

EFFECTOS DE LA CORRELACION ELECTRONICA EN SOLIDOS. METODOLOGIAS PARA SU TRATAMIENTO

EFFECTS OF THE ELECTRONIC CORRELATION IN SOLIDS. METHODOLOGIES FOR ITS TREATMENT

E. Chigo-Anota^{1,2*} y J. F. Rivas-Silva³

¹ Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, Av. San Claudio y 18 Sur, C. U., C. P. 72570 Puebla, México.

² Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Posgrado en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Químicas, Blvd. 14 Sur 6301 C. P. 72570, Puebla, México.

³ Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas", Av. San Claudio y 18 Sur, Apdo. Postal J-48, Puebla, México.

Recibido 25 Enero 2006; Aceptado 7 Junio 2006

Resumen

Revisamos en forma general los efectos de la correlación electrónica (CE) cuando se trata de describir correctamente el comportamiento de sistemas materiales (moléculas y sólidos) haciendo uso de cálculos ab-initio (o de primeros principios). Estos se realizan desde dos puntos de vista: la Química Cuántica Computacional (QCC) y la Física del Estado Sólido Computacional (FESC). Damos una interpretación de esa correlación, y revisamos sus niveles de aproximación y algunas de las metodologías para su tratamiento. Además citamos algunos casos de estudio.

Palabras claves: correlación electrónica, química cuántica computacional, cálculos ab-initio.

Abstract

The effects of electronic correlation have been considered to describe correctly the behavior of the different matter systems (molecules, and solids); these models have been studied by means of ab-initio calculations (first principles). There are two points of view for it: Computational Quantum Chemistry and Computational Solid State Physics. Some interpretations have been detailed for this interaction and some methodologies it has been discussed to try them and their level of approximation. Also some cases are cited.

Keywords: electronic correlation, computational quantum chemistry, ab-initio calculations.

1. Introducción

En este trabajo revisaremos uno de los efectos más importantes a tomar en cuenta cuando se trata de describir correctamente la estructura electrónica y el comportamiento de moléculas y materiales (centrándonos en sólidos cristalinos): la *correlación electrónica* (en adelante CE). Así mismo revisaremos la metodología utilizada para su tratamiento. No intentamos hacer aquí una revisión extensa y completa pues la extensión del tema no lo permitiría, sino solamente remarcar algunos puntos de interés que él puede tener, en especial para las comunidades de químicos y físicos del estado sólido que sabiendo del mismo en sus propias

áreas, no logran vislumbrar un panorama unificador que les permita conocer y considerar los procesos relacionados con ese efecto en las otras disciplinas. Pensamos que este trabajo pudiera ser de beneficio en particular a usuarios de programas de cómputo que realizan cálculos en el estudio de propiedades de los materiales. Haremos esto repasando los dos puntos de vista tradicionales: el de la Química Cuántica Computacional o QCC (basada principalmente la teoría de Hartree-Fock o HF) y la Física del Estado Sólido Computacional (fundamentada principalmente en la teoría de funcionales de la densidad o DFT, ver A.1), en adelante

*Autor para la correspondencia: E-mail: echigoa@sirio.ifuap.buap.mx
rivas@sirio.ifuap.buap.mx; Tel. (55) 2295500 ext. 7250.

FESC (Chigo y Rivas, 2002a). El primer hecho a remarcar es que la diferencia no es tan grande pues siendo el área de trabajo de la QCC los sistemas atómicos y moleculares, en la actualidad su tratamiento es muy bien realizado precisamente usando metodologías del tipo DFT y, por otro lado, hay tratamientos para sistemas sólidos que utilizan la aproximación HF con excelentes resultados, como el de CRYSTAL (Dovesi y col., 1992) que utiliza la aproximación HF para el estado cristalino.

Iniciaremos diciendo que la Mecánica Cuántica nos enseña que el Hamiltoniano (A.2) de un sistema de muchos electrones o multielectrónico está dado por (en unidades atómicas $\hbar=m=e=1$).

$$H = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla^2(\vec{r}) + V(\vec{r}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1)$$

Donde el primer término representa la energía cinética de las partículas y V es un potencial local externo como puede ser el campo del núcleo. Resolver la Ec. de Schrödinger para el sistema electrónico con el Hamiltoniano anterior ha sido el problema central en la *Física del Estado Sólido* y en la *Química Cuántica*. La interacción de Coulomb en el último término hace que la solución de esa Ec. sea muy difícil en general. Para sistemas pequeños, tales como un átomo o una molécula simple, es posible obtener la función de onda de su estado base con muy buena aproximación, por medio del método llamado *interacción de configuraciones* (CI) (Zsabo y Ostlund, 1996). En este método la función de onda se expande como una suma de determinantes de Slater cuyos orbitales y coeficientes son obtenidos minimizando la energía total. El esfuerzo computacional, sin embargo, se escala exponencialmente con el tamaño del sistema, así que su utilización en moléculas más grandes o en sólidos no es factible. Para estados excitados, el esfuerzo computacional

llega a ser demasiado grande aún para un sistema pequeño.

Haciendo una revisión corta de las aproximaciones usadas en la solución de la Ec. de Schrödinger correspondiente al Hamiltoniano (1), iniciaremos mencionando la *teoría del orbital* de Hartree. En dicha teoría se expresa la función de onda total de un sistema de varias partículas en términos de funciones de onda de una partícula (llamados comúnmente orbitales). El tratamiento luego de emplear la aproximación de Born-Oppenheimer (A.3) que separa las variables electrónicas de las nucleares, radica en manejar convenientemente la interacción coulombiana entre los electrones que están precisamente en esos estados orbitales. Existen diversas maneras para encontrar una buena aproximación para ello. En la *aproximación de Hartree* (Löwdin, 1959) el término de Coulomb no-local es reemplazado por el potencial de Coulomb local promedio (llamado potencial de Hartree) de muchos electrones. Esta aproximación, aunque dá buenos resultados en algunos casos (Slater, 1974) debido a la fortuita cancelación entre la interacción de intercambio y la correlación, no es buena en general.

