo: Any, Darío, Rubi, Jorge.

A Eloisa por su amistad y ayuda en los últimos detalles de la preparación de esta Tesis.

A los químicos. En particular, Rosy y Salvador.

A SCUBA XXXIV por su amistad y entusiasmo.

A el resto del mundo:

...

## INDICE

|  | Pág. |
|--|------|
| Presentación.  | 3    |
| <br>   |      |
| Capítulo I. DESCRIPCION DEL PROBLEMA.                              |      |
| * Energía de intercambio y correlación.                            | 6    |
| * Método Hartree-Fock.   | 7    |
| * Teoría de Funcionales de la Densidad.                            | 9    |
| * Teoría de Kohn-Sham.   | 12   |
| * Separación del intercambio y la correlación.                     | 14   |
| <br>   |      |
| Capítulo II. LA DENSIDAD DE INTERCAMBIO Y CORRELACION.             |      |
| * Matrices de densidad reducidas.                                  | 16   |
| * Densidad de intercambio y correlación.                           | 17   |
| * Propiedades de la función de correlación de pares.               | 18   |
| * Agujero de intercambio y de correlación.                         | 19   |
| * Densidad de intercambio y correlación en la Teoría de Kohn-Sham. | 24   |
| <br>   |      |
| Capítulo III. APROXIMACIONES A LA ENERGIA DE INTERCAMBIO.          |      |
| * Modelos de la densidad de intercambio.                           | 28   |
| ++ Modelos locales.  | 28   |
| ++ Modelos no locales.   | 31   |

|   |    |
|---|----|
| * Otras aproximaciones.   | 34 |
| Capítulo IV. MODELO SIMPLE DE INTERCAMBIO.  |    |
| * Relación entre densidad de energía cinética y densidad de energía de intercambio. | 35 |
| * Formulación del modelo.   | 37 |
| * Derivada Funcional de la Energía de intercambio.                                  | 41 |
| * Esquema de cálculo autoconsistente.   | 44 |
| Capítulo V. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.  |    |
| * Cálculo de energía de intercambio en átomos.                                      | 45 |
| * Conclusiones.   | 51 |
| Bibliografía.   | 53 |

## PRESENTACION

En principio, la ecuación de Schrödinger proporciona una descripción completa de los sistemas de interés químico: átomos, moléculas y sólidos:

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi.$$

Su solución llevaría al conocimiento de las propiedades del sistema que pueden ser determinadas por medio de la función de onda. Desafortunadamente, su solución exacta para sistemas multielectrónicos no es conocida y la obtención de soluciones aproximadas implica, con frecuencia, un costo computacional alto.

Uno de los métodos de solución aproximada, el de Hartree-Fock, dá lugar a la separación de la energía potencial en dos términos: el de interacción coulombica clásica y el de intercambio. La diferencia entre la energía exacta no relativista y la de Hartree-Fock define a la energía de correlación.

Las energías de intercambio y correlación, aunque de magnitud relativamente pequeña, son muy importantes en la descripción correcta de los fenómenos químicos, ya que en éstos, las cantidades de interés son diferencias de energía (potenciales de ionización, afinidades electrónicas, energías de disociación, energías de cohesión, ...) y estas diferencias son muy sensibles a la representación que se haga de las energías de intercambio y correlación.



En el presente trabajo se propone un método sencillo, dentro del marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad, para evaluar la energía de intercambio. Este método, que se desarrolla aquí en un esquema spín-restringido, surge de la definición de una función de la densidad que toma en cuenta, de forma promediada, la no localidad del problema.

Para mostrar claramente el contexto en que se desarrolla el modelo, se presenta en el primer capítulo el origen y las características de la energía de intercambio. También se describe la teoría de Kohn-Sham, que sienta las bases del método en el que el modelo se desarrolla.

En el capítulo segundo se escribe la energía de un sistema electrónico en términos de matrices de densidad reducidas y se presenta la definición de potencial y densidad de intercambio y correlación, discutiéndose algunas de sus propiedades.

En el tercer capítulo se hace revisión de algunos modelos de intercambio que se han propuesto, de las aproximaciones que contienen y de los resultados obtenidos.

En el siguiente capítulo presentamos la formulación del funcional de intercambio que se propone y se analizan sus propiedades.

Por último, en el capítulo cinco, se presentan los resultados obtenidos en el cálculo de energías de intercambio de algunos sistemas atómicos. Se exponen también algunas ideas acerca del desarrollo posterior de

este trabajo.

A lo largo del texto y en todas las ecuaciones se emplean unidades atómicas (  $\hbar = m = e^2 = 1$  . Unidad atómica de energía : Hartree ).

## CAPITULO I

### DESCRIPCION DEL PROBLEMA

#### ENERGIA DE INTERCAMBIO Y CORRELACION

Cualquier método aproximado que intente evaluar la energía potencial de átomos y moléculas a través de la expresión para la interacción coulombica clásica entre todos los puntos de la distribución electrónica, considerada ésta como un continuo de carga, debe ser corregido para tomar en cuenta las características reales del problema, es decir, los efectos cuánticos y las interacciones instantaneos. Los electrones no interactúan cada uno con una densidad de carga promediada del resto, sino que lo hacen instantáneamente entre ellos, evitando encontrarse.

Al evitarse, los electrones no interactúan tan fuertemente como lo harían si su movimiento no estuviera *correlacionado* a cada instante. Esto favorece la estabilidad del sistema. La corrección al término coulombico clásico, la energía de intercambio y correlación, es siempre una cantidad negativa.

La distinción entre energía de intercambio y energía de correlación, surge del método de Hartree-Fock.<sup>1</sup>

La *energía de correlación* es la parte de la energía que uno ignora al tomar como aproximación a la función de onda una sola función determinantal ( determinante de

Slater ) construída partiendo de las ecuaciones de Hartree-Fock. Para evitar mezclar efectos relativistas en este concepto, Löwdin definió la energía de correlación como la diferencia entre el valor exacto Hartree-Fock y el valor exacto no relativista.

Existe también una correlación "estadística" de los electrones como consecuencia del principio de exclusión de Pauli. El efecto de esta *correlación de Fermi* ( o de *intercambio* ) en la energía está contenida en la función determinantal de Slater. De acuerdo a esta función, dos electrones del mismo spin no pueden estar simultáneamente en el mismo punto del espacio.

#### METODO DE HARTREE-FOCK

Como se mencionó en la sección anterior, el método de Hartree-Fock es un punto de referencia que dá lugar a la separación entre los términos de intercambio y correlación.

El método de Hartree-Fock es uno de los métodos mejor conocidos para el estudio de sistemas multielectrónicos. Partiendo de la proposición de la función de onda como un determinante de funciones monoeléctricas,

$$\Psi(r_1, \dots, r_2) = \left( \frac{1}{\sqrt{N!}} \right) \det |\phi_1(r_1), \phi_2(r_2), \dots, \phi_N(r_N)|, \quad (1)$$

y por medio de un proceso variacional se llega a un sistema de ecuaciones cuya solución autoconsistente constituye una buena primera aproximación al resultado exacto.

\*Las ecuaciones de Hartree-Fock tienen la forma:

$$F \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2)$$

F es el operador de Fock dado por:

$$F = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \int \frac{\sum \phi_k^*(r_2) \phi_k(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 + V_{\text{ex}}^{\text{HF}}(r_1). \quad (3)$$

El último término del operador de Fock tiene la forma :

$$V_{\text{ex}}^{\text{HF}}(r_1) = - \sum_k \int \frac{\phi_1^*(r_1) \phi_k^*(r_2) \phi_k(r_1) \phi_1(r_2)}{\phi_1^*(r_1) \phi_1(r_1) |r_1 - r_2|} dr_2 \quad (4)$$

Podemos ver que este potencial de intercambio para un orbital dado, depende del valor de ese orbital en todos los puntos del espacio.

La expresión de energía resultante es:

$$\begin{aligned} \text{EHF} &= \sum_i \int \phi_i^*(r) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \phi_i(r) dr \\ &+ \sum_i \int \phi_i^*(r) \left[ -\frac{Z}{r} \right] \phi_i(r) dr \\ &+ \sum_{i,j} \frac{1}{2} \iint \frac{\phi_i^*(r_1) \phi_j^*(r_2) \phi_i(r_1) \phi_j(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \\ &- \sum_{i,j} \frac{1}{2} \iint \frac{\phi_i^*(r_1) \phi_j^*(r_2) \phi_i(r_2) \phi_j(r_1)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2. \end{aligned} \quad (5)$$

En la expresión de la energía de Hartree-Fock tenemos cuatro términos: el de energía cinética, el de interacción con el potencial externo, el de repulsión coulombica clásica y el término llamado de intercambio. Este último es un resultado directo de que la función de onda fué construída de forma que cumpliera el principio de exclusión. Si la función fuese sólo un producto de funciones monoeléctricas (método de Hartree), la cuarta

sumatoria contendría únicamente los términos  $i = j$  para cancelar la autointeracción presente en el término coulombico.

Aunque las ecuaciones de Hartree-Fock son una forma sistemática de aproximarse al estudio de átomos y moléculas, la presencia del potencial de intercambio que tiene un fuerte carácter no local hace que su solución sea más difícil de obtener a medida que aumenta el número de electrones en los sistemas estudiados.

El tener un sistema de ecuaciones integro-diferenciales no lineales complicado de resolver, dió lugar a la búsqueda de alternativas que simplificaran el problema.

Aún cuando la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock no es un problema insuperable, es deseable un método que dé resultados comparables o superiores a Hartree-Fock con menos esfuerzo computacional. Sobre todo que si queremos partir de la solución a nivel de Hartree-Fock para incluir a la correlación, tendremos que calcular un número elevado de orbitales virtuales (orbitales desocupados en el estado basal del sistema).

Una alternativa a la descripción de la estructura electrónica de átomos moléculas y sólidos, se presenta en la siguiente sección.

#### TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

Como ya mencionamos, es deseable un método que prometa buenos resultados y que sea, en principio, simple. La

Teoría de Funcionales de la Densidad parece ir en esta dirección.<sup>2,3</sup>

La Teoría de Funcionales de la Densidad es una formulación muy ambiciosa cuyo objetivo fundamental es relacionar directamente la energía de un sistema con su densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Esto significa reducir el problema de 3-N dimensiones espaciales de la función de onda, a uno tridimensional. Si además tomamos en cuenta el hecho de que la densidad electrónica es una propiedad del sistema susceptible de medirse ( a diferencia de la función de onda ), se justifica el esfuerzo de investigación que se ha realizado, sobre todo en los últimos 20 años, en que la teoría ha mostrado su utilidad conceptual y práctica.<sup>4-6</sup>

El primer intento por relacionar la energía con la densidad electrónica de sistemas atómicos se dió en 1927 con los trabajos de Thomas<sup>7</sup> y Fermi<sup>8</sup> (TF), que establecieron la dependencia de la energía cinética de un gas de electrones libres homogéneo ( i.e.  $\rho(\mathbf{r})=\text{constante}$  ) y lo aplicaron al estudio de sistemas inhomogéneos. Pero no fué sino hasta 1964 que Hohenberg y Kohn<sup>9</sup> (HK), en un artículo que ya es clásico, establecieron 2 teoremas que dán base sólida a la esperanza de describir totalmente a los sistemas electrónicos a partir de su densidad.

El primer teorema demuestra que la energía total de un sistema electrónico en su estado basal, es un funcional único de su densidad de carga:

$$E [\rho] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F [\rho]. \quad (6)$$

$E[\rho]$  es la energía como un funcional de la densidad, y  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  es el potencial externo, característico del sistema en estudio.

