

REACTIVIDAD QUIMICA:
EL PUNTO DE VISTA DE LA TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

POR

MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA

1988

CBI

UAM I - TAPALAPA

TESIS QUE PRESENTA
MARCELO E. GALVAN ESPINOSA
PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
DICIEMBRE DE 1988

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

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

92483

EL EXAMEN DE GRADO SE LLEVO A CABO EL DIA 13 DE
DICIEMBRE DE 1988 A LAS 15 HORAS EN LA SALA CUI-
CACALLI DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA.

EL JURADO ESTUVO FORMADO POR LOS SIGUIENTES SINODALES:

DR. OCTAVIO NOVARO PEÑALOZA	PRESIDENTE
DR. JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS	SECRETARIO
DR. CARLOS BUNGE MOLINA	VOCAL
DR. ANDONI GARRITZ RUIZ	VOCAL
DR. IVAN ORTEGA-BLAKE	VOCAL

AGRADECIMIENTOS

Entre otras muchas cosas que agregarían páginas adicionales a ésta tesis, quiero agradecer a José Luis Gázquez y por medio de él a todos los que creen en la ciencia-desde-México, porque de ellos depende la continuidad de la actividad científica mexicana. Esta tesis es, en cierta medida, fruto de esa convicción.

A Alberto Vela le agradezco años de trabajo compartido y valiosas discusiones.

Del entusiasmo de Andoni Garritz recibí un gran estímulo para concluir este trabajo.

A Andrés Cedillo le agradezco la ayuda brindada durante la impresión de ésta tesis.

A los compañeros del área de Química Cuántica les estoy agradecido porque el trabajo favorece al trabajo.

A LAURA

Parafraseando a Ruy Pérez Tamayo, la pregunta que debemos hacernos no es si existe un futuro para la ciencia sino la de si existe un futuro sin ella.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I. REACTIVIDAD QUIMICA EN EL FORMALISMO DE HOHENBERG Y KOHN	
A) Modelo Spin-Restringido	6
B) Modelo Spin-Polarizado	11
CAPITULO II. PARAMETROS DE REACTIVIDAD QUIMICA EN EL MODELO DE KOHN-SHAM	
A) Formalismo Spin-Restringido	24
A.1) Electronegatividad, Dureza y Función de Fukui	28
B) Formalismo Spin-Polarizado	32
B.1) Potencial Químico y Potencial de Spin	34
B.2) Funciones Generalizadas de Fukui y La Aproximación de Core-Congelado	39
CAPITULO III. FUNCION DE FUKUI Y DENSIDAD DE SPIN	45
CAPITULO IV. PARAMETROS DE REACTIVIDAD EN ATOMOS	
A) Electronegatividad, Dureza y Función de Fukui	52
B) Aproximaciones a la Dureza	59
C) Funciones Generalizadas de Fukui del Átomo de Carbono	67
CAPITULO V. FUNCIONES GENERALIZADAS DE FUKUI PARA MOLECULAS	74
CONCLUSIONES	86
BIBLIOGRAFIA	89
APENDICE. TRANSFORMADAS DE LEGENDRE Y RELACIONES DE MAXWELL EN LA VERSION SPIN-POLARIZADO DE LA TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD	94

INTRODUCCION

Uno de los objetivos de la Química Teórica es el de aportar criterios de reactividad química, sólidamente asentados en una teoría.

Dentro de este terreno, la Teoría de Funcionales de la Densidad¹ (TFD) ha demostrado ser una herramienta muy útil. A modo de ejemplo, se pueden mencionar los casos de la electronegatividad² y la dureza³, que son criterios globales de reactividad: la TFD ha permitido definir sin ambigüedad ni escalas arbitrarias dichos conceptos.

Tanto la electronegatividad como la dureza son, como se dijo anteriormente, criterios de reactividad globales; es decir, son propiedades que dependen del comportamiento de un átomo o una molécula en todo el espacio. No obstante que los criterios globales son útiles, se encuentra que en una molécula existen regiones con comportamientos químicos diferentes, y que, dependiendo de la especie química con la que interactúe, se manifestará alguna área específica (sitios activos, grupos funcionales, etc.). Esta idea implica la necesidad de definir criterios locales de reactividad. Tales criterios no son otra cosa que propiedades de átomos y moléculas que dependen de las coordenadas espaciales y que, al mismo tiempo, distinguen los comportamientos químicos de las diversas zonas de una molécula.

El criterio de reactividad local más directo en la TFD es la densidad misma. Esto se debe no sólo a que la densidad de carga es la alternativa exacta y completa al análisis de población de Mulliken⁴, sino también a que la densidad y el Laplaciano de ésta contienen gran información sobre reactividad química, como ha sido demostrado por el grupo de Bader⁵.

Dentro del contexto de los criterios de reactividad locales, se ha definido a la función de Fukui⁶ como una medida de la respuesta de la

densidad de carga del sistema, frente a un cambio en el número de electrones. Al utilizar este concepto, se ha podido racionalizar la teoría de los orbitales de frontera⁷, que es uno de los métodos usados por la Química Cuántica para explicar la reactividad química.

En las interacciones químicas, las modificaciones en la distribución de carga son importantes, pero también lo son las distorsiones en la densidad de espín. Por lo anterior, es necesario disponer de una teoría que incluya explícitamente al espín. En esa dirección, el primer capítulo de este trabajo, se dedica a obtener criterios de reactividad que aparecen naturalmente en la teoría de funcionales de la densidad espín polarizado. Además de la interacción coulombica con él (los) núcleo (s), en esta teoría se incluye la debida a un campo magnético uniforme, la cual incide sobre la distribución del espín en la molécula.

Dentro de las metodologías derivadas de la TFD, la teoría de Kohn-Sham⁸ es la que se emplea con mayor frecuencia en el cálculo de la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos⁹, y es en su contexto, que en el capítulo II se desarrollan formas de evaluación de criterios de reactividad, tanto en la versión espín-restringido, como en la espín-polarizado. También se demuestra que la aproximación de "core-congelado" origina, en el caso espín-polarizado (de forma equivalente al espín-restringido), la teoría de orbitales de frontera con polarización del espín.

En general, los radicales libres son especies inestables debido a su alta reactividad y, son las regiones moleculares con alta densidad de espín, las responsables de su extrema labilidad. En el capítulo III se establece una relación que enlaza a la densidad de espín con la función

de Fukui. De esa manera se justifica la idea de que ésta última es una medida de la reactividad local.

Los criterios de reactividad que se establecen en el primer capítulo, pueden calcularse por distintos métodos y en ello estriba su importancia práctica: en el capítulo IV se estiman, para átomos, índices de reactividad por medio de la teoría de Kohn-Sham⁸.

La riqueza que existe en el comportamiento químico de las diferentes regiones de una molécula, se pone en evidencia en el capítulo V. Ahí se estiman algunos índices locales de reactividad química que distinguen las diferentes zonas de una molécula.

Las analogías existentes entre la estructura matemática de la TFD y la de la termodinámica clásica son numerosas¹¹. De hecho, el nombre de potencial químico en la TFD es una consecuencia de ellas. Es muy interesante la existencia de las transformadas de Legendre y las relaciones de Maxwell^{11a} ya que, las primeras dan pie a la formulación del principio variacional en diferentes "representaciones", las cuales pueden ser útiles desde un punto de vista conceptual o práctico; mientras que las segundas, junto con un esquema de reducción de derivadas, hacen posible la escritura de cantidades que pueden ser difíciles de evaluar directamente, en términos de otras cuyo cálculo es más accesible. Las transformadas de Legendre del funcional de la energía en su versión de spin polarizado y las relaciones de Maxwell correspondientes, se describen en el apéndice.

En resumen, se presenta a lo largo de este trabajo una visión unificada de la reactividad química, dentro del contexto de la teoría de funcionales de la densidad.

CAPITULO I (REACTIVIDAD QUIMICA EN EL FORMALISMO DE HOHENBERG Y KOHN)(*)

(*) La parte B de éste capítulo esta basada en el trabajo *Chemical Reactivity in Spin-Polarized Density Functional Theory*, M. Galván, A. Vela y J.L. Gázquez. *J. Phys. Chem.* (en prensa).

I.A) MODELO SPIN-RESTRINGIDO

El análisis de la reactividad química utilizando la teoría de funcionales de la densidad ha logrado avances considerables, tanto en el terreno de la justificación teórica de índices de reactividad, como en la definición de nuevos. En la primera parte de este capítulo se resumen los resultados obtenidos por algunos investigadores dentro del formalismo de Hohenberg y Kohn spin-restringido en el ámbito de la reactividad química.

El estudio sistemático de la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos, sin la referencia obligada a la función de onda, arranca con la formulación en 1964 de los hoy famosos teoremas de Hohenberg y Kohn¹⁸. El primero de ellos asegura la existencia de un funcional único de la energía en términos de la densidad de carga. Asimismo, establece una relación biunívoca entre el potencial externo y la densidad. Dicha relación ha dado origen a la definición de un espacio de densidades de carga que satisfacen la propiedad de estar asociadas, cada una de ellas, con un potencial externo. Ligado a la propiedad anterior, se acuñó el término de v -representable para identificar a las densidades que la cumplen. El segundo teorema reescribe el principio variacional de la Química Cuántica, en el contexto de la energía como un funcional de la densidad. Establece también que la densidad que minimiza al funcional corresponde a la del estado basal y, de la misma forma, la energía en el mínimo es la de dicho estado.

El primer teorema permite escribir a la energía total de un sistema de electrones, sujetos a la influencia de un potencial externo $v(r)$, en la forma:

$$E[\rho(r), v(r)] = F[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr \quad I.1$$

donde $\rho(r)$ es la densidad de carga y

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad 1.2$$

es un funcional universal de la densidad que contiene dos términos : la energía cinética de los electrones $T[\rho(r)]$ y la repulsión interelectrónica $V_{ee}[\rho(r)]$. Su naturaleza universal proviene de que es independiente del potencial externo. El segundo término del lado derecho de la ecuación 1.1, representa la interacción de la distribución de carga con un potencial externo de naturaleza electrostática (v.g. para moléculas es el conjunto de núcleos positivos).

Por otra parte, el segundo teorema da origen al método de búsqueda de la energía y de la densidad del estado basal: búsquese la densidad que minimiza la ecuación 1.1 manteniendo el potencial externo fijo. Esta búsqueda puede hacerse libre o con restricciones; en el primer caso es difícil asegurar que la densidad que minimize 1.1 tiene la normalización correcta. Cuando se efectúa la búsqueda con restricciones, éstas pueden introducirse mediante la técnica de los multiplicadores de Lagrange¹⁹.

Si la minimización ocurre sujeta a las condiciones de un número de electrones fijo ,

$$N = \int \rho(r) dr \quad , \quad 1.3$$

el funcional a minimizar sin restricciones es:

$$E[\rho(r), v(r)] = F[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr + \mu \left[N - \int \rho(r)dr \right] \quad 1.4$$

Al igualar a cero la derivada funcional de 1.4, se obtiene la ecuación de Euler-Lagrange siguiente:

$$\mu = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(r)} \right)_{v(r)} = v(r) + \frac{\delta F[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad 1.5$$

Al resolver esta ecuación se obtiene la densidad del estado basal, que

al sustituirse en I.1 da lugar a la energía de dicho estado.

Desde luego, la distribución de carga obtenida mediante la solución de I.5, se puede utilizar como un indicador de ataques nucleofílicos y electrofílicos sobre la especie química. Sin embargo, también es interesante poder describir los cambios de la energía, δE , debidos a la transferencia de carga y a las modificaciones del potencial externo. Enseguida se presenta un procedimiento descrito por Parr y Bartolotti²⁰ para representar δE .