Una extensión de la teoría de Hartree que toma en cuenta correctamente la naturaleza fermiónica de los electrones es la *aproximación de Hartree-Fock* (HF) (Löwdin, 1959) en donde se adiciona al potencial de Coulomb local promedio un potencial de intercambio no-local el cual aparece como interacción necesaria para satisfacer el *principio de exclusión de Pauli*. Esta aproximación HF toma en cuenta la correlación entre electrones con el mismo espín debido precisamente al principio de exclusión de Pauli (intercambio). Bajo este esquema a dos electrones con espines opuestos, por el otro lado, se les permite que ocupen el mismo estado de partícula individual con el costo de una gran energía de Coulomb. Por esa razón se dice que a la

aproximación HF le falta considerar la correlación electrónica que, desde Löwdin (1959), está relacionada con los efectos energéticos que satisfacen la expresión $E_{exacta} = E_{HF} - E_{Correlación}$. La correlación mantiene a los electrones lejos de otros, creando un hueco de apantallamiento alrededor de cada electrón (llamado hueco de Coulomb) la cual reduce la interacción con los otros electrones y así mismo la energía de Coulomb. El costo de energía al transferir un electrón de un sitio a otro vecino es sustancialmente reducido por el apantallamiento entre las partículas. Una consecuencia de ello sucede en los metales por ejemplo, donde la ausencia de correlación en la aproximación HF conduce a obtener una densidad de estados nula en el nivel de Fermi (Slater y Johnson, 1972).

Para simular los efectos de la correlación, Slater (1974) introduce el método X_α donde el potencial de intercambio es modelado por un potencial local de la forma $V^X = \alpha n^{1/3}$, válido para un gas de electrones y escalado por una constante α para simular la correlación, siendo n la densidad electrónica local. Este método obtuvo éxito (Slater y Johnson, 1972) en varios cálculos de propiedades del estado base de algunos sistemas y en la obtención de su espectro de excitación aunque es de carácter *semiempírico* (A.4) *por la elección de esa constante α* (Ashcroft y Mermin, 1976). La teoría X_α puede ser considerada como precursora de la moderna teoría de funcionales de la densidad (DFT) (Hohenberg y Kohn, 1964), la cual es considerada en la actualidad como un método estándar para el cálculo de propiedades del estado base de moléculas y sólidos. En la DFT, la energía del estado base puede ser obtenida usando una funcional de la densidad del estado base que satisface el principio variacional con respecto a la densidad (Teorema de Hohenberg-Kohn, 1964). La forma explícita correcta de la funcional en términos de la densidad es desconocida y

puede aún no existir. Usando la propiedad variacional de esa funcional de la energía, uno obtiene un conjunto de ecuaciones de una partícula, llamadas Ecs. (KS) (Kohn y Sham, 1964) y que son resueltas autoconsistentemente (ciclos iterativos):

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^H + V^{XC} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2)$$

donde V^H y V^{XC} son el potencial de Hartree y el potencial de intercambio-correlación. En aplicaciones prácticas, la funcional contiene ambos efectos de intercambio y correlación (construida como suma de ambas). La primera opción para aproximar la forma del potencial es hacerlo por medio de la llamada aproximación local de la densidad (LDA), donde la densidad en el potencial de intercambio-correlación del gas de electrones es reemplazada por la densidad local del sistema real. Los eigenvalores ε_i de las ecuaciones KS, no tienen un significado físico claro, excepto el más alto ocupado (ejemplo: el orbital molecular más alto ocupado, HOMO) que corresponde a la energía de ionización del sistema.

Todo esto conforma la disciplina de la QCC en donde se hacen tratamientos tanto atómicos como moleculares, y de sistemas sólidos usando modelos de cluster (Chigo y Rivas, 2002a). El programa GAUSSIAN (Frisch y Frisch 1998) es uno de los más utilizados (Hadad, y *col.*, 1993) en sus diferentes versiones desde los 70's. El enfoque para sistemas cristalinos lo encontramos en los programas CRYSTAL (Dovesi y *col.*, 1992). Por otro lado, en la FESC, tenemos a la teoría DFT usada en los programas WIEN, CASTEP, LMTO, etc. (aquí encontramos esa diversidad de programas computacionales que trabajan prácticamente como laboratorios virtuales) (Chigo, 2002) como el superprograma Cerius (2000), aplicándolos a sistemas de interés tanto físicos, químicos, así también como a ciencias de materiales.

2. Definición y niveles de la correlación

Al preguntarnos ¿qué es la correlación electrónica?, podríamos responder primero con una definición intuitiva: Considerando que las componentes del movimiento de un sistema total de partículas en una molécula o material están correlacionadas debido a que cada componente siente la interacción de los demás, entonces se genera así una interdependencia llamada en general correlación (Fig. 1). Estas interacciones son casi-instantáneas (el límite es el valor de la

velocidad de la luz c). Como se citó en la introducción, el potencial verdadero entre las partículas es sustituido por un promedio en las teorías de Hartree y HF. Este promedio destruye los detalles y/o fluctuaciones que deberían tomarse en cuenta para la correlación. De acuerdo con lo dicho anteriormente, entonces podríamos definir a la *correlación electrónica* como aquella propiedad que proviene de los movimientos detallados de las partículas