$F[\rho]$  es un funcional universal de la densidad. Su carácter universal radica en el hecho de que no depende del potencial externo aplicado.

El segundo teorema demuestra la existencia de un principio variacional para el funcional de energía. El funcional de energía toma un valor mínimo cuando se evalúa con la densidad correcta. Esto permite conocer la energía y densidad del estado basal si se resuelve la ecuación de Euler-Lagrange del problema:

$$\delta ( E[\rho] - \mu N[\rho] ) = 0. \quad (7)$$

$N[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  es el funcional que determina el número de partículas.

$\mu$  es el potencial químico del sistema.<sup>4</sup>

El funcional universal  $F[\rho]$  contiene a la energía cinética ( $T$ ) y a la energía de repulsión electrónica ( $V_{ee}$ ).

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho] \\ &= \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \end{aligned} \quad (8)$$

Si separamos la contribución coulombica clásica de la energía electrón-electrón,  $F[\rho]$  queda expresado como:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + T[\rho] + K[\rho]. \quad (9)$$

$K[\rho]$  es ahora un funcional universal que determina la energía faltante al término de repulsión electrónica: la



energía de intercambio y correlación.

Dentro de esta teoría el procedimiento a seguir es obtener un funcional de energía, cuya variación con respecto a  $\rho(\mathbf{r})$  conduzca a una ecuación de Euler que, con la especificación del potencial externo, determine tanto  $E$  como  $\rho(\mathbf{r})$  del sistema. Desafortunadamente no se conoce la forma exacta que tienen los funcionales  $T[\rho]$  y  $K[\rho]$ , por lo que en la práctica hay que recurrir a aproximaciones a estos funcionales<sup>2</sup>.

Justamente el resultado de TF constituye una aproximación local a la energía cinética de un sistema inhomogéneo unida a la suposición de que  $K[\rho] = 0$ . Sin embargo, aunque su simplicidad es atractiva, este modelo proporciona una descripción demasiado cruda de la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos.

#### TEORIA DE KOHN-SHAM

Uno de los métodos más empleados en la práctica para llevar a cabo aplicaciones de la teoría de funcionales de la densidad es el propuesto por Kohn y Sham<sup>10</sup> en 1965.

Kohn y Sham introducen una forma distinta de aproximación al problema de escribir a la energía como funcional de la densidad. Evalúan la energía cinética  $T[\rho]$  como la energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes  $T_s[\rho]$ , descrita por funciones monoeléctricas  $\{\phi_i\}$ :

$$T_s[\rho] = \sum_{k=1}^{N.O.} n_k \langle \phi_k | (-\frac{1}{2} \nabla^2) | \phi_k \rangle. \quad (10)$$

Donde  $n_k$  es el número de ocupación del orbital  $\phi_k$  y la suma incluye todos los estados ocupados (N.O.).

Entonces puede escribirse la energía como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[v_{ext}, \rho] + J[\rho] + Exc[\rho] \quad (11)$$

donde Exc está dada por:

$$Exc[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + K[\rho] \quad (12)$$

y la densidad del sistema está determinada por el conjunto de orbitales de Kohn-Sham (KS):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_k n_k |\phi_k|^2. \quad (13)$$

Los orbitales de KS producen densidades orbitales que suman a la densidad exacta. Respecto a la densidad, es como si la función estuviera construida como un determinante de Slater con las funciones  $\phi_k$ .

La minimización de la energía conduce a las ecuaciones de KS para determinar a los orbitales  $\phi_k$ . Estas son N ecuaciones monoeléctricas de la forma:

$$F_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (14)$$

Donde  $F_{KS}$  es el operador de KS, el cual tiene la forma:

$$F_{KS} = (-\frac{1}{2}) \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}_1) + \Phi(\mathbf{r}_1) + (\delta Exc / \delta \rho). \quad (15)$$

$\Phi(\mathbf{r}_1)$  es el potencial electrostático clásico debido a la distribución electrónica y está dado por:

$$\Phi(\mathbf{r}_1) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2. \quad (16)$$

Estas ecuaciones deben resolverse de forma autoconsistente, ya que  $F_{KS}$  depende de  $\{\phi_i\}$ .

Este método es, en principio, exacto aún cuando en la práctica debe recurrirse a aproximaciones para  $E_{xc}$ . Sin

embargo, por este camino se evita el problema asociado al desconocimiento de  $T[\rho]$  y de  $K[\rho]$  exactas, y se traslada el problema hacia un funcional,  $E_{xc}[\rho]$ , cuyo peso en la energía total es mucho menor.

El funcional exacto  $E_{xc}[\rho]$  debe corregir la descripción inexacta que proporciona el término coulombico. Esto incluye corregir la autointeracción.

Aún cuando  $K[\rho]$  evalúa simultáneamente las energías de intercambio y correlación, es práctica común estudiar por separado estas contribuciones, siendo la energía de correlación la que menos contribuye al total: su magnitud es aproximadamente un 5% respecto de la energía de intercambio.

#### SEPARACION DEL INTERCAMBIO Y LA CORRELACION

Consideremos ahora la relación entre las teorías de Hartree-Fock y la de KS que sólo incluya el intercambio.

Por la forma en que se separaron los términos de energía en la teoría de KS, se tiene que  $E_{xc}[\rho]$  incluye una corrección a la energía cinética por el hecho de haber tratado ésta como la de un sistema no interactuante. Si se tratan por separado el intercambio y la correlación y se

desprecia esta última, entonces  $T[\rho] = T_s[\rho]$  y utilizando la ecuación (12) se llega a que  $E_{xc}[\rho] = K_x[\rho]$ , donde  $K_x[\rho]$  es un funcional que solo contiene a la energía de intercambio. En este contexto, cuando se modela el intercambio se pueden comparar los resultados de KS con los valores exactos de Hartree-Fock.

Un detalle que debe cuidarse de los modelos propuestos para el intercambio, es el comportamiento correcto del potencial correspondiente. Esto significa que los modelos propuestos cancelen de forma correcta la autointeracción electrónica incluida en el término coulombico. Por un análisis electrostático vemos que un electrón que se encuentre a una distancia grande debe experimentar un potencial de la forma:  $-(Q+1)/r$  donde  $Q$  es la carga del sistema con el electrón incluido.<sup>11</sup> (Esta misma conclusión puede obtenerse de las propiedades de la densidad de intercambio y correlación, que veremos en el siguiente capítulo, al satisfacerse la regla de suma).

Este comportamiento a largo alcance es particularmente importante para lograr una buena descripción de los iones negativos.

## CAPITULO II

### LA DENSIDAD DE INTERCAMBIO-CORRELACION

#### MATRICES DE DENSIDAD REDUCIDAS

En el capítulo anterior se muestra que no es necesaria toda la información contenida en la función de onda para conocer la energía de un sistema. Y aún antes de que los teoremas de HK formalizaran el problema en términos de la densidad, hubo varios intentos por describir un sistema a través de un menor número de variables. La teoría de matrices de densidad es un esfuerzo en esta dirección.<sup>1</sup>

Así, puesto que la energía de un sistema depende sólo de promedios de las interacciones entre pares de electrones, se puede reducir el número de variables involucradas en los cálculos de manera que:

$$E = -\frac{1}{2} \int \nabla_1^2 \gamma(r'_1, r_1) \Big|_{r'_1=r_1} dr_1 - Z \int \frac{\gamma(r_1, r_1)}{r_1} dr_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\Gamma(r_1, r_2; r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (17)$$

$\gamma(r'_1, r_1)$  es la matriz de densidad reducida de primer orden,

$$\gamma(r'_1, r_1) = N \int \Psi^*(r'_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (18)$$

y sus elementos diagonales corresponden a la densidad de

carga:  $\gamma(r_1, r_1) = \rho(r_1)$ .

$\Gamma(r'_1, r'_2; r_1, r_2)$  es la matriz de densidad reducida de segundo orden:

$$\Gamma(r'_1, r'_2; r_1, r_2) = N(N-1) \int \Psi^*(r'_1, r'_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_3, \dots, dr_N \quad (19)$$

Los elementos diagonales de esta matriz corresponden a la densidad de pares del sistema:  $\Gamma(r_1, r_2; r_1, r_2) = \Gamma(r_1, r_2)$ . Esta densidad de pares<sup>12</sup> nos dá la probabilidad de hallar a un electrón cualquiera en el punto  $r_1$  y simultáneamente otro en el punto  $r_2$ .

#### DENSIDAD DE INTERCAMBIO-CORRELACION

Como acabamos de ver, la energía total de átomos y moléculas, queda exactamente descrita como funcional de la matriz de densidad de orden 2 (a partir de la cual, por integración, podría conocerse la de orden 1)

La densidad de pares del sistema puede escribirse de la siguiente manera:

$$\Gamma(r_1, r_2) = \rho(r_1) \rho(r_2) \left[ 1 + C_{xc}(r_1, r_2) \right] \quad (20)$$

Aquí puede identificarse a  $C_{xc}(r_1, r_2)$  como la función que contiene la información sobre la correlación del movimiento electrónico.<sup>3</sup>

El tercer término de la ecuación (17) corresponde a  $V_{ee}$ , la energía de repulsión electrónica. Sustituyendo la ecuación (20) en (17), ésta queda ahora como:

$$\begin{aligned} V_{ee} &= \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \rho_{xc}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \\ &= J[\rho] + K[\rho, \rho_{xc}]. \end{aligned} \quad (21)$$

En donde  $\rho_{xc}$  es la densidad de intercambio-correlación :

$$\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_2) C_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (22)$$

También se acostumbra escribir la expresión:

$$K = \int \rho(\mathbf{r}_1) \epsilon_{xc}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (23)$$

donde

$$\epsilon_{xc}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \quad (24)$$

es el potencial de intercambio y correlación. Esto muestra a la energía de intercambio y correlación como el resultado de la interacción de la densidad electrónica con un potencial efectivo de intercambio y correlación.

#### PROPIEDADES DE LA FUNCION DE CORRELACION DE PARES

La ecuación anterior para la energía de intercambio y correlación es exacta y cambia el enfoque que se tenía, de resolver la ec. de Schrödinger, hacia la búsqueda de la forma que debe tener  $\rho_{xc}$ .

En seguida, vamos a considerar algunas propiedades<sup>3</sup> importantes que la función de correlación de pares de intercambio y correlación ( $C_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ), debe cumplir. Estas propiedades constituyen una buena base para la construcción de funcionales aproximados.

$$i) \quad \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}_1)^2 \implies C_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2}. \quad (25)$$

Esta propiedad se desprende directamente del principio de exclusión.

$$ii) \quad \lim_{\mathbf{r}_{12} \rightarrow \infty} \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \overset{\text{indep}}{\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} \implies \lim_{\mathbf{r}_{12} \rightarrow \infty} C_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{1}{N}. \quad (26)$$

$\Gamma^{indep}(r_1, r_2)$  es la función de distribución de partículas independientes y debe ser tal que preserve la normalización correcta para un sistema con un número finito de electrones.<sup>13</sup>

$$\begin{aligned} \text{iii)} \quad \int \Gamma(r_1, r_2) dr_2 &= (N-1) \rho(r_1) & (27) \\ \implies \int \rho(r_2) C_{xc}(r_1, r_2) dr_2 &= -1 \end{aligned}$$

Esta ecuación es la llamada *regla de suma*.