Si se considera la dependencia de la energía en la densidad y en el potencial externo, $(E[\rho(r),v(r)])$, la expresión para un cambio variacional en la energía es

$$\delta E = \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(r)} \right)_{v(r)} \delta \rho(r) dr + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(r)} \right)_{\rho(r)} \delta v(r) dr; \quad I.6$$

donde

$$\left(\frac{\delta E}{\delta v(r)} \right)_{\rho(r)} = \rho(r) \quad I.7$$

por derivación directa de la ecuación I.1.

Por otro lado, si la energía es una función del número de electrones N y del potencial externo $(E[N, v(r)])$, entonces el cambio se expresa como

$$\delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} dN + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(r)} \right)_N \delta v(r) dr \quad I.8$$

La teoría de perturbaciones a primer orden²¹, establece que un cambio en la energía debido a la modificación del potencial externo, a número de electrones constante, es:

$$\delta E = \int \rho(r) \delta v(r) dr \quad I.9$$

Al comparar I.8 y I.9, se puede concluir que

$$\left(\frac{\delta E}{\delta v(r)} \right)_N = \rho(r) \quad I.10$$

Los cambios representados en I.6 y I.8 son equivalentes, ya que lo unico que los distingue es la representacion de variables en que han sido expresados. De esa manera, al restar I.6 de I.8 y si se toma en cuenta I.7 y I.10, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} dN - \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(r)}\right)_{v(r)} \delta \rho(r) dr = 0 \quad \text{I.11}$$

Si se sustituye la ecuación de Euler-Lagrange (ec.I.5) en la relación anterior, entonces

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} dN = \mu \int \delta \rho(r) dr \quad \text{I.12}$$

donde la integral del lado derecho es igual a dN ; con lo que se demuestra²⁰ que

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(r)}\right)_{v(r)} \quad \text{I.13}$$

El hecho de que μ esté asociado con el cambio de la energía respecto al número de electrones, ha dado lugar a identificar a μ como el negativo de la electronegatividad; y, por analogía con la termodinámica clásica, se ha adoptado el término de potencial químico para nombrarlo^{2,20}.

Si se reescribe la ecuación I.8 , y se consideran I.10 y I.13 , se obtiene :

$$\delta E = \mu dN + \int \rho(r) \delta v(r) dr \quad \text{I.14}$$

En esta última expresión, δE esta relacionado con la transferencia de carga, δN , y con las modificaciones en el potencial externo, $\delta v(r)$, por medio de dos parámetros, uno global (el potencial químico) y el otro local (la densidad de carga). De esa manera, los cambios de la energía total de un sistema, debidos a la interacción con otras especies, se pueden entender como producto de dos efectos: la transferencia de carga que va pesada por el potencial químico (electronegatividad) y las

modificaciones del potencial externo provocadas por las interacciones de naturaleza electrostática y que se pueden asociar con la presencia de un entorno químico dado; estas últimas se promedian sobre la distribución de carga.

El potencial químico es otra de las cantidades cuyos cambios resulta interesante estudiar, ya que dichos cambios representan las modificaciones a la electronegatividad del sistema inducidas por su interacción con otras especies químicas. Debido a que μ es una primera derivada de la energía, ésta dependerá de las mismas variables que aparecen en el funcional original: $\mu(N, v(r))$. Con esta idea en mente se puede expresar $\delta\mu$ como:

$$\delta\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial N} \right)_{v(r)} dN + \int \left(\frac{\partial\mu}{\partial v(r)} \right)_N \delta v(r) dr \quad \text{I.15}$$

Al utilizar la igualdad entre segundas derivadas cruzadas de la energía y al analizar la ecuación (I.14), se llega a la relación de Maxwell siguiente¹²:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial v(r)} \right)_N = \left(\frac{\partial\rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \equiv f(r) \quad \text{I.16}$$

$f(r)$ identifica a la llamada función de Fukui⁶.

Mediante I.16 y la definición de dureza³,

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial\mu}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad \text{I.17}$$

se puede escribir la ecuación I.15 en la forma:

$$\delta\mu = \eta dN + \int f(r) \delta v(r) dr \quad \text{I.18}$$

Tanto la dureza como la función de Fukui son criterios de reactividad: mientras que la primera se ha identificado como la propiedad que los químicos inorgánicos llaman dureza²², la segunda, por otro lado, se reduce a la teoría de orbitales de frontera⁷, si se

utiliza la aproximación de "core congelado"; de ahí el nombre que le asignaron Parr y Yang⁶(*) .

Al igual que en los cambios de energía, la contribución a $\delta\mu$, debida a la transferencia de carga, esta relacionada con una constante de la molécula llamada dureza. Por otra parte, los cambios en el potencial externo se promedian ahora sobre la función de Fukui.

Las expresiones para los cambios de la energía y del potencial químico (ecs. I.14 y I.18), son fundamentales para la descripción de procesos químicos independientes del tiempo . Lo anterior ubica a la electronegatividad, la dureza , la densidad y la función de Fukui , como criterios de reactividad química dentro de un formalismo unificado.

Conviene hacer énfasis en una diferencia fundamental que distingue a los criterios de reactividad : la dureza y la electronegatividad son constantes en todo el espacio ocupado por la especie química , por lo cual se dice que son criterios globales de reactividad; por otra parte, la densidad y la función de Fukui son cantidades cuyo valor depende del punto del espacio donde se evalúan, por ello son criterios locales de reactividad .

I.B) MODELO SPIN-POLARIZADO

En esta sección se desarrolla un análisis de reactividad química basado en una formulación spin-polarizado de la teoría de funcionales de la densidad. Dicho análisis contiene a los índices de reactividad mencionados en la sección anterior, pero da pie a la definición de nuevos conceptos que ayudan a enriquecer el estudio de las

(*) Para una discusión más amplia de cómo se reduce la función de fukui a la teoría de orbitales de frontera, ver el capítulo siguiente.

modificaciones sufridas por una molécula al interactuar.

Por medio de la descomposición explícita de la densidad en sus componentes de spin,

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r), \quad \text{I.19}$$

donde \uparrow se refiere a spin α o hacia arriba, y \downarrow a spin β o hacia abajo, se puede mejorar la descripción de la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos⁹.

En el marco de la TFD, la partición anterior implica que la energía será ahora un funcional de $\rho_{\uparrow}(r)$ y $\rho_{\downarrow}(r)$, ($E[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r), v(r)]$), en lugar de sólo depender de $\rho(r)$. Además, si se recurre a la definición de la densidad de spin,

$$\rho_s(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r), \quad \text{I.20}$$

se pueden combinar las ecuaciones I.19 y I.20 para obtener $\rho_{\uparrow}(r)$ y $\rho_{\downarrow}(r)$ en términos de $\rho_s(r)$ y $\rho(r)$. Esto indica que las variables originales del funcional, $\rho_{\uparrow}(r)$ y $\rho_{\downarrow}(r)$, pueden cambiarse por $\rho(r)$ y $\rho_s(r)$: $E[\rho(r), \rho_s(r), v(r)]$. Así pues, la energía con dependencia explícita en el spin, se puede escribir en términos de dos conjuntos de variables. La elección de uno de ellos dependerá básicamente de si se gana claridad en los conceptos físicos o simplificación matemática. Lo importante es no perder de vista que son equivalentes.

Las condiciones de normalización que satisfacen las densidades mencionadas anteriormente son:

$$\int \rho_{\uparrow}(r) dr = N_{\uparrow}; \quad \text{I.21}$$

$$\int \rho_{\downarrow}(r) dr = N_{\downarrow}; \quad \text{I.22}$$

$$\int \rho(r) dr = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N; \quad \text{I.23}$$

$$\text{y} \quad \int \rho_s(r) dr = N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = N_s. \quad \text{I.24}$$

Donde N_{\uparrow} y N_{\downarrow} son los números de electrones con spin mayoritario y minoritario, respectivamente; y N_s se denomina número de spin .

Cuando dos especies químicas reaccionan, la interacción entre ellas, en la mayor parte de los casos, dista mucho de ser puramente electrostática. Por lo que resulta interesante analizar el efecto de un campo externo de naturaleza magnética, que afecte en forma directa la polarización del spin de una molécula dada. En función de $\rho(r)$ y $\rho_s(r)$, la energía total para un sistema de electrones en presencia de un campo externo de naturaleza electrostática, $v(r)$, y de un campo magnético uniforme en la dirección de z , $B(r)$, estará dada por^{23,24}

$$E[\rho(r), \rho_s(r), v(r), B(r)] = F[\rho(r), \rho_s(r)] + \int v(r)\rho(r)dr - \mu_B \int B(r)\rho_s(r)dr, \quad 1.25$$

en donde μ_B es el magnetón de Bohr. Los dos teoremas de Hohenberg y Kohn se cumplen también para este funcional de la energía²³.

En este formalismo $\rho(r)$ y $\rho_s(r)$, son variables independientes y, por ello, el extremo de $E[\rho(r), \rho_s(r), v(r), B(r)]$ se determina con la condición:

$$\delta E = \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(r)} \right)_{\rho_s(r), v(r), B(r)} \delta \rho(r) dr + \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho_s(r)} \right)_{\rho(r), v(r), B(r)} \delta \rho_s(r) dr = 0$$

1.26

Como las variaciones de $\rho(r)$ y $\rho_s(r)$ son arbitrarias e independientes entre sí, las derivadas funcionales respecto a estas variables son iguales a cero (Ecuaciones de Euler-Lagrange):

$$\left(\frac{\delta E}{\delta \rho(r)} \right)_{\rho_s(r), v(r), B(r)} = 0 \quad 1.27$$

$$\left(\frac{\delta E}{\delta \rho_s(r)} \right)_{\rho(r), v(r), B(r)} = 0 \quad 1.28$$

Si se utiliza una minimización sujeta a que la densidad integre al número de partículas y la de spin al número de spin, entonces se puede

utilizar la técnica de los multiplicadores de Lagrange¹⁹, y el funcional a minimizar sin restricciones es:

$$E[\rho(r), \rho_s(r), v(r), B(r)] = F[\rho(r), \rho_s(r)] + \int v(r)\rho(r)dr - \mu_B \int B(r)\rho_s(r)dr \\ + \mu_N \left[N - \int \rho(r)dr \right] + \mu_S \left[N_S - \int \rho_s(r)dr \right] \quad \text{I.29}$$

El cual da origen a las ecuaciones de Euler-Lagrange siguientes:

$$\mu_N = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(r)} \right)_{\rho_s(r), v(r), B(r)} = v(r) + \frac{\delta F[\rho(r), \rho_s(r)]}{\delta \rho(r)} \quad \text{I.30}$$

$$\mu_S = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho_s(r)} \right)_{\rho(r), v(r), B(r)} = -\mu_B B(r) + \frac{\delta F[\rho(r), \rho_s(r)]}{\delta \rho_s(r)} \quad \text{I.31}$$

donde μ_N y μ_S son los multiplicadores de Lagrange vinculados con las restricciones de normalización. Imponer N y N_S fijos es, desde luego, equivalente a mantener constante N_\uparrow y N_\downarrow .

Una forma distinta de hacer la variación, consistiría en fijar el número total de electrones y dejar que el balance de electrones con spin α y β (número de spin N_S) se ajustara libremente. De esa manera la ecuación I.30 quedaría inalterada, pero la I.31 sería igual a cero ya que μ_S no existiría en la ecuación I.29. Se puede decir que si se fija únicamente el número total de electrones durante la variación, la polarización global del spin (N_S) en el estado basal, se determinaría al resolver las ecuaciones de Euler-Lagrange correspondientes e integrar $\rho_s(r)$. Por otra parte, si se fija la polarización global del spin durante la búsqueda del mínimo, la solución que se obtiene no corresponde necesariamente al estado basal. Dicho estado se alcanza solamente en el caso de que la N_S impuesta sea la del estado basal.