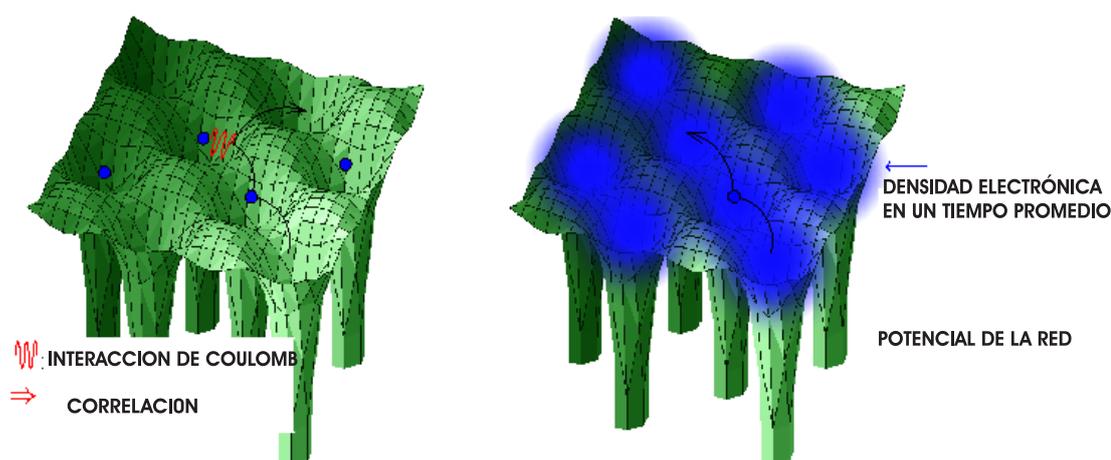


Fig. 1 Representación de la correlación electrónica en la aproximación LDA-DFT.

(Fig. tomado de página de Internet); la energía cinética favorece el movimiento de los electrones (en negro), el potencial de la red de los iones (en verde) y la interacción de Coulomb entre electrones (en rojo). Posteriormente el primer electrón es repelido por el segundo, siendo favorecido para saltar a alguna otra parte, b) la aproximación LDA simplifica la correlación considerando que cada electrón se mueve independientemente, es decir, no correlacionado dentro de una densidad local en un tiempo promedio de los otros electrones.

2.1. Efectos básicos de correlación electrónica en sistemas materiales

Ahora bien, en una clasificación general podemos considerar diferentes grados de correlación que aparecen en los sistemas materiales:

Los *sistemas débilmente correlacionados* que son ejemplificados con los compuestos que poseen orbitales s y p y cuya correlación normalmente no tiene repercusión en sus propiedades, teniendo los

orbitales una tendencia a ser delocalizados (o itinerantes).

Los *sistemas medianamente correlacionados* generalmente se presentan en sistemas con electrones d . En ellos hay un mayor peso de la correlación en las propiedades de los sistemas. Aquí el grado de localización es más pronunciado que en el caso anterior.

Los *sistemas fuertemente correlacionados* (Fulde, 1998) se presentan principalmente en compuestos que contienen

iones de lantánidos y actínidos, es decir, sistemas con electrones *4f* y *5f*; en particular, compuestos que contienen Cerio y Uranio. Aquí se presenta un carácter dual localizado-delocalizado (localización parcial, ver comentario en las referencias), de acuerdo con evidencia experimental (Schoenes y *col.*, 1996) y cálculos químicos cuánticos sobre lantanocenos y actinocenos (Liu y *col.*, 1998).

3. Metodologías para tratar la correlación electrónica

Tanto en la QCC como en la FESC, tenemos *métodos ab-initio autoconsistentes* (A.5, aquellos que se resuelven por iteración): por ejemplo, por el lado de la QCC tenemos la teoría HF y la del enlace de valencia (EV) (Consultar a) además de contar con la teoría DFT. En esta disciplina se utilizan funcionales de correlación desarrollados por diversos autores, como la parametrización de VWN (Vosko-Wilk-Nusair) (Vosko y *col.*, 1980) a nivel LSDA (Local Spin Density Approximation). Otros trabajos resultan en la funcional B3LYP (Lee y Wang, 1988) y la funcional B3PW91 (Perdew y Wang, 1992) que son aproximaciones híbridas y que se expresan mediante el funcional de 3 parámetros de Becke (1993) para el intercambio. Estos son construidos usando una combinación lineal de términos de intercambio de Hartree-Fock, de la aproximación local y del gradiente corregido. Además se combina con una funcional de correlación con términos local y/o de gradiente corregido. En la Tabla I-(A) se resumen algunos funcionales de intercambio y correlación comúnmente utilizados.

Como ejemplo de esto, en el trabajo desarrollado por el grupo de Dieter Cremer señalan los efectos de la correlación electrónica sobre la molécula de CO (He y *col.*, 2000) desde un punto de vista la teoría de las funcionales de la densidad así como a

nivel Hartree-Fock, Møller-Plesset (teoría de perturbaciones), analizando varias funcionales de intercambio y correlación, así como funcionales híbridas, ellos se basan en analizar la distribución de carga, obteniéndose una sobre estimación en la longitud de enlace, etc.

Por el lado de la FESC contamos con una gran diversidad de programas que hacen uso principalmente de la teoría DFT, ejemplos de ellos están los módulos CASTEP, ESOCS del programa Cerius² (2000), el programa WIEN (Blaha y Schwarz, 1999), TB-LMTO-ASA (Jepsen y *col.*, 1995), etc.

En este caso se usan diversas funcionales que consideran la interacción electrónica, como las de intercambio-correlación a nivel LSDA (Local Spin Density Approximation) como las parametrizaciones de von Barth-Hedin (1972) o Ceperley-Alder (1980), por citar algunas, a nivel GGS (Gradient Generalized Spin, introduce términos de gradiente de la densidad electrónica), además nos encontramos con parametrizaciones como la de Langreth-Mehl-Hu (Langreth y *col.*, 1981), Perdew-Wang (1986), Perdew-Burke-Ernzerhof (Perdew y *col.*, 1996), etc. En la Tabla I-(B) se presentan algunas de las funcionales mencionadas.

Basta recordar que las funcionales antes mencionadas de intercambio-correlación son construidas como sumas de una contribución de intercambio (cumpliendo con el principio de exclusión de Pauli) y una de correlación.