#### AGUJERO DE INTERCAMBIO Y DE CORRELACION

Como ya vimos, la función de onda de Hartree-Fock toma en cuenta las interacciones entre electrones sólo en forma promediada. Debido a que los electrones se repelen, tienden a estar separados unos de otros. Por ejemplo, en el helio, si un electrón está cerca del núcleo en un instante dado, es energéticamente más favorable que el otro electrón esté lejos del núcleo en ese instante. Se dice entonces que hay un agujero de correlación ( o de Coulomb ) rodeando cada electrón en un átomo.

Pero la función de onda de Hartree-Fock sí contiene algo de la correlación electrónica instantánea y está dada por el hecho de ser una función antisimétrica. La función determinantal de Hartree-Fock muestra que la probabilidad de hallar electrones de un mismo spin en la misma región del espacio es pequeña. Se dice entonces que existe un agujero de intercambio (o de Fermi) alrededor de cada electrón.



El agujero de intercambio y correlación describe como la probabilidad de hallar a un electrón en  $r_1$  es disminuida por la presencia de otro electrón en  $r_2$ , debido al principio de Pauli y a la interacción coulombica.

El tamaño del agujero de intercambio y correlación está dado por  $\rho_{xc}(r_1, r_2)$  y, por lo tanto, por  $C_{xc}(r_1, r_2)$

De la regla de suma revisada en la sección anterior se establece que el agujero de intercambio y correlación, corresponde a la remoción de una carga de 1 electrón.

En las figuras 1 a 4 se ilustra de manera cualitativa la interacción electrón-electrón por medio de la función de correlación de pares alrededor de un electrón situado en  $r_1$ . En estas figuras no se pretende implicar alguna forma analítica para la matriz densidad de segundo orden.

La figura 1 corresponde a la aproximación de Hartree (función de onda como producto de funciones monoeléctricas), donde todos los electrones se tratan como independientes, y no se considera el intercambio y la correlación. Debido a esto,  $C_{xc} = 0$ .

La figura 2 corresponde a la aproximación de Hartree-Fock que satisface el principio de exclusión de Pauli. En este caso, alrededor del electrón en  $r_1$  (y alrededor de otros electrones también), vemos el agujero de intercambio en el cual la densidad de electrones con el mismo spin es reducida (línea punteada), mientras que la densidad de electrones con spin opuesto no se afecta (línea continua).

La figura 3 corresponde a la aproximación del gas de electrones (expresión de Dirac), para el caso spin restringido, (ver capítulo tercero). Puede verse que todos los electrones muestran el mismo agujero de intercambio y correlación.

Finalmente, la figura 4 corresponde a la aproximación del gas de electrones en el que se considera la polarización del spin. La línea punteada corresponde a la función de correlación de pares para electrones con igual spin y se parece a la del caso Hartree-Fock. La línea sólida corresponde a la función de correlación de pares para electrones con spin opuesto. En este último caso la curva toma valores positivos y negativos pues la carga total del agujero de Coulomb debe ser igual a cero, ya que la carga del agujero de Fermi es igual a  $-1$ .

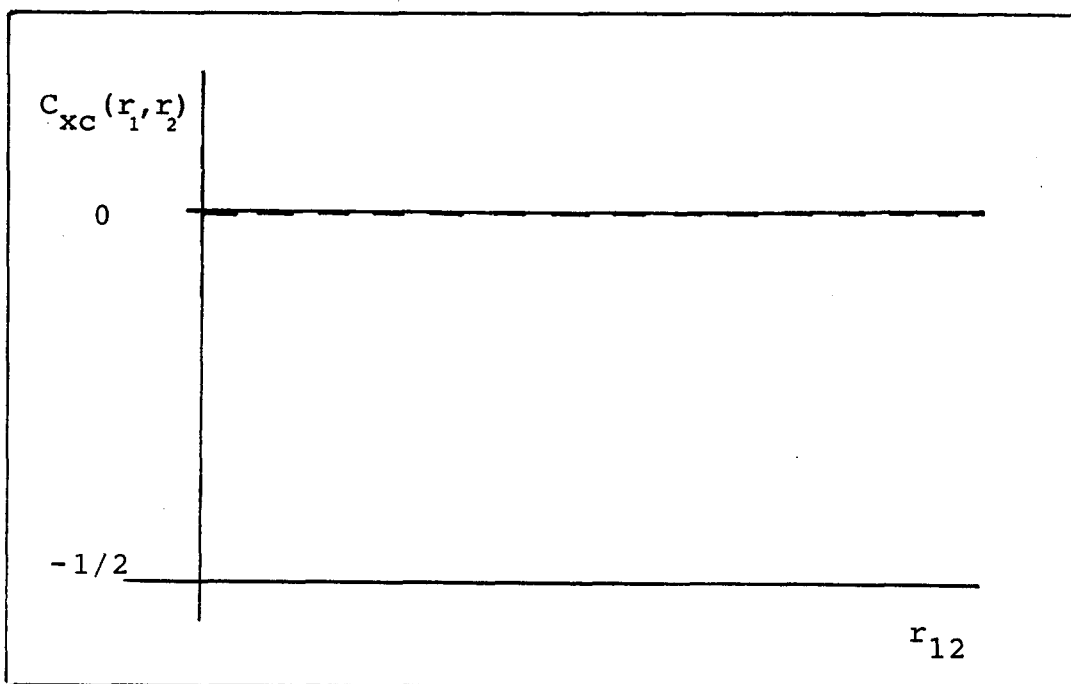


Figura 1. Función de correlación de pares para el modelo de Hartree.

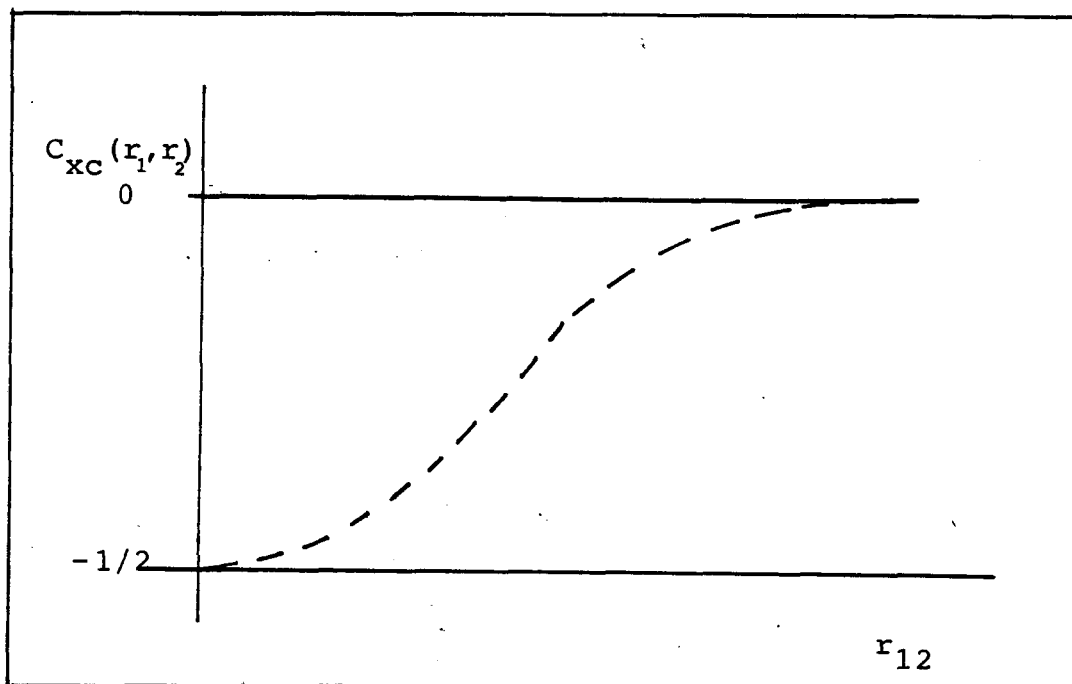


Figura 2. En el modelo de Hartree-Fock.

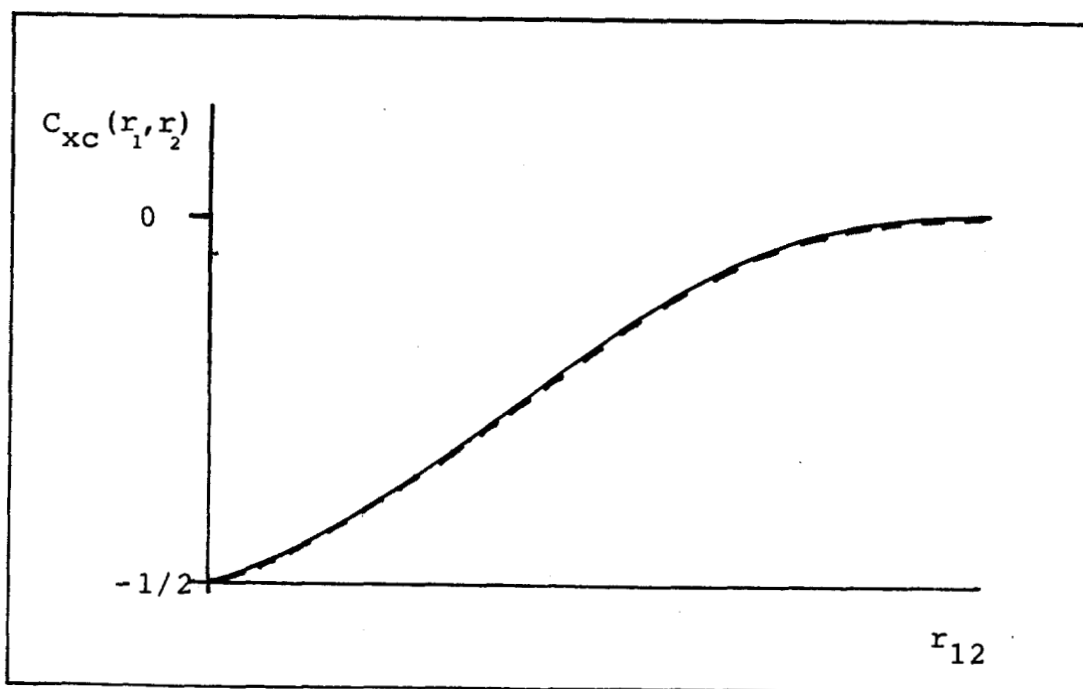


Figura 3. Aproximación del gas de electrones.  
Caso spin restringido.

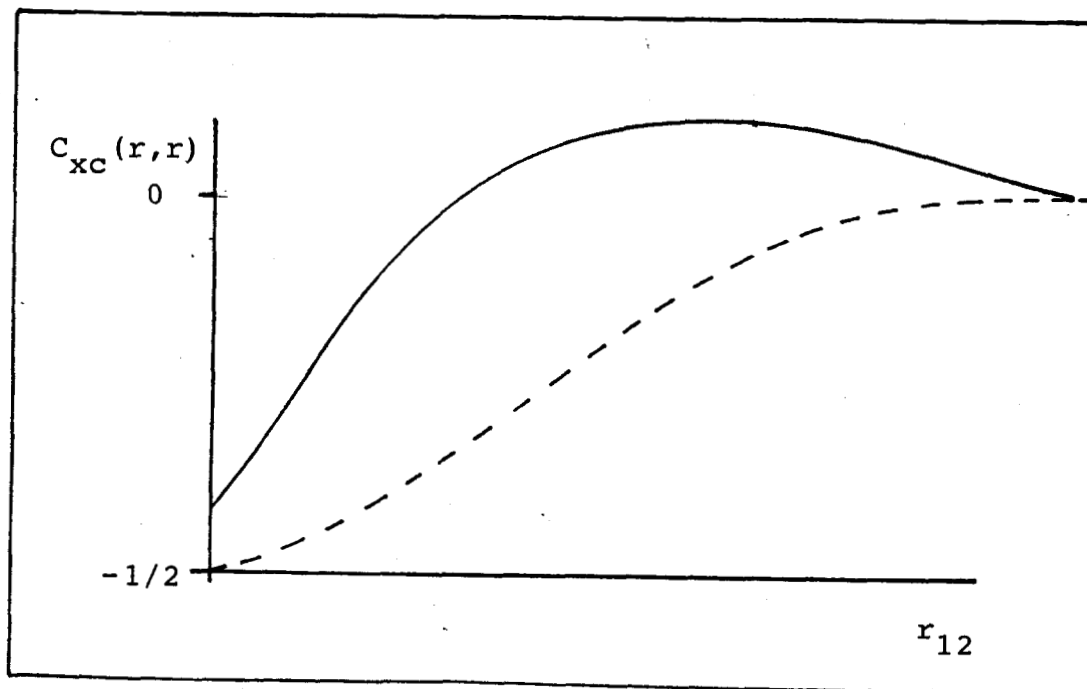


Figura 4. Aproximación del gas de electrones  
con polarización del spin.

