

EL ATOMO DE HIDROGENO Y LA TABLA PERIODICA DE
LOS ELEMENTOS EN DOS DIMENSIONES ESPACIALES

Te
UVG
Dau
a 83e
1984

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades

EL ATOMO DE HIDROGENO Y LA TABLA PERIODICA DE
LOS ELEMENTOS EN DOS DIMENSIONES ESPACIALES

FRANCISCO JOSE ASTURIAS CASTILLO

Trabajo de investigación presentado para optar
al grado académico de

Licenciado en Química

Guatemala
1984

Vo. Bo. :

(f) Sergio Aragón
Dr. Sergio R. Aragón S.
Asesor

Tribunal:

(f) Jorge Antillón
Dr. Jorge Antillón

(f) Sergio Aragón
Dr. Sergio Aragón

(f) Nicholas M. Irving
Dr. Nicholas Irving

Fecha de aprobación: 4 de julio de 1984

RESUMEN

En este trabajo se calcularon los valores propios de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno en dos dimensiones espaciales usando un método de variación lineal. Se emplearon como conjunto base las funciones de onda del oscilador armónico isotrópico en dos dimensiones. Se incluyó un factor de escala no lineal para minimizar en forma individual la energía de cada nivel. Se obtuvieron funciones de onda y valores propios de energía aproximados para varios niveles electrónicos del átomo hidrogénico. Los resultados obtenidos fueron comparados con valores previos, y se emplearon para proponer un ordenamiento relativo de energía definitivo para los niveles electrónicos de este átomo.

Además, el modelo estadístico de Thomas-Fermi se empleó para estudiar la estructura electrónica de átomos complejos en dos dimensiones. Los resultados obtenidos de este cálculo se emplearon, en combinación con los resultados para el átomo hidrogénico, para predecir la estructura más probable de la tabla periódica de los elementos en dos dimensiones. Con las configuraciones electrónicas obtenidas se asignaron valencias, y los elementos de dos dimensiones se identificaron tentativamente con sus análogos de tres dimensiones.

Con estos resultados se establecieron más firmemente las bases de la química en dos dimensiones. El trabajo concluye con algunas observacio-

nes sobre las posibilidades de comportamiento químico en un universo con dos dimensiones espaciales.

CONTENIDO

	Página
RESUMEN	V
I. INTRODUCCION	1
II. BASES TEORICAS	5
1. El método variacional	6
1.1 El principio de variación	6
1.2 Variación lineal	9
1.3 Formulación matricial del método de variación lineal	11
1.4 Método de tridiagonalización	12
1.5 Límites y correcciones para cantidades obtenidas por métodos variacionales	17
1.6 Teorema del virial y transformaciones de escala	20
2. El método de campo auto-consistente	25
3. El modelo estadístico de Thomas-Fermi	29
4. Otras posibilidades	33
III. EL ATOMO HIDROGENICO	37
1. El átomo de hidrógeno en dos dimensiones	38
2. Conjunto base	39
3. Variación lineal	41
4. Cómputo de los elementos de la matriz \mathcal{H}	41

5.	Solución de las ecuaciones seculares	43
6.	Discusión	45
IV.	LA TABLA PERIODICA DE LOS ELEMENTOS	49
1.	El modelo de Thomas-Fermi en dos dimensiones	51
2.	La estructura de la tabla periódica	57
3.	Discusión	62
V.	CONCLUSIONES	65
VI.	BIBLIOGRAFIA	71
	APENDICES	
A.	Evaluación de los elementos de la matriz del hamiltoniano	75
B.	Cómputo de valores propios para el átomo hidrogénico en dos dimensiones	79
C.	Evaluación de la expresión para el número de electrones de número cuántico de momentum angular l en un átomo	89

LISTA DE CUADROS Y FIGURAS

Cuadro	Página
3.1 Valores propios de energía para el átomo hidrogénico en dos dimensiones	44
4.1 Distribución de electrones de acuerdo a su momentum en átomos en dos dimensiones	58
Figura	
2.1 Matrices especializadas	13
4.1 Círculo de radio P_0 en el espacio de momentum	54
4.2 La tabla periódica de los elementos en dos dimensiones	60
4.3 Orden de llenado de los niveles electrónicos en átomos en dos dimensiones	61
B.1 Forma en que depende la energía del valor de α_ℓ	80

**BIBLIOTECA
DE LA
UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA**

I. INTRODUCCION

El interés en mundos de otras dimensionalidades espaciales no es nuevo. En las primeras décadas de este siglo se publicaron ya algunos trabajos de carácter narrativo sobre un universo de dos dimensiones espaciales.¹ Sin embargo, en los últimos años, el interés por estos temas ha variado pues se ha visto que puede obtenerse información valiosa al emplear formas adecuadas de las leyes físicas conocidas en tres dimensiones para estudiar las propiedades de sistemas hipotéticos de dimensionalidad diferente. El estudio de estos sistemas puede ayudar a obtener una comprensión más clara de nuestro universo de tres dimensiones y puede también contribuir a generalizar y extender algunos conceptos físicos.

A pesar de que este enfoque del tema es relativamente reciente, se ha realizado ya una buena cantidad de trabajo y se han estudiado diversos aspectos de mundos de otras dimensionalidades².

En general es más sencillo estudiar sistemas de dimensión menor que la de nuestro mundo, pues la extensión de las leyes físicas a mayores dimensionalidades no es generalmente posible.

Los estudios de diversos sistemas en una y dos dimensiones han revelado que un universo de tres dimensiones espaciales posee una serie de propiedades especiales, y que la dimensionalidad del espacio es fun-

damental para determinar cual será el comportamiento posible para todas las entidades físicas que lo ocupen. El universo bidimensional ha sido especialmente estudiado, pues a pesar de ser menos complejo, presenta muchas características similares a las de nuestro mundo ³.

Si, como sucede para el caso de dos dimensiones espaciales (2-D), se conoce la forma de las leyes físicas básicas, uno de los primeros aspectos que es importante estudiar es la estructura de los átomos en la dimensionalidad considerada, pues toda la materia física estará formada por estos átomos o por combinaciones factibles de los mismos. En (2-D) se ha estudiado un poco este importante aspecto, pero la información obtenida hasta la fecha dista mucho de ser completa.

El objetivo de este trabajo es analizar la estructura de los átomos bidimensionales. El primer paso en esta dirección debe ser el estudio del átomo más simple, el átomo de hidrógeno, pues la estructura del átomo hidrogénico es la base para la comprensión de átomos más complejos, tal como sucede en el caso de tres dimensiones.

El átomo de hidrógeno en (2-D) ha sido bastante estudiado con el potencial coulombico que corresponde a tres dimensiones, pues se trata de un sistema simple que puede emplearse como un principio ilustrativo de aplicación de la mecánica cuántica ⁴. Sin embargo, como veremos más adelante, el potencial coulombico tiene una forma diferente en (2-D) y esto cambia totalmente la estructura del átomo. Se han realizado trabajos en los que se empleó el potencial correcto ⁵, pero hasta ahora no se

habían reportado resultados definitivos.

Puesto que la ecuación de Schrödinger para el átomo hidrogénico en (2-D) con el potencial coulombico correcto no puede resolverse exactamente, es indispensable emplear algún método aproximado para obtener las soluciones de la ecuación.

Una vez que se ha establecido la estructura del átomo hidrogénico debe emplearse esta información para iniciar el estudio de átomos más complejos, y para confirmar estos resultados preliminares es necesario emplear algún modelo que pueda dar una mejor idea de la posible estructura de los átomos multielectrónicos en (2-D). Para escoger el modelo más adecuado es necesario tener presente cual es el tipo específico de información que se desea obtener. Un modelo sofisticado puede producir resultados bastante precisos (que obviamente no podrían confirmarse en forma experimental), pero implicará una cantidad considerable de trabajo de cálculo. Un modelo simple producirá resultados menos precisos que básicamente solo se emplearían para hacer predicciones cualitativas, pero puede ser mucho más fácil de aplicar.

La determinación de la estructura de los átomos multielectrónicos permite decidir cuál es, en forma general, la estructura de la tabla periódica, y con esto están definidos los puntos básicos que determinan la química en un mundo de dos dimensiones. Esto es importante pues hasta ahora los modelos que se han propuesto para la tabla periódica en (2-D) no han tenido una base muy firme, porque han sido sólo extrapolaciones

del comportamiento observado para tres dimensiones.

El trabajo se inicia con una presentación breve de los métodos que se consideran potencialmente útiles para la resolución de los problemas del átomo hidrogénico y del átomo multieletrónico. Este material presenta una visión general de los recursos teóricos disponibles y sirve de base para justificar la elección de los métodos específicos que se emplearon.

En la tercera sección del trabajo se presentan el planteamiento para la resolución del problema hidrogénico, los resultados obtenidos y una discusión de las implicaciones para la estructura de los átomos multieletrónicos, que son estudiados en la siguiente parte del trabajo.

En la sección sobre átomos multieletrónicos se presenta y desarrolla el método elegido para estudiar el problema. Los resultados obtenidos se emplean para establecer la estructura de la tabla periódica de los elementos en (2-D).

Se concluye con una discusión general de los resultados obtenidos, algunas observaciones sobre lo que podría ser la química en (2-D) y sugerencias sobre posibilidades para trabajo posterior.

II. BASES TEORICAS

El comportamiento de un sistema atómico está descrito por la ecuación de Schrödinger del sistema

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \partial/\partial t (\Psi) \quad (2.1)$$

La ecuación de Schrödinger puede resolverse en forma analítica solo para un número muy limitado de casos sencillos, por lo que se han propuesto un gran número de métodos para obtener soluciones aproximadas de la ecuación. La necesidad de emplear aproximaciones y simplificaciones está también justificada porque aun cuando se pudieran obtener soluciones exactas a la ecuación de Schrödinger, para la mayoría de sistemas éstas serían tan complejas que obstaculizarían o imposibilitarían la interpretación física de la información contenida en ellas.

En esta sección se presentan las bases teóricas de algunos de los métodos empleados más comunmente para obtener soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger característica de un sistema. No se mencionan todos los métodos disponibles, ni se pretende hacer una descripción detallada de ninguno de ellos. Solamente se presenta el material básico referente a los métodos que se consideraron potencialmente útiles como medios para alcanzar los objetivos planteados en este trabajo.

1. El método variacional

Uno de los métodos más comunes y versátiles para obtener soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger es el método variacional, que se describe a continuación.

1.1 El principio de variación. La base del método variacional es el principio de variación. La discusión de este principio que hace Epstein⁶ es especialmente clara, y en ella se basa el material que se presenta en esta sección.

Consideremos una forma sencilla de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (2.2)$$

Podemos escribir una expresión para el valor de expectación del operador hamiltoniano del sistema

$$E = \langle \Psi / \hat{H} / \Psi \rangle / \langle \Psi / \Psi \rangle \quad (2.3)$$

La energía promedio del sistema sería E si el sistema estuviera en el estado descrito por Ψ . Por tanto, E no puede ser menor que la menor energía posible, es decir, E no puede ser menor que el valor propio más pequeño de \hat{H} .

Supongamos que hacemos

$$\Psi = \Psi' + \Delta \quad (2.4)$$

entonces tendríamos que

$$E' = \langle \Psi' / \hat{H} / \Psi' \rangle / \langle \Psi' / \Psi' \rangle \quad (2.5)$$

Si usamos la expresión (2.4) en la expresión (2.3) obtenemos

$$E = \langle (\Psi' + \Delta) / \hat{\mathcal{H}} / (\Psi' + \Delta) \rangle / \langle (\Psi' + \Delta) / (\Psi' + \Delta) \rangle$$

$$E = [\langle \Psi' / \hat{\mathcal{H}} / \Psi' \rangle + \langle \Delta / \hat{\mathcal{H}} / \Psi' \rangle + \langle \Psi' / \hat{\mathcal{H}} / \Delta \rangle + \langle \Delta / \hat{\mathcal{H}} / \Delta \rangle] / \langle \Psi / \Psi \rangle$$

$$E = [E' \langle \Psi' / \Psi' \rangle + \langle \Delta / \mathcal{H} / \Psi' \rangle + \langle \Psi' / \mathcal{H} / \Delta \rangle + \langle \Delta / \mathcal{H} / \Delta \rangle] / \langle \Psi / \Psi \rangle \quad (2.6)$$

pero,

$$\langle \Psi / \Psi \rangle = \langle \Psi' / \Psi' \rangle + \langle \Delta / \Psi' \rangle + \langle \Psi' / \Delta \rangle \quad (2.7)$$

Si sumamos y restamos E' en la expresión (2.6) podemos reescribirla como

$$E = E' + [\langle \Delta / (\mathcal{H} - E') / \Psi' \rangle + \langle \Psi' / (\mathcal{H} - E') / \Delta \rangle + \langle \Delta / (\mathcal{H} - E') / \Delta \rangle] / \langle \Psi / \Psi \rangle \quad (2.8)$$

que por la hermiticidad de $(\hat{\mathcal{H}} - E')$ puede escribirse

$$E = E' + [\langle (\hat{\mathcal{H}} - E') \Psi' / \Delta \rangle + \langle \Delta / (\hat{\mathcal{H}} - E') / \Psi' \rangle + \langle \Delta / (\hat{\mathcal{H}} - E') / \Delta \rangle] / \langle \Psi / \Psi \rangle \quad (2.9)$$

De este resultado pueden obtenerse varias conclusiones interesantes:

i- Supongamos que

$$(\hat{\mathcal{H}} - E') \Psi' = 0$$

entonces

$$E = E' + [\langle \Delta / (\hat{\mathcal{H}} - E') / \Delta \rangle / \langle \Psi / \Psi \rangle] \quad (2.10)$$

E difiere de E' por términos que son al menos de segundo orden en Δ . Por tanto, si pensamos en Ψ como en una cantidad continuamente variable tenemos que los valores propios de $\hat{\mathcal{H}}$ son puntos estacionarios de E como un funcional de Ψ , es decir E tiene valores extremos respecto a pequeñas variaciones en Ψ .

ii- Puede probarse que E no tiene otros puntos estacionarios. Supongamos que E' es un punto estacionario de E como funcional de Ψ . Entonces los términos de primer orden en el lado derecho de (2.9) deben hacerse cero para todo valor de Δ .

En particular esto debe ser cierto para

$$\Delta = \alpha (\hat{\mathcal{H}} - E') \Psi'$$

con α un número continuamente variable. Entonces debemos tener

$$(\alpha + \alpha^*) \langle (\hat{\mathcal{H}} - E') \Psi' / (\hat{\mathcal{H}} - E') \Psi' \rangle = 0$$

que solo se cumple si

$$(\hat{\mathcal{H}} - E') \Psi' = 0 \quad (2.11)$$

Por tanto, si E' es un punto estacionario, E' es un valor propio y su correspondiente Ψ una función propia de $\hat{\mathcal{H}}$.

La caracterización de los valores y funciones propias de $\hat{\mathcal{H}}$ de acuerdo a los dos resultados anteriores constituye un enunciado del principio de variación.

A partir de los principios anteriores, el método variacional puede desarrollarse de la siguiente forma: El primer paso consiste en calcular δE , el primer diferencial o variación de la energía que se produce al cambiar los parámetros variacionales, designados globalmente por A , de A a $A + \delta A$. Luego, para determinar el valor óptimo de esos parámetros, que designaremos por A° , hacemos $\delta E^\circ = 0$, y buscamos las posibles soluciones de la ecuación resultante. Finalmente, se emplean los valores óp-

timos designados por A° para calcular los valores óptimos de energía y de la función de onda E° y Ψ° .

Podemos suponer que los A_i son simplemente números reales, y entonces

$$\delta E = \sum_i (\partial E / \partial A_i) \delta A_i \quad (2.12)$$

que al igualar a cero produce

$$\sum_i (\partial E / \partial A_i) \delta A_i = 0 \quad (2.13)$$

Si los A_i son independientes, la expresión (2.12) conduce a las condiciones familiares para un punto estacionario

$$\partial E^\circ / \partial A_i^\circ = 0, \quad \forall i \quad (2.14)$$

En casos prácticos, el conjunto de ecuaciones (2.14) generalmente no es resuelto en forma directa, sino que se realiza un proceso numérico de búsqueda para localizar los puntos estacionarios de E .

1.2 Variación lineal. Cuando se desea encontrar una función variacional óptima ϕ que minimize el valor de expectación del hamiltoniano es muy frecuente mantener la forma de ϕ constante y variar el conjunto de parámetros de los cuales depende la función, a los cuales hemos designado globalmente por A . Esta búsqueda realizada en el espacio de variación de los parámetros puede dificultarse mucho al incrementarse el número de parámetros. Sin embargo, por ser \hat{H} un operador lineal, este problema no se da en el procedimiento de variación lineal.

Podemos escribir ϕ como

$$\phi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i \quad (2.15)$$

con los ϕ_i fijos, y los coeficientes c_i variables.

La sustitución de (2.15) en la expresión para el valor de expectación del hamiltoniano produce el resultado ⁷ :

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij} / \sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij} \quad (2.16)$$

con

$$H_{ij} = \langle \phi_i / \hat{\mathcal{H}} / \phi_j \rangle \quad S_{ij} = \langle \phi_i / \phi_j \rangle \quad (2.17)$$

La minimización de (2.16) con respecto a los coeficientes c_i produce un conjunto de N ecuaciones lineales homogéneas de la forma

$$\sum_{j=1}^N H_{ij} c_j - \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle \sum_{j=1}^N S_{ij} c_j = 0 \quad (2.18)$$

y el determinante secular

$$| H_{ij} - E S_{ij} | = 0 \quad (2.19)$$

del cual puede obtenerse un conjunto de soluciones no triviales al problema.

Una base N dimensional produce una ecuación de N-ésimo grado en E, con N raíces E_k . Cada una de estas raíces en combinación con la expresión (2.18) correspondiente permite el cálculo de un conjunto de coeficientes c_i^k .

Puede demostrarse ⁷ que las soluciones no degeneradas

$$\phi^k = \sum_i c_i^k \phi_i \quad (2.20)$$

correspondientes a diferentes E_k son automáticamente ortogonales, y que la n-ésima raíz menor es siempre un límite superior para el n-ésimo valor propio exacto del hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$.

1.3 Formulación matricial del método de variación lineal.

La aplicación del método de variación lineal se ve facilitada si las ecuaciones involucradas se escriben en una forma matricial. El material de esta sección sigue los lineamientos generales de la discusión presentada por Lowe ⁸.

El sistema de ecuaciones (2.18) puede escribirse como

$$\begin{pmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \dots & H_{1n}-ES_{1n} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & \dots & H_{2n}-ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1}-ES_{n1} & H_{n2}-ES_{n2} & \dots & H_{nn}-ES_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

o sea, como

$$H c_i = E_i S c_i \quad (2.22)$$

Este conjunto de ecuaciones también puede escribirse en la forma (2.23)

$$\begin{pmatrix} H_{11} & \dots & H_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ H_{n1} & \dots & H_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & \dots & c_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ c_{n1} & \dots & c_{nn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & \dots & S_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ S_{n1} & \dots & S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & \dots & c_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ c_{n1} & \dots & c_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & E_n \end{pmatrix}$$

o sea, como

$$HC = SCE \quad (2.24)$$

Donde E es una matriz diagonal de energías orbitales conocida como matriz de valores propios. La matriz C es una matriz de coeficientes, o matriz de vectores propios, y cada una de sus columnas se refiere a un orbital diferente.