Los estados variacionales con ciertas restricciones, señalan la

posible extensión de la teoría de Hohenberg y Kohn a estados excitados^{25,26,27}. Sin embargo, no existe una prueba rigurosa de ello. Se considera entonces, que la solución de las ecuaciones I.30 y I.31 dan origen a densidades y densidades de spin, que corresponden a los valores impuestos de N y N_s y que, al sustituirse en la ecuación I.25 producen la energía que será del estado basal si el valor de N_s impuesto es el que corresponde a dicho estado.

De la misma forma que en el caso spin restringido, se pueden describir cambios en la energía, en μ_N y en μ_s . Considérese la variación en E respecto de las variables $\rho(r)$, $\rho_s(r)$, $v(r)$ y $B(r)$:

$$\begin{aligned} \delta E = & \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(r)} \right)_{\rho_s(r), v(r), B(r)} \delta \rho(r) dr + \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho_s(r)} \right)_{\rho(r), v(r), B(r)} \delta \rho_s(r) dr \\ & + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(r)} \right)_{\rho(r), \rho_s(r), B(r)} \delta v(r) dr + \int \left(\frac{\delta E}{\delta B(r)} \right)_{\rho(r), \rho_s(r), v(r)} \delta B(r) dr \end{aligned} \quad \text{I.32}$$

Al derivar funcionalmente la ecuación I.25, se pueden hacer las siguientes identificaciones:

$$\left(\frac{\delta E}{\delta v(r)} \right)_{\rho(r), \rho_s(r), B(r)} = \rho(r) \quad \text{I.33}$$

$$\left(\frac{\delta E}{\delta B(r)} \right)_{\rho(r), \rho_s(r), v(r)} = -\mu_B \rho_s(r) \quad \text{I.34}$$

Si se sustituyen I.33 y I.34, junto con las ecuaciones de Euler-Lagrange (I.30 y I.31) en I.32, se llega a:

$$\delta E = \mu_N dN + \mu_s dN_s + \int \rho(r) \delta v(r) dr - \mu_B \int \rho_s(r) \delta B(r) dr. \quad \text{I.35}$$

La variación de E también puede expresarse en términos del conjunto de variables $(N, N_s, v(r), B(r))$:

$$\delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N_S, v(r), B(r)} dN + \left(\frac{\partial E}{\partial N_S} \right)_{N, v(r), B(r)} dN_S$$

$$+ \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(r)} \right)_{N, N_S, B(r)} \delta v(r) dr + \int \left(\frac{\delta E}{\delta B(r)} \right)_{N, N_S, v(r)} \delta B(r) dr$$

I.36

Si se mantienen N y N_S fijas, la teoría de perturbaciones a primer orden²¹ permite escribir los cambios de energía como:

$$\delta E = \int \rho(r) \delta v(r) dr - \mu_B \int \rho_S(r) \delta B(r) dr$$

I.37

Por lo que, la comparación de I.37 con I.36 da origen a las relaciones

$$\left(\frac{\delta E}{\delta v(r)} \right)_{N, N_S, B(r)} = \rho(r)$$

I.38

y

$$\left(\frac{\delta E}{\delta B(r)} \right)_{N, N_S, v(r)} = -\mu_B \rho_S(r),$$

I.39

que al sustituirse en I.36, la transforman a

$$\delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N_S, v(r), B(r)} dN + \left(\frac{\partial E}{\partial N_S} \right)_{N, v(r), B(r)} dN_S$$

$$+ \int \rho(r) \delta v(r) dr - \mu_B \int \rho_S(r) \delta B(r) dr$$

I.40

Al comparar I.40 con I.35 se hacen las siguientes identificaciones

$$\mu_N = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N_S, v(r), B(r)}$$

I.41

y

$$\mu_S = \left(\frac{\partial E}{\partial N_S} \right)_{N, v(r), B(r)}$$

I.42

La primera cantidad, μ_N , es equivalente al potencial químico del

modelo spin-restringido. La diferencia consiste en que la derivada se toma a N_S y $B(r)$ fijos. La segunda ecuación define, por extensión, al potencial de spin, μ_S , que es una medida de la tendencia de un sistema a cambiar la polarización del spin. Los distintos valores de N_S , al mantener N fijo, pueden interpretarse como correspondientes a los diferentes estados de valencia del sistema. Es por ello que μ_S puede dar información muy interesante desde el punto de vista de la reactividad química : los valores de la pendiente de la curva E vs N_S pueden emplearse para explicar algunos cambios que suceden en el proceso de interacción de dos especies químicas. Es decir, la especie que presente una pendiente mayor (μ_S), será la que tienda a donar spin .

La ecuación I.40 se puede reescribir como

$$\delta E = \mu_N dN + \mu_S dN_S + \int \rho(r) \delta v(r) dr - \mu_B \int \rho_S(r) \delta B(r) dr, \quad I.43$$

si se toma en consideración I.41 y I.42. Ahora aparecen dos términos adicionales que no estaban en la teoría spin-restringido. Uno de ellos asociado con la transferencia de spin y el otro con las modificaciones del entorno magnético.

Los cambios de μ_S y μ_N dentro del mismo conjunto de variables en el que esta descrita la energía son:

$$\begin{aligned} \delta \mu_N = & \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial N} \right)_{N_S, v(r), B(r)} dN + \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial N_S} \right)_{N, v(r), B(r)} dN_S \\ & + \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial v(r)} \right)_{N, N_S, B(r)} \delta v(r) dr + \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial B(r)} \right)_{N, N_S, v(r)} \delta B(r) dr \end{aligned}$$

I.44

$$\begin{aligned} \delta\mu_s = & \left(\frac{\partial\mu_s}{\partial N} \right)_{N_s, v(r), B(r)} dN + \left(\frac{\partial\mu_s}{\partial N_s} \right)_{N, v(r), B(r)} dN_s \\ & + \left[\left(\frac{\partial\mu_s}{\partial v(r)} \right)_{N, N_s, B(r)} \delta v(r) dr + \left[\left(\frac{\partial\mu_s}{\partial B(r)} \right)_{N, N_s, v(r)} \delta B(r) dr \right] \end{aligned} \quad \text{I.45}$$

Al emplear las definiciones :

$$\eta_{NN} \equiv \left(\frac{\partial\mu_N}{\partial N} \right)_{N_s, v(r), B(r)} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{N_s, v(r), B(r)} \quad \text{I.46}$$

$$\eta_{NS} \equiv \left(\frac{\partial\mu_N}{\partial N_s} \right)_{N, v(r), B(r)} = \left(\frac{\partial\mu_s}{\partial N} \right)_{N_s, v(r), B(r)} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N_s \partial N} \right)_{N_s, v(r), B(r)} \quad \text{I.47}$$

$$\eta_{SS} \equiv \left(\frac{\partial\mu_s}{\partial N_s} \right)_{N, v(r), B(r)} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N_s^2} \right)_{N, v(r), B(r)} \quad \text{I.48}$$

$$f_{NN}(r) \equiv \left(\frac{\delta\mu_N}{\delta v(r)} \right)_{N, N_s, B(r)} = \left(\frac{\partial\rho(r)}{\partial N} \right)_{N_s, v(r), B(r)} \quad \text{I.49}$$

$$f_{SN}(r) \equiv - \frac{1}{\mu_B} \left(\frac{\delta\mu_N}{\delta B(r)} \right)_{N, N_s, v(r)} = \left(\frac{\partial\rho_s(r)}{\partial N} \right)_{N_s, v(r), B(r)} \quad \text{I.50}$$

$$f_{NS}(r) \equiv \left(\frac{\delta\mu_s}{\delta v(r)} \right)_{N, N_s, B(r)} = \left(\frac{\partial\rho(r)}{\partial N_s} \right)_{N, v(r), B(r)} \quad \text{I.51}$$

$$f_{SS}(r) \equiv - \frac{1}{\mu_B} \left(\frac{\delta\mu_s}{\delta B(r)} \right)_{N, N_s, v(r)} = \left(\frac{\partial\rho_s(r)}{\partial N_s} \right)_{N, v(r), B(r)} \quad \text{I.52}$$

las ecuaciones I.44 y I.45 se reducen a:

$$\delta\mu_N = \eta_{NN} dN + \eta_{NS} dN_s + \int f_{NN}(r) \delta v(r) dr - \mu_B \int f_{SN}(r) \delta B(r) dr \quad \text{I.53}$$

$$\delta\mu_s = \eta_{SN} dN + \eta_{SS} dN_s + \int f_{NS}(r) \delta v(r) dr - \mu_B \int f_{SS}(r) \delta B(r) dr \quad \text{I.54}$$

Para obtener I.47 y I.49-52, se hace uso de la igualdad entre

segundas derivadas cruzadas del funcional de la energía (ver apéndice).

Las ecuaciones I.43, I.53 y I.54 son la base del análisis de reactividad química dentro del formalismo spin-polarizado. En ellas aparecen distintos índices de labilidad en los cuales conviene detenerse un poco. η_{NN} (ec.I.46) es equivalente a la dureza del formalismo spin-restringido, excepto por el hecho de que para tomar la derivada se consideró el número de spin fijo. Por otro lado, η_{NS} y η_{SS} contienen información adicional. La primera es una medida de los cambios en el potencial químico, inducidos por las modificaciones en la polarización global del spin. Y, al mismo tiempo, mide el efecto provocado en el potencial de spin por los cambios en el número de electrones. La segunda se puede llamar dureza de spin, ya que es similar a la dureza, en tanto que es una segunda derivada con respecto al número de spin y por ello esta relacionada con la curvatura de la función $E(N_S)$.

La discusión anterior indica que, junto a μ_N y η_{NN} , se tienen μ_S , η_{NS} y η_{SS} como criterios de reactividad. Y son globales en tanto permanecen constantes en todo el espacio para una especie química dada.

En forma parecida a μ_S , las derivadas η_{NS} y η_{SS} , llevan implícita información concerniente al comportamiento del sistema en distintos estados de valencia.

En el formalismo spin-polarizado, aparecen cantidades que son equivalentes a la función de Fukui del caso spin-restringido ($f_{NN}(r)$, $f_{SN}(r)$, $f_{NS}(r)$ y $f_{SS}(r)$): las funciones generalizadas de Fukui. Una de ellas ($f_{SN}(r)$) fué utilizada por Yang y Parr²⁸ para explicar algunos aspectos de reactividad en quimisorción y catálisis. Además, se puede ver que $f_{NS}(r)$ y $f_{SS}(r)$ son cantidades relacionadas con los cambios en las densidades de carga y de spin, cuando se modifica el número de spin.

Lo cual indica que pueden dar información acerca de la respuesta inicial del sistema frente a los cambios de polarización del spin. Como las funciones generalizadas de Fukui dependen del punto del espacio donde se evalúan, son criterios de reactividad locales.

Las durezas y las funciones generalizadas de Fukui, definidas arriba, son segundas derivadas del funcional de la energía. Si se recurre a la analogía termodinámica, todas ellas representan "coeficientes de respuesta" del sistema, similares a las capacidades caloríficas, coeficientes de expansión térmica, etc. del caso termodinámico²⁹.

Para analizar la utilidad de las ecuaciones I.53-54, desde la perspectiva de la reactividad química, primero se examinará el significado de las dos perturbaciones en los potenciales a los que está sujeta la nube electrónica: $\delta v(r)$ y $\delta B(r)$. Ambos se refieren a las interacciones generadas por las especies químicas que rodean a la molécula bajo estudio. El primero es de naturaleza electrostática y el segundo representa al campo magnético producido por el entorno. Desde luego que en un modelo refinado, se debería considerar la naturaleza vectorial del campo magnético. Pero aún en ese caso, dicha interacción estaría dada por la densidad de momento magnético, $\mu_B \rho_S(r)$, de la molécula reactiva. De I.53 y I.54 se concluye que los efectos en μ_N y μ_S inducidos por $\delta v(r)$ y $\delta B(r)$ están promediados sobre distintas funciones de Fukui. Por otro lado, los coeficientes de peso de las contribuciones por transferencia de carga y de spin son las durezas generalizadas, η_{NN} , $\eta_{NS} = \eta_{SN}$ y η_{SS} .