## DENSIDAD DE INTERCAMBIO Y CORRELACION

### EN LA TEORIA DE KOHN Y SHAM<sup>14</sup>

En la teoría de Kohn-Sham la energía de un sistema multielectrónico con densidad  $\rho$  se expresa en términos de la energía cinética  $T_s$  de un sistema equivalente no interactuante que tiene la misma densidad  $\rho$ . Los orbitales independientes  $\phi_i$  del sistema no interactuante satisfacen una ecuación monoeléctrica de la forma:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i + v_0 \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (28)$$

donde el potencial monoeléctrico  $v_0$  se define por el requisito de que la densidad del sistema no interactuante iguale a la densidad real del sistema.

Consideremos un continuo de sistemas parcialmente interactuantes, teniendo todos la misma densidad del sistema real, en los cuales la repulsión coulombica interelectrónica es "preendida" gradualmente por un factor de acoplamiento  $\lambda$  en el rango de  $\lambda=0$  (límite no interactuante) a  $\lambda=1$  (límite de interacción completa).

El Hamiltoniano  $H_\lambda$  para intensidades de acoplamiento intermedias está dado por:

$$H_\lambda = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v(\rho, \lambda)_i + \frac{\lambda}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (29)$$

donde  $v(\rho, \lambda)$  es el potencial monoeléctrico que genera la densidad  $\rho$  en el sistema con intensidad de acoplamiento  $\lambda$ .

Claramente, en los extremos  $\lambda=0$  y  $\lambda=1$  tenemos:

$$v(\rho, 0) = v_0 \quad v(\rho, 1) = v_{ext}. \quad (30)$$

Consideremos ahora el cambio en la energía total  $dE_\lambda$  para un valor dado de  $\lambda$  debido a un cambio  $d\lambda$  en la intensidad de acoplamiento. Se puede calcular fácilmente  $dE_\lambda$  usando teoría de perturbaciones a primer orden. De la ecuación (29), obtenemos la siguiente expresión para el hamiltoniano de la perturbación:

$$dH_\lambda = \sum_i dv(\rho, \lambda)_i + \frac{1}{2} d\lambda \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (31)$$

Y el cambio de energía  $dE_\lambda$  está dado por el valor esperado de  $dH_\lambda$  :

$$dE_\lambda = \int \rho dv(\rho, \lambda) dr + \frac{1}{2} d\lambda \iint \frac{\Gamma_\lambda(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (32a)$$

$$= \int \rho dv(\rho, \lambda) dr + J[\rho] d\lambda + \frac{1}{2} d\lambda \iint \frac{\rho(r_1) \rho_{xc}^\lambda(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2, \quad (32b)$$

donde  $J[\rho]$  es la energía de interacción coulombica clásica y  $\rho_{xc}$  está dado por la ecuación (22). La diferencia total de energía entre los casos de interacción completa y de no interacción, se calcula por integración sobre  $\lambda$ :

$$E_1 - E_0 = \int_0^1 dE_\lambda = \int \rho(r) [v(\rho, 1) - v(\rho, 0)] dr + J[\rho] + \frac{1}{2} \iint \left[ \int_0^1 \frac{\rho(r_1) \rho_{xc}^\lambda(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} d\lambda \right] dr_1 dr_2. \quad (33)$$

Aquí se tomó en cuenta el hecho de que  $\rho$  es, por construcción, independiente de  $\lambda$ . La integración completa

sobre  $\lambda$  nos da:

$$E_1 - E_0 = \int \rho(r) [v_{ext} - v_0] dr + J[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho_{xc}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2. \quad (34)$$

$\rho_{xc}(r_1, r_2)$  es la densidad de intercambio y correlación obtenida como:

$$\rho_{xc}(r_1, r_2) = \int_0^1 \rho_{xc}^\lambda(r_1, r_2) d\lambda. \quad (35)$$

Finalmente, la energía total  $E_0$  del sistema no interactuante es simplemente:

$$E_0 = T_s + \int \rho(r) v_0(r) dr. \quad (36)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (34), obtenemos la siguiente expresión para la energía total del sistema real, completamente interactuante:

$$E = T_s + \int \rho(r) v_{ext}(r) dr + J[\rho] + Exc[\rho]. \quad (37)$$

$T_s$  es la energía cinética de partículas no interactuantes.  $Exc$  es la energía de intercambio y correlación, formalmente expresada como:

$$Exc[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho_{xc}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2, \quad (38)$$

que es la expresión empleada en la ecuación (21).

Como puede verse comparando las ecuaciones (22) y (35), al sustituir la energía cinética por la de un sistema de partículas no interactuantes, es necesario conocer la dependencia de la función de correlación de pares en el parámetro de acoplamiento  $\lambda$  para poder llevar a cabo la

integración que nos permitiría obtener una descripción exacta del problema utilizando el método de Kohn-Sham.

Este análisis pone de manifiesto la importancia del concepto "densidad de intercambio-correlación" en la descripción del problema de un sistema con muchos electrones.



## CAPITULO III

### APROXIMACIONES A LA ENERGIA DE INTERCAMBIO

#### MODELOS DE LA DENSIDAD DE INTERCAMBIO.

De todo lo expuesto anteriormente se aprecia que, de contar con un buen modelo que permita cuantificar correctamente las energías de intercambio y correlación, tendríamos un esquema completo para tratar cualquier sistema electrónico.

En la mayoría de los modelos descritos en la literatura se hace una separación explícita de los términos de intercambio y correlación. Y es la energía de intercambio la que debe tratarse con mayor atención ya que es un término de magnitud mucho mayor. Aun un error pequeño en la energía de intercambio puede anular el efecto de una muy buena aproximación a la energía de correlación.

Algunas aproximaciones han surgido de considerar la forma que debe tener la densidad de intercambio. Para esto es útil tener presente las propiedades de la función de correlación de pares que se mencionaron en el segundo capítulo.

#### MODELOS LOCALES

Para un gas de electrones homogéneo, se conoce la forma exacta de la función de correlación de pares que describe al intercambio:

$$C_x^h(r_1, r_2, \bar{\rho}) = (-9/2) [(\sin \bar{y} - \bar{y} \cos \bar{y}) / \bar{y}^3]^2, \quad (39)$$

expresión obtenida por Dirac<sup>15</sup> en 1930, donde

$$\bar{y} = r_{12} \bar{k}_f, \quad (40)$$

$$\bar{k}_f = (3 \pi^2 \bar{\rho})^{1/3}, \quad (41)$$

y  $\bar{k}_f$  es el momento a nivel de Fermi.

$\bar{\rho}$  es la densidad del sistema. En este caso, es una constante a lo largo del sistema.

La aproximación local<sup>2</sup> (LDA por sus siglas en inglés), consiste en generalizar la expresión anterior al caso del gas de electrones inhomogéneo (e.g. átomos y moléculas), mediante la siguiente simplificación en la densidad de intercambio:

$$\rho_x(r_1, r_2) = \rho(r_2) C_x(r_1, r_2) \cong \rho(r_1) C_x^h(r_1, r_2; \bar{\rho} = \rho(r_1)). \quad (42)$$

En esta ecuación la densidad uniforme del sistema homogéneo,  $\rho$ , ha sido remplazada por la densidad  $\rho(r_1)$  en cada punto del sistema inhomogéneo. Con esto se llega a una expresión de la forma :

$$E_x[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_x(\bar{\rho}) dr = C_D \int \rho(r) \bar{\rho}(r)^{1/3} dr, \quad (43)$$

donde  $C_D = - (3/4) (3/\pi)^{1/3}$ . Se hace la distinción entre  $\rho$  y  $\bar{\rho}$  solo para recordar el origen del término de energía de intercambio por partícula  $\epsilon_x(\rho)$ . En este caso,  $\rho = \bar{\rho}$ .

La simplificación es bastante fuerte y los resultados que podrían esperarse serían bastante crudos. Sin embargo el uso de potenciales de intercambio de este tipo dentro del esquema de KS, permite obtener una descripción sorprendentemente buena de varios tipos de sistemas. En

particular describe bien las tendencias que siguen ciertas diferencias de energía.<sup>16</sup>

La explicación que se ha dado a esto proviene de que la energía de intercambio solo depende del promedio esférico de  $\rho_{xc}$ . Esto puede verse introduciendo la variable  $R = r_1 - r_2$  en la ecuación (38). Esta nueva variable lleva a:

$$Exc[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(r) dr \int \frac{1}{R} R^2 dR \int \rho_{xc}(r, R) d\Omega. \quad (44)$$

En esta ecuación puede verse que basta tener una descripción buena del tamaño y de la forma del agujero de intercambio para tener un buen resultado en la energía, aún cuando localmente la descripción no sea buena. Existe aquí una cancelación de errores favorable.

De la forma que tiene  $C_x^h$  se puede ver que dá lugar a un agujero de intercambio que es esféricamente simétrico (sólo depende del valor de  $\rho$  en el punto  $r_1$  y de  $r_{12}$ , la distancia a él). La ecuación obtenida para  $\rho_x$  satisface la regla de suma.

Esta aproximación al intercambio se ha utilizado en los métodos TFD<sup>15a</sup>,  $X\alpha$ <sup>16</sup> y en el de KS local.<sup>10</sup> El primero de éstos está por completo dentro del espíritu de la Teoría de Funcionales de la Densidad y todos sus términos de energía están explícitamente escritos como funcionales de la densidad ya que la energía cinética se aproxima por la de un gas de electrones homogéneo. El método  $X\alpha$  surgió como una propuesta de Slater<sup>16</sup> para simplificar el sistema de

ecuaciones de Hartree-Fock, y difiere del método KS local, en la forma en que se incluye el potencial de intercambio. En el método de Slater se hace primero la variación en la expresión de la energía. Esto conduce al potencial exacto de Hartree-Fock. Es aquí donde se incorpora la aproximación al potencial por la forma local de Dirac. Posteriormente se propuso incorporar al potencial de intercambio un parámetro  $\alpha$ , que mejorase los resultados.

Por otra parte, en el método KS local primero se escribe el funcional de energía, incluyendo el intercambio de Dirac, y entonces se hace la variación. El resultado es que los potenciales de KS y de Slater difieren por una constante multiplicativa.

Aún cuando los resultados obtenidos en esquemas locales son buenos, no tienen la suficiente precisión para describir ciertos detalles. Por ejemplo, el potencial de intercambio decae exponencialmente para átomos neutros y no con el comportamiento correcto de  $-1/r$ . Esto implica que no hay una cancelación completa de la autointeracción, i.e. el autointercambio no está correctamente descrito.