Pueden darse dos situaciones distintas al resolver la ecuación matricial (2.24). Si la base de funciones empleadas es ortogonal, la ecuación se reduce a

$$HC = CE \quad (2.25)$$

Si las funciones de la base empleada no son ortogonales, la ecuación debe reducirse primero a la forma (2.25) aplicando un proceso adecuado de ortogonalización.

La matriz de vectores propios, C , es una matriz ortogonal, y si multiplicamos ambos lados de (2.25) por C^\dagger obtenemos

$$C^\dagger HC = C^\dagger CE = E \quad (2.26)$$

Por lo tanto, dada la matriz H , nuestro problema se reduce a encontrar una matriz unitaria C tal que $C^\dagger HC$ sea diagonal. El método más adecuado para diagonalizar la matriz hermítica H es el método de tridiagonalización de Givens-Householder-Wilkinson.

1.4 Método de tridiagonalización. El cálculo de los vectores propios de una matriz determinada es un problema complejo que requiere del empleo de métodos eficientes y estables. A continuación se presenta uno de los métodos más poderosos para resolver problemas de este tipo, el método de tridiagonalización. El siguiente material está basado en las presentaciones más extensas realizadas por Acton⁹ y Hamming¹⁰.

Para resolver el problema de encontrar los valores propios de una matriz, la estrategia más recomendable consiste en dividir el problema en dos etapas. Primero la matriz de interés se reduce a una forma especializada que tenga los mismos valores propios. En la segunda etapa, se encuen-

tran los valores propios de la matriz especializada obtenida. Este procedimiento es recomendable, pues el proceso directo de encontrar todos los valores propios de una matriz general requiere en principio de un número infinito de pasos, mientras que la matriz general puede transformarse a una forma especializada en un número finito de pasos, y las manipulaciones con matrices especializadas requieren de un número relativamente pequeño de operaciones. Las formas especializadas más comunes son matrices tridiagonales y matrices de Hessenberg (Figura 2.1)

$$\begin{pmatrix} x & x & 0 & 0 & 0 \\ x & x & x & 0 & 0 \\ 0 & x & x & x & 0 \\ 0 & 0 & x & x & x \\ 0 & 0 & 0 & x & x \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} x & x & x & x & x \\ x & x & x & x & x \\ 0 & x & x & x & x \\ 0 & 0 & x & x & x \\ 0 & 0 & 0 & x & x \end{pmatrix}$$

matriz tridiagonal matriz de Hessenberg

Figura 2.1 Matrices especializadas

La forma especializada que nos interesa es la forma tridiagonal. Para transformar una matriz a la forma tridiagonal, debemos considerar un tipo especial de transformaciones, las transformaciones de similitud.

Se dice que una matriz sufre una transformación de similitud si es pre y post-multiplicada por cualquier otra matriz y su inversa. Las transformaciones de similitud tienen la propiedad de conservar los valores propios. Un tipo especial de transformaciones de similitud son las transformaciones ortogonales en las cuales la matriz de transformación T es ortogonal, es decir $T^T = T^{-1}$

Una de las transformaciones ortogonales más simples es la rotación

plana de Jacobi, en la cual la matriz de transformación es una matriz unitaria con cuatro elementos alterados colocados en posiciones específicas. La multiplicación por esta matriz produce una rotación plana en el espacio euclidiano n -dimensional. Una transformación de Jacobi no puede emplearse para reducir una matriz a una forma especial, pues aunque puede producir ceros en determinadas posiciones en una forma efectiva, no hay manera de producir más ceros en la matriz sin eliminar a los que ya se han obtenido antes.

Una modificación de la transformación de Jacobi es la reducción de Givens. Esta transformación altera ciertos elementos de una matriz, y lo hace de forma que los elementos alterados se producen como combinaciones lineales de elementos de la matriz original, de modo que si ciertos elementos ya han sido reducidos a cero, permanecerán con ese valor aun cuando se realicen transformaciones posteriores. La reducción de Givens puede transformar una matriz general a la forma tridiagonal de una manera eficiente y estable, pero existe un procedimiento superior, la reducción de Householder.

La transformación de Householder produce ceros por medio de transformaciones ortogonales, pero cada iteración produce ceros en una fila y una columna de una matriz simétrica en forma simultánea. Se emplea como herramienta básica en este método una matriz ortogonal simétrica P que reduce a cero todos los elementos de un vector x , excepto el primero, al premultiplicar x por P .

En realidad, lo que se desea es hacer cero solo los $(n-2)$ elementos inferiores de la primera columna de nuestra matriz simétrica, y en general, en cada etapa del proceso, la matriz P_k se va reduciendo de orden y actúa solo sobre los $(n-k)$ elementos inferiores de la k -ésima columna, haciendo cero todos estos elementos excepto el superior. La matriz de transformación que debe emplearse para lograr este propósito es una matriz "partida" T , con ceros en todas las posiciones de la primera fila y la primera columna excepto por un uno en la posición $(1,1)$ y con los demás elementos de la matriz dados como la matriz P , de un orden menor por una unidad.

Debe quedar claro cual es el procedimiento que debemos seguir: Dado un vector x debemos construir a partir de él una matriz ortogonal simétrica P que satisfaga

$$Px = ke_1 \quad (2.27)$$

donde e_1 es un vector unitario que tiene como primer elemento un uno, y ceros después, y el escalar k es la longitud de x . La matriz P puede construirse de la siguiente forma.

Definimos

$$s^2 = \sum_i x_i^2 = k^2 ; \quad k = \pm s \quad (2.28) ; (2.29)$$

Una matriz P satisfactoria puede construirse en la forma

$$P = (I - 2ww^\dagger) ; \quad w^\dagger w = 1 \quad (2.30)$$

con $w^\dagger w$ es el producto matricial de un vector unitario w y su transpuesto.

Si se denota el producto punto

$$w^\dagger x = K \quad (2.31)$$

pueden obtenerse las fórmulas necesarias para el cálculo de P como

$$2K^2 = S^2 \pm x_1 S \quad (2.32)$$

Además se define u por

$$u^\dagger = [x_1 \pm S, x_2, x_3, \dots, x_n] \quad (2.33)$$

donde debe tomarse el signo que haga $x_1 \pm S$ mayor en valor absoluto.

Se observa que

$$w = u/2K \quad (2.34)$$

y por tanto

$$P = I - uu^\dagger / 2K^2 \quad (2.35)$$

Desde el punto de vista operacional es más práctico aplicar P en la forma factorizada mostrada en (2.35) o sea

$$Px = x - (1/2K^2)(uu^\dagger x) \quad (2.36)$$

Ahora debemos resolver la segunda parte del problema original, es decir, debemos encontrar los valores propios de la matriz tridiagonal que obtuvimos.

Los valores propios de una matriz $n \times n$ se definen como las raíces de un polinomio característico de n -ésimo grado que puede obtenerse de la matriz siguiendo un método determinado. Sin embargo, este proceso implica una gran cantidad de trabajo. Resulta más práctico evaluar el polinomio directamente a partir de la matriz para algún valor de prueba, y en base

al resultado obtenido decidir qué tan lejos está el valor de prueba de ser un valor propio del sistema.

Si el polinomio característico se escribe como un determinante y se expande por menores, puede obtenerse una relación de recurrencia para polinomios $\{p_i(\lambda)\}$ de orden i en la variable independiente λ (cuando $i=n$ se obtiene el polinomio característico de la matriz). Esta expresión puede emplearse con un valor específico de λ para generar una secuencia de números que son los valores de los polinomios $\{p_i\}$ para el valor de λ empleado. Por tanto, la relación de recurrencia proporciona una forma simple de evaluar el polinomio característico $p_n(\lambda)$. A continuación puede emplearse alguno de los métodos comunes para hallar raíces de polinomios y encontrar las raíces haciendo una búsqueda en la que se varía el valor de λ . Los polinomios $\{p_i\}$ forman una secuencia de Sturm y puede demostrarse¹¹ que el número de cambios de signo en los valores de los polinomios $\{p_i(\lambda)\}$ al progresar de p_0 a p_n , indica el número de raíces de p_n que son menores que λ . El empleo combinado de esta información y de un método de búsqueda binaria permite hallar con facilidad y de una forma segura las raíces del polinomio característico de la matriz tridiagonalizada.

1.5 Límites y correcciones para cantidades obtenidas por métodos variacionales. Como puede verse, el operador \mathcal{K} juega un papel central en los métodos variacionales. Existen un número de limitacio-

nes a estos métodos. Mientras que el valor de expectación del hamiltoniano se aproxima monotónicamente a E cuando crece el espacio definido por las variaciones permitidas en los parámetros, no hay ninguna regla similar para la función de onda o para cualquier otra cantidad que se calcule con ella, excepto la energía. Una optimización de la función de onda respecto al valor obtenido para la energía del sistema no siempre llevará a una mejora en los valores de expectación de operadores diferentes de \hat{H} .

Lo anterior puede demostrarse formalmente de la siguiente forma¹².

Podemos escribir la función de onda de prueba como

$$\Phi = (1+\epsilon^2)^{-1/2} (\Psi + \epsilon x) \quad (2.37)$$

con $\langle \Phi / \Phi \rangle = \langle x / x \rangle = 1$, y $\langle \Psi / x \rangle = 0$

Podemos tomar ϵ como un "parámetro de pequeñez", una medida de qué tan bien aproxima Φ a Ψ .

Para el valor de expectación del hamiltoniano tenemos

$$\langle \Phi / \hat{H} / \Phi \rangle = (1+\epsilon^2)^{-1} (E + \epsilon^2 \langle x / \hat{H} / x \rangle) \quad (2.38)$$

donde $\langle \Phi / \hat{H} / \Phi \rangle$ es la energía aproximada y E es la energía exacta.

Si hacemos

$$(1+\epsilon^2)^{-1} = 1 - \epsilon^2 + \epsilon^4 - \dots$$

y tomamos solo los dos primeros términos de la expansión puede verse que $\langle \Phi / \hat{H} / \Phi \rangle$ y E difieren sólo en términos de segundo orden en ϵ como habíamos visto antes, pero para cualquier operador arbitrario tenemos

$$\langle \phi / \hat{Q} / \phi \rangle = (1 + \epsilon^2)^{-1} [\langle \Psi / \hat{Q} / \Psi \rangle + \epsilon (\langle \Psi / \hat{Q} / x \rangle + \langle x / \hat{Q} / \Psi \rangle) + \epsilon^2 \langle x / \hat{Q} / x \rangle] \quad (2.39)$$

y los términos de primer orden en ϵ no necesariamente desaparecen.

Debe notarse que los términos en ϵ pueden ser positivos o negativos, y por tanto no tenemos límites superiores ni inferiores para $\langle \Psi / \hat{Q} / \Psi \rangle$

Existe una serie de métodos y criterios para encontrar límites superiores e inferiores para valores de expectación. Muchos de estos métodos se basan en el criterio de Eckart,

$$\epsilon^2 \leq (\langle \phi / \hat{H} / \phi \rangle - E_0) / (E_1 - E_0) \quad (2.40)$$

Diversas modificaciones de este criterio se han propuesto y han resultado útiles para establecer límites para valores de expectación de diferentes operadores ¹².

En muchos casos, la energía del sistema es la característica del mismo que más interesa evaluar con exactitud, y para lograr este propósito sería muy útil disponer de una forma de establecer un límite inferior a la energía. Un método para lograr este propósito fue propuesto por Weinstein ¹³ y requiere la evaluación de la cantidad

$$\hat{w}_\phi = \langle \phi / \hat{H}^2 / \phi \rangle - \langle \phi / \hat{H} / \phi \rangle^2, \quad (\langle \phi / \phi \rangle = 1) \quad (2.41)$$

que puede tomarse como el "ancho" de ϕ

El límite inferior a la energía está dado por

$$E_0 \geq a - (\langle (\hat{H} - a)^2 / \phi \rangle)^{1/2} \quad (2.42)$$

Donde E_0 es el valor exacto para la primera energía del sistema, y 'a' es un número que debe cumplir con la condición de ser más cercano a E_0 que a E_1 .

Este método y otros similares han encontrado pocas aplicaciones debido a la dificultad que existe para evaluar el valor de expectación de potencias de $\hat{\mathcal{H}}$ mayores que la unidad. También se han ideado métodos variacionales restringidos en los que se fuerza a la función de onda a producir valores de expectación más precisos para otros operadores, aun cuando se haga un pequeño sacrificio en la exactitud con que se calcula el valor de la energía.

1.6 Teorema del virial y transformaciones de escala. El teorema del virial indica cómo están relacionados los valores promedio de energía cinética, electrónica y potencial en un átomo. Dentro de un tratamiento variacional, el escalamiento de coordenadas puede ser muy importante, pues tendrá un efecto notorio sobre los valores promedio de propiedades importantes del sistema.

Sea $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ una función de onda normalizada de las coordenadas espaciales de n electrones. Entonces, podemos calcular el valor promedio de la energía cinética y de la energía potencial como

$$\begin{aligned}\bar{T} &= \langle \Psi / \hat{T} / \Psi \rangle \\ \bar{V} &= \langle \Psi / \hat{V} / \Psi \rangle\end{aligned}\tag{2.43}$$

Con \hat{T} y \hat{V} los operadores de energía cinética y de energía potencial respectivamente, ambos independientes del spin. Si introducimos en Ψ un factor de escala η que afecta las longitudes pero no las direcciones, tenemos

$$\Psi_\eta = \Psi(\eta\mathbf{r}_1, \eta\mathbf{r}_2, \dots, \eta\mathbf{r}_n)\tag{2.44}$$

Si $\eta > 1$ entonces Ψ_η está más contraída que Ψ , y si $\eta < 1$ entonces Ψ_η es más difusa que Ψ .

Ahora debe normalizarse esta función de onda escalada. Puesto que solamente hemos re-rotulado todas las variables, incluyendo al elemento diferencial podemos escribir

$$1 = \int \Psi_\eta^* \Psi_\eta d(\eta A) \quad (2.45)$$

Emplearemos la siguiente propiedad de una integral definida

$$\int_a^b f(\eta x) d(\eta x) = \eta \int_{a/\eta}^{b/\eta} f(x) dx \quad (2.46)$$

Si trabajamos en un universo con dos dimensiones espaciales vemos que podemos factorizar η del elemento diferencial de área, y dividir los límites de integración por η , con lo que los límites no se verán afectados por el intervalo en el que están definidos. El elemento diferencial de área en el espacio bidimensional está dado por

$$d(\eta A) = (\eta r_1) d(\eta r_1) d\theta_1 (\eta r_2) d(\eta r_2) d\theta_2 \dots \quad (2.47)$$

y por tanto, aparece η^2 por cada electrón, y obtenemos como resultado

$$1 = \eta^{2n} \int \Psi_\eta^* \Psi_\eta dA \quad (2.48)$$

Nuestra constante de normalización en (2-D) para Ψ_η es η^n , y nuestra función de onda escalada y normalizada es

$$\Psi_\eta = \eta^n \Psi(\eta r_1, \eta r_2, \dots, \eta r_n) \quad (2.49)$$

Ahora

$$\begin{aligned} \bar{T}_\eta &= \langle \Psi_\eta / \hat{T} / \Psi_\eta \rangle \\ \bar{V}_\eta &= \langle \Psi_\eta / \hat{V} / \Psi_\eta \rangle \end{aligned} \quad (2.50)$$

Para un átomo con n electrones (en unidades arbitrarias $e = \hbar = m = 1$)

$$\hat{T} = -(1/2) \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.51)$$

$$\hat{V} = Z \sum_i \ln r_i - \sum_{i < j} \ln r_{ij} \quad (2.52)$$

Por tanto

$$\bar{T}_\eta = \eta^{2n} \int \Psi_\eta^* [\hat{T}] \Psi_\eta \, dA \quad (2.53)$$

Podemos hacer la integral igual a \bar{T} si podemos introducir el factor de escala en todos los términos de coordenadas espaciales en el operador y en el elemento diferencial de área. Para lograrlo, se requiere para el elemento de área η^{2n} que ya está presente por la constante de normalización. Para introducir el factor de escala en el operador necesitamos multiplicar por η^{-2} , puesto que el operador laplaciano en coordenadas polares planas tiene la forma

$$\nabla^2 = \partial^2/\partial r^2 + (1/r)\partial/\partial r + (1/r^2)\partial^2/\partial \phi^2 \quad (2.54)$$

Si multiplicamos la expresión (2.53) por $\eta^2 \eta^{-2}$ obtenemos

$$\bar{T}_\eta = \eta^2 \bar{T} \quad (2.55)$$

Para el operador de energía potencial en dos dimensiones

$$\bar{V}_\eta = \bar{V} - n \ln(\eta) [Z - (n-1)/2] \quad (2.56)$$

Podemos escribir la expresión para la energía total del átomo en términos de la función de onda escalada como

$$\bar{E}_\eta = \bar{T}_\eta + \bar{V}_\eta = \eta^2 \bar{T} + \bar{V} - n [Z - (n-1)/2] \ln(\eta) \quad (2.57)$$

y podemos buscar el valor óptimo del factor de escala minimizando la expresión para \bar{E}_η respecto a variaciones en η .

Si consideramos los valores exactos de \bar{T} y de \bar{V} , vemos que si Ψ fuera una función propia exacta, no se obtendría ninguna mejora en la energía como resultado del reescalamiento (η sería igual a uno), y como

resultado,

$$2\bar{T} - n[Z - (n-1)/2] = 0 \quad (2.58)$$

El mismo argumento es válido para cualquier función de prueba que ha sido optimizada respecto a un factor de escala, puesto que entonces la introducción de un nuevo factor de escala η' no producirá ninguna mejora, es decir, tendremos que $\eta'=1$ y todo será como se indicó arriba. Por tanto, cualquier esquema de variación consistente con un procedimiento de escalamiento conducirá a la satisfacción del teorema del virial. Por otra parte, si se dispone de una función de onda aproximada en la cual no se ha introducido explícitamente ningún factor de escala, el grado en el que el teorema del virial es satisfecho es una indicación del grado de aproximación de la función.

Puede verse que en dos dimensiones, \bar{T} es una constante que depende del número atómico Z y del número de electrones n ..

Debe señalarse que el teorema del virial es miembro de una clase más general de teoremas que pueden escribirse como,¹²

$$\langle \Psi | [\hat{\mathcal{H}}, \hat{W}] | \Psi \rangle = 0 \quad (2.59)$$

Donde Ψ es una función propia de $\hat{\mathcal{H}}$ para un estado ligado, y \hat{W} es un operador hermítico arbitrario independiente del tiempo.