La teoría DFT ha tomado popularidad por sus resultados obtenidos en cuanto a que dan una mejor exactitud con respecto a los HF, debido por un lado a su estructura matemática permitiéndonos obtener un costo computacional bajo en el cálculo de propiedades electrónicas de sistemas de interés, además de considerar el término de interacción electrón-electrón, indicado arriba como correlación electrónica. Se remarca que la DFT tanto en la QC como en la FESC

opera con los mismos fundamentos, diferenciándose sólo en la implementación para cada caso. En la FESC el teorema de Bloch introduce las funciones de onda simétricas para los sistemas cristalinos que resuelven la ecuación de Schrödinger en el espacio de momentos K . Las expresiones para el potencial DFT deben manejarse dentro de ese espacio. Mientras tanto en la QCC se trabaja normalmente en el espacio real (Pueyo, 2005).

4. Efectos en materiales sólidos

Los efectos provocados por la correlación han sido objeto de gran estudio tanto matemático como físico y computacional, desarrollándose modernas y complejas teorías para poder explicar dicho fenómeno. Mencionaremos aquí algunos aspectos físicos relacionados con los materiales.

4.1. Compuestos de metales de transición

Los ejemplos más comunes de efectos de correlación aparecen en los compuestos CoO, FeO (Mazin y Anisimov, 1997), La_2CuO_4 (Pickett, 1989), TiO y MnO. Al realizar cálculos con la aproximación LDA, los primeros tres compuestos muestran un carácter metálico, cuando en realidad tienen comportamiento de aislantes (Yamasaki y Fujiwara, 2001). Mientras tanto los dos restantes (TiO y MnO) aparecen como aislantes cuando su comportamiento real es metálico. Esto se debe en parte a que la teoría DFT convencional no remueve la autointeracción de los electrones consigo mismos, dando como resultado aproximaciones pobres en los gaps de energía, parámetros de celda, momentos magnéticos, etc., además de que no tiene términos que manejen la correlación fuerte.

4.2. Compuestos de lantánidos y actínidos

Como se mencionó anteriormente, para sistemas pequeños el efecto de la CE no tiene mucho importancia, pero para compuestos que contienen lantánidos o actínidos (sistemas de *fermiones pesados*) (Stewart, 1984), tiene mayores repercusiones en el comportamiento real del sistema; ejemplos de ellos son: el USb (Chigo y Rivas, 2002b), UO (Chigo y Rivas, 2006a), CeFeGe₃ (Chigo y col., 2003), PuS (Chigo y Rivas, 2006b), UPd₃ (Petit y col., 2002) y los más recientes, algunos compuestos orgánicos de carbón (Forró y Mihaly, 2001). Las características presentadas por el efecto de la correlación electrónica fuerte en los sistemas antes mencionados (Pu, UO, USb y PuS) aparecen en primer lugar durante el proceso de optimización del parámetro de celda del compuesto. El cálculo DFT standard predice un volumen por debajo del valor real en cerca del 35% para el primer caso (Soderlind y col., 1994). En los otros tres casos a veces lo estima por abajo, si se emplea LSDA o por arriba si se usa GGS, con un error mínimo del 5%. Esto está en clara contradicción con la tendencia que se nota en otros materiales como los semiconductores, donde se ha mostrado una cercanía al 1% de error. La primera tendencia también se presenta para algunos compuestos de americio (Petit y col., 2001), la fase delta del Pu (estructura FCC) (Boucher y col., 2000), actínidos del Am hasta Fm (Petit y col., 2000), etc.

Otra característica ya mencionada presentada en los óxidos de metales de transición es la descripción inadecuada (comportamiento de metal, aislante o semiconductor), como en los sulfuros de lantánidos XS (X=Ce al Yb) (Temmerman y col., 2000) en la que si se usa DFT a nivel L(S)DA para la funcional de intercambio-correlación se obtiene un comportamiento metálico, siendo su comportamiento real de dichos compuestos la de semiconductor.

El comportamiento correcto se obtiene con una teoría que corrija la autointeracción del electrón consigo mismo como lo es la llamada SIC (Self-Interaction Corrected-Local Spin Density approximation) y reestructurada por el grupo de W. Temmerman para obtener otras propiedades (Zunger y col., 1980). Por lo tanto, según experiencia de los autores señalamos que en cuanto al cálculo de propiedades de materiales de interés en general sabemos si no modelamos correctamente el sistema tendremos como resultado final un comportamiento incorrecto, debido a que: no se utiliza el método matemático, físico y computacional adecuado (teoría Hartree-Fock o DFT) y la funcional (ya sea LDA, LSDA, GGA o GGS para el caso de la teoría DFT) usada para el tratamiento de la interacción entre electrones.

Relacionado con el tipo de funcional, se debe considerar no solamente sus aproximaciones sino también el hecho de que algunas sólo aproximan la correlación, otras el intercambio y otras son funciones híbridas, como se mencionó en la sección III. Además del problema del mal conteo de la interacción coulombiana en la teoría DFT convencional que denominamos la autointeracción, se ha mostrado que ella falla al describir *sistema correlacionados fuertemente* (Fulde, 1998; Chigo y Rivas, 2005), dando origen a nuevas teorías que la intentan mejorar.

Tal es el caso de la metodología LDA+U de Anisimov y col., de 1997, basada en agregarle al Hamiltoniano convencional un término de Hubbard que contemple fenomenológicamente la posible correlación coulombiana directa entre electrones dentro de una banda f (Lundin y col., 2000). Con esta teoría se han resuelto problemas conocidos de propiedades magnéticas por ejemplo en metales de tierras raras y compuestos como el NiO (Pickett y col., 1996).