#### MODELOS NO LOCALES

Un paso adelante en la mejor descripción del intercambio es considerar explícitamente la no localidad del problema. Esto es, escribirlo como un funcional que tome en cuenta el comportamiento de la densidad en otros puntos del espacio ( un funcional local de la densidad es

aquel cuya derivada funcional respecto de la densidad, en un punto, es solo función de la densidad en ese punto y no de sus derivadas o integrales<sup>15b</sup>).

En esta dirección, Herman *et al*,<sup>17</sup> propusieron incluir términos de intercambio del tipo  $|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2$  en el esquema  $X\alpha$  con lo que se obtiene un potencial que depende de un nuevo parámetro  $\beta$ , dando lugar al método  $X\alpha\beta$ .

Esta y algunas otras propuestas de hacer un desarrollo en gradientes para la energía tienen el inconveniente de conducir a una ecuación de Euler-Lagrange no aceptable.<sup>18</sup> Esto se debe a que algunas de las derivadas del funcional propuesto divergen en el límite de densidad de carga cero.

Otras aproximaciones para un funcional de densidad de intercambio no local (NLDA), han surgido de modificar la función de correlación de pares del gas de electrones homogéneo.<sup>19</sup>

En la aproximación de densidad promediada<sup>20</sup> (ADA), la energía de intercambio se expresa como:

$$E_x[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}_1) \epsilon_x[\bar{\rho}, \mathbf{r}_1] d\mathbf{r}_1 \quad (45)$$

$\epsilon_x[\bar{\rho}, \mathbf{r}_1]$  es la energía de intercambio por partícula y tiene la misma forma que se presentó anteriormente para el gas de electrones homogéneo (ecuación (43)). Igual que en LDA,  $\rho(\mathbf{r}_2)$  en la ecuación (42), se reemplaza por una  $\bar{\rho}(\mathbf{r}_1)$ , pero ahora la densidad  $\bar{\rho}(\mathbf{r}_1)$  que se utiliza para evaluar  $\epsilon_x[\bar{\rho}, \mathbf{r}_1]$  es una densidad "promediada" que se determina recurriendo a un sistema de referencia de variación muy

lenta de la densidad.

Una aproximación semejante<sup>20</sup> es la de la densidad "ponderada" (WDA). Como en el caso anterior, la función de correlación de pares se reemplaza por la del gas de electrones homogéneo. La diferencia esencial es que se conserva el factor de densidad  $\rho(r_2)$  en la ecuación (42), y  $\bar{\rho}$  se determina por la condición de que se cumpla la regla de suma (ecuación (27)).

El agujero de intercambio descrito por este método puede ser a diferencia de ADA, asimétrico. En la práctica, esta mejora respecto de ADA no tiene influencia apreciable en Ex.

Los resultados<sup>21</sup> de estos métodos tienen las siguientes características: coinciden con LDA en el límite homogéneo, tienen una dependencia no local en la densidad a través de la función  $\bar{\rho}$ , y satisfacen la regla de suma para el agujero de intercambio, lo que asegura el comportamiento correcto del potencial a grandes distancias.

Aplicados estos funcionales al caso de átomos reducen el error en la energía total en un orden de magnitud, comparados con LDA. Pero aún cuando estos resultados son muy satisfactorios, el proceso implicado en la construcción de la  $\bar{\rho}$  incluye la solución de ecuaciones no lineales para cada uno de los puntos de la malla en que está definida la densidad.

Estos métodos pueden aplicarse como se vió, al caso del intercambio exclusivamente, o tratando intercambio y

correlación de forma simultánea, en cuyo caso la  $C_x$  del gas homogéneo debe reemplazarse por la  $C_{xc}$  también del gas homogéneo.

#### OTRAS APROXIMACIONES

Otros intentos de describir el intercambio consideran el problema en términos del momento a nivel de Fermi<sup>22,23</sup> o incluyen formas analíticas propuestas para la matriz de densidad de segundo orden.<sup>24</sup> También hay modelos surgidos de ajuste a valores Hartree-Fock<sup>25</sup>, y que están a la espera de una justificación formal.

Otros grupos de investigación se esfuerzan por obtener los funcionales exactos partiendo de densidades muy precisas.<sup>26</sup> Esto permitirá conocer los rasgos del problema que son importantes y que hasta ahora no se han podido incorporar en los modelos.

## CAPITULO IV

### MODELO SIMPLE DE INTERCAMBIO

#### RELACION ENTRE DENSIDAD DE ENERGIA CINETICA Y DENSIDAD DE ENERGIA DE INTERCAMBIO

La energía cinética y la de intercambio, como dos contribuciones de la parte universal de la energía de un sistema, no son cantidades independientes. Los cambios en uno de estos términos se verán acompañados de cambios determinados en el otro. Es la densidad electrónica, como nos enseña la Teoría de Funcionales de la Densidad la función que define el comportamiento de ambas cantidades. De conocerse la forma exacta del funcional de energía, y como  $\rho(\mathbf{r})$  determina todas las propiedades del estado basal, quizá podríamos conocer la forma de mapear una densidad de energía cinética, en una densidad de energía de intercambio.

Una relación práctica entre ambas cantidades, surge de considerar el caso a nivel de Hartree-Fock.<sup>22</sup> Sabemos que la energía cinética queda determinada por la matriz densidad de primer orden y la de intercambio por los elementos diagonales de la matriz de segundo orden. Y a este nivel, estos últimos se pueden expresar en la forma:

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) - 1/2 \gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1')\gamma(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_1), \quad (46)$$

con lo que podemos expresar a la matriz densidad de primer



orden (y por lo tanto a la energía cinética), en términos de los elementos diagonales de la matriz de segundo orden. Consecuientemente podemos escribir ambas densidades de energía en términos de la función de correlación de pares, (ecuación (20)).

$$t(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \gamma(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) \Big|_{\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}}$$

$$= -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \left\{ \left[ -2C_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) \right] \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}'_1) \right\}^{1/2}, \quad (47)$$

$$y: k(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) C_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (48)$$

para las cuales se cumple que :

$$T[\rho] = \int t(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (49)$$

$$y \quad Ex[\rho] = \int k(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (50)$$

Si las expresiones anteriores las evaluamos para el caso del gas de electrones homogéneo, donde  $C_x^h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  está dada por la expresión (39), obtenemos las fórmulas conocidas de Thomas-Fermi y Dirac:

$$t(\mathbf{r}) = C_{TF} \rho(\mathbf{r}) \bar{\rho}(\mathbf{r})^{2/3}, \quad (51)$$

$$y \quad k(\mathbf{r}) = C_D \rho(\mathbf{r}) \bar{\rho}(\mathbf{r})^{1/3}, \quad (52)$$

donde  $C_{TF} = (3/10)(3\pi^2)^{2/3}$  y  $C_D = (-3/4)(3/\pi)^{1/3}$

y la función  $\bar{\rho}$ , como vimos en el tercer capítulo, proviene de la función de correlación de pares del gas homogéneo y está directamente relacionada con el momento a nivel de Fermi (ecuación (41)).

En este capítulo nos limitamos a estudiar los funcionales de intercambio, pues la posibilidad de usar

información sobre  $C_x$  obtenida a partir de  $t(\mathbf{r})$  solo es válida cuando se cumplen las ecuaciones (47) y (48), que corresponden al nivel de Hartree-Fock.

#### FORMULACION DEL MODELO

Ahora describimos la formulación del nuevo funcional de intercambio. Como mencionamos en la presentación, nos limitamos en este trabajo a las características del modelo en una versión spin-restringido.

En la ecuación (51), para la densidad de energía cinética, la distinción entre  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$  ha sido puramente formal, para recordar el origen de la función  $\bar{\rho}$ . Pero ahora vamos a hacer una distinción real entre ambas.

La idea de que  $\rho(\mathbf{r})$  y  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$  sean diferentes no es nueva. En el método WDA descrito en el capítulo tercero, vimos que  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$  se fija para cumplir con la regla de suma para una  $\rho(\mathbf{r})$  dada. El cálculo de  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$  por este camino requiere de un gran esfuerzo computacional pues se tiene que resolver una ecuación no lineal en cada uno de los puntos de la malla en la que se define la densidad  $\rho(\mathbf{r})$ , y este cálculo debe efectuarse en cada uno de los ciclos de iteración que llevan a la autoconsistencia. Además, cabe señalar que en el caso de una molécula o de un sólido, el cálculo de  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$  por medio de esta ecuación no lineal, sería mucho más complicado.

Sin embargo, al margen de los problemas computacionales, el hecho de utilizar una función  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$

diferente de  $\rho(r)$  en la función de correlación de pares correspondiente a un sistema homogéneo, puede verse como una modificación indirecta a esta última para adaptarla al caso de un sistema inhomogéneo, es decir:

$$C_x^{inhom}(r_1, r_2; \rho) \cong C_x^{hom}(r_1, r_2; \bar{\rho}[\rho]) \quad (53)$$

en donde se ha indicado que  $\bar{\rho}$  es un funcional de  $\rho$  y  $C_x^{hom}$  es una función de  $\bar{\rho}$  y por lo tanto un funcional de  $\rho$ .

En este contexto el método LDA equivale a suponer que

$$\bar{\rho}[\rho] = \rho[\rho] \quad (54)$$

mientras que el método WDA equivale a suponer que  $\bar{\rho}$  es un funcional de  $\rho$  tal que, para todo valor de  $r_1$

$$\int \rho(r_2) C_x^{hom}(r_1, r_2; \bar{\rho}(r_1)) dr_2 = -1 \quad (55)$$

Los resultados que se obtienen en ambos casos<sup>21</sup>, indican que la ecuación (53) con  $\bar{\rho} \neq \rho$  proporciona una mejor descripción de la estructura electrónica de un sistema inhomogéneo, si  $\bar{\rho}$  se calcula por medio de la ecuación (55).

Sin embargo, habiendo reconocido la importancia de diferenciar a  $\bar{\rho}$  de  $\rho$ , se pueden explorar otros criterios distintos al que marca la ecuación (55). En particular, podemos suponer que  $\bar{\rho}$  sea tal que la densidad de energía cinética de la ecuación (51) sea idéntica a la densidad de energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes.

Pero debemos tener cuidado, pues ésta última se puede escribir como<sup>18</sup>:

$$t'_s(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_i \phi_i(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}), \quad (56)$$

o bien como

$$t_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i | \nabla \phi_i(\mathbf{r}) |^2. \quad (57)$$

Y aunque ambas integran a la misma cantidad, difieren localmente:

$$t_s(\mathbf{r}) = t'_s(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}). \quad (58)$$

Como  $t_s(\mathbf{r})$  es positivo definida y  $t'_s(\mathbf{r})$  no, adoptamos la primera y entonces  $\bar{\rho}$  se define de manera que  $t(\mathbf{r})$  en la ecuación (51), sea igual a  $t_s(\mathbf{r})$ , por lo tanto

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \left( \frac{t_s(\mathbf{r})}{\text{CTF } \rho(\mathbf{r})} \right)^{3/2} \quad (59)$$

Puede verse que la condición de que  $t_s(\mathbf{r})$  sea positiva definida es muy importante para garantizar que la raíz sea real y por lo tanto  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$  sea real en todos los puntos.

La definición dada por la ecuación (59), equivale a suponer que la densidad de energía cinética de Thomas-Fermi se debe corregir punto a punto,

$$t(\mathbf{r}) = \text{CTF } \rho(\mathbf{r})^{5/3} f(\mathbf{r}), \quad (60)$$

donde  $f(\mathbf{r}) = \left( \bar{\rho}(\mathbf{r}) / \rho(\mathbf{r}) \right)^{2/3}$ . O bien, que el momento al nivel de Fermi,  $\bar{k}_f(\mathbf{r}) = (3\pi^2 \bar{\rho}(\mathbf{r}))^{1/3}$  debe corregirse punto a punto para el sistema inhomogéneo.