$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{W}]$ es el conmutador,

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{W}] = \hat{\mathcal{H}} \hat{W} - \hat{W} \hat{\mathcal{H}} \quad (2.60)$$

Las relaciones de la forma (2.59) son conocidas como teoremas hiperviriales. Puesto que los diferentes teoremas hiperviriales deben ser sa-

tisfechos por funciones de onda exactas, y no necesariamente se cumplen para funciones aproximadas, pueden ser empleados como restricciones en tratamientos variacionales restringidos. Los teoremas hiperviriales son importantes pues señalan conexiones entre un número de temas relacionados. Por ejemplo, se ha demostrado¹² que es suficiente tener

$$\langle \phi | [\hat{H}, f(x)d/dx] | \phi \rangle = 0 \quad (2.61)$$

para toda $f(x)$, para asegurar que ϕ es una función propia de \hat{H} . Este resultado conduce a

$$(d/dx) \{T\phi/\phi + V\} = 0 \quad (2.62)$$

donde se ha asumido que el hamiltoniano involucra solo los operadores usuales de energía cinética, y que el operador de energía potencial es multiplicativo. La cantidad

$$\{T\phi/\phi + V\}$$

es la energía local, y una función de onda para la cual la energía local es una constante en el espacio de configuración debe ser una función propia de \hat{H} . Esta es la base para los métodos de energía local.

Como hemos visto, el método variacional es un método poderoso que puede aplicarse con éxito para la solución de diversos problemas. Sin embargo no es aplicable en todos los casos.

Un método muy empleado para el estudio de sistemas multielectrónicos es el método de campo auto-consistente que se describe brevemente en la siguiente sección.

2. El método de campo auto-consistente

El método de campo auto-consistente con todas sus variantes, ofrece otra posibilidad para la obtención de resultados aproximados para la ecuación de Schrödinger de un sistema, y sigue en complejidad al tratamiento más simple que puede hacerse para un sistema multielectrónico, el tratamiento de electrones independientes. Existe en la literatura especializada mucho material que se refiere a métodos de campo auto-consistente y sus aplicaciones. Las exposiciones del método presentadas por Blinder¹⁴ y por Pilar¹⁵ son buenos resúmenes del tema, y esta presentación se basa ampliamente en ellas.

La ecuación de Schrödinger para un núcleo y un electrón puede resolverse exactamente en tres dimensiones. En dos dimensiones la naturaleza logarítmica del potencial no permite encontrar una solución exacta, pero como se verá es posible obtener soluciones aproximadas aceptables.

Para el tratamiento de un sistema multielectrónico, lo más simple sería ignorar las interacciones entre electrones, y tratar de calcular en forma independiente la energía cinética y potencial de cada electrón. En este tratamiento, se ignoran los términos de repulsión interelectrónica presentes en el hamiltoniano, y la función de onda se expresa como un producto de funciones de onda para un electrón. Después se obtienen funciones que sean funciones propias del hamiltoniano aproximado del sistema y se forman con ellas combinaciones lineales que satisfagan los requisitos de simetría del problema, que están resumidos en el principio de

exclusión, el cual indica que una función de onda debe ser antisimétrica respecto al intercambio simultáneo de coordenadas espaciales y de spin.

Una idea más adecuada, pero todavía suficientemente simple como para ser útil fué señalada por Hartree¹⁶. La idea propuesta fue que puesto que la atracción nuclear es el factor dominante en el problema atómico, una primera aproximación útil para cualquier átomo consiste en asignar a cada electrón una función de onda y energía individuales, y luego suponer que todos los electrones se mueven en un potencial similar que puede emplearse para encontrar partes radiales de la función de onda que satisfagan la ecuación de Schrödinger.

En el método de campo auto-consistente de Hartree, el movimiento de un electrón es determinado por un potencial efectivo que tiene un término que considera la atracción nuclear, y términos adicionales que consideran las interacciones con el campo potencial de los otros electrones, cuya forma depende de la distribución de dichos electrones. El comportamiento de cada electrón está determinado por una ecuación de Schrödinger para una partícula.

Al exigir auto-consistencia de la distribución electrónica de carga con su propio campo electrostático se obtiene un conjunto de ecuaciones integrodiferenciales acopladas (ecuaciones de Hartree) para N funciones de onda de una partícula (orbitales atómicos). En un tratamiento más formal que el propuesto inicialmente por Hartree se demostró que las ecua-

ciones de Hartree son precisamente las condiciones que deben cumplirse para optimizar una solución a la ecuación de Schrödinger cuando se emplea una función de onda aproximada formada por una combinación de orbitales atómicos¹⁷.

En el método de Hartree no se obtiene consistencia con el principio de exclusión, pues no se hace ninguna consideración inicial sobre la simetría requerida para las funciones de onda. En el método de Hartree-Fock, se escribe la función de onda como un determinante de Slater, y el principio de exclusión se obedece, pues el determinante se hace cero a menos que los N spin-orbitales empleados formen un conjunto linealmente independiente con la simetría adecuada. Una configuración abierta debe en general representarse por una suma de determinantes de Slater para obtener una función de onda aceptable. Para una configuración cerrada el caso es más simple, pues la función de onda puede representarse por un solo determinante.

Si se emplean estas funciones de onda aproximadas con el hamiltoniano del sistema, la aplicación del método variacional conduce como antes a la obtención de N ecuaciones acopladas, las ecuaciones de Hartree-Fock, similares a las ecuaciones de Hartree, pero con términos para interacciones de intercambio, que consideran, por ejemplo, las diferencias de energía entre estados de diferente multiplicidad de spin. Estas fuerzas de intercambio pueden interpretarse físicamente al considerar que la probabilidad de encontrar a dos electrones de spin paralelo en el mismo punto

del espacio, es exactamente cero. Las fuerzas de intercambio o de exclusión tienden a mantener separados a electrones del mismo spin, y por tanto reducen las fuerzas repulsivas entre ellos y disminuyen la energía total calculada para el sistema. La región alrededor de cada electrón de la cual están excluidos electrones del mismo spin se conoce como agujero de Fermi. Los cálculos requeridos se simplifican considerablemente si los spin-orbitales se representan como combinaciones lineales de un conjunto de funciones base (método de Roothaan). Como conjuntos base suelen emplearse orbitales tipo Slater o bases gaussianas (con términos $\exp(-\alpha r^2)$).

El valor de energía electrónica que se obtiene en un tratamiento de Hartree-Fock depende de la base escogida, pero se acerca a un valor inferior limitante al acercarse la base a completitud matemática. El mínimo de energía que puede obtenerse en un tratamiento de campo auto-consistente en el que se usan funciones determinantaes de Slater se conoce como energía de Hartree-Fock.

La aproximación inherente de los métodos de campo auto-consistente radica en el reemplazo de las interacciones repulsivas coulómbicas interelectrónicas por interacciones electrostáticas entre distribuciones de carga que se traslapan, es decir, el método no tiene en cuenta la correlación que debe existir entre el movimiento de los diferentes electrones en un átomo. El no considerar este efecto lleva a una diferencia entre la energía de Hartree-Fock y la energía mínima del sistema. Esta diferencia se

conoce como energía de correlación.

La implementación de un método de campo auto-consistente es relativamente compleja, pues requiere de una gran cantidad de cálculos numéricos que deben realizarse mediante programas complejos, pero pueden obtenerse valores bastante exactos para la energía del sistema (errores de 1% o menos). El problema es que las cantidades que generalmente interesan desde el punto de vista químico son más bien diferencias entre energías y no valores absolutos de energía, y errores pequeños en la energía total se ven aumentados al tomar las diferencias. La energía total calculada puede mejorarse empleando la técnica de interacción de configuración. En este caso sí se toma en cuenta la correlación del movimiento electrónico y la función de onda se aproxima por una combinación lineal de determinantes, en la cual cada determinante corresponde a un patrón diferente de ocupación de orbitales, es decir, a una configuración diferente.

3. El modelo estadístico de Thomas-Fermi

El modelo estadístico del átomo fue propuesto independientemente por Thomas¹⁸ y Fermi¹⁹ en 1927, y fue el primer procedimiento cuantitativo para obtener una aproximación a un campo central efectivo. En este modelo, los electrones se consideran como un gas degenerado que obedece una estadística Fermi-Dirac. La interacción coulombica de las N cargas discretas presentes en el átomo se trata tomándolas como una

densidad continua de carga que es relacionada con el potencial por medio de la ecuación de Poisson. La densidad de carga resultante es una función suave de N que no presenta ninguna evidencia de la estructura de capas de los estados electrónicos. Por lo tanto, no ofrece una descripción exacta de la distribución radial de carga o del potencial. Sin embargo el modelo ofrece una primera descripción del comportamiento del potencial central, de la cual se puede obtener información sobre la forma en que varían las funciones de onda radiales en función de N^{20} .

Para obtener la ecuación de Thomas-Fermi se calcula la densidad numérica de electrones con energía cinética máxima dada en el espacio de fase. A pesar de la atracción nuclear la densidad de este gas electrónico degenerado no es infinita, debido a las repulsiones coulombicas y a la necesidad de satisfacer el principio de exclusión. La densidad de carga se relaciona con el potencial empleando la ecuación de Poisson. De esta forma puede obtenerse directamente la ecuación diferencial de Thomas-Fermi cuya forma naturalmente dependerá de la dimensionalidad espacial en la que es estudiado el problema atómico.

Una vez que se ha establecido la forma que el modelo predice para el potencial central, esta información puede emplearse para estudiar diversas características atómicas, y una de las posibilidades más interesantes es la de establecer la forma en que los electrones están distribuidos en el átomo de acuerdo a su momentum. Esta idea fué propuesta inicialmente por Fermi¹⁹ y permite establecer cual será en forma aproxi-

mada el orden de llenado de los niveles electrónicos en un átomo multi-electrónico.

Una ventaja del método es que la ecuación diferencial que describe el comportamiento del potencial es válida para cualquier valor de la carga nuclear Z .

Su simplicidad hace atractivo al modelo estadístico del átomo, pero al mismo tiempo impone limitaciones muy serias sobre la calidad de la información que puede obtenerse de él. En realidad el modelo ofrece una descripción bastante cruda y sobre simplificada del problema atómico.

Se han propuesto muchas modificaciones al modelo estadístico del átomo que persiguen mejorarlo sin hacerle perder su simplicidad. Estas modificaciones incluyen la introducción de factores para mejorar el comportamiento asintótico del potencial²¹ y la consideración de efectos de intercambio que se introduce en el modelo de Thomas-Fermi-Dirac²². Estas dos modificaciones mejoran las predicciones del modelo de una forma significativa, y se han presentado cálculos²³ que indican cómo depende, en tres dimensiones, la energía de los niveles electrónicos de la carga nuclear y de los números cuánticos n y l .

La forma de esta dependencia debería indicar cuál es el orden de llenado de niveles en los átomos. Las predicciones del modelo son en general bastante buenas, aunque existe la tendencia a sobreestimar el aumento de energía con l para valores altos de este número cuántico.

Los dos principales defectos del model de Thomas-Fermi son que la densidad electrónica y la energía cinética se hacen infinitas en el núcleo, y que el potencial y por tanto la densidad electrónica no muestran un comportamiento asintótico adecuado. Las mejoras al modelo pueden clasificarse en dos grupos, como correcciones a la energía cinética y como correcciones a la energía potencial²¹. Las correcciones al comportamiento del potencial han sido numerosas y en general están bien fundamentadas. Por otra parte, las correcciones a la energía cinética se requieren porque el gas de electrones no puede considerarse como libre, especialmente cerca del núcleo. No se han propuesto correcciones a la energía cinética que se consideren totalmente satisfactorias²⁰.

También se han propuesto modificaciones que incluyen correcciones por perturbación, y en algunos tratamientos se han hecho expansiones en términos de \hbar en las cuales el término de menor orden corresponde a la aproximación original²⁴. Sin embargo, se ha observado que estos tratamientos complican grandemente la aplicación del modelo y no conducen a mejoras sustanciales en los resultados numéricos²⁰.

Se ha realizado mucho trabajo para tratar de introducir la estructura de niveles en el modelo estadístico del átomo, lo cual no es fácil, pues esto va contra el principio en el que está basado el tratamiento, en el cual la densidad electrónica se promedia y se distribuye uniformemente en el espacio de fase disponible. La estructura de capas de los niveles es claramente un efecto cuántico. Sin embargo, se ha logrado introducir esta ca-

racterística en una modificación del modelo en la cual los electrones de diferentes niveles se tratan separadamente desde el principio²¹.

En definitiva, debe resultar claro que el modelo estadístico ofrece una descripción cruda del átomo que está limitada a producir resultados que en el mejor de los casos serán solo cualitativamente correctos. La introducción de modificaciones debe considerarse con cuidado, pues las complicaciones que algunas de ellas conllevan no necesariamente es compensada por la mejora en la calidad de los resultados obtenidos. Sin embargo, el modelo tiene la gran ventaja de su simplicidad y se presenta como una posibilidad interesante para obtener una primera imagen, cualitativamente correcta, de la estructura atómica.

4. Otras posibilidades

Los métodos descritos anteriormente son de aplicación bastante general, y son los que se emplean más comunmente. Existen otros métodos menos comunes que ofrecen algunas ventajas para la solución de determinados problemas. Uno de estos métodos es el método de energía local.¹²

El método de energía local permite calcular energías electrónicas de átomos en una forma que puede ser operacionalmente más simple que en métodos variacionales o de campo auto-consistente.

La ecuación de Schrödinger puede escribirse como

$$\hat{H}\Psi/\Psi = E \quad (2.63)$$

con $\hat{H}\Psi/\Psi$ una constante independiente de las coordenadas. Puede llamarse a la cantidad $\hat{H}\Psi/\Psi$ la energía local, y resulta que si no es la función de onda exacta, la cantidad $\hat{H}\Psi/\Psi$ está muy lejos de ser constante, lo cual es razonable pues Ψ presenta nodos y \hat{H} presenta singularidades que pueden causar variaciones drásticas aun cuando Ψ sea una función aproximada aceptable de acuerdo a otros criterios.

Podemos designar por E_p la energía en un punto P del espacio de configuración, y la constancia de $E_p(p)$ puede ser tomada como una medida del grado de aproximación de una función de prueba a la función exacta. Luego podemos asociar factores de peso positivos g_p a un conjunto de puntos P , y para estos puntos considerar la desviación media cuadrada de la energía local respecto al promedio²⁵.

Los puntos y pesos deben escogerse de una forma que sea la más adecuada para minimizar la varianza de la energía local. Debe tenerse buen criterio para la elección de los puntos de evaluación y de sus pesos, pues de otra manera, el método puede conducir a la obtención de resultados totalmente erróneos.

Probablemente el caso de mayor interés es aquel en el que la función de onda aproximada se expresa como una combinación lineal de funciones de una base adecuada. Cuando se sigue este método, se varían parámetros en la expresión para la función de onda aproximada, y pueden derivarse un conjunto de ecuaciones simultáneas similares a las obtenidas en el

método de variación lineal, pero que tienen la dificultad adicional de requerir el cálculo del valor de expectación para el cuadrado del operador hamiltoniano.

En definitiva, el método no es siempre simple; puede ser tan complejo como un método de variación lineal, y además está sujeto al problema adicional de la necesidad de escoger con cuidado los puntos de evaluación de la energía local y del conjunto de pesos que se asigna a dichos puntos.

Existen otros métodos para cálculo de energías, pero tienen aplicabilidad mucho más reducida, o son eficientes solamente en casos muy específicos. Los métodos descritos son los que ofrecen en general mayores posibilidades para la resolución del problema atómico en dos dimensiones.

III. EL ATOMO HIDROGENICO

El átomo de hidrógeno es el átomo más simple, y las soluciones a la ecuación de Schrödinger para este sistema son la base para la comprensión de la estructura de átomos multielectrónicos y de la tabla periódica de los elementos. En otras dimensiones espaciales, el estudio del átomo de hidrógeno es fundamental por estas mismas razones, y también porque puede ayudar a establecer cuál es el efecto de la dimensionalidad espacial en el comportamientos de los átomos electromagnéticos.

El objetivo de esta sección es estudiar el átomo de hidrógeno no relativista en dos dimensiones espaciales. Este problema ha sido estudiado antes en diferentes contextos. Varios autores ⁴ han presentado discusiones sobre el átomo en dos dimensiones (2-D) usando el potencial coulombico normal que corresponde a tres dimensiones $\Phi(r) = -Ze^2/r$. La solución exacta de un átomo monoeléctrico con este potencial para una dimensionalidad arbitraria fue presentada por Alliluev²⁶ y más recientemente, Herrick²⁷ notó la existencia de degenerancias interdimensionales en átomos y moléculas de dimensionalidad espacial variable, asumiendo en todos los casos la validez del potencial coulombico de tres dimensiones.

Sin embargo, como es bien sabido, el potencial que satisface el teorema de Gauss en (2-D) es logarítmico en r . Sin embargo, solo re-

cientemente ha sido estudiado el átomo de hidrógeno en (2-D) con el potencial logarítmico^{28, 5}. La forma del potencial afecta naturalmente todos los aspectos del problema. Aragón²⁸ ha demostrado explícitamente que no existe una cantidad adicional conservada análoga al vector de Runge-Lenz para el potencial logarítmico. Por tanto, no existe más degenerancia que la implicada por la simetría circular del problema. En el caso de tres dimensiones, la degenerancia adicional (n^2 en vez de sólo $2l+1$) resulta una propiedad especial del potencial ($1/r$), y corresponde a una simetría general O_4 para el átomo de hidrógeno.

Hasta la fecha no se conoce una solución exacta a la ecuación radial del átomo de hidrógeno en (2-D) con el uso del potencial logarítmico. Además, los cálculos aproximados previos⁵ no han sido suficientemente exactos como para establecer con una confianza plena el orden relativo de energía de los niveles electrónicos del átomo de hidrógeno. Esto ha impedido hacer una descripción razonable de la estructura de la tabla periódica de los elementos en (2-D).

1. El átomo de hidrógeno en dos dimensiones

El átomo hidrogénico en (2-D) está formado por la atracción de dos cargas eléctricas opuestas, un "electrón" de carga $-e$, y un núcleo de carga Ze . Estas cargas se mueven bajo la influencia de su potencial electrostático mutuo

$$\Phi(r) = Ze^2 \ln(r/r_0) \quad (3.1)$$

donde r_0 es una constante de escala definida en forma adecuada. Esta forma del potencial se obtiene al extender, de una forma covariante, la electrodinámica a dos dimensiones^{29,30}.

La ecuación de Schrödinger para el movimiento relativo del sistema es

$$\{-\hbar^2 \nabla^2 / 2\mu + Ze^2 \cdot \ln(r/r_0)\} \Psi(\underline{r}) = E \Psi(\underline{r}) \quad (3.2)$$

Puesto que el potencial es radialmente simétrico, la ecuación es separable, y resulta conveniente expresar la solución en coordenadas polares (r, ϕ)

$$\Psi_{n\ell}(\underline{r}) = R_{n\ell}(r) e^{i\ell\phi/(2\pi)^{1/2}}, \quad |\ell| = 0, 1, 2, \dots \quad (3.3)$$

y la función radial satisface

$$\{1/z(d/dz(z d/dz)) - \ell^2/z^2 - \ln(z) + \gamma\} R(z) = 0 \quad (3.4)$$

donde la variable adimensional z está dada como

$$z = (\beta)^{1/2} r \quad (3.5)$$

con

$$\beta = 2\mu Ze^2 / \hbar^2 \quad (3.6)$$

y γ y la constante de escala r_0 están dados por

$$\gamma = (E/Ze^2) \quad r_0 = 1/(2\mu Ze^2/\hbar^2)^{1/2} \quad (3.7)$$

El término logarítmico en la ecuación radial impide obtener una solución exacta para la misma. En este caso lo más recomendable es realizar un tratamiento variacional.