El proceso de igualación de electronegatividades, durante la interacción de dos especies químicas, se ha podido formalizar en la versión spin-restringido de la TFD³⁰, gracias a la identificación del

potencial químico con la electronegatividad². La solución de las ecuaciones I.30-31 asegura que en la teoría desarrollada en este trabajo, tanto el potencial químico como el de spin, deben ser constantes en todo el espacio ocupado por la molécula. Existen entonces dos procesos de igualación durante la formación de una molécula: el del potencial químico, que se alcanza por medio de la transferencia de carga; y el del potencial de spin, que se logra con la "transferencia de spin". Este último proceso, en realidad es un rearrreglo de las distribuciones de carga $\rho_{\uparrow}(r)$ y $\rho_{\downarrow}(r)$ que se refleja en cambios en el valor de N_s .

La relevancia de las funciones locales de respuesta, que aparecen en las ecuaciones I.53-54 es más clara si se les analiza enmarcadas en el postulado de Yang y Parr⁶. El cual establece que el ataque inicial de una especie sobre otra, ocurrirá en la dirección que produzca el mayor cambio inicial en el potencial químico de la especie atacada. Mayor cambio significa que $|\delta\mu_N|$ adquiere un valor máximo.

La ecuación I.53 indica que no sólo los valores de $f_{NN}(r)$ sirven para ubicar sitios reactivos, sino que, habrá casos en los cuales $|\delta\mu_N|$ grande es una consecuencia del comportamiento de $f_{SN}(r)$. Además, esta última función de respuesta, queda determinada por los cambios de la densidad de spin respecto del número total de electrones. Lo cual está de acuerdo con el hecho de que existen especies químicas que presentan altas densidades de spin en regiones específicas: los radicales libres, que son altamente reactivos. Por otro lado, también pueden existir reacciones donde los valores de $|\delta\mu_s|$ sean grandes en las etapas iniciales. En este caso, pueden ser dichos valores los que definen los sitios reactivos. Ahora las zonas donde los coeficiente de respuesta, $f_{NS}(r)$ y $f_{SS}(r)$, sean grandes identificarán los sitios lábiles. De esta

manera, se pueden esperar casos en los cuales las fuerzas directoras estén relacionadas con las diferencias entre los potenciales químicos, casos donde dichas fuerzas provengan de diferencias en los potenciales de spin y casos con efectos mezclados.

A lo largo de este capítulo se ha utilizado la TFD spin-polarizada y se han identificado en el formalismo criterios de reactividad que están relacionados, por un lado, con cambios en el número de electrones a N_s fijo y, por el otro, con cambios en la polarización del spin a N constante. De esa manera, la metodología introduce nuevas cantidades, tanto globales como locales, que están ligadas a la flexibilidad de una molécula dada para cambiar su estado de valencia durante la interacción con otra especie química cualquiera.

CAPITULO II (PARAMETROS DE REACTIVIDAD QUIMICA EN EL MODELO DE
KOHN-SHAM)(*)

(*) El inciso B de éste capítulo esta basado en el trabajo *Chemical Reactivity in Spin-Polarized Density Functional Theory*, M. Galván, A. Vela y J.L. Gázquez. *J. Phys. Chem.* (en prensa).

Dentro de los modelos desarrollados en el contexto de la teoría de funcionales de la densidad, el de Kohn-Sham es uno de los que más se han utilizado, desde un punto de vista práctico, para calcular la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos⁹. Resulta interesante por lo mismo, analizar la forma que adquieren los distintos índices de reactividad del capítulo precedente, dentro de la teoría de Kohn-Sham. Es a lo anterior a lo que se dedica este capítulo.

A) Formalismo Spin-Restringido

Si bien los teoremas de Hohenberg y Kohn¹⁸ aseguran la existencia de un funcional único de la energía en términos de la densidad de carga, la estructura completa de este es desconocida. Lo cual se convierte en uno de los grandes retos de la TFD: encontrar la expresión exacta de la energía no-relativista, exclusivamente en términos de la densidad.

Para discernir los distintos contextos en los cuales se busca al funcional exacto, conviene reescribir la ecuación I.1 en la forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + K[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.1}$$

donde el funcional universal, $F[\rho(\mathbf{r})]$, ha sido seccionado en varias contribuciones: $T[\rho(\mathbf{r})]$ representa a la energía cinética como un funcional de la densidad; $J[\rho(\mathbf{r})]$ a la energía debida a la repulsión coulombica de los electrones,

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'; \quad \text{II.2}$$

y $K[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de la energía de intercambio y correlación.

En la forma de separar las distintas contribuciones de la energía, representada por la ecuación II.1, existen dos términos conocidos: $J[\rho(\mathbf{r})]$ y la energía debida a la interacción de la distribución de carga

con el campo externo. Con esta óptica, los términos de los cuales debe buscarse la expresión exacta son la energía cinética y la de intercambio y correlación. En este sentido, se puede decir que se han logrado aproximaciones razonables a los funcionales de energía cinética y de intercambio^{1b}. Sin embargo, todavía hay algunas limitaciones: por ejemplo, no se ha logrado obtener una expresión para la energía, exclusivamente en términos de la densidad, que de origen a una ecuación de Euler-Lagrange que produzca densidades con la estructura de capas bien representada.

La forma de separar los distintos términos del funcional universal, $F[\rho(r)]$, descrita anteriormente, aunque tiene cierta lógica desde el punto de vista físico, resulta totalmente arbitraria y, por lo mismo, no es única. De hecho, la teoría de Khon-Sham⁸, que entre paréntesis no presenta el problema de la estructura de capas mencionada arriba, se basa en una forma alternativa de hacer la separación:

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + T_c[\rho(r)] + J[\rho(r)] + K[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr . \quad \text{II.3}$$

Donde se han identificado, explícitamente, dos contribuciones a la energía cinética total: la de un sistema de partículas independientes, $T_s[\rho(r)]$ y un término que es la parte que le falta a la anterior para describir la energía cinética total. Este último término, $T_c[\rho(r)]$, contiene la energía de correlación ligada a la energía cinética. Las expresiones adicionales en la ecuación II.3 son idénticas a las de la ecuación II.1.

La separación descrita permite agrupar toda la correlación en un sólo término que además incluye a la energía de intercambio:

$$E_{xc}[\rho(r)] = K[\rho(r)] + T_c[\rho(r)] \quad \text{II.4}$$

Por otra parte se puede escribir $T_s[\rho(r)]$ exactamente si se recurre a un

formalismo basado en orbitales:

$$T_s = - \sum_{i=1}^{N_{oc}} n_i \int \phi_i^*(r) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right\} \phi_i(r) dr \quad \text{II.5}$$

n_i es el número de ocupación del orbital $\phi_i(r)$ y la suma incluye todos los estados ocupados.

Se puede ver que la ecuación II.3 contiene una parte dependiente de los orbitales $\{\phi_i\}$ y otras que dependen de la densidad, por lo cual es necesario establecer una regla de correspondencia entre los dos juegos de variables. En la teoría de Khon-Sham⁸ se utiliza la expresión

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{oc}} n_i \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad \text{II.6}$$

que es la forma que adquiere la densidad, cuando la función de onda consiste de un sólo determinante de Slater³¹.

A diferencia de los orbitales en la formulación de Schroedinger, los de Khon-Sham son orbitales cuyo único sentido físico es el de servir para evaluar la densidad de acuerdo a la ecuación II.6.

El funcional de la energía de la teoría de Khon-Sham spin-restringido, que toma en cuenta II.3 y II.5, es:

$$E[\{n_k\}, \{\phi_k\}] = \sum_{i=1}^{N_{oc}} n_i \int \phi_i^*(r) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right\} \phi_i(r) dr + \int v(r) \rho(r) dr \\ + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad \text{II.7}$$

El cual, conforme a II.6, resulta ser un funcional del conjunto de funciones $\{\phi_k\}$ y del conjunto de números de ocupación $\{n_k\}$. Estos últimos se pueden fijar y el funcional dependerá, exclusivamente, del conjunto $\{\phi_k\}$.

El mínimo de la energía se alcanza para un juego de funciones $\{\phi^0\}$.

Y la restricción impuesta durante el proceso de minimización, que originalmente es la de normalización correcta para la densidad de carga, se transforma en la exigencia de ortonormalidad sobre los orbitales de Kohn-Sham:

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad \text{II.8}$$

La minimización de II.7, sujeta a las restricciones II.8, da origen al sistema de ecuaciones diferenciales siguiente:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

$$i=1, \dots, N_0 \quad \text{II.9}$$

N_0 es el número de orbitales ocupados.

Para obtener II.9 se han hecho las transformaciones necesarias para quedarse únicamente con los elementos diagonales de la matriz de multiplicadores de Lagrange: el conjunto de eigenvalores $\{\epsilon_i\}$.

Las ecuaciones II.9 se resuelven autoconsistentemente utilizando II.6 en cada etapa del proceso. De esta forma, las ecuaciones II.6, II.7 y II.9 definen un formalismo similar, en su estructura matemática, a la teoría de Hartree-Fock³², aunque existen diferencias conceptuales entre ambas teorías: una de las características más interesantes de la teoría de Kohn-Sham, es el significado de los eigenvalores que a diferencia del formalismo de Hartree-Fock en donde representan energías de ionización³², en el modelo de Kohn-Sham se cumple que³³,

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_i \quad \text{II.10}$$

Es decir, la derivada de la energía respecto a la ocupación de un orbital, es igual al eigenvalor correspondiente.

Para obtener la ecuación II.10 se toma en cuenta la relajación de los orbitales es decir que al derivar se incluyen los cambios inducidos en los orbitales de Kohn-Sham por el hecho de cambiar el número de ocupación del orbital i ésimo.

A.1) Electronegatividad, Dureza y Función de Fukui

Las cantidades en las cuales se está interesado en esta sección se refieren a derivadas de la energía o de la densidad respecto al número de electrones. De la ecuación II.7 se puede ver que los cambios en el número de electrones se reflejan, en el modelo de Kohn-Sham, en modificaciones de los números de ocupación, en vista de lo cual se puede escribir lo siguiente

$$\left(\frac{\partial E[\{n_i\}]}{\partial N}\right)_{v(r)} = \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{n_j \neq n_i} \left(\frac{\partial n_i}{\partial N}\right)_{v(r)} \quad \text{II.11}$$

Para evaluar $(\partial n_i / \partial N)_{v(r)}$ es necesario especificar cómo cambian las ocupaciones al cambiar N . Analizaremos aquí el caso en el cual sólo se modifica la ocupación de un orbital.