Conclusiones

Se ha discutido el concepto general de la correlación electrónica asociándolo con el *movimiento detallado de las partículas* de un sistema, relacionándolo con hecho de que ellas ejercen fuerzas unas sobre otras en su evolución. Se estudian los efectos de esta *correlación electrónica* en sus tres distintos niveles por medio de la teoría HF o DFT, debido a que dependiendo del tipo sistema a estudiar es conveniente utilizar un tipo de teoría, para un sistema molecular o sólido. Posteriormente a esto, si se elige trabajar con DFT, debe seleccionarse el tipo de funcional a trabajar para considerar lo más correctamente posible dicho efecto. La elección se toma de las funcionales descritas en la Tabla 1.

El uso de la teoría Hartree-Fock o post-Hartree-Fock como el método CIS (que considera efectos de correlación electrónica al hacer una expansión en determinantes de Slater de la función de onda) es útil para ciertos sistemas, en especial los moleculares pequeños, fallando para sistemas sólidos. Esto debido entre otras razones a que se necesitarían tomar en cuenta en la expansión mencionada a todos los orbitales del sistema, cuestión evidentemente imposible en un sólido. Es por ello que la teoría DFT convencional es la más usada en la literatura porque describe un poco mejor a estos compuestos gracias a su estructura matemática, aunque no del todo correctamente.

Las teorías post-DFT que describen adecuadamente los tipos de sistemas correlacionados fuertemente son las que introducen Hamiltonianos modelos que contienen términos adicionales para describir mejor la interacción Coulombiana. El efecto principal de esa adición es la apertura de las bandas de energía en la gráfica de la densidad de estados. El término adicional introduce una interacción que depende de los llamados parámetros de correlación U y J (Anisimov y

col., 1991), como en la teoría LSDA+U (Anisimov y col., 1997). Otras que manejan otro tipo de fundamentos (Campo promedio dinámico, términos de Hedin GW, etc.) son las metodologías LDA+DMFT (Held y col., 2000), GW (Aryasetiawan y O. Gunnarsson, 1998), GW+DMFT (Aryasetiawan y col., 2004), etc. Se espera que estas ideas motiven al lector a involucrarse más en las nuevas teorías (Consultar b en referencias) para

estudiar la estructura electrónica de la materia, y que le ayuden a una primera clasificación de ellas. Señalamos por otro lado, que en la actualidad si el lector interesado quiere un mejor aprovechamiento del modelado computacional de materiales es necesario conocer las teorías involucradas para la comprensión de las propiedades físicoquímicas y así enfocarlas a la creación de nuevos materiales

Tabla 1. Métodos post-SCF (post -HF) y funcionales de intercambio-correlación en la teoría DFT.

Métodos post-SCF	Funcionales de intercambio-correlación en la teoría DFT
(A)	(B)
Teoría de perturbaciones Møller-Plesset. Otra aproximación a la correlación electrónica la cual agrega excitaciones altas a la teoría de Hartree-Fock como una corrección no iterativa y basada en técnicas de la Física matemática conocida como teoría de perturbaciones de muchos cuerpos.	Funcionales de Intercambio local (FIL, LDA) y funcionales de correlación que sólo involucran los valores de las densidades de espín electrónico, siendo las más empleadas la de Slater, $X\alpha$ y el tratamiento de densidad de espín de Vosko, Wilk, Nusair (VWN).
Métodos de Interacción de Configuración (CIS). Aquí la función de onda es expandida como combinación lineal de determinantes de Slater mezclando configuraciones excitadas, cuyo orbitales y coeficientes son obtenidos minimizando la energía total.	La funcional de gradiente corregido (GGA), las cuales involucran los valores de las densidades de espín electrónico y su gradiente, son conocidas como no-locales, siendo las más conocidas: la de Becke, y Perdew. También hay una combinación de ellas con la funcional de correlación LYP. Son propuestas por Perdew y Wang en 1986, Perdew y Wang en 1991 y Perdew-Burke-Ernzerhof en 1996.
Métodos de Cluster Acoplado (Zsabo y Ostlund, 1993). Parecido al de interacción de configuraciones simples, incluye el efecto de sustituciones simples y dobles y esto lo hacen añadiendo términos de ordenes superiores a la función de onda para tomar en cuenta dicha correlación.	Una variedad de funcionales híbridos definidos como combinación lineal de términos de intercambio HF, local y gradiente corregido.

Agradecimientos

Se agradece al Centro de Cómputo del Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas" de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

Trabajo apoyado por la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP, Proyecto No. 2006) y por la Facultad de

Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Apéndice A

A.1 Teoría DFT: Teoría desarrollada en la década de los 60's por Walter Kohn, L. J. Sham y P. Hohenberg, basándose en calcular la densidad electrónica para obtener la estructura electrónica.

- A.2 Hamiltoniano: Término debido a William Rowan Hamilton, en la que describió una forma alterna de las ecuaciones de movimiento de Newton. Por otro lado, es la suma de todas las energías involucradas para describir al sistema, como energía potencial, cinética, núcleo-núcleo, etc.
- A.3 Aproximación Born-Oppenheimer: Aproximación que indica que como el movimiento de los electrones es más rápido que del núcleo, esas variables se separan.
- A.4 Métodos semiempíricos: Dado que los métodos de la estructura electrónica se basan en las leyes de la Mecánica Cuántica, ha surgido métodos que resuelven la ecuación de Schrödinger, siendo los métodos semiempíricos aquellos que usan parámetros deducidos del experimento.
- A.5 Métodos ab-initio: Estos métodos no usan parámetros experimentales, solos se basan en las leyes de la mecánica cuántica.