2. Conjunto base

El potencial coulombico logarítmico de (2-D) tiene solamente niveles

discretos de energía, puesto que la energía aumentará monótonicamente con la distancia. Por tanto es natural pensar en aproximar localmente el potencial por medio de parábolas. De acuerdo a esto, el conjunto base más indicado para realizar un tratamiento variacional sería el conjunto completo de soluciones al oscilador armónico en (2-D).

La introducción de un factor de escala, α_ℓ , que tome diferentes valores para cada estado de momentum angular permite satisfacer el teorema del virial, que como ya vimos antes, tiene la siguiente forma para un átomo en dos dimensiones

$$\langle \Psi_{n\ell}(z, \phi) / \hat{T}(z) / \Psi_{n\ell}(z, \phi) \rangle = 1/2 (Ze^2) \quad (3.8)$$

Las soluciones normalizadas para el oscilador armónico en (2-D) pueden escribirse ³¹

$$\Psi_{n\ell}(x, \phi) = F_{n\ell}(x) e^{i\ell\phi} / (2\pi)^{1/2}, \quad |\ell| = 0, 1, 2, \dots \quad (3.9)$$

donde la función radial está dada en términos de polinomios asociados de Laguerre L_n^ℓ

$$F_{n\ell}(x) = \{ n! / (n+\ell)! \}^{1/2} x^\ell e^{-x^2/2} L_n^\ell(x^2), \quad \ell \geq 0 \quad (3.10)$$

Debe observarse que las funciones $\Psi_{n\ell}$ que corresponden a diferentes valores de ℓ son ortogonales debido a la dependencia angular, tanto en el caso del oscilador como en el caso del átomo hidrogénico. Las funciones radiales escritas en términos de la variable escalada $x = (\alpha_\ell)^{1/2} z$ son ortogonales y tienen la forma

$$F_{n\ell}[(\alpha_\ell)^{1/2} z] = \{ (2n)! \alpha_\ell^{(\ell+1)} / (n+\ell)! \}^{1/2} z^\ell e^{-\alpha_\ell z^2/2} L_n^\ell(\alpha_\ell z^2), \quad \ell \geq 0 \quad (3.11)$$

El conjunto base producirá valores para los límites superiores de las ener-

gias más exactos que los que produciría una base no escalada, debido a la satisfacción del teorema del virial y las ventajas que esto conlleva.

3. Variación lineal

Es conveniente expresar la parte radial de las soluciones a la ecuación de onda por medio de la expansión

$$R_\ell(z) = \sum_{n=0}^N a_n F_{n\ell}((\alpha_\ell)^{1/2}z) \quad (3.12)$$

El valor de expectación de la energía, E_ℓ (en unidades de Ze^2) es

$$E_\ell = \langle R_\ell / \mathcal{H} / R_\ell \rangle / \langle R_\ell / R_\ell \rangle = \frac{\sum_{n,m} a_n^* a_m \mathcal{H}_{nm}^\ell}{\sum_{n=0}^N (a_n)^2} \quad (3.13)$$

donde los elementos de la matriz del hamiltoniano están dados por

$$\mathcal{H}_{nm}^\ell = \langle F_{n\ell}((\alpha_\ell)^{1/2}z) / \mathcal{H}(z) / F_{m\ell}((\alpha_\ell)^{1/2}z) \rangle \quad (3.14)$$

La minimización de la expresión para E_ℓ con respecto a cada uno de los coeficientes produce las ecuaciones seculares

$$\sum_{n=0}^N a_n (\mathcal{H}_{nm}^\ell - E_\ell \delta_{nm}) = 0 \quad (3.15)$$

que tendrán una solución no trivial cuando el determinante secular sea igual a cero

$$| \mathcal{H}_{nm}^\ell - E_\ell \delta_{nm} | = 0 \quad (3.16)$$

Los N valores propios E_ℓ producidos al solucionar este determinante serán, como ya vimos, límites superiores rigurosos para los primeros N valores propios de $\hat{\mathcal{H}}$ para un valor dado de ℓ .

4. Cómputo de los elementos de la matriz \mathcal{H}

El hamiltoniano del sistema puede escribirse en términos de la va-

riable z como

$$\mathcal{H} = \{-1/z(d/dz(z d/dz)) + \ell^2/z + \ln(z)\} \quad (3.17)$$

Pueden simplificarse los cálculos requeridos si se emplea la ecuación diferencial satisfecha por la parte radial, $F_{n\ell}((\alpha_\ell)^{1/2}z)$, de las soluciones al oscilador armónico en (2-D)

$$\{-1/z(d/dz(z d/dz)) + \ell^2/z^2 + \alpha_\ell^2 z^2 - (4n+2\ell+2)\} F_{n\ell} = 0 \quad (3.18)$$

Combinando las ecuaciones (3.17) y (3.18) podemos escribir

$$\mathcal{H}_{nm}^\ell = \langle F_{n\ell} \{(\alpha_\ell)^{1/2}z\} / \ln(z) - \alpha_\ell^2 z^2 + \alpha_\ell (4n+2\ell+2) / F_{m\ell} \{(\alpha_\ell)^{1/2}z\} \rangle \quad (3.19)$$

Si cambiamos de variable a x en las integrales de (3.19) obtenemos

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{nm}^\ell &= \alpha_\ell (4n+2\ell+2) \delta_{nm} - \ln(\alpha_\ell)^{1/2} \delta_{nm} + \\ &\langle F_{n\ell}(x^2) / \ln(x) / F_{m\ell}(x^2) \rangle - \alpha_\ell \langle F_{n\ell}(x^2) / x^2 / F_{m\ell}(x^2) \rangle \end{aligned} \quad (3.20)$$

El cálculo de las integrales restantes es un poco tedioso y se presenta en el Apéndice A. El resultado final puede escribirse como

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{nm}^\ell &= [\alpha_\ell (2n+\ell+1) - \frac{1}{2} \ln \alpha_\ell] \delta_{nm} + \Delta_{nm}^\ell \\ &+ \alpha_\ell [\{(n+1)(n+\ell+1)\}^{1/2} \delta_{m, n+1} + \{n(n+\ell)\}^{1/2} \delta_{m, n-1}] \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{nm}^\ell &= \frac{1}{2} [n! m! / (n+\ell)! (m+\ell)!]^{1/2} \otimes \\ &\sum_{k=0}^n \sum_{j=0}^m [(-)^{k+j} \binom{n+\ell}{n-k} \binom{m+\ell}{m-j} (\ell+k+j)! [1+1/2+\dots+1/(\ell+k+j)-C] / k! j! \end{aligned} \quad (3.22)$$

$C = 0.577215$, es la constante de Euler.

Los elementos de la matriz \mathcal{H} dependen del factor de escala α_ℓ . El valor de este parámetro debe escogerse a modo de minimizar la energía del sistema. Puede obtenerse una expresión para evaluar α_ℓ en función de los vectores propios, diferenciando la ecuación (3.13) respecto a α_ℓ .

Sin embargo, el uso directo de esta expresión en el proceso de minimiza-

ción de la energía no resultó práctico, pues mostró una convergencia numérica demasiado lenta.

5. Solución de las ecuaciones seculares

Para encontrar los vectores y valores propios de la matriz real simétrica \mathcal{H} se usó el método de tridiagonalización. Se emplearon subrutinas escritas por Lowe³² para tridiagonalizar la matriz y encontrar sus vectores y valores propios para un valor dado de α_ℓ . El valor óptimo de α_ℓ se encontró por un método de búsqueda no secuencial que trabajaba iterativamente hasta alcanzar un nivel dado de tolerancia en el valor propio.

En el Apéndice B se presenta más información sobre el funcionamiento del programa empleado para resolver las ecuaciones seculares, y también algunos detalles sobre el método de búsqueda empleado para encontrar el valor óptimo de α_ℓ .

Los resultados obtenidos se presentan en el Cuadro 3.1. El cuadro muestra las energías para algunos estados excitados de diferentes valores del número cuántico de momentum angular, ℓ , con la designación orbital común de los estados. Además de la incertidumbre estimada para los valores de energía, el cuadro también presenta el tamaño máximo del conjunto base que se utilizó para obtener el valor propio reportado. Los cálculos fueron realizados con programas escritos en FORTRAN IV, corridos en el sistema HP-1000 en la Universidad del Valle de Guatemala.

La incertidumbre asignada a los valores propios mostrados en el cua-

Cuadro 3.1

Valores propios de energía para el átomo de hidrógeno en (2-D)

Indice de conteo	s		p		d		f		g	
	Este trabajo	Ref. 5	Este trabajo	Ref. 5	Este trabajo	Ref. 5	Este trabajo	Ref. 5	Este trabajo	Ref. 5
1	0.52664 ±3x10 ⁻⁵	0.72699 ±3x10 ⁻³	1.38621 ±2x10 ⁻⁵	1.38617 ±3x10 ⁻⁵	1.84440 ±4x10 ⁻⁵	1.84437 ±2x10 ⁻⁵	2.15785 ±1x10 ⁻⁵	2.15787 ±4x10 ⁻⁵	2.396302 ±4x10 ⁻⁵	---
2	1.66134 ±2x10 ⁻⁵	1.72782 ±5x10 ⁻⁴	2.00951 ±2x10 ⁻⁵	2.00972 ±1x10 ⁻⁵	2.27645 ±3x10 ⁻⁵	2.27602 ±5x10 ⁻⁵	2.48812 ±1x10 ⁻⁵	2.48822 ±3x10 ⁻⁴		
3	2.17724 ±1x10 ⁻⁵	2.21922 ±3x10 ⁻⁴	2.39437 ±1x10 ⁻⁵	2.39602 ±2x10 ⁻⁴	2.58021 ±3x10 ⁻⁴	2.58107 ±4x10 ⁻⁴				
4	2.51553 ±1x10 ⁻⁵	2.55047 ±2x10 ⁻⁵	2.6727 ±1x10 ⁻⁴	2.67882 ±4x10 ⁻⁵						
5	2.776 ±1x10 ⁻³	2.80437 ±2x10 ⁻³								

Los valores presentados de la Referencia 5 fueron transformados a las unidades de energía usadas en este trabajo por medio de la relación:

$$\text{Unidades en este trabajo} = (\text{Unidades Ref. 5} + \ln 2) / 2$$

dro 3.1 se calculó de la siguiente forma. Para un tamaño dado de la base, el valor propio se calculó con una precisión de $\pm 1 \times 10^{-5}$. El tamaño de la base fue subsecuentemente incrementado (en pasos de dos unidades debido a propiedades de paridad de las funciones de la base) hasta que el valor propio difiriera por menos de 1×10^{-4} del valor encontrado con el tamaño previo de la base. El intervalo de incertidumbre se tomó como igual a la diferencia entre los dos números que cumplieron con el requisito anterior. Se reportó el valor propio más pequeño de los encontrados, con las incertidumbres asignadas conservadoramente en la forma indicada.

Para el nivel 5s, el tamaño de la base requerido para obtener una exactitud similar a la lograda para otros niveles, era demasiado grande y no podía manejarse en la computadora, por lo que para este nivel los cálculos se hicieron con una precisión menor.

6. Discusión

Los valores de energía presentados en el Cuadro 3.1 son exactos dentro del intervalo determinado por sus respectivas incertidumbres. Esto fue establecido observando el comportamiento de convergencia de las soluciones al irse incrementando el tamaño de la base. Debe recordarse sin embargo, que puesto que estos números son valores obtenidos variacionalmente, representan límites superiores a los verdaderos valores propios de energía del sistema. Un factor importante en los cálculos, fue el em-

pleo de una base escalada, pues esto permitió una mejora sustancial en los resultados.

Un conjunto similar de valores propios de energía para el átomo de hidrógeno en (2-D) fué reportado por Reiser⁵. Estos resultados también se incluyen en el Cuadro 3.1. Para once de un total de catorce niveles de energía los resultados de este trabajo son significativamente menores que los de Reiser. En los otros casos, los números coinciden dentro de los intervalos definidos por sus incertidumbres.

La diferencia con los valores de Reiser es especialmente grande para los estados s. Esto se debe a que, como él mismo lo señaló, el conjunto base usado por Reiser no puede representar adecuadamente a las funciones de onda en la región cercana al núcleo.

Aunque los valores reportados aquí son consistentemente más bajos, no hay una diferencia grande con los resultados previos, obtenidos en una forma independiente y distinta.

El ordenamiento relativo predicho para los niveles de energía del átomo de hidrógeno en (2-D) es entonces

$$1s < 1p < 2s < 1d < 2p < 1f < 3s < 2d < 3p < 1g < 2f < 4s \dots$$

Este ordenamiento es similar a uno propuesto por Aragón²⁸, quien lo derivó a partir de consideraciones de simetría. El ordenamiento apoya una estructura para la tabla periódica en (2-D) que es similar a la de la tabla de tres dimensiones.

Podría resultar extraño el observar que no se ha impuesto ninguna restricción para el valor máximo del número cuántico de momentum angular, l . Debe notarse que no existe ninguna restricción intrínseca al respecto ni en el átomo en dos dimensiones, ni en el átomo tridimensional.

En tres dimensiones, es conveniente definir el número cuántico principal como la suma de los números cuánticos radiales y de momentum angular³³ puesto que la energía depende paramétricamente de esta suma. Esta re-rotulación de los niveles resulta, naturalmente, en un valor máximo de l para un valor dado del número cuántico principal.

Por otra parte, en (2-D) la energía no depende paramétricamente del número cuántico radial, y por lo tanto no es necesario ni conveniente hacer una re-rotulación de estados. Por tanto, para cada valor de l , el número cuántico radial funciona como un contador para los posibles estados que generan secuencias infinitas:

$1s, 2s, 3s, \dots; 1p, 2p, 3p, \dots; 1d, 2d, 3d, \dots; \text{etc}$

En tres dimensiones se producirían las mismas secuencias si los estados se rotularan con el número cuántico radial, y no con el número cuántico principal n .

La nomenclatura empleada para designar los orbitales del átomo de hidrógeno en (2-D) y la ausencia de degenerancia adicional, causan que el *aufbau* multielectrónico en (2-D) sea muy parecido al sugerido por el orden relativo de los niveles energéticos del átomo de hidrógeno.

Para establecer con mayor certeza la estructura de la tabla periódica en (2-D) es necesario estudiar átomos multielectrónicos en esta dimensionalidad, y combinar la información que se obtenga con los datos proporcionados por el estudio del átomo de hidrógeno. En la siguiente sección se emplea un modelo muy simple para estudiar átomos complejos en (2-D), y se emplean los resultados como base para establecer la estructura más plausible para la tabla periódica de los elementos en (2-D).

IV. LA TABLA PERIODICA DE LOS ELEMENTOS

El comportamiento de la materia que forma el mundo físico está determinado en buena parte por el comportamiento físico y químico de los átomos elementales. Sin embargo, el número posible de átomos y las leyes que rigen su combinación para la formación de moléculas depende crucialmente de la dimensionalidad espacial en la que los átomos existen.

En la sección anterior pudo observarse que la estructura del átomo de hidrógeno en (2-D), caracterizada por el potencial electrostático correcto, $\ln(r)$, es muy diferente si se le compara con la del átomo en tres dimensiones (3-D). Por ejemplo, la naturaleza del potencial $1/r$ induce degenerancias adicionales que no se presentan en el átomo en (2-D).

Para establecer la estructura de átomos multielectrónicos en (2-D) es necesario conocer el "aufbau" o principio de construcción, es decir, el orden en el que deben llenarse los niveles de energía electrónicos disponibles en un átomo complejo. Una vez que se dispone de esta información puede establecerse directamente la estructura de la tabla periódica. Los intentos anteriores en este sentido no han sido muy rigurosos, y hasta ahora no se han reportado resultados definitivos al respecto.

Un posible enfoque es usar como una guía el orden relativo para los niveles de energía del átomo de hidrógeno en (2-D), porque los niveles

hidrogénicos tienen energías bastante diferentes y por tanto podría esperarse que el orden relativo para átomos complejos fuera similar. Sin embargo, esta no es una respuesta definitiva al problema, porque no puede predecirse para cuales estados la analogía dejará de cumplirse.

Puede obtenerse una solución al problema del *aufbau* en (2-D) usando métodos de campo auto-consistente para estudiar átomos complejos de esta dimensionalidad, pues como vimos, un tratamiento de este tipo puede producir resultados muy exactos.

Una opción mucho más simple (aunque seguramente menos exacta) es usar el modelo de Thomas-Fermi (TF), también descrito en la sección de bases teóricas. Recientemente ha sido demostrado³⁴ que el modelo de TF corresponde al límite $N \rightarrow \infty$ de la solución exacta del átomo no relativista con N electrones, y esto ha hecho renacer interés en el modelo. Un tratamiento del átomo n -dimensional de TF ha sido presentado por Kventzel y Katriel³⁵.

En su trabajo original, Fermi usó el modelo para obtener una expresión para el número de electrones con momentum angular dado en un átomo neutro con carga nuclear Z , y de esta manera pudo proponer una descripción del *aufbau* en (3-D). Más recientemente, Wong³⁶ presentó cálculos simplificados en los que usó el modelo de TF, con el potencial aproximado en la forma sugerida por Tietz³⁷, para justificar la regla de Madelung y la estructura de la tabla periódica en (3-D).

Para establecer la estructura general de la tabla periódica y de los

átomos multielectrónicos en (2-D) no se requieren resultados cuantitativos muy precisos. Se necesitan resultados cualitativos confiables en los cuales pueda basarse una predicción aceptable. La aplicación del modelo de TF en el caso de (3-D) produce resultados cualitativamente correctos, y con mejoras simples puede obtenerse un buen acuerdo con los resultados experimentales³⁸. Estas observaciones apoyan la idea de que el modelo de TF puede proporcionar información útil en el caso de (2-D).

1. El modelo de Thomas-Fermi en dos dimensiones

En el modelo de TF los electrones se tratan, como se dijo antes, como un gas de Fermi de energía mínima bajo la influencia de un potencial central efectivo $V(r)$. La suposición básica es que para un valor dado de r , la magnitud de la energía potencial será igual a la energía de Fermi, es decir se relaciona la densidad electrónica con el potencial. El potencial a su vez, se calcula a partir de la densidad electrónica dada por el empleo de la ley de Gauss, por lo que se obtiene un potencial auto-consistente³⁹.

Si un electrón puede poseer energía cinética hasta un valor máximo E_0 , esto lo confina, en (2-D), a un círculo de área πr^2 con radio dado por

$$r = (8ma^2E_0/h^2)^{1/2} \quad (4.1)$$

con a^2 un área unitaria.