Este procedimiento para calcular  $\bar{\rho}$  tiene varias ventajas sobre la ecuación (55).

1) Desde el punto de vista computacional es mucho más sencillo, ya que las cantidades del lado derecho de la ecuación (59) son muy fáciles de determinar en el método de

Kohn-Sham. Utilizando las ecuaciones (14), (15) y (58), tenemos que

$$t_s(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \varepsilon_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) - v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (61)$$

y sustituyendo en la ecuación (59), tenemos que

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = A \left( \frac{\sum_i n_i \varepsilon_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} - v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \right)^{3/2} \quad (62)$$

en donde  $A = C_{TF}^{-3/2}$ . Toda la información contenida en esta ecuación está presente en cada ciclo de las iteraciones para llegar a la autoconsistencia.

2) El cálculo de la densidad de intercambio utilizando la ecuación (52) es muy simple una vez que se conoce  $\bar{\rho}$ . La posibilidad de utilizar esta ecuación es consecuencia de la ecuación (59) que establece que  $\bar{\rho}(\mathbf{r})$  es una función de  $\rho(\mathbf{r})$ . En el método WDA no se puede utilizar la ecuación (52) porque  $\bar{\rho}$  es un funcional de  $\rho$  y por lo tanto es necesario utilizar la ecuación (24), que requiere un mayor esfuerzo de cómputo pues el integrando cambia para cada punto de la malla en la que se define la densidad.

Las ventajas antes señaladas son muy atractivas en el sentido computacional, pues el cálculo retiene la simplicidad del método LDA, pero se introduce un fuerte carácter no local a través de  $t_s(\mathbf{r})$ . Sin embargo, el procedimiento descrito tiene también desventajas. La principal es que la función  $\bar{\rho}$  obtenida a través de la ecuación (59) no satisface la regla de suma. Esta es muy importante cuando  $r_1 \rightarrow \infty$ , pues en este límite, si se

cumple la ecuación (55),  $\rho(r_1) \longrightarrow C r_1^{-3}$ , y este comportamiento garantiza que el potencial de intercambio tiende a  $-1/r_1$ . En el caso de  $\bar{\rho}$  dado por la ecuación (59), cuando  $r_1 \longrightarrow \infty$ ,  $\bar{\rho} \longrightarrow \text{const}$ , y por lo tanto en este límite el potencial de intercambio (ver siguiente sección), tiende a un valor negativo constante en lugar de decaer como  $-1/r_1$ .

#### DERIVADA FUNCIONAL DE LA ENERGIA DE INTERCAMBIO.

El funcional descrito en la sección anterior (ecuaciones (50), (52) y (59)) puede utilizarse para calcular energías de intercambio a partir de un conjunto de orbitales  $\phi_i$  dado.

Por otro lado, sería deseable llevar a cabo cálculos variacionales con este funcional. Para ello es necesario calcular la derivada variacional con respecto de  $\rho(r)$ , pues el potencial de intercambio que interviene en las ecuaciones monoelectrónicas de Kohn-Sham está dado por:

$$v_x(r) = \frac{\delta E_x}{\delta \rho(r)} = \epsilon_x(r) + \rho(r) \frac{\delta \epsilon_x}{\delta \rho(r)}. \quad (63)$$

Donde

$$E_x[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_x(r) dr. \quad (64)$$

Comparando la ecuación (64) con las ecuaciones (50) y (52) vemos que

$$\epsilon_x(r) = C_D \bar{\rho}(r)^{1/3} = C_D \left( \frac{t_s(r)}{CTF \rho(r)} \right)^{1/2}. \quad (65)$$

y por lo tanto, sustituyendo esta ecuación en (63) se obtiene que

$$v_x(r) = C_D \bar{\rho}(r)^{1/3} + 1/2 C_D \left( \frac{t_s(r)}{CTF \rho(r)} \right)^{-1/2} \times \frac{1}{CTF} \left\{ -\frac{t_s(r)}{\rho(r)^2} + \frac{\delta t_s(r)/\delta \rho(r)}{\rho(r)} \right\}, \quad (66)$$

donde<sup>27</sup>

$$\frac{\delta t_s(r)}{\delta \rho(r)} = -\frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \phi_H(r)}{\phi_H(r)}. \quad (67)$$

$\phi_H$  se refiere al último orbital ocupado. En el límite cuando  $r \rightarrow \infty$ ,  $v_x(r) \rightarrow$  constante porque  $\bar{\rho}_x \rightarrow$  constante y el segundo sumando tiende a cero porque en este límite  $\rho(r) \rightarrow \rho_H(r)$  (densidad del último orbital ocupado) y el término  $-\frac{t_s(r)}{\rho(r)^2} + \frac{\delta t_s(r)/\delta \rho(r)}{\rho(r)}$  se anula.

Así, aún cuando  $v_x(r)$  no diverge, lo cual ya es una ventaja, el modelo propuesto no lleva al comportamiento correcto de  $-\frac{1}{r}$  debido a que no estamos cumpliendo la regla de suma.

El problema anterior puede resolverse introduciendo un punto de corte a partir del cual  $\bar{\rho}$  cumpla con la regla de suma. Para ello suponemos que el volumen en el que  $\rho(r_2)$  toma valores apreciables es pequeño, comparado con un valor grande de  $r_1$ . En estas circunstancias,

$$\int \rho(r_2) C_x(r_1, r_2; \bar{\rho}(r_1)) dr_2 \xrightarrow{\text{hom}} C_x(r_1; \bar{\rho}(r_1)) \int \rho(r_2) dr_2$$

$$- N C_x (r_1; \bar{\rho}(r_1)). \quad (68)$$

Como este término tiene que ser igual a - 1 para cualquier valor de  $r_1$ , podemos ver que utilizando la ecuación (39),

$$\bar{\rho}(r) \longrightarrow C r^{-3}. \quad (69)$$

Si  $\bar{\rho}$  tuviera este comportamiento en este límite, entonces, de acuerdo a la ecuación (66)

$$v_x(r) \longrightarrow C_D C^{1/3} / r_1, \quad (70)$$

y el valor de C lo podemos fijar de manera que  $v_x(r) \longrightarrow - 1/r$ , es decir

$$C = \left[ - 1/ C_D \right]^3. \quad (71)$$

Del análisis anterior se propone un nuevo funcional de intercambio que se define de la siguiente manera

$$e_x(r) = C_D \bar{\rho}(r)^{1/3} \quad (72)$$

con

$$\bar{\rho}(r) = \begin{cases} \bar{\rho}_I(r) = \left[ \frac{t(r)}{C_{TF} \rho(r)} \right]^{3/2} & \text{cuando } 0 \leq r \leq R_c \\ \bar{\rho}_{II}(r) = \left[ - 1/ C_D \right]^3 r^{-3} & \text{cuando } R_c \leq r \leq \infty \end{cases} \quad (73)$$

El valor de  $R_c$  se define como el punto en el que  $\bar{\rho}_I(r) = \bar{\rho}_{II}(r)$ .

A partir de estas expresiones se puede ver que  $v_x(r)$  estará dado por la ecuación (66) cuando  $0 \leq r \leq R_c$  y será igual a  $-1/r$  cuando  $R_c \leq r < \infty$ , de manera que este nuevo funcional lleva al comportamiento asintótico correcto.



## ESQUEMA DE CALCULO AUTOCONSISTENTE

El esquema de cálculo autoconsistente sería el siguiente:

1) A partir de un potencial efectivo inicial,  $v_{\text{eff}}^{\text{inicial}}(r)$ , se determina un conjunto de eigenvalores y de orbitales.

2) Con el conjunto de eigenvalores y orbitales se calcula  $\rho(r)$ ,  $\bar{\rho}(r)$ ,  $\Phi(r)$  (potencial coulombico) y  $v_x(r)$  ( ecuación (66) para  $0 \leq r \leq R_c$  y  $v_x(r) = -1/r$  para  $R_c \leq r < \infty$  ).

3) Con la información anterior se construye un nuevo  $v_{\text{eff}}(r) = -Z/r + \Phi(r) + v_x(r)$ , a partir del cual se calcula un nuevo conjunto de eigenvalores y de orbitales.

4) Se repiten los pasos 2 y 3 hasta que la diferencia entre los potenciales efectivos de entrada y salida, sea menor que un cierto factor de tolerancia.

Puede verse que toda la información necesaria para llevar a cabo el ciclo de iteraciones está expresada en términos de cantidades que el mismo método va a generar.

## CAPITULO V

### RESULTADOS Y CONCLUSIONES

#### CALCULO DE ENERGIA DE INTERCAMBIO EN

#### SISTEMAS ATOMICOS

En este capítulo presentamos el resultado de cálculos con el nuevo funcional propuesto, utilizando un conjunto de orbitales dado, con el fin de analizar el comportamiento general de  $\bar{\rho}(r)$  y establecer la precisión de la fórmula para  $Ex[\rho]$ .

Para esto, realizamos los cálculos dentro del método de Kohn-Sham, usando el potencial de intercambio y correlación de Gunnarson-Lundqvist.<sup>28</sup> Las densidades y los orbitales que resultan de este método son muy similares a los obtenidos por el método de Hartree-Fock. Recientemente se ha demostrado que las densidades de KS son buenas densidades para propósito de prueba de funcionales.<sup>29</sup>

El conjunto de átomos estudiados es el de los gases nobles: de He a Xe. En las figuras 5 a 9 se muestran los perfiles del logaritmo de la densidad  $\rho(r)$  y de la función densidad  $\bar{\rho}(r)$ . El comportamiento general de la función es semejante en todos los casos. Se aprecia a  $\bar{\rho}(r)$  como una función escalonada por cada zona de la densidad con un decaimiento exponencial característico.