Sea $A(N, n_1, n_2, \dots, n_N)$, una función del número de electrones y de las ocupaciones, definida como

$$A(N, n_1, n_2, \dots, n_N) \equiv N - \sum_{i=1}^N n_i = 0 \quad \text{II.12}$$

La diferencial de II.12 es

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{n_i} dN + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{N, n_j \neq n_i} dn_i = 0 \quad \text{II.13}$$

Si sólo cambia el orbital i ésimo se cumple lo siguiente:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{n_i} dN + \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{N, n_j \neq n_i} dn_i = 0 \quad \text{II.14}$$

La expresión II.14 se puede derivar respecto a N manteniendo constantes los n_j que cumplen con $j \neq i$. Si se rearrregla la expresión

resultante, se puede obtener

$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial N}\right)_{n_j \neq n_i} = - \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{n_i}}{\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{N, n_j \neq n_i}} = 1 \quad \text{II.15}$$

Para una especie neutra, es necesario considerar el proceso,



que significa el paso del catión al anión. $A^{\delta+}$ representa al sistema cargado positivamente con δ y $A^{\delta-}$ corresponde al anión. Para la derivada, es necesario examinar el límite en el que $\delta > 0$ porque así sólo se condiciona a que la curva sea "suave" en el intervalo $(N-\delta, N+\delta)$. Es el proceso anterior el que determina, junto con la configuración de cada especie, cuales son los orbitales que intervienen. Estos serán los que alteran su ocupación durante el proceso que va del catión al anión. En algunas situaciones, puede intervenir más de uno en el proceso. El caso más simple es el de una especie de capa abierta donde sólo interviene un orbital:

ϵ_3	_____	_____	_____
		X	XX
ϵ_2	_____	_____	_____
	X	XX	XX
ϵ_1	_____	_____	_____
	Ion positivo	neutro	Ion negativo

En esas condiciones,

$$\chi = -\mu = - \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} = -\epsilon_H \quad \text{II.16}$$

donde χ es la electronegatividad, μ el potencial químico y ϵ_H el eigenvalor del orbital más alto ocupado. La expresión anterior es muy

útil porque permite calcular electronegatividades de una manera muy simple: basta conocer el eigenvalor del último orbital ocupado. Las estimaciones hechas mediante este procedimiento, presentan la misma tendencia en el comportamiento periódico que las escalas empíricas de electronegatividad³⁴.

Para obtener la dureza³, $\eta = (\partial^2 E / \partial N^2)_{v(r)}$, se puede utilizar la expresión para el eigenvalor que se obtiene de II.9 con $i=h$:

$$\epsilon_H = \int \phi_H^*(r) \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[\rho(r)] \right\} \phi_H(r) dr \quad \text{II.17}$$

Por medio de una derivación directa de la ecuación anterior, respecto al número de electrones, se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon_H}{\partial N} = & \int \left(\frac{\partial \phi_H^*(r)}{\partial N} \right) \hat{O} \phi_H(r) dr + \int \phi_H^*(r) \hat{O} \left(\frac{\partial \phi_H(r)}{\partial N} \right) dr \\ & + \int \phi_H^*(r) \left(\frac{\partial \hat{O}}{\partial N} \right) \phi_H(r) dr \quad \text{II.18} \end{aligned}$$

$$\text{donde } \hat{O} = -1/2\nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[\rho(r)].$$

Mediante la ecuación II.9 y como consecuencia de la hermiticidad de \hat{O} se llega a

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon_H}{\partial N} = \epsilon_H \int & \left[\left(\frac{\partial \phi_H^*(r)}{\partial N} \right) \phi_H(r) + \left(\frac{\partial \phi_H(r)}{\partial N} \right) \phi_H^*(r) \right] dr \\ & + \int \phi_H^*(r) \left(\frac{\partial \hat{O}}{\partial N} \right) \phi_H(r) dr \quad \text{II.19} \end{aligned}$$

Los dos primeros términos se pueden agrupar en la forma

$$\left(\frac{\partial \epsilon_H}{\partial N} \right) = \epsilon_H \frac{\partial}{\partial N} \left[\int \phi_H^*(r) \phi_H(r) dr \right] + \int \phi_H^*(r) \left(\frac{\partial \hat{O}}{\partial N} \right) \phi_H(r) dr \quad \text{II.20}$$

La condición de normalización de $\phi_H(r)$ implica que el primer término de

la ecuación II.20 es cero. El operador \hat{O} contiene partes independientes de N , $-1/2V^2$ y $v(r)$, que no contribuyen a la derivada. De acuerdo con lo antes dicho, la ecuación II.20 se reduce a

$$\frac{\partial \epsilon_H}{\partial N} = \int \phi_H^*(r) \left\{ \int \frac{\partial \rho(r')/\partial N}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta v_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right\} \phi_H(r) dr \quad \text{II.21}$$

Con la identificación dentro de la expresión anterior, de la función de Fukui, I.16, se obtiene una definición para la dureza en términos de dicha cantidad y del último orbital ocupado:

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \iint \frac{\phi_H^*(r) \phi_H(r) f(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \phi_H^*(r) \phi_H(r) \left(\frac{\delta v_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) f(r) dr \quad \text{II.22}$$

La función de Fukui se obtiene de la densidad de Kohn-Sham, ecuación II.6, mediante la definición I.16:

$$\left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} = \sum_{i=1}^{N_{oc}} \left\{ \phi_i^*(r) \phi_i(r) \left(\frac{\partial n_i}{\partial N} \right) + n_i \left(\frac{\partial [\phi_i^*(r) \phi_i(r)]}{\partial N} \right) \right\} \quad \text{II.23}$$

El primer término de esta ecuación está relacionado con la manera como cambia el número de ocupación al modificarse el número total de electrones y, el segundo, contiene la relajación que se induce en los orbitales de Kohn-Sham al variar N .

La función de Fukui de la teoría de Kohn-Sham, para el caso donde sólo cambia la ocupación del orbital más alto ocupado (HOMO), se obtiene combinando II.23 con II.15:

$$f(r) = \phi_H^*(r) \phi_H(r) + \sum_{i=1}^{N_{oc}} n_i \left(\frac{\partial [\phi_i^*(r) \phi_i(r)]}{\partial N} \right) \quad \text{II.24}$$

Las ecuaciones II.16, II.22 y II.24 son exactas en el contexto de la teoría de Kohn-Sham spin-restringido.

Si no se toman en cuenta los efectos de relajación asociados con el segundo término del lado derecho de la igualdad II.24, se obtiene una aproximación para la función de Fukui que se denomina de "core congelado",

$$f(r) \approx \phi_H^*(r)\phi_H(r) \quad \text{II.25}$$

El hecho de que bajo esta aproximación la $f(r)$ se reduzca al orbital de frontera adecuado, sustenta la idea de que la función de Fukui es un índice de reactividad que contiene información parecida a la teoría de orbitales de frontera. Al mismo tiempo, podemos decir que la $f(r)$ contiene información adicional si se incluye la relajación. Desde luego, como en este caso sólo interviene un orbital, este funciona como último ocupado y primer desocupado. En una capa cerrada, cuando se desprecian los efectos de relajación, la función de Fukui se reduce al HOMO cuando el sistema transfiere carga y al LUMO cuando la acepta. Esta característica motivó a Yang y Parr⁶ a introducir el nombre de función de Fukui para $f(r)$.

II.B) Formalismo Spin-Polarizado

En este apartado se obtendrán las expresiones, dentro de la teoría de Kohn-Sham spin-polarizado, para diversos índices de reactividad química introducidos en el primer capítulo de esta tesis. Para ello, primero se describe brevemente el formalismo spin-polarizado del modelo de Kohn-Sham⁹.

El equivalente de la ecuación II.7 para un sistema donde se considera la polarización del spin es, en ausencia de un campo magnético,

$$E[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = T_{\sigma}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] + V_{ee}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] + \int \rho(r)v(r)dr \quad \text{II.26}$$

Donde,

$$T_{\sigma}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \sum_{\sigma} \sum_i n_{i\sigma} \int \phi_{i\sigma}^*(r) [-1/2\nabla^2] \phi_{i\sigma}(r) dr, \quad \text{II.27}$$

es el funcional de energía del sistema no interactuante; $\sigma = \uparrow, \downarrow$, es el índice que identifica al spin; $n_{i\sigma}$ es el número de ocupación del spin-orbital $\phi_{i\sigma}(r)$; y

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_i n_{i\sigma} \phi_{i\sigma}^*(r) \phi_{i\sigma}(r) \quad \text{II.28}$$

El potencial externo representa la contribución de los núcleos atómicos del sistema lo cual significa que el formalismo que se desarrolla sera válido para átomos y moléculas. Notese que se ha hecho uso de las funciones $\rho_{\uparrow}(r)$ y $\rho_{\downarrow}(r)$, en lugar de $\rho(r)$ y $\rho_{\sigma}(r)$. Esto se debe a que es más claro el desarrollo ulterior con este juego de variables.

La minimización de la energía total con respecto a los spin orbitales, sujeta a las restricciones de ortonormalidad, origina ecuaciones monoelectrónicas de la forma:

$$[-1/2\nabla^2 + v(r) + v_{ef}^{\sigma}(r)] \phi_{i\sigma}(r) = \epsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(r) \quad \text{II.29}$$

$$i=1, \dots, N; \quad \sigma = \uparrow, \downarrow$$

$$\text{con} \quad v_{ef}^{\sigma}(r) = \left(\frac{\delta V_{ee}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)]}{\delta \rho_{\sigma}(r)} \right), \quad \text{II.30}$$

las cuales tienen que resolverse en forma autoconsistente para obtener $\epsilon_{i\sigma}$ y $\phi_{i\sigma}(r)$.

Conviene hacer énfasis en que los números de ocupación se mantienen fijos durante la variación y, por lo mismo, siempre se pueden escoger sus valores de tal forma que, por un lado, produzcan los valores

correctos de los números de electrones y de spin y, por el otro, satisfagan el principio de exclusión de Pauli. Las expresiones para N y N_s , en términos de los números de ocupación, son las siguientes:

$$N = \sum_i [n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}] \quad \text{II.31}$$

y

$$N_s = \sum_i [n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}] \quad \text{II.32}$$

II.B.1) Potencial Químico y Potencial de Spin

Para calcular el potencial químico (μ_N) y el de spin (μ_s), en el caso spin polarizado, están involucrados los orbitales más altos ocupados de ambos espines. Con la finalidad de evaluar derivadas respecto a N y N_s , se puede considerar que la energía depende de los números de ocupación: $E[\{n_{i\sigma}\}]$. De ahí que por la regla de la cadena se obtengan las ecuaciones que aparecen abajo:

$$\mu_N = \frac{\partial E[\{n_{i\sigma}\}]}{\partial N} = \sum_{\sigma} \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_{i\sigma}} \right)_{n_{j\beta} \neq n_{i\sigma}} \left(\frac{\partial n_{i\sigma}}{\partial N} \right) \quad \text{II.33}$$

$$\mu_s = \frac{\partial E[\{n_{i\sigma}\}]}{\partial N_s} = \sum_{\sigma} \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_{i\sigma}} \right)_{n_{j\beta} \neq n_{i\sigma}} \left(\frac{\partial n_{i\sigma}}{\partial N_s} \right) \quad \text{II.34}$$

Debido a que el resultado de Janak³³ puede aplicarse al caso spin polarizado³⁵ se satisfacen las siguientes relaciones,

$$\epsilon_{i\uparrow} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_{i\uparrow}} \right)_{v(r), N_{\downarrow}} \quad \text{y} \quad \epsilon_{i\downarrow} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_{i\downarrow}} \right)_{v(r), N_{\uparrow}} \quad \text{II.35}$$

Con base en lo anterior, las derivadas respecto a N y a N_s pueden reescribirse como

$$\frac{\partial E[\{n_{i\sigma}\}]}{\partial N} = \sum_{\sigma} \sum_i \epsilon_{i\sigma} \left(\frac{\partial n_{i\sigma}}{\partial N} \right) \quad \text{II.36}$$

$$y \quad \frac{\partial E[\{n_{i\sigma}\}]}{\partial N_s} = \sum_{\sigma} \sum_i \epsilon_{i\sigma} \left(\frac{\partial n_{i\sigma}}{\partial N_s} \right) \quad , \quad \text{II.37}$$

donde $\epsilon_{i\sigma}$ representa el eigenvalor del spin orbital correspondiente.