Los números que rotulan los estados electrónicos posibles solo pueden tener valores positivos, y el principio de exclusión indica que solo pue-

den haber dos electrones en cada nivel permitido, por lo que el número de electrones con energía menor que E_0 será

$$2/4(\pi r^2) = (2\pi a^2/h^2)(2mE_0) \quad (4.2)$$

Si se designa el máximo momentum que puede tener uno de estos electrones como P_0

$$P_0 = (2mE_0)^{1/2} \quad (4.3)$$

puede escribirse n , el número de electrones por area unitaria como

$$n = 2\pi P_0^2/h^2 \quad (4.4)$$

Ahora puede relacionarse el valor de n con el del potencial central usando la relación

$$P_0^2/2m = E_0 = eV(r) \quad (4.5)$$

por lo que el número de electrones por area unitaria es

$$n = (2\pi/h^2)(2meV(r)) \quad (4.6)$$

Para obtener un campo auto-consistente, puede usarse la ecuación de Poisson para relacionar la densidad de carga con la energía potencial.

En (2-D) la forma de la ecuación de Poisson es

$$\nabla^2 V(r) = -2\pi\rho \quad (4.7)$$

donde ρ es la densidad de carga y

$$\rho = (-e)n \quad (4.8)$$

y puede escribirse

$$\nabla^2 V(r) = (-2\pi)(-e)(n) = (2me^2/\hbar^2)V(r) \quad (4.9)$$

Si definimos la variable adimensional R como

$$R = \{(2m)^{1/2}e/\hbar\}r \quad (4.10)$$

podemos expresar la relación de auto-consistencia en términos de la ecuación diferencial de Thomas-Fermi en (2-D)

$$R^2 \partial^2 V(R) / \partial R^2 + R \partial V(R) / \partial R - R^2 V(R) = 0 \quad (4.11)$$

La forma de la ecuación de TF en dos dimensiones ya había sido reportada en la literatura³⁵ aunque no se había empleado para realizar cálculos numéricos. La ecuación (4.11) tiene soluciones de la forma

$$V(R) = AI_0(R) + BK_0(R) \quad (4.12)$$

donde I_0 y K_0 son las funciones modificadas de Bessel de orden cero, y de primera y segunda especie respectivamente⁴⁰

Para aplicar esta solución general al problema específico, debe examinarse el comportamiento asintótico de $K_0(R)$ y de $I_0(R)$

Para $R \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} I_0(R) &\rightarrow 1 \\ K_0(R) &\rightarrow -\ln(R) \end{aligned} \quad (4.13)$$

y para $R \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} I_0(R) &\rightarrow e^R / (2\pi R)^{1/2} \\ K_0(R) &\rightarrow (\pi/2R)^{1/2} / e^{-R} \end{aligned} \quad (4.14)$$

Cuando $R \rightarrow 0$ un electrón "siente" el potencial del núcleo desnudo, pues no hay apantallamiento de la carga nuclear por otros electrones, entonces

$$\lim_{R \rightarrow 0} V(R) = -Ze \ln(R) \quad (4.15)$$

Cuando $R \rightarrow \infty$ debe cumplirse que $V(R) \rightarrow 0$ puesto que la densidad electrónica debe hacerse cero en el infinito, y el potencial es proporcional a ella.

Con las consideraciones anteriores puede verse que el potencial está dado como

$$V(R) = ZeK_0(R) \quad (4.16)$$

Ahora debe usarse este potencial para obtener información sobre la estructura de los átomos y de la tabla periódica en (2-D). El primer paso en esta dirección es establecer como se distribuyen los electrones en un átomo de acuerdo a su momentum. La derivación para el caso tri-dimensional fué presentada por Fermi ¹⁹.

En particular, debe contarse el número de electrones caracterizados por un valor dado del número cuántico de momentum angular l en un átomo con Z electrones. Esta información indicará para que valor de Z aparecerá por primera vez un valor dado de momentum angular, y de esta forma podrá conocerse el orden de llenado para los electrones.

Si el máximo momentum de un electrón es P_0 , el vector de momentum para el gas electrónico puede localizarse en cualquier lugar dentro del círculo con radio P_0 en el espacio de momentum, como puede verse en la Figura 4.1.

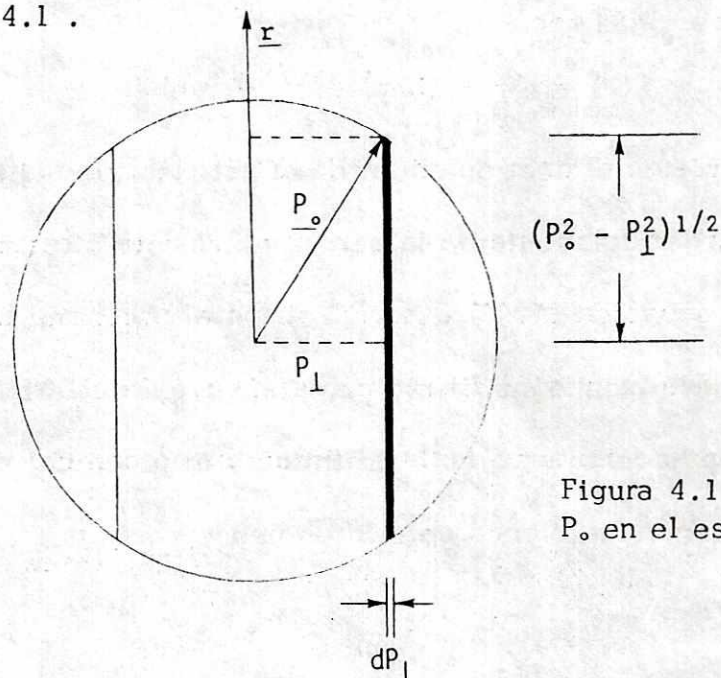


Figura 4.1 Círculo de radio P_0 en el espacio de momentum

El elemento diferencial de área, dA , en el espacio bidimensional de momentum está dado como

$$dA = 2(p_0^2 - p_{\perp}^2)^{1/2} (dp_{\perp}) \quad (4.17)$$

donde p_{\perp} es el componente perpendicular del vector de momentum.

En el espacio de fase bidimensional, el principio de exclusión y el principio de incertidumbre de Heisenberg obligan a emplear celdas de área h^2 , cada una de las cuales puede acomodar hasta dos electrones. El número de electrones por área unitaria en el espacio de fase disponible es entonces

$$N = 4 (p_0^2 - p_{\perp}^2)^{1/2} (dp_{\perp}) / h^2 \quad (4.18)$$

El momentum angular para esos electrones está dado por

$$L = r p_{\perp} \quad (4.19)$$

Por tanto, el número de electrones con momentum angular entre L y $(L+dL)$ está dado por

$$N(L) = \{ (p_0^2 - (L/r)^2)^{1/2} / h^2 r \} dL, \quad (4.20)$$

donde $2\pi r dr$ es el área de un anillo diferencial de radio r .

Si usamos las relaciones $L = \ell \hbar$ y $p_0 = 2meV(R)$, cambiamos de variable a R en la ecuación (4.20) e introducimos el potencial de TF en (2-D), obtenemos la expresión final para el número de electrones de número cuántico de momentum angular ℓ en un átomo con carga nuclear Z

$$N_{\ell}(Z) = 2/\pi \int_{R_1}^{R_2} (ZK_0(R) - \ell^2/R^2)^{1/2} dR \quad (4.21)$$

Esta integral debe evaluarse en el intervalo en el cual el argumento de la raíz es positivo. Puesto que no se encontró una solución analítica a la ecuación (4.21), ni una forma aceptable de aproximar el potencial que hiciera soluble la integral, se empleó un método de integración numérica para evaluar la expresión. En el Apéndice C se da alguna información sobre el programa empleado para resolver este problema.

El conteo de electrones debe satisfacer el requisito de neutralidad eléctrica de los átomos. Para un átomo con número atómico Z este requisito puede escribirse

$$Z = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} N_{\ell}(Z) \quad (4.22)$$

Sin embargo, las aproximaciones empleadas producen valores muy bajos para N_{ℓ} , por lo que esta suma tiene en general un valor inferior a Z . Esto puede remediarse normalizando los valores de N_{ℓ} . En el caso tridimensional se presenta un problema similar, pero en ese caso los valores de la expresión (4.22) en función de Z presentan algunas veces errores por defecto y otras veces por exceso. El modelo de TF en tres dimensiones fué trabajado extensamente por Klechkovskii³⁸, quien normalizó los resultados usando un conjunto de cargas nucleares efectivas $Z^*(Z)$. Él obtuvo una expresión analítica para estas cargas efectivas evaluando explícitamente y en forma general la expresión (4.22).

En (2-D) la falta de neutralidad eléctrica en el átomo de TF es más severa, por lo que el método de Klechkovskii no puede emplearse. Una idea más simple es introducir un factor de normalización de la forma

$(a\ell + 1)$, de manera que los valores normalizados, $N_{\ell}^*(Z)$ toman la forma

$$N_{\ell}^*(Z) = (a\ell + 1) N_{\ell}(Z) \quad (4.23)$$

El valor del parámetro a fué optimizado por el método de mínimos cuadrados para el intervalo $1 \leq Z \leq 25$, y se encontró que el valor óptimo para a es $a = 0.678 \pm 0.0005$.

Los resultados obtenidos se presentan en el Cuadro 4.1 . Además de los valores de $N_{\ell}^*(Z)$ calculados con las ecuaciones (4.21) y (4.23), también se presenta la suma (4.22) como función de Z .

2. La estructura de la tabla periódica

Los resultados presentados en el Cuadro 4.1 permiten predecir el orden relativo de energía de los niveles de los átomos multielectrónicos en (2-D). De acuerdo a los resultados este orden es

$$1s < 1p < 2s < 1d < 2p < 3s < 1f < 2d < 3p \dots$$

Puesto que, como se indicó antes, los niveles de energía para el átomo de hidrógeno en (2-D) poseen energías bastante diferentes, podría esperarse que el orden relativo fuera similar al de los átomos complejos. El orden relativo para el átomo de hidrógeno es

$$1s < 1p < 2s < 1d < 2p < 1f < 3s < 2d < 3p \dots$$

Las diferencias entre ambos órdenes se deben a repulsiones interelectrónicas presentes en los átomos multielectrónicos y obviamente ausentes en el átomo de hidrógeno. La primera diferencia entre ambos órdenes ocurre para los estados $1f$ y $3s$. En el átomo de hidrógeno el esta-

Cuadro 4.1

Distribución de electrones de acuerdo a su momentum en un átomo en (2-D). Cálculo Thomas-Fermi usando Ec. 4.21

Z	$N_0(Z)$	$N_1(Z)$	$N_2(Z)$	$N_3(Z)$	N_{tot}
1	1.34	--	--	--	1.34
2	1.89	--	--	--	1.89
3	2.32	0.76	--	--	3.08
4	2.67	1.43	--	--	4.10
5	2.99	2.01	--	--	5.00
6	3.27	2.53	--	--	5.80
7	3.54	3.00	--	--	6.54
8	3.78	3.46	--	--	7.24
9	4.01	3.84	0.48	--	8.33
10	4.23	4.06	1.15	--	9.44
11	4.43	4.63	1.79	--	10.85
12	4.63	4.97	2.38	--	11.98
13	4.82	5.30	2.97	--	13.09
14	5.00	5.62	3.51	--	14.13
15	5.18	5.94	4.04	--	15.16
16	5.35	6.24	4.55	--	16.14
17	5.51	6.53	5.03	--	17.07
18	5.67	6.81	5.52	--	18.00
19	5.83	7.08	5.97	0.20	19.08
20	5.98	7.35	6.43	0.85	20.61
21	6.13	7.60	6.86	1.47	22.06
22	6.27	7.85	7.26	2.10	23.48
23	6.41	8.10	7.69	2.68	24.88
24	6.55	8.34	8.09	3.27	26.25
25	6.68	8.57	8.49	3.83	27.57

do $1f$ tiene energía menor, mientras que en el átomo multielectrónico la situación se invierte. En presencia de repulsiones electrónicas, la distribución electrónica $3s$ tiene una energía menor, porque la función de onda pone mayor densidad electrónica cerca del núcleo, en comparación con la distribución $1f$ que está muy mermada cerca del núcleo por el factor r^ℓ en la función de onda. Esta situación es análoga a la del caso $4s, 3d$ en tres dimensiones³³. Otras diferencias pueden explicarse en forma similar.

El principio de exclusión de Pauli limita el número de electrones que pueden encontrarse en un nivel electrónico. Un estado con $\ell=0$ puede acomodar dos electrones, y estados con $\ell \neq 0$ pueden acomodar hasta cuatro electrones (cada signo de ℓ origina un estado).

El orden relativo de energías electrónicas sugerido por el modelo de TF y las restricciones impuestas por el principio de exclusión determinan que la tabla periódica en (2-D) debería tener la estructura ilustrada en la Figura 4.2. De acuerdo a los resultados obtenidos, la tabla periódica en (2-D) es muy similar a la tabla en (3-D), pero es más compacta. En (2-D) el número de elementos estables sería menor y la diversidad química estaría restringida.

Es fácil ver porque la tabla periódica tridimensional es mayor. En (3-D) el número de estados para cada valor del número cuántico de momento angular, ℓ , está dado como $2\ell + 1$, por lo que al ir aumentando el valor

Figura 4.2 La tabla periódica de los elementos en (2-D).
Para cada elemento las valencias principales se muestran en la esquina superior derecha

1 H $1s^1$	2 Be $1s^2$	3	4 C $1s^2 1p^1$	5 N $1s^2 1p^2$	6 Ne $1s^2 1p^6$
7 Na $(6)2s^1$	8 Mg $(6)2s^2$	9 Sc $(6)2s^2 1d^1$	10 Mn $(6)2s^2 1d^5$	11 Fe $(6)2s^2 1d^6$	12 Zn $(6)2s^2 1d^{10}$
13 Al $(6)2s^2 1p^1$	14 Si $(6)2s^2 1d^2 2p^1$	15 P $(6)2s^2 1d^3 2p^2$	16 S $(6)2s^2 1d^4 2p^3$	17 Cl $(6)2s^2 1d^5 2p^4$	18 Ar $(6)2s^2 1d^6 2p^6$
19 K $(16)3s^1$	20 Ca $(16)3s^2$	21 Y $(16)3s^2 2d^1 1f^6$	22 Tc $(16)3s^2 2d^2 1f^4$	23 Ru $(16)3s^2 2d^3 1f^4$	24 Rh $(16)3s^2 2d^4 1f^4$
25 Rb $(30)4s^1$	26 Sr $(30)4s^2$	27 La $(30)4s^2 3d^1 2f^6$	28 Re $(30)4s^2 3d^2 2f^4$	29 Os $(30)4s^2 3d^3 2f^4$	30 Ir $(30)4s^2 3d^4 2f^4$
31 Ga $(16)3s^1$	32 Ge $(16)3s^2 1d^1$	33 As $(16)3s^2 1d^2 1f^4$	34 Se $(16)3s^2 1d^3 1f^4$	35 Br $(16)3s^2 1d^4 1f^4$	36 Kr $(16)3s^2 1d^5 1f^4$
37 Rb $(30)4s^1$	38 Sr $(30)4s^2$	39 La $(30)4s^2 3d^1 2f^6$	40 Re $(30)4s^2 3d^2 2f^4$	41 Os $(30)4s^2 3d^3 2f^4$	42 Ir $(30)4s^2 3d^4 2f^4$
43 Tl $(16)3s^1$	44 Pb $(16)3s^2 1d^1$	45 Bi $(16)3s^2 1d^2 1f^4$	46 Po $(16)3s^2 1d^3 1f^4$	47 At $(16)3s^2 1d^4 1f^4$	48 Rn $(16)3s^2 1d^5 1f^4$
49 Fr $(30)4s^1$	50 Ra $(30)4s^2$	51 La $(30)4s^2 3d^1 2f^6$	52 Re $(30)4s^2 3d^2 2f^4$	53 Os $(30)4s^2 3d^3 2f^4$	54 Ir $(30)4s^2 3d^4 2f^4$
55 Cs $(30)4s^1$	56 Ba $(30)4s^2$	57 La $(30)4s^2 3d^1 2f^6$	58 Re $(30)4s^2 3d^2 2f^4$	59 Os $(30)4s^2 3d^3 2f^4$	60 Ir $(30)4s^2 3d^4 2f^4$
61 La $(30)4s^2 3d^1 2f^6$	62 Ce $(30)4s^2 3d^2 2f^4$	63 Pr $(30)4s^2 3d^3 2f^4$	64 Nd $(30)4s^2 3d^4 2f^4$	65 Pm $(30)4s^2 3d^5 2f^4$	66 Sm $(30)4s^2 3d^6 2f^4$
67 Eu $(30)4s^2 3d^7 2f^4$	68 Gd $(30)4s^2 3d^8 2f^4$	69 Tb $(30)4s^2 3d^9 2f^4$	70 Dy $(30)4s^2 3d^{10} 2f^4$	71 Ho $(30)4s^2 3d^{11} 2f^4$	72 Er $(30)4s^2 3d^{12} 2f^4$
73 Lu $(30)4s^2 3d^{13} 2f^4$	74 Hf $(30)4s^2 3d^2 2f^4$	75 Ta $(30)4s^2 3d^3 2f^4$	76 W $(30)4s^2 3d^4 2f^4$	77 Re $(30)4s^2 3d^5 2f^4$	78 Os $(30)4s^2 3d^6 2f^4$
79 Ir $(30)4s^2 3d^7 2f^4$	80 Pt $(30)4s^2 3d^8 2f^4$	81 Au $(30)4s^2 3d^9 2f^4$	82 Hg $(30)4s^2 3d^{10} 2f^4$	83 Tl $(30)4s^2 3d^{11} 2f^4$	84 Pb $(30)4s^2 3d^{12} 2f^4$
85 Bi $(30)4s^2 3d^{13} 2f^4$	86 Po $(30)4s^2 3d^{14} 2f^4$	87 At $(30)4s^2 3d^{15} 2f^4$	88 Rn $(30)4s^2 3d^{16} 2f^4$	89 Fr $(30)4s^2 3d^{17} 2f^4$	90 Ra $(30)4s^2 3d^{18} 2f^4$

19 Ce $(16)3s^2 1f^1$	20 Pr $(16)3s^2 1f^2$	21 Nd $(16)3s^2 1f^3$	22 Pm $(16)3s^2 1f^4$
33 Eu $(30)4s^2 2f^1$	34 Gd $(30)4s^2 2f^2$	35 Tb $(30)4s^2 2f^3$	36 Dy $(30)4s^2 2f^4$

de ℓ , el número de estados posibles crece rápidamente. Así, las series de elementos representativos tienen seis elementos, las series de transición diez, las tierras raras catorce, etc.

En (2-D), cada valor de ℓ diferente de cero solo produce dos estados por lo que las series de elementos representativos, las series de transición y las tierras raras sólo tienen cuatro elementos cada una. La razón básica para la diferencia en tamaño de la tabla periódica es que los estados de momentum angular son más numerosos en (3-D) que en (2-D).