Referencias

- Anisimov, V. I. y Gunnarsson, O. (1991). Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals. *Physical Review B* 43, 7570-7574.
- Chigo-Anota, E. y Rivas-Silva, J. F. (2004). La aproximación LDA+U en la teoría DFT. *Revista Mexicana de Física E* 50 (2), 88-94.
- Chigo-Anota E. y Rivas-Silva, J. F. (2006). Estudio all-electron de la estructura electrónica de sulfuros de actínidos XS (X=Th, Pu), *Revista Cubana de Física* (en prensa).
- Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F. y Lichtenstein, A. I. (1997). First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method. *Journal Physics: Condensed Matter* 9, 767-808.
- Aryasetiawan, F. y Gunnarsson, O. (1998). The GW method. *Report on Progress in Physics* 61, 237-312.
- Aryasetiawan, F., Biermann, F. S. y Georges, S. A. (2004). A first principles scheme for calculating the electronic structure of strongly correlated materials: GW+DMFT. arXiv:cond-mat/0401626. V1 Enero.
- Ashcroft N. W. y Mermin N. D. (1976). *Solid State Physics*, Cap. 17, Saunders College Publishing.
- Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics* 98, 5648-5652.
- Boucher, J., Siberchicot, B. Jollet, F. y Pasturel, A. (2000). Equilibrium properties of δ -Pu: LDA+U calculations (LDA \cong local density approximation). *Journal Physics: Condensed Matter* 12, 1723-1733.
- Blaha, P. K., Schwarz, K. y Luitz J. (1999) *User's Guide WIEN97*. Viena, Austria.
- Ceperly, D. M. y Alder, B. J. (1980). Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letter* 45, 566-569.
- Cerius² versión 4.2 MatSci, Molecular Simulations (2000); consultar también la página de Internet www.accelrys.com/cerius2/
- Comentario: Los electrones *5f* presentan el carácter dual en el sentido de que algunos de los orbitales *5f* nos llevan a la de localización cuando son ocupados por electrones mientras que otros resultan localizados.
- Consultar (a): http://www.ua.es/cuantica/docencia/a_qc/capit-4/node4.html
- Consultar (b) la tercera referencia de [14] y segunda y tercera referencia de [48] para una revisión de las nuevas teorías generadas para el cálculo de la estructura electrónica.
- Chigo-Anota E. y Rivas-Silva J. F. (2002a). Metodología para el Cálculo de la Estructura Electrónica de Materiales Sólidos. *Revista Temas de Ciencia y Tecnología*, 6 (18), 17-20.
- Chigo-Anota E. (2002). El Laboratorio Virtual. *Revista Avance Tecnológico y Sociedad*,

- Año 8. No. 24, 33-37.; Chigo- Anota E. y Rivas-Silva J. F. (2004). La simulación computación en Física y Química. *Revista, Digital Científica y Tecnológica e-Gnosis* Vol. 2, Art. 15, 1-6.
- Chigo-Anota, E. y Rivas-Silva, J. F. (2002b). Estructura electrónica del USb I. Un estudio ESOCS, P-LAPW y LMTO-ASA. *Superficies y Vacío* 14, 7-11.
- Chigo-Anota, E., Rivas-Silva, J. F., Bautista H. A. y Riveros F. A. (2003). Estructura Electrónica del compuesto intermetálico CeFeGe₃. *Superficies y Vacío* 16 (3), 17-21.
- Chigo-Anota, E., Rivas, J. F. y Flores-Riveros, A. (2006). The Electronic Structure of USb: an LSDA+U study en arbitraje en *Int. Journal Quantum Chemistry*.
- Chigo-Anota, E., Flores-Riveros, A. y Rivas-Silva, J. F. (2006) *International Journal of Modern Physics B* 20 (3), 287-301.
- Chigo-Anota E. y Rivas-Silva J. F. (2005a). Propiedades electrónicas de los compuestos moleculares RaCl y ThO y los sólidos cristalinos UO y ThO₂ obtenida mediante los pseudopotenciales ERC. *Revista Colombiana de Física* 37 (1), 17-25, aquí se encontraran modelos de cluster para los sólidos cristalinos UO y ThO₂.
- Chigo-Anota, E. y Rivas-Silva, J. F. (2005b). Fallas de la aproximación LDA (Local Density Approximation) en la teoría DFT (Density Functional Theory) en la descripción de sistemas fuertemente correlacionados *Revista Colombiana De Física* 37 (2), 405-417.
- Chigo-Anota, E. y Rivas-Silva, J. F. (2006a). Análisis *all-electron* de la estructura electrónica del UO y ThO₂ en la aproximación TB-LMTO-ASA, aceptado en *Revista Cubana de Física* 23 (1), xxx.
- Chigo-Anota, E. y Rivas-Silva, J. F. (2006b). Estudio *all-electron* de la estructura electrónica de sulfuros de actínidos XS (X=Th, Pu), enviado *Revista Cubana de Física*.
- Dovesi, R., Saunders, V. R. y Roetti, C. (1992). *CRYSTAL92, An ab-initio Hartree-Fock LCAO program for periodic systems* (1992); Pisani, C. Dovesi, R. y Roetti, C. (1998) *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems*. Springer Verlag.
- Fig. tomada de:
<http://www.fkf.mpg.de/metzner/research/dmft/dmft.html>
- Forró, L. y Mihaly, L. (2001). Electronic properties of doped fullerenes. *Report on Progress in Physics* 64, 649-699; Gunnarsson, O. (1996). Superconductivity in fullerenes. *Review of Modern Physics* 69, 575-606 (1998) o en el archivo arXiv:cond-mat/9611150 V1Nov.
- Frisch, A. E. y Frisch, M. J. (1996). *User's Reference (Gaussian, Inc. 1998)*; Foresman B. J. y Frisch A. E. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Segunda Ed.
- Fulde, P. (1998). Solids with weak and strong electron correlations. *arXiv:cond-mat/9803299* vol. 1 25. Marzo.
- Fulde, P. (1999) in *Electron Correlations in the Solid State*, editado por N. H. March. Imp. Coll. Press, p. 47-102 o en el archivo arXiv:cond-mat/9803299 (1998).
- Chigo-Anota, E. y Rivas-Silva, J. F. (2003). Correlación electrónica fuerte: sistema con electrones 4f y 5f. *Revista de la Sociedad Química de México* 47 (3), 221-226.
- He, Y., Gräfenstein, J. Kraka, E. y Cremer, D. (2000). What correlation effects are covered by density function theory?. *Molecular Physics* 98, 1639.
- Held, K., Nekrasov, I. A. Keller, G. Eyert, V., Blümer, N., McMahan A. K., Scalettar, R. T., Pruschke, T., Anisimov, V. I. y Vollhardt D. (2002), publicado en *Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems From Theory to Algorithms, Lectures Notes*, Editado por J.Grotendorst, D.Marx, A. Muramatsu 10, 175-209.
- Hohenberg, P. y Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* 136, B864-B871; Kohn, W. y Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* 140, A1133-A1138.
- Kohn, W. Becke, A. D. y Parr, R. G. *Journal of Physical Chemistry* 100, 12974 -12980.
- Jones, R. O. y Gunnarsson, O. (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. *Review of Modern Physics* 61 (3), 689-746.