Encontrar las derivadas que aparecen en el lado derecho de las ecuaciones anteriores, implica referirse a procesos específicos. En particular, resulta importante estudiar fenómenos de transferencia de carga, en los que se mantiene fija la polarización del spin; y procesos donde cambie el número de spin, manteniendo constante el número de electrones. Para estos casos basta considerar, como veremos mas adelante, dos orbitales: uno de simetría α y otro de β . Considerando esas restricciones las ecuaciones II.36 y II.37 se reducen a

$$\mu_N = \left(\frac{\partial E[\{n_{i\sigma}\}]}{\partial N} \right)_{N_s} = \epsilon_{i\uparrow} \left(\frac{\partial n_{i\uparrow}}{\partial N} \right)_{N_s} + \epsilon_{i\downarrow} \left(\frac{\partial n_{j\downarrow}}{\partial N} \right)_{N_s} \quad \text{II.38}$$

$$\mu_s = \left(\frac{\partial E[\{n_{i\sigma}\}]}{\partial N_s} \right)_N = \epsilon_{i\uparrow} \left(\frac{\partial n_{i\uparrow}}{\partial N_s} \right)_N + \epsilon_{i\downarrow} \left(\frac{\partial n_{j\downarrow}}{\partial N_s} \right)_N \quad \text{II.39}$$

Por medio de las ecuaciones II.31 y II.32 se pueden definir las funciones

$$A[N, \{n_{i\sigma}\}] = N - \sum_i [n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}] = 0 \quad \text{II.40}$$

$$y \quad B[N_s, \{n_{i\sigma}\}] = N_s - \sum_i [n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}] = 0 \quad \text{II.41}$$

Si solo estan cambiando dos orbitales con spin diferente, las diferenciales totales de A y B son

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{n_{i\uparrow}, n_{j\downarrow}} dN + \left(\frac{\partial A}{\partial n_{i\uparrow}} \right)_{N, n_{j\downarrow}} dn_{i\uparrow} + \left(\frac{\partial A}{\partial n_{j\downarrow}} \right)_{N, n_{i\uparrow}} dn_{j\downarrow} = 0 \quad \text{II.42}$$

$$dB = \left(\frac{\partial B}{\partial N_s} \right)_{n_{i\uparrow}, n_{j\downarrow}} dN_s + \left(\frac{\partial B}{\partial n_{i\uparrow}} \right)_{N_s, n_{j\downarrow}} dn_{i\uparrow} + \left(\frac{\partial B}{\partial n_{j\downarrow}} \right)_{N_s, n_{i\uparrow}} dn_{j\downarrow} = 0 \quad \text{II.43}$$

Si se deriva la ecuación II.42 respecto a N , manteniendo N_s fijo, y si se evalúan las derivadas correspondientes, se llega a

$$\left(\frac{\partial n_{i\uparrow}}{\partial N} \right)_{N_s} = 1 - \left(\frac{\partial n_{j\downarrow}}{\partial N} \right)_{N_s} \quad \text{II.44}$$

Por otro lado, se puede obtener la relación

$$\left(\frac{\partial n_{i\uparrow}}{\partial N} \right)_{N_s} = \left(\frac{\partial n_{i\downarrow}}{\partial N} \right)_{N_s} = 1/2 \quad \text{II.45}$$

si se deriva II.43 respecto a N con la restricción de N_s fijo: $(\partial N_s / \partial N) = 0$. La segunda igualdad de esta expresión se obtiene al combinar la primera igualdad de II.45 con la ecuación II.44.

Considerando lo anterior, la expresión para la derivada de la energía respecto al número de electrones, ecuación II.38, se reduce a

$$\mu_N = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N_s} = 1/2 [\epsilon_{i\uparrow} + \epsilon_{j\downarrow}] \quad \text{II.46}$$

Con la finalidad de obtener una expresión para μ_s , equivalente a la de arriba, se derivan las ecuaciones II.42 y II.43 respecto a N_s y se considera que $(\partial N / \partial N_s) = 0$. De esa manera, las expresiones similares a II.44 y II.45 son, respectivamente,

$$\left(\frac{\partial n_{i\uparrow}}{\partial N_s} \right)_N = 1 + \left(\frac{\partial n_{j\downarrow}}{\partial N_s} \right) \quad \text{II.47}$$

$$\left(\frac{\partial n_{i\uparrow}}{\partial N_s}\right)_N = - \left(\frac{\partial n_{j\downarrow}}{\partial N_s}\right)_N = \frac{1}{2} \quad \text{II.48}$$

Nuevamente se puede combinar la primera igualdad de II.48 con II.47 para obtener la segunda parte de II.48. Y se llega al potencial de spin, μ_s , al sustituir II.48 en II.39:

$$\mu_s = \left(\frac{\partial E}{\partial N_s}\right)_N = \frac{1}{2} \left[\epsilon_{i\uparrow} - \epsilon_{j\downarrow} \right] \quad \text{II.49}$$

En términos generales, las ecuaciones II.46 y II.49 son válidas para evaluar las derivadas correspondientes, considerando que sólo están involucrados en el proceso dos orbitales, uno de cada spin. Es suficiente analizar sólo el cambio de dos orbitales para estudiar los dos procesos de interés: modificación de N a N_s fija y cambios en N_s a N constante.

El potencial químico, μ_N se puede definir tanto para el proceso de aceptar carga (μ_N^+), como para el de donarla (μ_N^-). En principio son diferentes y su promedio define la derivada asociada con un fenómeno donde no existe transferencia neta de carga (μ_N^0).

Desde luego, existen muchas maneras de transferir carga: para producir un cambio en N se pueden modificar los distintos números de ocupación. Sin embargo, sólo tiene sentido físico cambiar la ocupación de los más altos ocupados o de los más bajos desocupados, ya que son los únicos que se afectan.

Considérese una transferencia de electrones del tipo

$$(N, N_s) \rightarrow (N+\delta, N_s)$$

Es decir, N_s es constante y el número de electrones cambia de N a $N+\delta$. Si $\delta > 0$, es necesario ocupar con $\delta/2$ electrones los orbitales más bajos desocupados de ambos spines: $\phi_{\max_{i\uparrow}+1}(r)$ y $\phi_{\max_{j\downarrow}+1}(r)$; que al retomar el lenguaje de la teoría de orbitales de frontera⁷ se transforman en

$\phi_{\text{LUMO}\uparrow}(r)$ y $\phi_{\text{LUMO}\downarrow}(r)$. Por medio de la ecuación II.46 se obtiene

$$\mu_N^+ = \frac{1}{2} \left[\epsilon_{\text{LUMO}\uparrow} + \epsilon_{\text{LUMO}\downarrow} \right] \quad \text{II.50}$$

En forma análoga, para $\delta < 0$, se tienen que quitar $\delta/2$ electrones de $\phi_{\text{max}\uparrow}(r)$ y $\delta/2$ de $\phi_{\text{max}\downarrow}(r)$ para conservar N_S fijo. Por lo tanto

$$\mu_N^- = 1/2 \left[\epsilon_{\text{HOMO}\uparrow} + \epsilon_{\text{HOMO}\downarrow} \right] \quad \text{II.51}$$

Para $\delta = 0$ el promedio es

$$\mu_N^0 = 1/2 \left[\frac{\epsilon_{\text{LUMO}\uparrow} + \epsilon_{\text{LUMO}\downarrow}}{2} + \frac{\epsilon_{\text{HOMO}\uparrow} + \epsilon_{\text{HOMO}\downarrow}}{2} \right] \quad \text{II.52}$$

Las derivadas respecto a N_S , manteniendo N fija, se obtienen por un procedimiento semejante al anterior, en el que se utiliza la ecuación II.49. La transferencia de spin en este caso, se esquematiza como

$$(N, N_S) \rightarrow (N, N_S + \delta_S).$$

Si $\delta_S > 0$, se desocupa el orbital $\phi_{\text{max}\downarrow}(r)$ en una cantidad igual a $\delta_S/2$. Y, por otro lado, se ocupa con la misma cantidad $\phi_{\text{max}\uparrow}(r)$. Por lo cual, la ecuación II.49 da como resultado

$$\mu_S^+ = 1/2 \left[\epsilon_{\text{LUMO}\uparrow} - \epsilon_{\text{HOMO}\downarrow} \right] \quad \text{II.53}$$

Mientras que, para $\delta_S < 0$, se tienen que transferir $\delta_S/2$ electrones del orbital $\phi_{\text{max}\uparrow}(r)$ al $\phi_{\text{max}\downarrow+1}(r)$, por lo que

$$\mu_S^- = 1/2 \left[\epsilon_{\text{HOMO}\uparrow} - \epsilon_{\text{LUMO}\downarrow} \right] \quad \text{II.54}$$

Al promedio de II.53 y II.54 le corresponde $\delta_S = 0$:

$$\mu_S^0 = 1/2 \left[\frac{\epsilon_{\text{LUMO}\uparrow} - \epsilon_{\text{HOMO}\downarrow}}{2} + \frac{\epsilon_{\text{HOMO}\uparrow} - \epsilon_{\text{LUMO}\downarrow}}{2} \right] \quad \text{II.55}$$

Las ecuaciones II.52 y II.55 contienen información muy interesante, ya que, por un lado, el potencial químico depende de los promedios de los eigenvalores correspondientes a los orbitales LUMO y HOMO de cada spin y, por el otro, el potencial de spin está relacionado con las diferencias entre las energías orbitales de spin α y β . Desde el punto de vista de reactividad química, se puede ver que no sólo son importantes los valores relativos de los eigenvalores del HOMO y del LUMO, sino también lo son los desdoblamientos de las energías orbitales del HOMO y del LUMO de ambos spines.

II.B.2) Funciones Generalizadas de Fukui

y La Aproximación de "Core-Congelado"

Para obtener las derivadas de la densidad de carga y de spin, definidas en el capítulo I (ecuaciones I.49-I.52), es necesario utilizar las expresiones para $\rho(r)$ y para $\rho_s(r)$, en términos de los orbitales de Kohn-Sham:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{\uparrow}} n_{i\uparrow} \phi_{i\uparrow}^*(r) \phi_{i\uparrow}(r) + \sum_{j=1}^{N_{\downarrow}} n_{j\downarrow} \phi_{j\downarrow}^*(r) \phi_{j\downarrow}(r) \quad \text{II.56}$$

$$\rho_s(r) = \sum_{i=1}^{N_{\uparrow}} n_{i\uparrow} \phi_{i\uparrow}^*(r) \phi_{i\uparrow}(r) - \sum_{j=1}^{N_{\downarrow}} n_{j\downarrow} \phi_{j\downarrow}^*(r) \phi_{j\downarrow}(r) \quad \text{II.57}$$

N_{\uparrow} junto con N_{\downarrow} para el spin contrario, representan el número de orbitales ocupados de tipo \uparrow y \downarrow respectivamente.

También para este caso, los procesos de cambio de N y N_s sólo involucran a las ocupaciones de, a lo más, dos orbitales. Sean $\phi_{k\uparrow}(r)$ y $\phi_{l\downarrow}(r)$, los orbitales cuyas ocupaciones, n_k y n_l , cambian. Entonces la

expresión para la derivada de la densidad respecto al número de electrones es

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{N_S} &= \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial n_{\mathbf{k}\uparrow}} \right) \left(\frac{\partial n_{\mathbf{k}\uparrow}}{\partial N} \right)_{N_S} + \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial n_{\mathbf{l}\downarrow}} \right) \left(\frac{\partial n_{\mathbf{l}\downarrow}}{\partial N} \right)_{N_S} \\
 &+ \sum_{i=1}^{N_{\uparrow}} \int \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta [\phi_{i\uparrow}^*(\mathbf{r}') \phi_{i\uparrow}(\mathbf{r}')] } \left(\frac{\partial [\phi_{i\uparrow}^*(\mathbf{r}') \phi_{i\uparrow}(\mathbf{r}')] }{\partial N} \right)_{N_S} d\mathbf{r}' \\
 &+ \sum_{j=1}^{N_{\downarrow}} \int \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta [\phi_{j\downarrow}^*(\mathbf{r}') \phi_{j\downarrow}(\mathbf{r}')] } \left(\frac{\partial [\phi_{j\downarrow}^*(\mathbf{r}') \phi_{j\downarrow}(\mathbf{r}')] }{\partial N} \right)_{N_S} d\mathbf{r}' \quad \text{II.58}
 \end{aligned}$$

Por medio de la ecuación II.56 se obtienen las expresiones siguientes:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial n_{\mathbf{k}\sigma}} = \phi_{\mathbf{k}\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) \quad \text{II.59}$$

$$\text{y} \quad \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta [\phi_{\mathbf{k}\sigma}^*(\mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}')] } = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') n_{\mathbf{k}\sigma} \quad \text{II.60}$$

Donde $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ es la función delta de Dirac.