Es importante notar la existencia de grupos $(n + \ell)$ en el Aufbau de (2-D). Esta situación, similar a la de (3-D), permite establecer un análogo bidimensional a la regla de Madelung. En átomos neutros en (2-D), los niveles electrónicos se llenan en orden de valor creciente de $n + \ell$, y para estados con igual valor de esta suma, el orden de llenado va de acuerdo a valor creciente de n^{36} . Por tanto, un esquema mnemotécnico como el que se muestra en la Figura 4.3 puede emplearse para recordar el orden en el que deben añadirse electrones para formar átomos en (2-D).

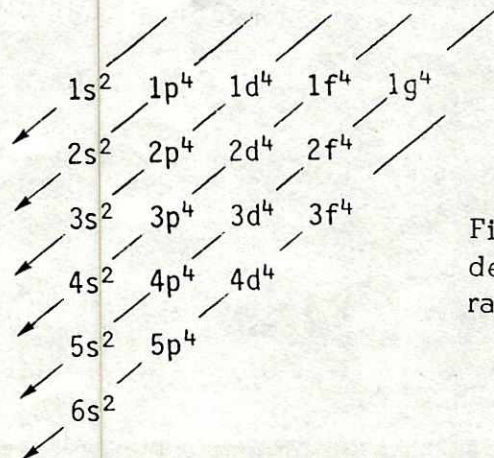


Figura 4.3 Orden en el que deben añadirse electrones para construir átomos en (2-D)

La identificación de los elementos de (2-D) con sus análogos en (3-D) puede ser útil, pero hay una cierta arbitrariedad en las elecciones. La configuración electrónica de los elementos proporciona información sobre su capacidad de combinación y el comportamiento químico que podría esperarse de ellos, y permite una identificación tentativa. Estos aspectos y otros relacionados son discutidos por Aragón⁴¹.

3. Discusión

El modelo de Thomas-Fermi proporciona una primera aproximación aceptable a la estructura de átomos complejos. En (3-D) las predicciones cualitativas del modelo pueden compararse con observaciones experimentales, y muestran un grado aceptable de coincidencia. Esto da confianza en los resultados obtenidos para (2-D).

Podrían emplearse versiones más refinadas del modelo de TF, pero esto complicaría los cálculos considerablemente, y entonces otros métodos, como tratamientos de campo auto-consistente competirían favorablemente. La versión más simple del modelo de TF produce, con un mínimo esfuerzo, datos con precisión adecuada para los objetivos de este trabajo.

Es interesante notar que si en (3-D) se rotularan los estados electrónicos en términos del número cuántico radial, como se hizo en (2-D), el orden de llenado que se obtendría no podría representarse por medio de una figura de geometría simple análoga a la Figura 4.3. Esto se debe

a la presencia de degenerancia adicional en el átomo de hidrógeno en (3-D), la cual hace que todas las líneas diagonales en la Figura 4.3 contengan estados con la misma energía.

Por otra parte, si como se hace normalmente, se rotulan los estados del átomo tridimensional con el número cuántico principal, $n = n_r + \ell + 1$ entonces se obtiene una tabla rearmada de estados en la cual las nuevas diagonales representan el orden de llenado de átomos multielectrónicos conocido como la regla $(n + \ell)$ o regla de Madelung.

El resultado final es que las tablas periódicas de los elementos tienen una forma análoga aun cuando los niveles de energía para el átomo de hidrógeno difieren considerablemente en cada dimensionalidad. Esta no resulta una observación obvia cuando se contempla por primera vez la estructura del átomo de hidrógeno en (2-D).

Pueden asignarse nombres a los átomos en (2-D) en base a argumentos relativamente simples. Por ejemplo, en (2-D) después de llenar el orbital $1s$ debe llenarse el orbital $1p$, por lo que el gas noble tridimensional helio, no existe en (2-D). Por tanto, el primer gas noble será neón, el primer átomo en (2-D) en alcanzar la configuración llena $ns^2 np^4$, con $n=1$. Puesto que en (2-D) el átomo que sigue a hidrógeno no es un gas noble, debe ser llamado berilio.

El tercer átomo bidimensional es interesante, puesto que tiene tres electrones. Puede perder estos tres electrones o ganar otros tres para alcanzar una configuración estable. Este átomo tendrá la capacidad de

formar enlaces covalentes y cadenas largas, por lo que puede nombrarse carbono. El siguiente átomo puede llamarse oxígeno o nitrógeno, y por conveniencia en este trabajo se le llamará oxígeno. Finalmente, los átomos que se encuentran justo antes de los gases nobles necesitan solo un electrón para alcanzar configuraciones completamente llenas, y pueden ser llamados halógenos.

Para las series de transición puede observarse que elementos corresponden a configuraciones llenas o semi llenas, y a los átomos con estas características se les han dado los nombres de sus análogos tridimensionales. Otros elementos fueron bautizados con los nombres que parecieron más razonables y convenientes.

V. CONCLUSIONES

Para tener una imagen global de los resultados obtenidos es conveniente hacer una breve revisión de los mismos.

Se planteó la ecuación de Schrödinger para el átomo hidrogénico en (2-D), empleando el potencial logarítmico consistente con el teorema de Gauss. La ecuación resultante se resolvió empleando un procedimiento de variación lineal en el cual se usó un conjunto base escalado. De esta forma se garantizó la satisfacción del teorema del virial, y se obtuvieron valores para los niveles energéticos electrónicos del átomo de hidrógeno.

Al comparar los resultados obtenidos para los niveles de energía del átomo hidrogénico con valores reportados anteriormente, se observa un grado aceptable de coincidencia, aunque los valores presentados aquí son más bajos, especialmente para los estados s . Con esto se obtuvo en forma definitiva el siguiente ordenamiento energético para los niveles hidrogénicos en (2-D):

$$1s < 1p < 2s < 1d < 2p < 1f < 3s < 2d < 3p < 1g < 2f < 4s \dots$$

Este arreglo posee la característica que niveles consecutivos están bastante separados en energía, y por tanto se esperaba que en el caso de átomos multielectrónicos se presente un orden similar.

Para obtener más información sobre la estructura de átomos multielectrónicos, se empleó el modelo de Thomas-Fermi adaptado a (2-D).

Este modelo se escogió por su simplicidad, pues aunque solo produce resultados cualitativamente correctos, esto es suficiente para establecer la estructura general que tiene la tabla periódica en (2-D). Obviamente se esperaba que hubieran diferencias entre el comportamiento observado y las predicciones del modelo estadístico, tal y como ocurrió en tres dimensiones, donde se requirió una buena cantidad de trabajo experimental para llegar a establecer la forma definitiva de la clasificación periódica⁴².

El modelo de Thomas-Fermi tiene la ventaja de producir resultados independientes del valor de la carga nuclear, es decir predice un orden general de llenado, que en el caso de (2-D) resulta ser:

$$1s < 1p < 2s < 1d < 2p < 3s < 1f < 2d < 3p \dots$$

Como se esperaba, este orden coincidió bien con el predicho para el átomo hidrogénico, y pueden ofrecerse explicaciones simples para justificar las diferencias observadas con el orden de llenado hidrogénico. Este ordenamiento de niveles lleva naturalmente a la estructura para la tabla periódica de los elementos en (2-D) mostrada en la Figura 4.2 .

La estructura de las tablas periódicas en dos y tres dimensiones resultan ser bastante similares, aun cuando los átomos de hidrógeno son muy distintos en ambas dimensionalidades. Esta diferencia se explica por la existencia de degenerancia adicional en el átomo de hidrógeno en (3-D), la cual no está presente en el átomo de (2-D).

La determinación de la estructura de la tabla periódica en (2-D) no es útil solo como información aislada; también ayuda a comprender mejor cuales

son los factores que influyen en la estructura de la tabla de tres dimensiones. El efecto del aufbau multielectrónico, la importancia de la distribución de posibles estados de momentum angular e incluso el arreglo dentro de la clasificación periódica de átomos con características distintivas, son todos aspectos que deben considerarse con cuidado, y esto contribuye a la mejor comprensión de su efecto.

El aufbau multielectrónico indica el orden en que los niveles electrónicos disponibles deberán llenarse y con ello determina cual será el arreglo general de la clasificación periódica. La distribución de estados de momentum angular determina el número de estados con momentum angular dado que están disponibles, y es el factor que decide el número de elementos que formarán cada grupo de la clasificación, es decir influye directamente en la diversidad de los elementos químicos.

Una vez que se ha establecido la estructura de la tabla periódica, se dispone de una base firme para hacer una identificación preliminar de los elementos de (2-D) con sus análogos de tres dimensiones. Esta identificación no solo brinda una nomenclatura adecuada para discutir las posibilidades de comportamiento químico en (2-D) sino que además facilita el manejo de los elementos pues los asocia con algo real de cuyo comportamiento se tiene una idea más concreta.

La química en (2-D) puede construirse ampliamente en base a analogías con el comportamiento observado para tres dimensiones. Aunque este punto no se desarrolló como parte del presente trabajo, Aragón⁴¹ ha señala-

do los lineamientos básicos que podría seguir la química de un universo con dos dimensiones espaciales.

Además de trabajar un poco con química orgánica e inorgánica, este autor estudió las posibilidades que presenta la bioquímica en un universo plano. De acuerdo a sus resultados, si se substituye adecuadamente al nitrógeno (que no existe en (2-D)), pueden construirse moléculas análogas a aminoácidos, y también es factible la existencia de otras biomoléculas complejas como por ejemplo carbohidratos y otras, incluso ADN. Sin embargo, como el autor señala, existen muchas restricciones impuestas por la dimensionalidad reducida, las cuales son especialmente importantes para el trabajo de enzimas y otros compuestos que requieran la acción simultánea de diversas moléculas, lo cual es dificultado por la existencia de impedimentos estéricos serios.

Sin embargo, Aragón ha señalado apropiadamente que este tipo de trabajo es en buena parte especulativo, y se requiere realizar muchos cálculos para confirmar la posibilidad de que las reacciones propuestas se realicen.

Los trabajos adicionales en esta área podrían incluir cálculos para confirmar la estructura de ciertos átomos para los cuales las predicciones del modelo estadístico no son muy precisas. Además, podrían calcularse moléculas diatómicas simples en (2-D) cuyo comportamiento fuera ilustrativo, como por ejemplo hidruros de átomos del primer período.

Para confirmar las proposiciones sobre las áreas de química orgánica y bioquímica sería necesario realizar cálculos mucho más complejos pues están involucradas moléculas más grandes y probablemente no podrían verificarse algunos aspectos por no estar accesible la posibilidad de comprobación experimental.

Puede decirse en definitiva, que la investigación de la química en un universo de dos dimensiones espaciales es interesante por la información y comprensión que proporciona y además porque muchos de los problemas que se presentan brindan la oportunidad de ejercitar el empleo de diversos métodos y conceptos desarrollados originalmente para estudiar sistemas en tres dimensiones.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. C. H. Hinton, An Episode of Flatland (Swan Sonnenschein & Co., London, 1907), citado por M. Gardner, *Sci. Am.* 243, 14 (1980)
2. A. K. Dewdney, Editor. A Symposium on Two-Dimensional Science and Technology (University of Western Ontario, Canada, 1981)
3. A. K. Dewdney, The Planiverse (Simon & Schuster, Inc., New York, 1981)
4. B. Zaslav and M. Zandler, *Am.J.Phys.* 35, 1118(1967); J. Weng-Huang and A. Kuzycki, *Am.J.Phys.* 47, 1005(1979); M.M. Nieto, *Am.J.Phys.* 47, 1067(1979)
5. P. Reiser in A Symposium on Two-Dimensional Science and Technology, edited by A. K. Dewdney (University of Western Ontario, Canada, 1981)
6. S. T. Epstein, The Variation Method in Quantum Chemistry (Academic Press, New York, 1974)
7. J. P. Lowe, Quantum Chemistry (Academic Press, New York, 1978) Appendix 4
8. *ibid.*, Chap. 9
9. F. S. Acton, Numerical Methods that Work (Harper & Row, New York, 1970)
10. R. W. Hamming, Numerical Methods for Scientists and Engineers 2nd. ed. (McGraw-Hill, New York, 1973)
11. H. Cárdenas, E. Lluis, F. Raggi y F. Tomás, Algebra Superior (Editorial Trillas, México, 1974)
12. J. Goodisman, Diatomic Interaction Potential Theory (Academic Press, New York, 1973)
13. L. Pauling and E.B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics (McGraw-Hill, New York, 1935)

14. S.M. Blinder, *Am.J.Phys.* 33, 431(1965)
15. F.L. Pilar, Elementary Quantum Chemistry (McGraw-Hill, New York, 1968)
16. D.R. Hartree, *Proc.Cambridge Philos.Soc.* 24, 111 (1927)
17. S.M. Blinder, *Am.J.Phys.* 33, 431 (1965) Appendix B
18. L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos.Soc.* 23, 542(1926)
19. E. Fermi, *Zeits. für Physik*, 48, 73(1928)
20. E.U. Condon and H. Odabasi, Atomic Structure (Cambridge University Press, Cambridge, 1980)
21. P. Gombás, *Rev.Mod.Phys.* 35, 512 (1963)
22. N.H. March, Self-Consistent Fields in Atoms (Pergamon Press, New York, 1975)
23. R. Latter, *Phys.Rev.* 99, 510(1955)
24. G.S. Handler, *J. Chem.Phys.* 43, S253 (1965)
25. A. Frost, R. Kellogg and E. Curtis, *Rev.Mod.Phys.* 32, 313 (1960)
26. S.P. Alliluev, *Sov. Phys. JETP* 6, 156 (1958)
27. D.R. Herrick, *J.Math.Phys.* 16, 281 (1975)
28. S.R. Aragón in A Symposium on Two-Dimensional Science and Technology edited by A.K. Dewdney (University of Western Ontario, Canada, 1981)
29. I.R. Lapidus, *Am.J.Phys.* 50, 155 (1982)
30. D.L. Landau and M. Lifshitz, The Classical Theory of Fields (Pergamon Press, New York, 1971)
31. W.H. Shaffer, *Rev.Mod.Phys.* 16, 245 (1944)
32. J.P. Lowe, Quantum Chemistry (Academic Press, New York, 1978) Appendix 10

33. Ira N. Levine, Physical Chemistry (McGraw-Hill, New York, 1983)
34. E.H. Lieb, Rev.Mod.Phys. 48, 555 (1976)
35. G.F. Kventsel and J. Katriel, Phys.Rev. A 24, 2299 (1981)
36. D. Pan Wong, J.Chem.Educ. 56, 714 (1979)
37. T.J. Tietz, J.Chem.Phys. 23, 1167 (1955)
38. V.M. Klechkovskii, Sov.Phys. JETP 14, 334 (1962); Opt. Spectrosc. (USSR) 12, 238 (1962); Opt. Spectrosc. (USSR) 19, 245 (1965)
39. R.M. Eisberg, Fundamentals of Modern Physics (John Wiley & Sons, New York, 1961)
40. G.N. Watson, A Treatise on the Theory of Bessel Functions 2nd. ed. (Cambridge Univ. Press, London, 1966)
41. S.R. Aragón in A Second Symposium on Two-Dimensional Science and Technology, edited by A.K. Dewdney (University of Western Ontario, Canada, 1984)
42. L. Ruby, Am.J.Phys. 52, 14 (1984)
43. I.S. Gradshtein and I.M. Ryzhik, Table of Integrals, Series, and Products 4 th ed. (Academic Press, New York, 1965)

APENDICE A

Evaluación de elementos de la matriz del hamiltoniano

Para completar la evaluación de los elementos de la matriz del hamiltoniano es necesario evaluar las integrales

$$\langle F_{nl}(x^2) | x^2 | F_{ml}(x^2) \rangle \quad (\text{A.1})$$

y

$$\langle F_{nl}(x^2) | \ln(x) | F_{ml}(x^2) \rangle \quad (\text{A.2})$$

donde

$$F_{nl}(x^2) = \left[\frac{n!}{(n+l)!} \right]^{1/2} x^l e^{-x^2/2} \mathcal{L}_n^l(x^2), \quad l \geq 0 \quad (\text{A.3})$$

La evaluación de la integral (A.1) puede realizarse de la siguiente forma. Podemos escribir la integral explícitamente como

$$\langle F_{nl}(x^2) | x^2 | F_{ml}(x^2) \rangle = 2 \left[\frac{n!m!}{(n+l)!(m+l)!} \right]^{1/2} \int_0^{\infty} x^{2(l+1)} e^{-x^2} \mathcal{L}_n^l(x^2) \mathcal{L}_m^l(x^2) x dx \quad (\text{A.4})$$

Si hacemos

$$y = x^2, \quad dy = 2x dx$$

tenemos que

$$\langle F_{nl}(y) | y | F_{ml}(y) \rangle = \left[\frac{n!m!}{(n+l)!(m+l)!} \right]^{1/2} \int_0^{\infty} y^{(l+1)} e^{-y} \mathcal{L}_n^l(y) \mathcal{L}_m^l(y) dy \quad (\text{A.5})$$

Podemos usar la relación de recurrencia satisfecha por los polinomios asociados de Laguerre ⁴³

$$y \mathcal{L}_n^l(y) = (2n+l+1) \mathcal{L}_n^l(y) - (n+1) \mathcal{L}_{n+1}^l(y) - (n+l) \mathcal{L}_{n-1}^l(y)$$

y escribir

$$\begin{aligned} \langle F_{nl}(y) | y | F_{ml}(y) \rangle &= (2n+l+1) \delta_{nm} - (n+1) \left[\frac{n!m!(n+l+1)!^2}{(n+l)!(m+l)!(n+1)!^2} \right]^{1/2} \delta_{m,n+1} \\ &\quad - (n+l) \left[\frac{n!m!(n+l-1)!^2}{(n+l)!(m+l)!(n-1)!^2} \right]^{1/2} \delta_{m,n-1} \quad (\text{A.6}) \end{aligned}$$

por lo que

$$\langle F_{nl}(Y) | Y | F_{ml}(Y) \rangle = (2n+l+1) \delta_{mn} - \sqrt{(n+1)(n+l+1)} \delta_{m,n+1} - \sqrt{n(n+l)} \delta_{m,n-1} \quad (\text{A.7})$$

Para evaluar la integral (A.2) puede seguirse el procedimiento siguiente. La integral puede escribirse explícitamente como

$$\begin{aligned} \langle F_{nl}(x^2) | \ln(x) | F_{ml}(x^2) \rangle &= \frac{1}{2} \langle F_{nl}(Y) | \ln(Y) | F_{ml}(Y) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{n!m!}{(n+l)!(m+l)!} \right]^{1/2} \int_0^\infty Y^l e^{-Y} \mathcal{L}_n^l(Y) \mathcal{L}_m^l(Y) \ln(Y) dY \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

y podemos escribir el polinomio asociado de Laguerre como

$$\mathcal{L}_n^l(Y) = \sum_{j=0}^n (-)^j \binom{n+l}{n-j} \frac{Y^j}{j!} \quad (\text{A.9})$$

Ahora

$$\begin{aligned} \int_0^\infty Y^l e^{-Y} \mathcal{L}_n^l(Y) \mathcal{L}_m^l(Y) \ln(Y) dY &= \sum_{k=0}^n \sum_{k'=0}^m (-)^{k+k'} \binom{n+l}{n-k} \binom{m+l}{m-k'} \frac{1}{k!k'} \\ &\otimes \int_0^\infty Y^{l+k+k'} e^{-Y} \ln(Y) dY \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

pero ⁴³

$$\int_0^\infty Y^p e^{-Y} \ln Y dY = p! \left[1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots + \frac{1}{p} - C \right] \quad (\text{A.11})$$

donde C es la constante de Euler, y $C = 0.577216$.