El valor finito de  $\bar{\rho}(r)$  en el origen puede derivarse a partir del valor de  $t_s(r)$  en el núcleo,

$$t_s(0) = \frac{1}{2} Z^2 \rho(0). \quad (75)$$

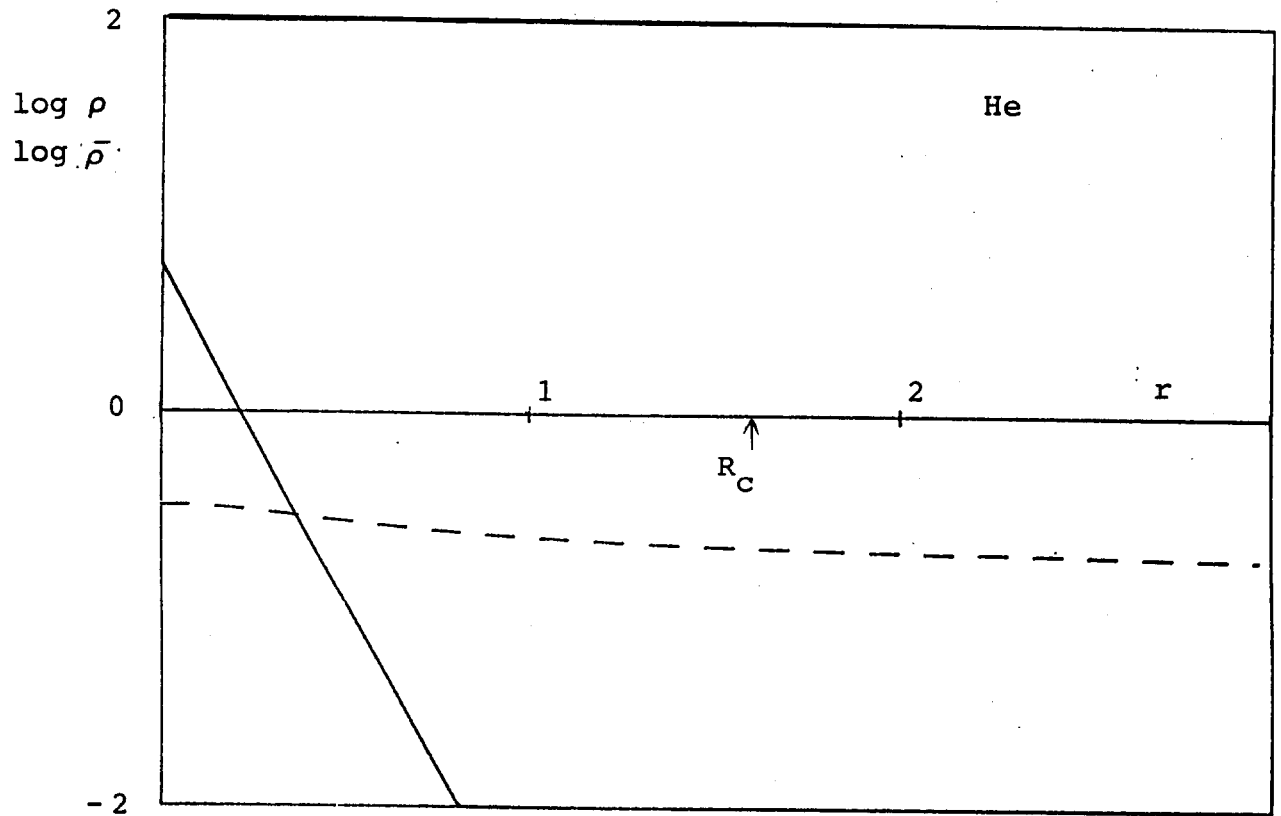


Figura 5. Gráfica de  $\log \rho$  (—) y  $\log \bar{\rho}$  (- - -) vs. la distancia al núcleo ( $r$ ). Estas curvas corresponden al helio (He).

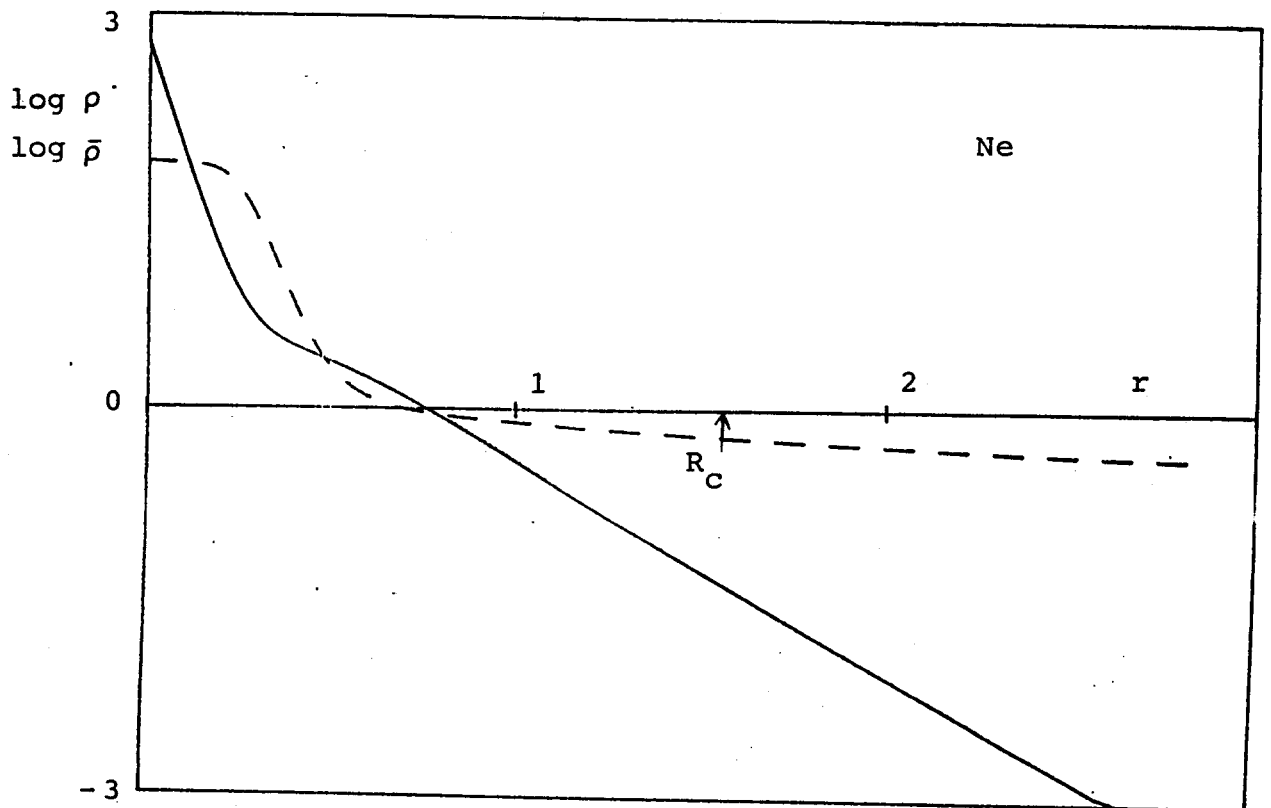


Figura 6. Gráficas correspondientes al Neón

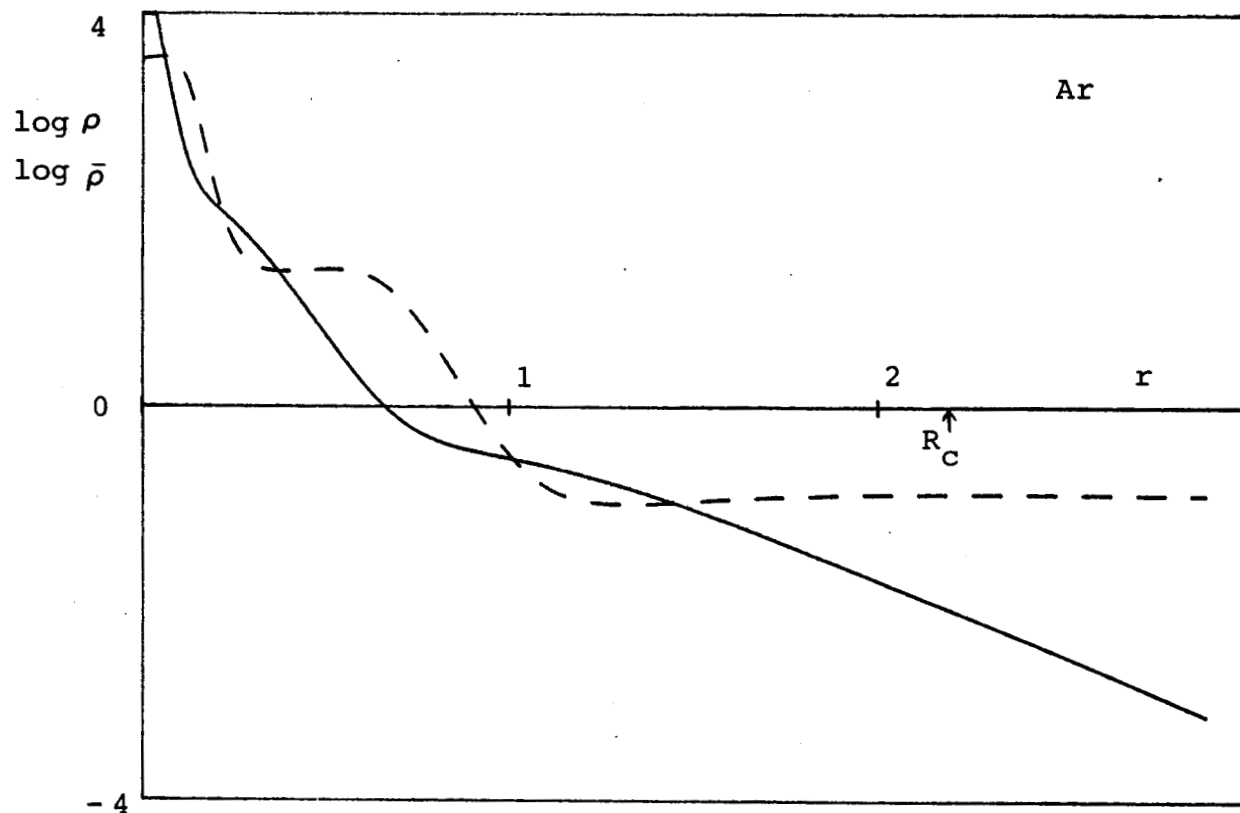


Figura 7. Gráficas correspondientes al Argón.

Ver figura 5.

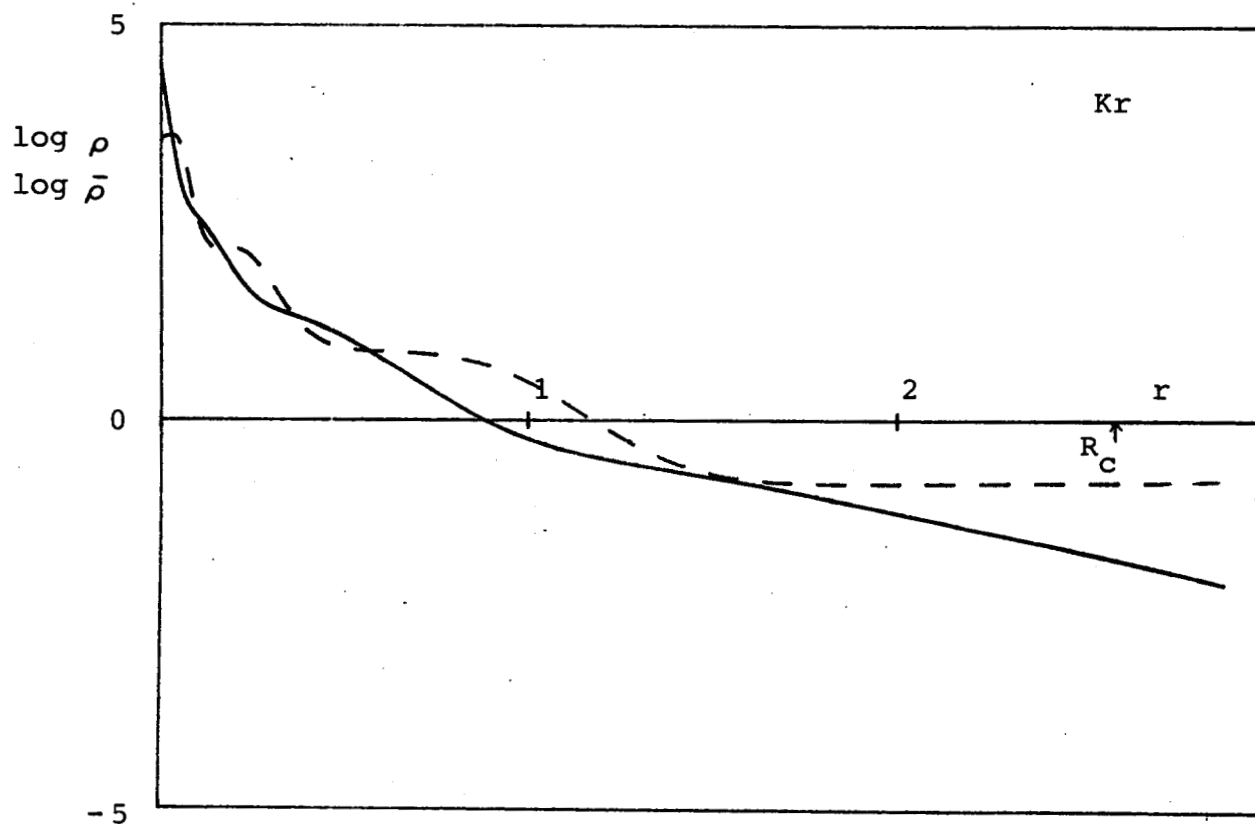


Figura 8. Gráficas correspondientes al Kriptón.