Al sustituir II.45, II.59 y II.60 en II.58 se obtiene

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{N_S} &= 1/2 [\phi_{\mathbf{k}\uparrow}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{r}) + \phi_{\mathbf{l}\downarrow}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{l}\downarrow}(\mathbf{r})] \\
 &+ \sum_{i=1}^{N_{\uparrow}} n_{i\uparrow} \left(\frac{\partial [\phi_{i\uparrow}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\uparrow}(\mathbf{r})]}{\partial N} \right) + \sum_{i=1}^{N_{\downarrow}} n_{i\downarrow} \left(\frac{\partial [\phi_{i\downarrow}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\downarrow}(\mathbf{r})]}{\partial N} \right) \quad \text{II.61}
 \end{aligned}$$

En la ecuación de arriba, los dos últimos términos corresponden a

la relajación. Es decir, a las modificaciones que sufren los orbitales de Kohn-Sham durante el proceso de cambio en el número de electrones. Si este efecto no se toma en cuenta, se obtiene una aproximación a la derivada que se denomina de "core-congelado". Aunque en realidad no sólo el core se mantiene fijo, sino que también los orbitales de valencia se consideran invariantes durante el cambio en N . Bajo esta aproximación, II.61 se reduce a

$$f_{NN} = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{N_s} \cong \frac{1}{2} [\phi_{k\uparrow}^*(r) \phi_{k\uparrow}(r) + \phi_{l\downarrow}^*(r) \phi_{l\downarrow}(r)] \quad \text{II.62}$$

Por un procedimiento similar pueden obtenerse expresiones para las demás derivadas, dentro de esta aproximación:

$$f_{NS} = f_{SN} \cong \frac{1}{2} [\phi_{k\uparrow}^*(r) \phi_{k\uparrow}(r) - \phi_{l\downarrow}^*(r) \phi_{l\downarrow}(r)] \quad \text{II.63}$$

$$f_{SS} = f_{NN} \quad \text{II.64}$$

Nuevamente, al igual que en el caso de los potenciales químicos y de spin, es necesario distinguir los diferentes procesos de transferencia. Para $(N, N_s) \rightarrow (N+\delta, N_s)$ con $\delta > 0$ tenemos, si se conserva la misma notación,

$$f_{NN}^+ \cong \frac{1}{2} [|\phi_{LUMO\uparrow}(r)|^2 + |\phi_{LUMO\downarrow}(r)|^2] \quad \text{II.65}$$

donde se ha utilizado la ecuación (II.62).

Para el caso $\delta < 0$,

$$f_{NN}^- \cong \frac{1}{2} [|\phi_{HOMO\uparrow}(r)|^2 + |\phi_{HOMO\downarrow}(r)|^2] \quad \text{II.66}$$

y el promedio para $\delta = 0$ es

$$f_{NN}^0 \cong \frac{1}{4} [|\phi_{LUMO\uparrow}(r)|^2 + |\phi_{LUMO\downarrow}(r)|^2 + |\phi_{HOMO\uparrow}(r)|^2 + |\phi_{HOMO\downarrow}(r)|^2] \quad \text{II.67}$$

Por otra parte, al analizar la derivada f_{SN} para los distintos casos de δ , puede obtenerse, mediante la ecuación (II.63), que para $\delta > 0$

$$f_{SN}^+ \cong \frac{1}{2} [|\phi_{LUMO\uparrow}(r)|^2 - |\phi_{LUMO\downarrow}(r)|^2] \quad \text{II.68}$$

y para $\delta < 0$, se tiene

$$f_{SN}^- \cong \frac{1}{2} [|\phi_{HOMO\uparrow}(r)|^2 - |\phi_{HOMO\downarrow}(r)|^2] \quad \text{II.69}$$

Finalmente, para $\delta = 0$, el promedio de las dos ecuaciones anteriores da por resultado

$$f_{SN}^0 \cong \frac{1}{4} [|\phi_{LUMO\uparrow}(r)|^2 - |\phi_{LUMO\downarrow}(r)|^2 + |\phi_{HOMO\uparrow}(r)|^2 - |\phi_{HOMO\downarrow}(r)|^2] \quad \text{II.70}$$

De esta manera, se puede observar que f_{NN} y f_{SN} dan lugar a tres índices de reactividad cada una: el caso $\delta < 0$ está relacionado con los ataques electrofílicos, el correspondiente a $\delta > 0$ con los nucleofílicos y, finalmente el $\delta = 0$ con los ataques por radicales libres. Además, la generalización al caso spin polarizado permite decir que la definición de sitios activos se establece no sólo por el comportamiento local de los orbitales HOMO y LUMO de ambos spines, sino que la diferencia entre ellos puede ser la contribución dominante de la reactividad en una zona dada de una molécula.

Por el mismo procedimiento que se ha seguido hasta aquí, pueden obtenerse también las expresiones para f_{NS} y f_{SS} , con el empleo de las ecuaciones (II.62) a (II.64). Ahora se mantiene fijo el número total de electrones, y se producen variaciones en el número de spin. Así, para el proceso $(N, N_s) \rightarrow (N, N_s + \delta_s)$, con $\delta_s > 0$ se tiene

$$f_{NS}^+ \cong \frac{1}{2} [|\phi_{LUMO\uparrow}(r)|^2 - |\phi_{HOMO\downarrow}(r)|^2] \quad \text{II.71}$$

$$f_{SS}^+ \cong \frac{1}{2} [|\phi_{LUMO\uparrow}(r)|^2 + |\phi_{HOMO\downarrow}(r)|^2] \quad \text{II.72}$$

y con $\delta_s < 0$, las expresiones correspondientes son

$$f_{NS}^- \cong \frac{1}{2} [|\phi_{HOMO\uparrow}(r)|^2 - |\phi_{LUMO\downarrow}(r)|^2] \quad \text{II.73}$$

$$f_{SS}^- \cong \frac{1}{2} [|\phi_{HOMO\uparrow}(r)|^2 + |\phi_{LUMO\downarrow}(r)|^2] \quad \text{II.74}$$

Cuando se toma el promedio de los casos $\delta_s > 0$ y $\delta_s < 0$, se alcanza el resultado

$$f_{NS}(r) = f_{SN}(r) \quad \text{II.75}$$

$$f_{SS}(r) = f_{NN}(r) \quad \text{II.76}$$

En este contexto, la aproximación de core-congelado tiene ciertas peculiaridades que vale la pena resaltar. En primer lugar las funciones generalizadas de Fukui f_{NS} y f_{SS} , en el caso $\delta_s = 0$, son iguales a f_{SN} y f_{NN} para $\delta = 0$. Puede decirse, también, que las ecuaciones (II.65) a (II.76) justifican la importancia de los valores locales del HOMO y el LUMO de ambos spines como criterios de reactividad. Adicionalmente, resulta que las diferencias entre ellos pueden ser importantes y, por lo mismo, su análisis resulta sumamente interesante.

Es importante notar que, si bien los resultados obtenidos en esta

parte se enmarcan en el contexto de la teoría de Kohn y Sham, pueden ser utilizados también dentro del formalismo del método de Hartree-Fock no restringido(UHF)³⁶ o combinados con cualquier método semiempírico que distinga entre orbitales de spins α y β .

Podemos aseverar que la aproximación de core congelado, aplicada a la teoría de funcionales de la densidad aquí desarrollada, da origen a una versión spin polarizado de la teoría de orbitales de frontera. De hecho, esta teoría ya ha sido empleada en combinación con el método UHF para explicar algunos casos de reactividad en complejos de metales de transición³⁷. Esto es interesante porque la generalización derivada en este trabajo puede complementar los estudios de reactividad de especies químicas en las cuales la polarización del spin es relevante.

CAPITULO III (FUNCION DE FUKUI Y DENSIDAD DE SPIN)(*)

(*) Éste capítulo esta basado en el trabajo *Fukui Function: Spin-Density and Chemical Reactivity*, M. Galván, J.L. Gázquez. y A. Vela, J. Chem. Phys 85, 2337 (1986).

Una de las conclusiones importantes de los dos capítulos anteriores es la identificación de las derivadas de la densidad, respecto al número de electrones y al número de spin, como índices de reactividad química que contienen a la teoría de orbitales de frontera.

En este capítulo se establece una relación aproximada entre la función de Fukui⁶, $f_{NN}(r)$, y la densidad de spin, la cual apoya la idea de que ambas son criterios de reactividad locales.

De acuerdo al modelo spin polarizado, se pueden introducir, como cantidades básicas, las densidades de spin, $\rho_s(r)$, y de carga, $\rho(r)$ y, al mismo tiempo, se puede proponer que ambas propiedades dependen del número total de electrones, N , y del número de spin, N_s :

$$\rho(N, N_s; r) = \rho_{\uparrow}(N, N_s; r) + \rho_{\downarrow}(N, N_s; r) ; \quad \text{III.1}$$

$$\rho_s(N, N_s; r) = \rho_{\uparrow}(N, N_s; r) - \rho_{\downarrow}(N, N_s; r) \quad \text{III.2}$$

En el formalismo spin restringido se tiene el mismo número de electrones de ambos spines. Y se puede utilizar esa configuración como punto de partida para hacer un desarrollo en series de Taylor de las dos densidades, considerando que N está fijo. Para $\rho_s(r)$ el desarrollo adquiere la forma

$$\rho_s(N, N_s; r) = N_s \left(\frac{\partial \rho_s(N, N_s; r)}{\partial N_s} \right) \Big|_{N_s=0} + \frac{1}{6} N_s^3 \left(\frac{\partial^3 \rho_s(N, N_s; r)}{\partial N_s^3} \right) + \dots \quad \text{III.3}$$

Donde se ha tomado en cuenta que $\rho_s(r)$ es una función impar de N_s . Lo cual implica que $\rho_s(r)|_{N_s=0}$, $\left(\frac{\partial^2 \rho_s(N, N_s; r)}{\partial N_s^2} \right) \Big|_{N_s=0}$, etc. son iguales a cero. Además, el número de spin en el punto de referencia, N_s^0 , es cero porque corresponde al caso spin-restringido.