Por tanto si definimos

$$\frac{1}{2} \langle F_{nl}(Y) | \ln(Y) | F_{ml}(Y) \rangle \equiv \Delta_{nm}^l$$

tenemos que

$$\begin{aligned} \Delta_{nm}^l &= \frac{1}{2} \left[\frac{n!m!}{(n+l)!(m+l)!} \right]^{1/2} \sum_{k=0}^n \sum_{k'=0}^m (-)^{k+k'} \binom{n+l}{n-k} \binom{m+l}{m-k'} \frac{(\ell+k+k')}{k!k'} \\ &\otimes \left[1 + \frac{1}{2} + \dots + \frac{1}{\ell+k+k'} - C \right] \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

por lo que el elemento de la matriz del hamiltoniano tiene la forma final

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{nm}^l &= \left[\alpha_l (2n+l+1) - \frac{1}{2} \ln \alpha_l \right] \delta_{nm} + \Delta_{nm}^l \\ &+ \alpha_l \left[\sqrt{(n+1)(n+l+1)} \delta_{m,n+1} + \sqrt{n(n+l)} \delta_{m,n-1} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Debe señalarse que se emplearon algunas simplificaciones para realizar los cálculos. Algunas de estas simplificaciones se mencionan a continuación.

Los elementos de la matriz del hamiltoniano que no están situados ni en la diagonal principal ni en las codiagonales de la matriz, no dependen del orden de la matriz ni del valor del factor de escala α_λ . Por lo tanto, si se calculan los valores propios de energía en el orden

$$n\lambda, (n+1)\lambda, (n+2)\lambda, \text{ etc.}$$

no es necesario recalcularse todos los elementos de la matriz H al aumentar el tamaño de la base; solo deben recalcularse los elementos de la diagonal principal y las codiagonales (que dependen de α_λ , el cual a su vez depende del tamaño de la base) y añadir los elementos que no se habían calculado previamente. Esta es una observación importante, pues se encontró que el paso determinante de la velocidad a la cual podían realizarse los cálculos era la generación de la matriz H, que requiere una cantidad grande de trabajo numérico al aumentar el tamaño de la base.

Por la forma relativamente compleja que tienen los términos Δ_{nm}^λ , su evaluación puede requerir bastante trabajo. Se encontraron expresiones simplificadas para algunos casos especiales como Δ_{00}^λ y Δ_{n0}^λ , pero no se obtuvo una expresión general más simple para Δ_{nm}^λ .

La observación de los valores numéricos computados para Δ_{nm}^λ condujo a la obtención empírica de una expresión para Δ_{nm}^0 .

Para los elementos diagonales

$$\Delta_{nn}^0 = \frac{1}{2} \left\{ \left[\sum_{\lambda=1}^n \lambda^{-1} \right] - C \right\} \quad (\text{A.14})$$

Para elementos codiagonales

$$\Delta_{n,n+1}^0 = -\frac{1}{2} \quad (\text{A.15})$$

Para elementos no diagonales ni codiagonales

$$\Delta_{nm}^0 = -[2(m-n)]^{-1} \quad (\text{A.16})$$

Debe recordarse que la matriz del hamiltoniano es simétrica. En las expresiones anteriores los valores de m y n empiezan desde cero (el primer elemento de la primera fila de la matriz se rotularía como H_{00}^λ)

La inspección de los valores de los elementos de la matriz para valores de λ diferentes de cero sugiere que podrían encontrarse relaciones simplificadas para Δ_{nm}^λ con $\lambda \neq 0$, pero estas relaciones no se obtuvieron. En todo caso, cualquier expresión simplificada debería obtenerse directamente de la expresión (A.12) para dejar bien establecida su validez.

APENDICE B

Cómputo de valores propios para el átomo hidrogénico en dos dimensiones

La mayor parte del trabajo numérico implicado en la resolución del problema hidrogénico fué realizado con las subrutinas presentadas por Lowe³². Estas subrutinas se emplearon para realizar todo el proceso de tridiagonalización y búsqueda de valores y vectores propios. Los listados de estos programas y detalles sobre su funcionamiento pueden encontrarse en la referencia original, por lo que en este apéndice solo se describirán las partes adicionales del programa empleado. Un listado de este material se presenta al final del apéndice.

Todo el proceso de cálculo es controlado por el programa principal HIDRO. Como primer paso se ingresan los valores de los números cuánticos que identifican al estado electrónico cuya energía se desea calcular. Además deben proporcionarse las tolerancias que se requerirán en los valores de energía y del factor de escala α_{ℓ} .

Para calcular el valor propio de energía es necesario conocer el valor de α_{ℓ} que se empleará. Este valor puede ser ingresado en forma directa o puede ser calculado por el programa. La energía depende drásticamente del valor de α_{ℓ} , por lo que es necesario conocer este parámetro con relativa exactitud. Una parte importante del programa está relacionada con la búsqueda del valor óptimo de α_{ℓ} para un tamaño de la base y un valor de ℓ dados. El proceso de búsqueda no-secuencial de α_{ℓ} se describe más adelante.

Una vez que se conoce el valor del factor de escala que se empleará, el programa genera la matriz del hamiltoniano. Es necesario definir cual será el intervalo en el que se buscarán los valores propios de energía. Para hacerlo se presentan dos opciones. Los límites del intervalo pueden ser definidos por el usuario del programa. Alternativamente, el programa puede calcularlos a partir de la norma de la matriz del hamiltoniano.

Cuando el proceso anterior se ha completado se emplean las subrutinas de tridiagonalización y se calculan el valor y el vector propios buscados. Para realizar su trabajo, el programa HIDRO emplea además algunas subrutinas cuya función se describe brevemente.

La subrutina PREP llama a la subrutina LIN que genera la matriz del hamiltoniano y solicita o calcula los límites del intervalo de búsqueda de las energías.

La subrutina LIN calcula la matriz del hamiltoniano empleando la expresión (3.21). Esta subrutina utiliza a su vez a la subrutina BINOM, que calcula coeficientes binomiales; y las funciones FACT, que calcula factoriales, y SERIE que calcula la suma $[1+1/2+\dots+1/(\ell+k+j)-C]$. Para realizar los cálculos para los estados con $\ell = 0$ se usó una versión del programa que empleaba las expresiones simplificadas para Δ_{nm}^0 que se mencionan en el Apéndice A.

La subrutina PALFA puede usarse para calcular un valor del factor de escala a partir del vector propio del estado correspondiente. Cálculos alternos iterativos del vector propio y del factor de escala permiten encontrar el valor óptimo de éste último. En la práctica, este procedimiento mostró una convergencia muy lenta y no fue utilizado. Para optimizar el valor del factor de escala se empleó el método de búsqueda que se describe a continuación.

La energía de un estado presenta un valor mínimo para un valor dado del factor de escala, que se considera el valor óptimo de este parámetro. Para comenzar el proceso de búsqueda se seleccionan dos valores arbitrarios del factor de escala que definen los límites del intervalo inicial de búsqueda. A continuación se encuentran dos valores intermedios del factor de escala de manera que el intervalo de búsqueda quede dividido en tres segmentos iguales. Se evalúa la energía para cada uno de los cuatro valores del factor de escala seleccionados y los valores de energía se comparan entre sí.

El intervalo de búsqueda puede o no incluir al valor óptimo del factor de escala. Ambas situaciones se muestran esquemáticamente en la Figura B.1.

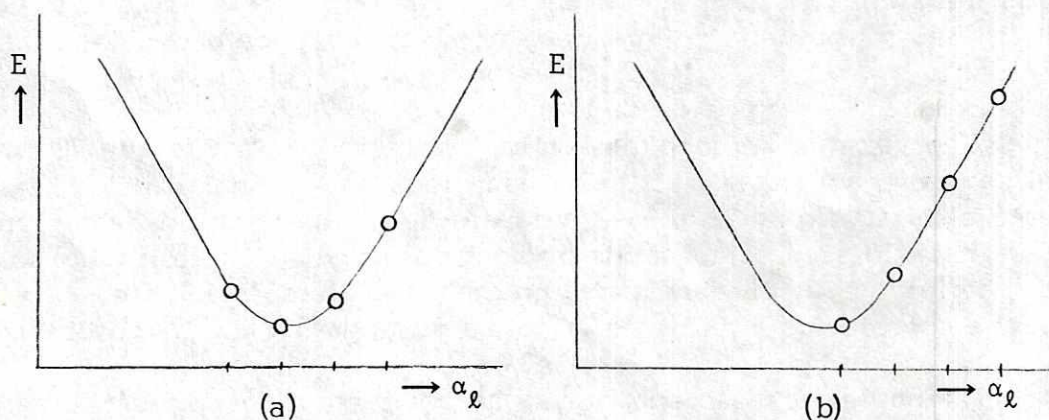


Figura B. 1

Si el intervalo incluye al valor óptimo de α_g (Figura B.1 (a)) la región de búsqueda debe reducirse eliminando a alguno de los dos segmentos laterales en que fué dividida. Se decide cual de ellos debe eliminarse comparando las energías para los dos valores intermedios del factor de escala. Se elimina el segmento que se encuentra del lado del punto intermedio con energía mayor.

Si el valor óptimo del factor de escala no está comprendido en la región de búsqueda, ésta es extendida. Para decidir hacia que lado debe prolongarse se comparan los pares de puntos extremos. El intervalo se extiende en la dirección del par de puntos que no cumplen con la condición de que la energía correspondiente al punto extremo sea mayor que la del punto intermedio más cercano.

&HID77 T=00004 IS ON CR09999 USING 00108 BLKS R=0000

```

0001 FTN4
0002 C      (830529.1121)
0003      PROGRAM HIDRO
0004      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
0005      DIMENSION A(25,25),P(25,25),V(25),VTRAB(25)
0006      NBAUX=1
0007      GO TO 3000
0008 1      WRITE(1,3001)
0009 3001   FORMAT("DESEA CAMBIAR DE BASE?")
0010      READ(1,1102) NIDEC
0011      IF(NIDEC.EQ.2HSI) NBAUX=NBAUX+1
0012      IF(NIDEC.NE.2HSI) GO TO 3002
0013 3000   NDEF=0
0014      WRITE(1,1000)
0015      READ(1,*) NB
0016 3002   WRITE(1,4)
0017 4      FORMAT("BUSQUEDA NO SECUENCIAL DE ENERG (SI o NO)")
0018      READ(1,1102) NVI
0019      WRITE(1,1001)
0020      READ(1,*) L,NE
0021      WRITE(1,1002)
0022      READ(1,1003) ACCA
0023      WRITE(1,2033)
0024 2033   FORMAT("INGRESE EL VALOR DE LA TOLERANCIA DE ENERGIA")
0025      READ(1,1003) ACC
0026      WRITE(1,1004)
0027      READ(1,*) NPRINT
0028      WRITE(1,1100)
0029 1100   FORMAT("INDIQUE EL # DE UNIDAD LOGICA DE IMPRESION")
0030      READ(1,*) NIMPR
0031      WRITE(1,2020)
0032 2020   FORMAT("Va a ingresar los limites de busqueda de energias?")
0033      READ(1,1102) NZUP
0034      IF(NZUP.NE.2HSI) GO TO 2021
0035      WRITE(1,2022)
0036 2022   FORMAT("Ingrese los valores de ZLOWER y ZUPPER")
0037      READ(1,*) ZLOWER,ZUPPER
0038      ZLOWE1=ZLOWER
0039      ZUPPE1=ZUPPER
0040 2021   WRITE(1,1101)
0041 1101   FORMAT("Desea ingresar un valor inicial de alfa (si o no)")
0042      READ(1,1102) NDALF
0043 1102   FORMAT(A2)
0044      IF(NDALF.NE.2HSI) GO TO 1110
0045      WRITE(1,1103)
0046 1103   FORMAT("INGRESE EL VALOR INICIAL DE ALFA")
0047      READ(1,*) ALFA
0048      CALL PREP(NB,L,ALFA,NZUP,A,ZLOWE1,ZUPPE1,ZLOWER,ZUPPER,NSAL1
0049      A,NBAUX)
0050      CALL ENERG(NB,NE,1,0,NPRINT,ZLOWER,ZUPPER,ACC,A,P,V,NIMPR,NV
0051      GO TO 100
0052 1110   WRITE(1,2100)
0053 2100   FORMAT("INGRESE LOS VALORES DEL INICIO Y EL FINAL",/,
0054      A"DEL INTERVALO DE BUSQUEDA DE ALFA (formato *)")
0055      READ(1,*) PINAL,ENAL
0056      NSAL=0
0057      NSAL1=0

```

```

0058      IF (NDEF.EQ.2HSI) NSAL1 = 1
0059      ALANT=0.0 D0
0060  2001  DELTA=(ENAL-PINAL)/3.0 D0
0061      PTO1=PINAL+DELTA
0062      PTO2=ENAL-DELTA
0063      WRITE(1,2101) PINAL,PTO1,PTO2,ENAL
0064  2101  FORMAT("LOS PUNTOS SON:",4F15.8)
0065      IF(NSAL.NE.0)GO TO 2002
0066      ALFA=PINAL
0067      CALL PREP(NB,L,ALFA,NZUP,A,ZLOWE1,ZUPPE1,ZLOWER,ZUPPER,NSAL1
0068      A,NBAUX)
0069      WRITE(1,2)
0070  2      FORMAT("Matriz inicial generada. Desea hacer cambios?")
0071      READ(1,1102) NDEF
0072      IF(NDEF.EQ.2HSI) GO TO 1
0073      CALL ENERG(NB,NE,1,0,NPRINT,ZLOWER,ZUPPER,ACC,A,P,V,NIMPR,NVI)
0074      WRITE(1,3)
0075  3      FORMAT("Se ha calculado la primera energia. Cambios?")
0076      READ(1,1102) NDEF
0077      IF(NDEF.EQ.2HSI) GO TO 1
0078      ENFI1=V(NE)
0079      NSAL1=1
0080      ALFA=ENAL
0081      CALL PREP(NB,L,ALFA,NZUP,A,ZLOWE1,ZUPPE1,ZLOWER,ZUPPER,NSAL1
0082      A,NBAUX)
0083      CALL ENERG(NB,NE,1,0,NPRINT,ZLOWER,ZUPPER,ACC,A,P,V,NIMPR,NVI)
0084      ENFI4=V(NE)
0085  2002  ALFA=PTO1
0086      CALL PREP(NB,L,ALFA,NZUP,A,ZLOWE1,ZUPPE1,ZLOWER,ZUPPER,NSAL1
0087      A,NBAUX)
0088      CALL ENERG(NB,NE,1,0,NPRINT,ZLOWER,ZUPPER,ACC,A,P,V,NIMPR,NVI)
0089      ENFI2=V(NE)
0090      ALFA=PTO2
0091      CALL PREP(NB,L,ALFA,NZUP,A,ZLOWE1,ZUPPE1,ZLOWER,ZUPPER,NSAL1
0092      A,NBAUX)
0093      CALL ENERG(NB,NE,1,0,NPRINT,ZLOWER,ZUPPER,ACC,A,P,V,NIMPR,NVI)
0094      ENFI3=V(NE)
0095      IF(ENFI4.GT.ENFI3) GO TO 2003
0096      ENAL=ENAL+((ENAL-PINAL)/3.0 D0)
0097  2003  IF(ENFI1.GT.ENFI2) GO TO 2004
0098      PINAL=PINAL-((ENAL-PINAL)/3.0 D0)
0099  2004  IF(ENFI3-ENFI2)2005,2005,2006
0100  2005  PINAL=PTO1
0101      ENFIN=ENFI3
0102      ALFA=PTO2
0103      GO TO 2007
0104  2006  ENAL=PTO2
0105      ENFIN=ENFI2
0106      ALFA=PTO1
0107  2007  IF(DABS(ALFA-ALANT).LE.ACCA) GO TO 100
0108      ALANT=ALFA
0109      NSAL=NSAL+1
0110      GO TO 2001
0111  100   CONTINUE
0112      WRITE(NIMPR,88) NB,NSAL
0113  88    FORMAT(5X,"PARA ESTA CORRIDA NB=",I4,/,5X,"Se hicieron",I4
0114      A,3X,"iteraciones")
0115      WRITE(NIMPR,1005) NE,L,V(NE),ALFA

```

```

0116      WRITE(NIMPR,92) ACCA
0117      WRITE(NIMPR,2044) ACC
0118 2044  FORMAT(/,"LA TOLERANCIA EN ENERGIA FUE DE:", E10.5,/)
0119      WRITE(NIMPR,2199)
0120 2199  FORMAT(/,5X,"VECTOR DE VALORES PROPIOS",/)
0121      WRITE(NIMPR,2200) (P(I,NE),I=1,NB)
0122 2200  FORMAT(5X,F10.6,/)
0123      GO TO 1
0124 92    FORMAT(2/,5X,"LA TOLERANCIA EN ALFA FUE DE:", E10.5)
0125 1000  FORMAT("INGRESE EL VALOR DE NB (numero de funciones base)")
0126 1001  FORMAT("INGRESE VALORES DE L Y DE NE")
0127 1002  FORMAT("INGRESE EL VALOR DE LA TOLERANCIA EN ALFA")
0128 1003  FORMAT(D25.18)
0129 1004  FORMAT("SI NO DESEA SALIDAS INTERMEDIAS, NPRINT=0" )
0130 1005  FORMAT(/,5X,"VALOR DE ENERGIA ROTULADA CON NE=",I2,/,5X,"Y CO
0131      A,I2,/,5X,"VALOR DE ENERGIA=",F20.12,/,5X,"ALFA FINAL=",F20.12)
0132 C
0133      END
0134 C
0135 C
0136      SUBROUTINE PALFA(NB,NE,L,P,ALFA)
0137      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
0138      DIMENSION P(25,25),VTRAB(25)
0139      DO 10 J=1,NB
0140 10     VTRAB(J)= P(J,NE)
0141      ALFA1=0.0 D0
0142      DO 20 I=1,NB
0143 20     ALFA1=ALFA1+0.5 D0*(VTRAB(I)*VTRAB(I))
0144      ALFA2= 0.0 D0
0145      DO 30 I=2,NB
0146 30     ALFA2=ALFA2+2.0 D0*(DBLE(FLOAT((I-1)))*(VTRAB(I)*VTRAB(I)))
0147      ALFA3=0.0 D0
0148      DO 40 I=1,NB
0149 40     ALFA3=ALFA3+DBLE(FLOAT((L+1)))*(VTRAB(I)*VTRAB(I))
0150      ALFA4= 0.0 D0
0151      DO 50 I=1,NB-1
0152      RALFA=DSQRT(DBLE(FLOAT(I*(I+L))))
0153 50     ALFA4=ALFA4+2.0D0*(VTRAB(I)*VTRAB(I+1))*RALFA
0154      ALFA=ALFA1/(ALFA2+ALFA3+ALFA4)
0155      RETURN
0156      END
0157 C
0158 C
0159 C
0160      SUBROUTINE PREP(NB,L,ALFA,NZUP,A,ZLOWE1,ZUPPE1,ZLOWER,ZUPPER
0161      A,NSAL1,NBAUX)
0162      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
0163      DIMENSION A(25,25)
0164      CALL LIN(NB,L,ALFA,NSAL1,NPRINT,A,NBAUX)
0165      IF(NZUP.EQ.2HSI) GO TO 20
0166      RORMA=0.0 D0
0167      DO 30 I=1,NB
0168      DO 30 J=1,NB
0169 30     RORMA=RORMA+(A(I,J)*A(I,J))
0170      ZUPPER=DSQRT(RORMA)
0171      ZLOWER=-ZUPPER
0172      GO TO 40
0173 20     ZLOWER=ZLOWE1
0174      ZUPPER=ZUPPE1
0175 40     RETURN