- Kohn, W. (1999). Nobel Lecture: Electronic structure of matter wave functions and density functionals. *Review of Modern Physics* 71 (5), 1253 (1999); Capelle, K. (2005). A bird's-eye view of density-functional theory. arXiv:cond-mat/0211443 vol. 4 Agosto.
- Jepsen, O., Krier, G., Burkhardt, A. y Andersen, O. K. (1995) *The TB-LMTO-ASA program*, Max-Planck Institute, Stuttgart, Germany.
- Löwdin, P. O. (1959). Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics. I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas. *Adv. Chem. Phys.* 2, 207; para ver la teoría Hartree y Hartree-Fock consultar: Levente Szasz, *The Electronic Structure of Atoms*, Cap. 2, pag. 9-70. A Wiley-Interscience Publication (1992).
- Zsabo, A. y Ostlund, N. L. (1996) *Modern Quantum Chemistry, Introduction to advanced Electronic Structure Theory*, Cap. 3, pag. 108-230. Dover Publications, Inc.
- Chigo-Anota, E. (2000). Tesis de Maestría, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México; http://es.geocities.com/echigoa/cee_solidos.html. Slater, J. C. (1951). A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Physical Review* 81, 385-388; (1993). Hartree-Fock LAPW approach to the electronic properties of periodic systems. *Physical Review B* 48, 5058-5068.
- Langreth, D. C. y Mehl, M. J. (1981). Easily Implementable Nonlocal Exchange-Correlation Energy Functional. *Physical Review Letter* 47, 446-450.; Hu, D. C. y Langreth, D. C. (1985). A Spin Dependent Version of the Langreth-Mehl Exchange-Correlation Functional. *Physica Scripta*. 32, 391-396.
- Lee, C., Yang, W. y Parr, R.G. (1998). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* 37, 785-789.
- Liu, W., Dolg, W. y Fulde, P. (1998). Calculated Properties of Lanthanocene Anions and the Unusual Electronic Structure of Their Neutral Counterparts. *Inorganic Chemistry* 37, 1067-1072.
- Liu, W., Dolg, M. y Fulde, P. (1997). Low-lying electronic states of lanthanocenes and actinocenes $M(C_8H_8)_2$ ($M=Nd, Tb, Yb, U$). *Journal Chemical Physics* 107, 3584-3591.
- Lundin, U., Sandalov, I. Eriksson, O. y Johansson, B. (2000). Correlation mechanism of f -electron delocalization. *Physical Review B* 62, 16370-16377.
- Runge, E. Fulde, P. Efremov D. V., Hasselmann, N. y Zwicknagl G. (2004). Approximative treatment of 5f-systems with partial localization due to intra-atomic correlations. arXiv:cond-mat/0402124 v1.
- Mazin, I. I. y Anisimov, V. I. (1997). Insulating gap in FeO: Correlations and covalency. *Physical Review B* 55 (19), 12822-12825.
- Para algunas aplicaciones de dicho programa pueden ser encontradas en: Hadad, C. M. Foresman, J. B. y Wiberg, K. B. (1993). Excited States of Carbonyl Compounds. I. Formaldehyde and Acetaldehyde. *Journal of Physical Chemistry* 97 (17), 4293-4312.
- Robinson de Souza, A., Ricardo Zambrano, J., Pomes y Hernández, R. (1998) *Libro de resúmenes del XXIV Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina*, Pag. 42.
- Sandoval-Ramírez, J., Meza Reyes, S., Meléndez, F. J. y Hernández-Linares, G. (2001). Obtención de la (R) – y (S)-6 acetiloxi-5-metil-2,3-hexanodiona, optimamente puras. *Revista de la Sociedad Química de México* 45, 25-28.
- Liang, B. y Andrews, L. (2002). Matrix Infrared Spectra and Quasirelativistic DFT Studies of ThS and ThS₂ *Journal of Physical Chemistry A* 106, 4038-4041.
- Perdew, J. P. y Wang, Y. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B* 33, 8800-8802.
- Perdew, J. P., Burke, K. y Ernzerhof, M. (1986). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letter* 77, 3865-3868.
- Perdew, J. P. y Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the