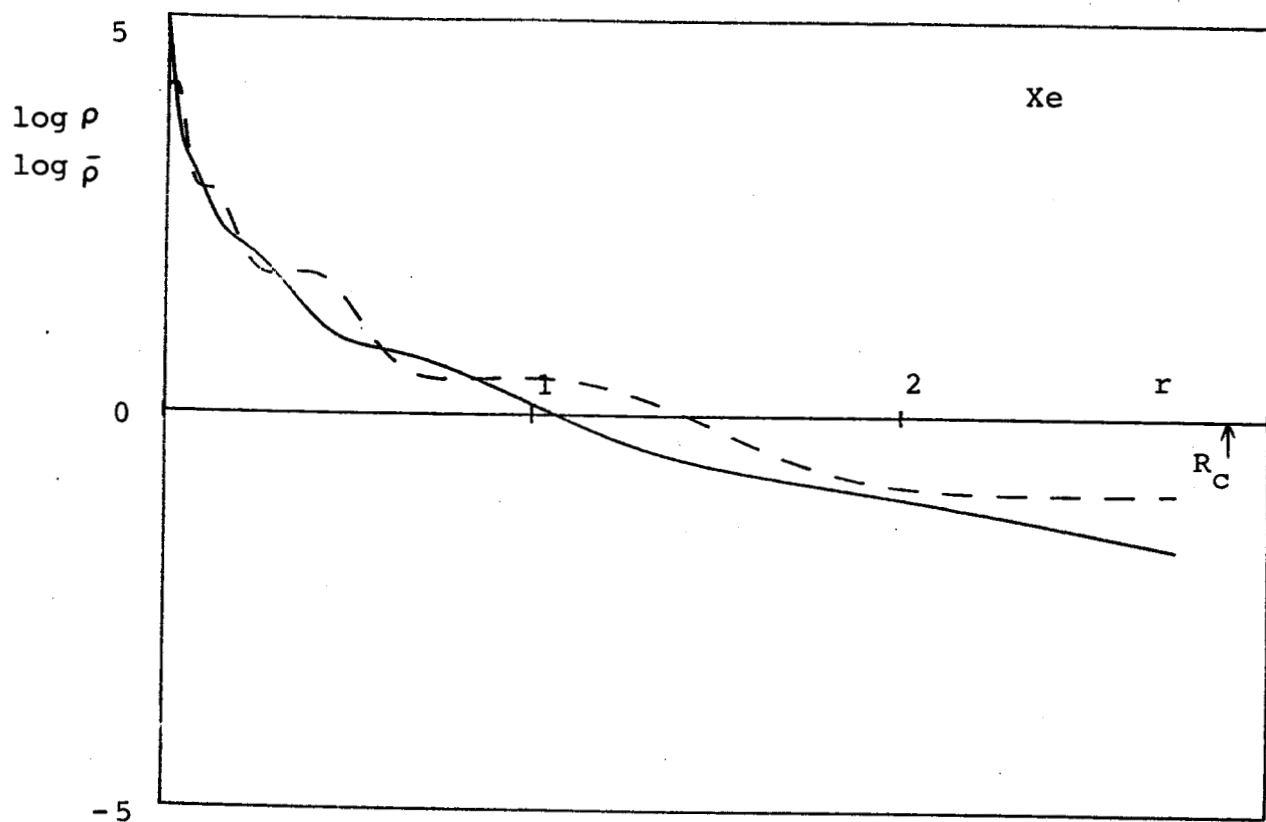


Figura 9. Gráficas del Xenón.

Ver figura 5 y texto.

Sustituyendo esta ecuación en la ecuación (59), se obtiene que

$$\bar{\rho}(0) = \left( \frac{1}{2C_{TF}} \right)^{3/2} Z^3 = 0.073 Z^3. \quad (76)$$

Como<sup>18</sup>  $\rho(0) \cong \frac{1}{2} Z^3$ , podemos ver que  $\bar{\rho}(0) < \rho(0)$ . Esta característica concuerda con la función  $\bar{\rho}(0)$  que resulta de la regla de suma.<sup>30</sup> Por otro lado, puede notarse que efectivamente  $\bar{\rho}(r)$  tiende a un valor constante, menor que uno, cuando  $r \rightarrow \infty$ .

El comportamiento oscilatorio de  $\bar{\rho}(r)$  alrededor de  $\rho(r)$  en la zona de distancias pequeñas e intermedias, implica que  $\bar{\rho}(r)$  selecciona zonas para eliminar carga y zonas para acumular carga, de manera que la función  $\rho(r)^{1/3}$  del método LDA se ve modificada punto a punto al ser remplazada por  $\bar{\rho}(r)^{1/3}$ .

En principio, esta modificación de acumulación o desacumulación de carga está dictada por el comportamiento no local que se introduce a través de  $t_s(r)$ .

En las gráficas también se ha indicado el punto del corte  $R_c$  descrito en el capítulo anterior. A partir de ese punto,  $\bar{\rho}(r)$  está dada por  $(-1/C_D)^3 r^{-3}$ . Puede verse que efectivamente el corte está localizado en la zona externa del átomo, en la región correspondiente a la última capa.

Los resultados para la energía de intercambio utilizando densidades de Kohn-Sham, se presentan en la tabla I. Puede verse que los valores obtenidos por medio del nuevo funcional concuerdan muy bien con los valores Hartree-Fock y son mucho mejores que los que se obtienen

TABLA I. Energía de intercambio de los gases nobles.  
( - Ex /u.a. ).

| ATOMO | L D A  | ESTE TRABAJO | HARTREE-FOCK |
|-------|--------|--------------|--------------|
| He    | 0.864  | 1.024        | 1.026        |
| Ne    | 10.97  | 12.45        | 12.11        |
| Ar    | 27.82  | 30.97        | 30.19        |
| Kr    | 88.55  | 96.13        | 93.89        |
| Xe    | 170.53 | 183.052      | 179.2        |

TABLA II. Energía de intercambio del Ne calculada  
por diferentes métodos.

| M E T O D O             | - Ex / u. a. |
|-------------------------|--------------|
| L D A                   | 10.97        |
| Langreth-Mehl (Ref. 31) | 11.76        |
| Perdew (Ref. 32)        | 12.24        |
| A D A (Ref. 33)         | 12.54        |
| W D A (Ref. 33)         | 12.80        |
| Este trabajo            | 12.45        |
| Hartree-Fock            | 12.11        |

por medio de cálculos LDA. En la Tabla II se puede apreciar que el presente funcional compite en precisión con los valores obtenidos por otros métodos basados en otras consideraciones, y que en general requieren de un mayor esfuerzo computacional.

Es importante señalar que los resultados que se obtienen con la función  $\bar{\rho}(r)$  dada por las ecuaciones (71) y (72), que contemplan el corte, son prácticamente iguales a los de la tabla I. Esto implica que el efecto importante del corte, para producir el comportamiento asintótico correcto en  $v_x(r)$ , no tiene efecto sobre la energía.

#### CONCLUSIONES

Los resultados presentados en este capítulo indican que el funcional de intercambio propuesto puede ser de gran utilidad para hacer cálculos de estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos.

Los aspectos más importantes los podemos resumir así:

- a) Los efectos de no localidad se introducen en forma indirecta, a través de  $t_s(r)$ , de manera que el funcional retiene la simplicidad del modelo LDA.
- b) No se introduce ningún parámetro empírico, y todas las cantidades se pueden calcular por medio de información que el mismo método genera.

La precisión obtenida en el cálculo de las energías de interacción, cuando se utilizan orbitales de calidad similares a los de Hartree-Fock, sugiere que los cálculos



variacionales descritos en el capítulo anterior deben llevar a una buena descripción de la energía total y de las densidades electrónicas. Para llevar a cabo dichos cálculos variacionales sería conveniente desarrollar el modelo para el caso spin polarizado, con el fin de poder estudiar también sistemas de capa abierta.

## BIBLIOGRAFIA

1. F. L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", (Mc. Graw-Hill, New York, 1968).
2. "Theory of the Inhomogeneous Electron Gas", editado por S. Lundqvist y N. H. March ( Plenum, New York, 1983 ).
3. A. K. Rajagopal, Adv. Chem. Phys., 41, 59 (1980).
4. R. G. Parr, Ann. Rev. Phys. Chem., 34, 631 (1983).
5. "Electronegativity", editado por K. D. Sen, Structure and Bonding, Vol. 66 (1987).
6. M. Galván, A. Vela y J.L. Gázquez, J. Phys. Chem. 92, 6470 (1988).
7. L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
8. E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
9. P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
10. W. Kohn y L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
11. L. Fritsche y H. Gollisch, en "Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics" editado por J. P. Dahl y J. Avery (Plenum, New York, 1984).
12. R. Mc. Weeny, Rev. Mod. Phys. 32, 335 (1960).
13. J. L. Gázquez y J. Keller, Phys. Rev. A 16, 1358 (1977).

14. A. D. Becke, J. Chem. Phys. 88, 1053 (1988).
- 15a. P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, 376 (1930).
- 15b. R. G. Parr, S. R. Gadre, L. J. Bartolotti, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 76, 2525 (1979).
16. J. C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids" (Mc Graw-Hill, New York, 1974).
17. F. Herman, J. P. Van Dyke y I. B. Ortenburger, Phys. Rev. Lett. 22, 807 (1969).
18. Y. Tal y R. F. Bader, Int. J. Quantum Chem. S12, 153 (1978).
19. J. A. Alonso y L. A. Girifalco, Phys. Rev. B17, 3735 (1978).
20. O. Gunnarsson, M. Jonson y B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B20, 3136 (1979).
21. O. Gunnarsson y R. O. Jones, en "Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics" editado por J. P. Dahl y J. Avery (Plenum, New York, 1984).
22. J. L. Gázquez y J. Robles, J. Chem. Phys. 76, 1467 (1982).
23. J. L. Gázquez en "Density Functional Theory" editado por J. Keller y J. L. Gázquez (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
24. M. Berrondo y A. Flores-Riveros, J. Chem. Phys. 72, 6299 (1980).
25. L. J. Bartolotti, J. Chem. Phys. 76, 6057 (1982).

26. C. O. Ambladh y A. C. Pedroza, Phys. Rev. A29, 2322 (1984).
27. W. Yang, R. G. Parr y R. Pucci, J. Chem. Phys. 81, 2862 (1984).
28. O. Gunnarsson y B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B13, 4274 (1976).
29. A. Cedillo, J. Robles y J. L. Gázquez, Phys. Rev. A38, 1697 (1988).
30. S. R. Gadre y S. J. Chakravosty, J. Chem. Phys. 86, 2224 (1987).
31. D. C. Langreth y M. J. Mehl, Phys. Rev. Lett. 47, 446 (1981).
32. J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665 (1985).
33. O. Gunnarsson y R. O. Jones, J. Chem. Phys. 72, 5357 (1980).