```

```

0176      END
0177      C
0178      C
0179      C
0180      C
0181      C
0182      C
0183      C
0184      SUBROUTINE LINK(K,L,ALFA,NSAL1,NPRINT,A,NBAUX)
0185      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H, O-Z)
0186      DIMENSION A(25,25),AUXA(25,25)
0187      C
0188      C
0189      IF(NSAL1.NE.0) GO TO 30
0190      DO 20 J=NBAUX,K
0191      DO 20 N=1,J
0192      C
0193      C SE LLAMA A LA SUBROUTINA QUE CALCULA EL VALOR DE DELTA(N,J,L)
0194      C
0195      CALL DELTA((N-1),(J-1),L,DEL)
0196      20 AUXA(N,J)=DEL
0197      WRITE(1,1)
0198      1  FORMAT("DELTA FUE LLAMADA")
0199      C
0200      C A CONTINUACION SE CALCULA EL RESULTADO FINAL DEL ELEMENTO DE
0201      C LA MATRIZ H(N,J,L,ALFA)
0202      30 CONTINUE
0203      DO 50 J=1,K
0204      DO 50 N=1,J
0205      IF(IABS(J-N).GE.2) GO TO 40
0206      CALL GAMMA((N-1),(J-1),L,ALFA,GAM)
0207      A(N,J)=AUXA(N,J)+GAM
0208      GO TO 50
0209      40 A(N,J)=AUXA(N,J)
0210      50 CONTINUE
0211      RETURN
0212      END

```

```

0213      C
0214      C LA SUBROUTINA GAMMA, QUE CALCULA LA PARTE CORRESPONDIENTE A
0215      C (F/Y/F'), MAS LOS TERMINOS ALFA*(4N+2L+2) Y 0.5*ALFA
0216      C
0217      SUBROUTINE GAMMA(N,J,L,ALFA,GAM)
0218      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

```

```

0219      C
0220      C LOS PARAMETROS JDIF, Y JADIF PERMITEN DECIDIR CUAL ES EL VALOR
0221      C QUE DEBE ASIGNARSE A LA PARTE CORRESPONDIENTE A (F/Y/F')
0222      C Y DECIDE SI DEBEN O NO INCLUIRSE LOS OTROS TERMINOS QUE
0223      C INCLUYE GAMMA
0224      C
0225      JDIF=(J-N)
0226      C
0227      C
0228      IF(JDIF)20,10,30
0229      10 GAM=ALFA*DBLE(FLOAT(((2*N)+L+1)))-0.5 DO*(DLE(1))
0230      GO TO 50
0231      20 GAM=ALFA*DSQRT(DBLE(FLOAT(N*(N+L))))
0232      GO TO 50
0233      30 GAM=ALFA*DSQRT(DBLE(FLOAT((N+1)*(N+L+1))))
0234      50 CONTINUE
0235      RETURN

```

```

0236          END
0237      C
0238      C      LA SUBROUTINA DELTA CALCULA LOS TERMINOS CORRESPONDIENTES A
0239      C      LA INTEGRAL  $\langle F/LN(Y)/F' \rangle$ 
0240      C
0241          SUBROUTINE DELTA(N,J,L,DEL)
0242          IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
0243          CALL BINOM((N+L),N,BINA)
0244          CALL BINOM((J+L),J,BINB)
0245          FACX=DSQRT(1.0 D0/(BINA*BINB))
0246      C
0247      C      SUMX ACUMULA EL RESULTADO DE LAS DOS SUMATORIAS (LA EXTERNA
0248      C      Y LA INTERNA)
0249      C
0250          SUMX=0.0 D0
0251      C
0252      C      EL SIGUIENTE LOOP ES EL QUE CONTROLA LA SUMATORIA EXTERNA, CU-
0253      C      YO CONTADOR ES I
0254      C
0255          DO 20 I=1,N+1
0256      C
0257      C      EN SUMI SE ACUMULAN LOS RESULTADOS DE LA SUMATORIA EXTERNA,
0258      C      ESTA VARIABLE SE IGUALA A CERO CADA VEZ QUE SE CAMBIA EL IN-
0259      C      DICE DE LA SUMATORIA EXTERNA
0260      C
0261          SUMI=0.0 D0
0262          IAUX=(I-1)
0263      C
0264
0265      C      ESTE LOOP ES EL QUE CONTROLA LA SUMATORIA INTERNA, CUYO CONTA-
0266      C      DOR ES K
0267      C
0268          DO 10 K=1,J+1
0269          KAUX=(K-1)
0270          MDENS=(L+IAUX+KAUX)
0271          SER=SERIE(MDENS)
0272          CALL BINOM((N+L),(N-IAUX),BIN1)
0273          CALL BINOM((J+L),(J-KAUX),BIN2)
0274          CALL BINOM((L+IAUX+KAUX),L,BIN3)
0275          CALL BINOM((IAUX+KAUX),IAUX,BIN4)
0276          FACI=BIN1*BIN2*BIN3*BIN4
0277      C
0278      C      FACI ES EL VALOR DEL FACTORIAL QUE MULTIPLICA A CADA TERMINO
0279      C      LA SUMATORIA INTERNA, Y SIGN CONTROLA EL SIGNO QUE DEBE ASIG-
0280      C      NARSE A CADA TERMINO
0281      C
0282          SIGN=-1**((IAUX+KAUX))
0283          RESIN=SIGN*FACI*SER
0284          SUMI=SUMI+RESIN
0285      10  CONTINUE
0286          SUMX=SUMX+SUMI
0287      20  CONTINUE
0288          DEL=0.5 D0*FACX*SUMX
0289      100 FORMAT(3X,"FACX=",D18.9,4X,"SUMX=",D18.9,4X,"DEL=",D18.9)
0290          RETURN
0291          END
0292      C
0293      C      LA FUNCION FACT CALCULA EL FACTORIAL DE UN ENTERO MAYOR O IG
0294      C      A CERO
0295      C
0296          DOUBLE PRECISION FUNCTION FACT(N)
0297          IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

```

```

0298      FA = 1.0 D0
0299      IF(N.EQ.1.OR.N.EQ.0) GO TO 20
0300      DO 10 I=1,N
0301 10    FA=FA*DBLE(FLOAT(I))
0302      FACT=FA
0303      GO TO 30
0304 20    FACT=1.0 D0
0305 30    CONTINUE
0306      RETURN
0307      END
0308  C
0309  C    LA FUNCION SERIE CALCULA EL RESULTADO DE LA SUMA:
0310  C    I 1+1/2+1/3+...+1/(L+K+K') - CONST. DE EULER) ]
0311  C    EL VALOR DE ENTRADA A LA FUNCION ES EL VALOR DEL MAXIMO
0312  C    DENOMINADOR QUE DEBE CONTEMPLARSE (L+K+K')
0313      DOUBLE PRECISION FUNCTION SERIE(IDEN)
0314      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
0315      SUMSE=0.0 D0
0316      IF(IDEN.EQ.0) GO TO 20
0317      DO 10, I=1, IDEN
0318 10    SUMSE=SUMSE+(1.0 D0/DBLE(FLOAT(I)))
0319 20    SERIE=SUMSE-.57721566490153 D0
0320      RETURN
0321      END
0322  C
0323  C
0324  C
0325      SUBROUTINE BINOM(M,N,BIN)
0326      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
0327      BIN= 1.0 D0
0328      IF(N.EQ.0) GO TO 20
0329      IF(N.EQ.0.AND.M.EQ.0) GO TO 20
0330      IF(N.EQ.M) GO TO 20
0331      DO 10 J=1,N
0332      FMJ=DBLE(FLOAT(M-J+1))
0333      FJ=DBLE(FLOAT(J))
0334      BIN=BIN*(FMJ/FJ)
0335 10    CONTINUE
0336      IF(BIN.EQ.0)GO TO 40
0337      GO TO 30
0338 20    BIN=1.0 D0
0339      GO TO 30
0340 40    WRITE(1,50) M,N,BIN
0341 50    FORMAT("BIN",2I5,F15.8)
0342 30    RETURN
0343      END
0344  C
0345  C
0346      SUBROUTINE ENER(N,NROOTS,NCHOIS,NORTHO,NPRINT,ZLOWER,ZUPPER,AC
0347      KA,P,V,NIMPR,NVI)
0348
0349  C    CALCULA VALORES Y VECTORES PROPIOS DE UNA MATRIZ SIMETRI-
0350  C    CA REAL CON O SIN INCLUSION DE TRASLAPE
0351  C    DOBLE PRECISION, "N" ES LA DIMENSION DE LA MATRIZ
0352  C    NROOTS, NUMERO DE VALORES PROPIOS DESEADOS
0353  C    NCHOIS= 0 SI NO SE DESEAN VALORES PROPIOS
0354  C    NORTHO= 0 SI LA BASE YA ES ORTOGONAL (S=1)
0355  C    NPRINT= 1 SI SE DESEA LA SIGUIENTE SALIDA INTERMEDIA:
0356  C    MATRIZ RESULTANTE DE LA ORTOGONALIZACION DE SCHIMIDT
0357  C    MATRIZ DE TRASLAPE TRANSFORMADA (MATRIZ UNITARIA), HA-

```


APENDICE C

Evaluación de la expresión para el número de electrones de número cuántico de momentum angular ℓ en un átomo . (Modelo de Thomas-Fermi)

El programa TOMFE evalúa la expresión (4.21) para valores determinados de ℓ , el número cuántico de momentum angular, y de Z , la carga nuclear. Una vez que se ha decidido con que valores de ℓ y Z se desea trabajar, pueden ingresarse los límites del intervalo de integración, o si se prefiere, el programa mismo puede encontrarlos (con una precisión de $\pm 5 \times 10^{-4}$). Para hacer que el programa busque los límites del intervalo de integración, deben proporcionarse dos puntos de inicio de búsqueda que deben estar dentro del intervalo, aunque no necesariamente cerca de sus límites. Este par de puntos puede encontrarse fácilmente por medio de un cuadro de valores de $K_0(x)$, o mejor aun, empleando un cuadro de valores de $x^2 K_0(x)$.

Una parte importante del proceso de búsqueda de los límites del intervalo de integración la realiza la subrutina PRUBE, que evalúa el argumento de la raíz en la expresión (4.21). Si para iniciar la búsqueda se ingresan puntos que están fuera del intervalo de integración, el programa lo indica, y solicita un par de nuevos valores para reiniciar el proceso. En el caso de que no se desee que el programa encuentre los límites, éstos pueden simplemente ingresarse en el momento en el que sean requeridos.

Una vez que los límites de integración han sido definidos, el programa pregunta con que número par de subintervalos de integración se desea trabajar. Se encontró que para lograr un grado de precisión adecuado no era necesario emplear más de 200 subintervalos.

A continuación se calcula el valor del integrando para todos los puntos intermedios y para los puntos extremos del intervalo de integración. La integral se avalúa numéricamente por medio de la subrutina INTG1, que emplea el método de Simpson.

La función K_0 de Bessel se calcula con la subrutina BESK, que emplea una aproximación polinomial al valor exacto de la función.

El programa produce como salida el valor de la expresión (4.21) para los valores de ℓ y Z empleados. Existe la opción de efectuar una nueva corrida con parámetros iniciales distintos.

A continuación se incluye un listado del programa TOMFE.

```

C          <830926.1140>
C
PROGRAM TOMFE
CHARACTER*2 IDEC1
CHARACTER*2 IDEC2
DIMENSION Y(61)
2000 WRITE(6,2001)
2001 FORMAT("INGRESE LOS VALORES DE 'L' Y 'Z' DESEADOS")
READ(5,*)MOMAN, INUMA

WRITE(6,2002)
2002 FORMAT("INGRESARA LOS LIMITES DE INTEGRACION?")
READ(5,2003) IDEC1
2003 FORMAT(A2)
IF(IDEC1.EQ."SI") GO TO 2500
2222 WRITE(6,2004)
2004 FORMAT("INGRESE LOS PUNTOS")

READ(5,*)PTOI,PTOS
CALL PRUBE(PTOI,MOMAN,INUMA,VALIN)
CALL PRUBE(PTOS,MOMAN,INUMA,VALSU)
IF(VALIN.LT.0.0) GO TO 2600
IF(VALSU.LT.0.0) GO TO 2601
DELTA= 0.01
IP=1
PTOI1=PTOI-DELTA
2501 CALL PRUBE(PTOI1,MOMAN,INUMA,VALIN)
IF(VALIN) 2502,2502,2503
2502 IF(IP.GT.0)DELTA=DELTA/2.0
PTOI1=PTOI1+DELTA
IP= -1
GO TO 2501
2503 IF(IP.LT.0) DELTA=DELTA/2.0
IF(DELTA.LT.5.0 E-4) GO TO 2504
PTOI1=PTOI1-DELTA
IP=1
GO TO 2501

C
C
2504 DELTA=0.01
IP= -1
PTOS1=PTOS+DELTA
2505 CALL PRUBE(PTOS1,MOMAN,INUMA,VALSU)
IF(VALSU)2506,2506,2507
2506 IF(IP.LT.0) DELTA=DELTA/2.0
PTOS1=PTOS1-DELTA
IP=1
GO TO 2505
2507 IF(IP.GT.0) DELTA=DELTA/2.0
IF(DELTA.LT.5.0 E-4) GO TO 2700
PTOS1=PTOS1+DELTA
IP=-1
GO TO 2505
2500 WRITE(6,2010)
2010 FORMAT("INGRESE INTERVALO DE INTEGRACION")
READ(5,*) PTOI1,PTOS1
WRITE(6,2008)PTOI1,PTOS1
2008 FORMAT("INTERVALO DE INTEGRACION ES: ",3X,2F10.4)
GO TO 2013
2600 WRITE(6,2011)

```



```

4+.009189383*T(12))*C
IF(N)20,28,29
28 BK=G0
RETURN

```

C
C
C

COMPUTE K1 USING POLYNOMIAL APPROXIMATION

```

29 G1=A*(1.2533141+.46999270*T(1)-.14685830*T(2)+.12804266*T(3)
2-.17364316*T(4)+.28476181*T(5)-.45943421*T(6)+.62833807*T(7)
3-.66322954*T(8)+.50502386*T(9)-.25813038*T(10)+.078800012*T(11)
4-.010824177*T(12))*C
IF(N-1)20,30,31
30 BK=G1
RETURN

```

C
C
C

FROM K0,K1 COMPUTE KN USING RECURRENCE RELATION

```

31 DO 35 J=2,N
GJ=2.*(FLOAT(J)-1.)*G1/X+G0
IF(GJ-1.E+38)33,33,32
32 IER=4
GO TO 34
33 G0=G1
35 G1=GJ
34 BK=GJ
RETURN
36 B=X/2.
A=.57721566+ALOG(B)
C=B*B
IF(N-1)37,43,37

```

C
C
C

COMPUTE K0 USING SERIES EXPANSION

```

37 G0=-A
X2J=1.
FACT=1.
HJ=.0
DO 40 J=1,6
RJ=1./FLOAT(J)
X2J=X2J*C
FACT=FACT*RJ*RJ
HJ=HJ+RJ
40 G0=G0+X2J*FACT*(HJ-A)
IF(N)43,42,43
42 BK=G0
RETURN

```

C
C
C

COMPUTE K1 USING SERIES EXPANSION

```

43 X2J=B
FACT=1.
HJ=1.
G1=1./X+X2J*(.5+A-HJ)
DO 50 J=2,8
X2J=X2J*C
RJ=1./FLOAT(J)
FACT=FACT*RJ*RJ
HJ=HJ+RJ
50 G1=G1+X2J*FACT*(.5+(A-HJ)*FLOAT(J))
IF(N-1)31,52,31

```

```
52 BK=G1
   RETURN
   END
```

```
*****
GCSE 026
SIMPSON INTEGRATION
```

```
THIS SUBROUTINE EVALUATES THE DEFINITE INTEGRAL FOR A
FUNCTION WITH VALUES OF EQUIDISTANT DISCRETE POINTS. THE
INTEGRAL IS COMPUTED BY SIMPSON'S METHOD AND GIVES THE
EXACT VALUE OF THE INTEGRAL IF THE FUNCTION IS A
POLYNOMIAL OF DEGREE NOT GREATER THAN 3.
```

```
THERE MUST BE AN ODD NUMBER OF DATA POINTS, N.
```

```
CALL STATEMENT
```

```
CALL INTG1(N,H,Y,RES), WHERE H IS THE STEP SIZE BETWEEN TWO
CONSECUTIVE DATA POINTS. Y(I), I=1,N ARE THE VALUES OF THE
INTEGRAND. Y MUST BE DIMENSIONED IN THE CALLING PROGRAM.
RES (FOR RESULT) IS THE VALUE OF THE DEFINITE INTEGRAL.
```

```
*****
SUBROUTINE INTG1 (N,H,Y,RES)
```

```
SUBROUTINE INTEGRATES DEFINITE INTEGRAL OVER FINITE INTERVAL
```

```
DIMENSION Y(1)
```

```
J=1
```

```
S=Y(J)
```

```
J=J+1
```

```
10 S=S+4.*Y(J)
```

```
J=J+1
```

```
20 IF(J-N) 20,100,200
```

```
S=S+2.*Y(J)
```

```
J=J+1
```

```
GO TO 10
```

```
100 S=S+Y(J)
```

```
RES=H*S/3.
```

```
RETURN
```

```
200 WRITE(6,101)
```

```
101 FORMAT(1X," PROGRAM ERROR, SIMPSON INTEGRATION SUBROUTINE",
```

```
1/ 1X," CALLED. ARRAY FILLED WITH AN EVEN NUMBER OF",
```

```
2/ 1X," DATA POINTS." )
```

```
RETURN
```

```
END
```