- electron-gas correlationenergy. *Physical Review B* 45, 13244-13249
- Petit, L., Svane, A. Temmerman, W. M. y Szotek, Z. (2000). Valencies in actinides. *Solid State Communication* 116, 379-383.
- Petit, L., Svane, A. Temmerman, W. M. y Szotek, Z. (2001). Self-interaction-corrected description of the electronic properties of americium monochalcogenides and mononpnictides. *Physical Review B* 63, 165107(1)-165107(7).
- Petit, L., Svane, A. Temmerman, W. M. y Szotek, Z. (2002). 5f Electron Localization-Delocalization Transition from UPd₃ to UPt₃. *Physical Review Letter* 88 (21), 216403(1)-216403(4).
- Pickett, W. E. (1989). Electronic structure of the high-temperature oxide superconductors. *Review of Modern Physics* 61, 433-512.
- Pickett, W. E., Erwin, S. y Ethridge, E. C. (1996). Reformulation of the LDA+U method for a local orbital basis. arXiv:cond-mat/9611225 v3.
- Ködderitzsch, D. Hergert, W., Temmerman W. M., Szotek Z., Ernst A. y Winter H. (2002). Exchange interactions in NiO and at the NiO (100) surface. *Physical Review B* 66, 064434-9.
- Pueyo, F. (2005). *Estructura electrónica en superficies y sólidos*, <http://www.uniovi.es/qcg/d-EstrElSol/>.
- Slater, J. C. y Johnson, K. H. (1972). Self-Consistent-Field X α Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids. *Physical Review B* 5, 844-853.
- Lie, S. K., Taff, C. A. (1983). Investigation of the electronic structure, hyperfine interactions, and radial densities in the iron tetrahedral sulfides with the use of the multiple-scattering X α method. *Physical Review B* 28, 7308-7316.
- Dunlap, B. I. (1982). Rate of self-consistent-field convergence in the X α method. *Physical Review A* 25, 2847-2849.
- Fujima, K. Watanabe, T. y Adachi, H. (1985). Analysis of the electronic properties of extremely condensed matter by the discrete-variational X α method: Application to cold dense neon plasma. *Physical Review A* 32, 3585-3595.
- Nakatsugawa, H. y Iguchi, I. (1997). Transition phenomenon in Ti₂O₃ using the discrete variational X α cluster method and periodic shell model. *Physical Review B* 56, 12931-12938.
- Manoli, S. y Whitehead, M. A. (1981). Method to introduce Coulomb-hole correlation in the X α theory *Physical Review A* 23, 2150-2155.
- Vaterlein, P. Fink, R. Umbach, E. y Wurth, W. (1998). Simulation of resonantly and off-resonantly excited x-ray emission spectra: An application for the X α scattered-wave method. *Physical Review A* 57, 4275-4278.
- Slater, J. C. (1974). *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. IV, The Self-consistent Field for Molecules and Solids, McGraw-Hill.
- Schoenes, J. Vogt, O. Löhle, J. Hulliger, F. y Mattenberger, K. (1996). Variation of f-electron localization in diluted US and Ute. *Physical Review B* 53, 14987-14995.
- Takahashi, T. Sato, N. Yokoya, T. Chainani, A., Morimoto, T. y Komatsubara T. (1995). Dual Character of 5f Electrons in UPd₂Al₃ Observed by High-Resolution Photoemission Spectroscopy. *Journal of Physics Society Japan*, 65, 156-159.
- Metoki, N. Haga, Y. Koike, Y. y Onuki, Y. (1998). Superconducting Energy Gap Observed in the Magnetic Excitation Spectra of a Heavy Fermion Superconductor UPd₂Al₃. *Physics Review Letter* 80, 5417-5420.
- Bernhoeft, N. Sato, N. Roessli, B. Aso, N. Hiess, A. Lander, G. H. Endoh, Y. y Komatsubara, T. (1998). Enhancement of Magnetic Fluctuations on Passing below T_c in the Heavy Fermion Superconductor UPd₂Al₃. *Physics Review Letter* 81, 4244-4247.
- Yaounac, A. Dalmas de Réotier, P., Gubbens, P. C. M. Kaiser, C. T., Menovsky, A. A., Mihalik, M. y Cottrell' S. P. (2002). Evidence for Weak Itinerant Long-Range Magnetic Correlations in UGe₂ *Physical Review Letter* 89, 147001.
- Soderlind, P., Eriksson, O. Johansson, B. y Wills, J. (1994). Electronic properties of f-electron metals using the generalized

- gradient approximation. *Physical Review B* 50, 7291-7294.
- Jones, M. D., Boettger, J. C. Albers, R. C. y Singh, D. J. (2000). Theoretical atomic volumes of the light actinides. *Physical Review B* 61, 4644-4650; Savrasov, S. Y. y Kotliar, G. (2000). Ground State Theory of δ -Pu. *Physical Review Letter* 84, 3670-3673.
- Stewart, G. R. (1984). Heavy-fermion systems. *Rev. Mod. Phys.* 56, 755-787; Fulde, P. (1988). Introduction to the theory of heavy fermions. *Journal of Physics F: Metal Physics* 18, 601-639.
- Temmerman, W. E., Svane, A. Strange, P. Szotek, Z. y Winter, H. (2000). Systematics for trivalent and divalent rare-earth sulphides. *Philosophical Magazine B* 80, 1179-1191.
- Von-Barth, U. y Hedin, L. (1972). A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physic C* 5 (3), 1629-1642.
- Vosko, S. H., Wilk L. y Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analisis. *Candian Journal of Physics* 58, 1200-1211.
- Yamasaki, A. y Fujiwara, T. (2001). Electronic structure of the MO oxides (M=Mg, Ca, Ti, V) in the GW Approximation. arXiv:cond-mat/0110430 v3 diciembre.
- Zsabo, A. y Ostlund, N. L. (1996) *Modern Quantum Chemistry, Introduction to advanced Electronic Structure Theory*, Cap. 4, pag. 231-270 y Cap. 5, pag. 271-319 (para el Método de Cluster Acoplado) Dover Publications, Inc. (1996).
- Boys. S. F. (1950). Electronic wavefunctions. I. A general method of calculation for stationary states of any molecular system. *Proceedings of Real Society of London A* 200, 542.
- Zunger, A., Perdew, J. P. y Oliver, G. L. (1980). A self-interaction corrected approach to many-electron systems: Beyond the local spin density approximation. *Solid State Communication* 34, 933-936.
- Perdew, J. P. y Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B* 23, 5048-5079.
- Svane, A., Temmerman, W. M., y Szotek, Z: Lægsgaard, J. y Winter, H. (2000). Self-interaction-corrected local-spin-density calculations for rare earth materials. *International Journal Quantum Chemistry* 77, 799-813.