Tanto la densidad de carga como la de spin dependen de dos conjuntos de variables: (N, N_s) o $(N_{\uparrow}, N_{\downarrow})$, cuyas reglas de transformación

son

$$N_{\uparrow} = 1/2 \left(N + N_s \right) \quad \text{III.4}$$

y

$$N_{\downarrow} = 1/2 \left(N - N_s \right) \quad \text{III.5}$$

De acuerdo a lo anterior se puede escribir, en forma implícita, la dependencia de las densidades de carga y de spin en N y N_s :

$$\rho(N, N_s, r) = \rho \left(N_{\uparrow}(N, N_s), N_{\downarrow}(N, N_s), r \right) \quad \text{III.6}$$

$$\rho_s(N, N_s, r) = \rho_s \left(N_{\uparrow}(N, N_s), N_{\downarrow}(N, N_s), r \right)$$

La evaluación de las derivadas totales de $\rho(N, N_s, r)$ respecto a N y, de $\rho_s(N, N_s, r)$ respecto a N_s , considerando la dependencia en N y N_s de acuerdo a las ecuaciones III.6, da como resultado las relaciones siguientes:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)_{N_s} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial N_{\uparrow}} \right)_{N_{\downarrow}} \left(\frac{\partial N_{\uparrow}}{\partial N} \right)_{N_s} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial N_{\downarrow}} \right)_{N_{\uparrow}} \left(\frac{\partial N_{\downarrow}}{\partial N} \right)_{N_s} \quad \text{III.7}$$

$$\left(\frac{\partial \rho_s}{\partial N_s} \right)_N = \left(\frac{\partial \rho_s}{\partial N_{\uparrow}} \right)_{N_{\downarrow}} \left(\frac{\partial N_{\uparrow}}{\partial N_s} \right)_N + \left(\frac{\partial \rho_s}{\partial N_{\downarrow}} \right)_{N_{\uparrow}} \left(\frac{\partial N_{\downarrow}}{\partial N_s} \right)_N \quad \text{III.8}$$

Las cuales se transforman, con la ayuda de III.4 y III.5, a:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)_{N_s} = 1/2 \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial N_{\uparrow}} \right)_{N_{\downarrow}} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial N_{\downarrow}} \right)_{N_{\uparrow}} \right] \quad \text{III.9}$$

$$\left(\frac{\partial \rho_s}{\partial N_s} \right)_N = 1/2 \left[\left(\frac{\partial \rho_s}{\partial N_{\uparrow}} \right)_{N_{\downarrow}} - \left(\frac{\partial \rho_s}{\partial N_{\downarrow}} \right)_{N_{\uparrow}} \right] \quad \text{III.10}$$

Si se sustituye en el lado derecho de las ecuaciones III.9 y III.10, las expresiones de $\rho(r)$ y $\rho_s(r)$ en términos de $\rho_{\uparrow}(r)$ y $\rho_{\downarrow}(r)$ (ecuaciones III.1-2), se llega a

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)_{N_s} = 1/2 \left[\left(\frac{\partial \rho_{\uparrow}}{\partial N_{\uparrow}} \right)_{N_{\downarrow}} + \left(\frac{\partial \rho_{\downarrow}}{\partial N_{\uparrow}} \right)_{N_{\downarrow}} + \left(\frac{\partial \rho_{\uparrow}}{\partial N_{\downarrow}} \right)_{N_{\uparrow}} + \left(\frac{\partial \rho_{\downarrow}}{\partial N_{\downarrow}} \right)_{N_{\uparrow}} \right] \quad \text{III.11}$$

$$\left(\frac{\partial \rho_s}{\partial N_s} \right)_N = 1/2 \left[\left(\frac{\partial \rho_{\uparrow}}{\partial N_{\uparrow}} \right)_{N_{\downarrow}} - \left(\frac{\partial \rho_{\downarrow}}{\partial N_{\uparrow}} \right)_{N_{\downarrow}} - \left(\frac{\partial \rho_{\uparrow}}{\partial N_{\downarrow}} \right)_{N_{\uparrow}} + \left(\frac{\partial \rho_{\downarrow}}{\partial N_{\downarrow}} \right)_{N_{\uparrow}} \right] \quad \text{III.12}$$

Mediante la resta de III.11 de III.12 se puede demostrar que se cumple la relación

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \rho_s(N, N_s, r)}{\partial N_s} \right)_N &= \left(\frac{\partial \rho(N, N_s, r)}{\partial N} \right)_{N_s} - \left(\frac{\partial \rho_{\downarrow}(N_{\uparrow}, N_{\downarrow}, r)}{\partial N_{\uparrow}} \right)_{N_{\downarrow}} \\ &\quad - \left(\frac{\partial \rho_{\uparrow}(N_{\uparrow}, N_{\downarrow}, r)}{\partial N_{\downarrow}} \right)_{N_{\uparrow}} \end{aligned} \quad \text{III.13}$$

Si se considera que el cambio en la densidad electrónica de un spin, respecto del número de electrones del spin contrario, es mas pequeño respecto al primer término de la ecuación III.13, entonces

$$\left(\frac{\partial \rho_s(N, N_s, r)}{\partial N_s} \right)_N \Big|_{N_s=0} \cong \left(\frac{\partial \rho(N, N_s, r)}{\partial N} \right)_{N_s} \Big|_{N_s=0} \quad \text{III.14}$$

En los capítulos siguientes se verá que la relación anterior es válida en forma cualitativa tanto para átomos como para moléculas.

El término del lado derecho de la ecuación anterior, es la función de Fukui del sistema spin restringido. Sustituyendo este resultado en el desarrollo en series de la ecuación III.3 y, despreciando las derivadas de tercer ó mayor orden, se obtiene una ecuación que relaciona la función de Fukui con la densidad de spin:

$$f(N, 0, r) \cong \rho_s(N, N_s, r) / N_s \quad \text{III.15}$$

La expresión de arriba, no obstante las aproximaciones involucradas, representa una alternativa interesante para estimar la función de Fukui para moléculas: mediante un cálculo spin-polarizado (por ejemplo Hartree-Fock No Restringido) se puede obtener la densidad de spin y por ende $f(r)$ via la ecuación de arriba.

Por medio de la ecuación III.15 se pueden reescribir las ecuaciones

I.14 y I.18 de la siguiente manera

$$\delta E = \mu dN + \int (\rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)) \delta v(r) dr \quad \text{III.16}$$

$$\delta \mu = \eta dN + \int \left(\frac{(\rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r))}{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}} \right) \delta v(r) dr \quad \text{III.17}$$

En el capítulo I se mencionó que estas ecuaciones son fundamentales para describir los cambios químicos. Los términos μdN y ηdN , se refieren a cambios globales que suceden cuando existe una transferencia neta de carga al formarse un enlace químico. Por otra parte, los integrandos describen el comportamiento local. De esa forma, mientras los cambios de energía están gobernados por la densidad de carga, los cambios en el potencial químico están relacionados con la densidad de spin. Esta interpretación es muy interesante, ya que retoma la idea de la teoría de funcionales de la densidad¹, en el sentido de usar a la densidad como una variable básica. La única diferencia es que, en este caso, se recurre a los componentes por spin de la densidad.

La densidad de spin, por su parte, también ayuda a entender algunos aspectos de reactividad. En la formación de una molécula diatómica homonuclear, la contribución global al cambio en el potencial químico, ηdN , vale cero. Por lo mismo, el gradiente inicial del potencial químico a distancias grandes, proviene de la densidad de spin. Lo cual está de acuerdo con el hecho de que dos átomos de hidrógeno, separados por una distancia igual a dos veces su longitud de enlace, presentan una polarización del spin que lleva aparejada una densidad de spin distinta de cero. La polarización del spin es, en este caso, muy importante para obtener el límite correcto de átomos separados. Esta situación es muy común en aquellos casos donde la molécula se disocia en átomos neutros de capa abierta. En ese mismo sentido, los estudios de las deformaciones de la densidad de spin sobre una trayectoria de reacción, muestran que

dichas deformaciones ayudan al entendimiento de los procesos químicos³⁸.

Otro ejemplo de que la densidad de spin es una medida de reactividad química, es el de los radicales libres¹⁰, los cuales se caracterizan por la presencia de electrones desapareados. Estas especies son altamente reactivas, lo que indica un gradiente del potencial químico inicial grande que puede relacionarse con una alta densidad de spin.

También existen indicios de que la densidad de spin interviene en la quimisorción y la catálisis³⁹.

La discusión previa apunta en el sentido de que la relación III.15 fundamenta el carácter de índice de reactividad local de la función de Fukui.

CAPITULO IV . (PARAMETROS DE REACTIVIDAD EN ATOMOS)

(*) Este capítulo, salvo la sección IV.C, esta basado en el artículo "*Fukui Function, Electronegativity and Hardness in the Kohn-Sham Theory*", J.L. Gázquez, A. Vela , M. Galván, *Structure and Bonding*, 66, 80 (1987).

IV.A) Electronegatividad, Dureza y Funcion de Fukui

El modelo de Kohn-Sham, descrito en el capítulo II, es un marco adecuado para la evaluación de los diversos índices de reactividad química descritos en el primer capítulo.

En el apartado que nos ocupa, se utilizará la teoría de Kohn-Sham spin restringido para calcular electronegatividades, durezas y funciones de Fukui para una muestra representativa de átomos de la tabla periódica.

La descripción del formalismo de Kohn-Sham del capítulo II, corresponde a un modelo exacto pero formal. La primera piedra en el camino, salta a la vista cuando enfocamos la atención en el término correspondiente a la energía de intercambio y correlación de la relación II.7, $E_{xc}[\rho(r)]$: esta parte del funcional es desconocida. Sin embargo, es posible introducir aproximaciones, muchas de ellas se hacen a nivel de la densidad de energía de intercambio y correlación, $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$, definida por medio de la ecuación siguiente⁹:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad \text{IV.1}$$

la cual identifica a $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ con la energía de intercambio y correlación por partícula.

Existen diversas aproximaciones al funcional $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$, tanto locales como no-locales^{1a,40,41,42,43}. Dentro de las locales, la que propusieron Gunnarson y Lundqvist⁴¹, da una buena descripción de la estructura electrónica de átomos moléculas y sólidos. Como ejemplo se puede mencionar que las densidades de carga y de spin para átomos, que produce el método de Kohn-Sham con la aproximación anterior, comparan muy bien con las densidades obtenidas por el formalismo de interacción de configuraciones⁴⁴.

Todos los cálculos de tipo Kohn-Sham realizados en esta tesis están hechos con la aproximación de Gunnarson y Lundqvist⁶¹.

Las ecuaciones II.7 y II.9 para átomos, donde el potencial externo es de la forma $-Z/r$, se reescriben como:

$$E[\{n_k\}, \{\phi_k\}] = \sum_{i=1}^{N_{oc}} n_i \int \phi_i^*(r) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right\} \phi_i(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \rho(r) \epsilon_{xc}(r) dr ; \quad IV.2$$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[\rho(r)] \right\} \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad i=1, \dots, N_0 \quad IV.3$$

En donde se ha hecho, de acuerdo a IV.1, la sustitución siguiente

$$v_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta \left\{ \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] \right\}}{\delta \rho(r)} \quad IV.4$$

Además, la expresión para la densidad de carga es idéntica a II.6.

Ya que en el modelo spin restringido es muy común que los átomos correspondan al caso donde sólo se involucra a un orbital, la evaluación de electronegatividades, durezas y funciones de Fukui, descrita en esta sección se restringe a átomos cuyo proceso, $A^{\delta+} \rightarrow A^{\delta-}$, se ajusta al esquema mencionado en el capítulo II (página 29). Para átomos, la electronegatividad se obtiene al resolver el sistema de ecuaciones IV.3: la electronegatividad es el negativo del eigenvalor del último estado ocupado. La dureza y la función de Fukui requieren, para su evaluación, de la solución de IV.3 para distintas ocupaciones del orbital más alto ocupado; de tal forma que se lleve a cabo el proceso $A^{\delta+} \rightarrow A^{\delta-}$. La derivada se calcula numéricamente.

En este trabajo se calcularon los valores "exactos" de la dureza y de la función de Fukui para una muestra representativa de átomos de la tabla periódica. Es decir, se resolvieron las ecuaciones IV.3 para el átomo neutro, para dos aniones y dos cationes, de tal forma que el valor de la diferencia entre el número atómico y el número de electrones, $(Z-N)$, se varió desde -0.2 hasta $+0.2$ con incrementos de 0.1 . Con las densidades y eigenvalores obtenidos se efectuó una derivación numérica utilizando la interpolación de Lagrange⁴⁵. Los valores de la dureza calculados por este procedimiento se encuentran en la tabla IV.1 referidos como los valores "exactos"(*). En dicha tabla se encuentran las electronegatividades y durezas de una muestra representativa de átomos de la tabla periódica. En la segunda columna se ubican los valores de electronegatividad de la escala de Pauling. Es notorio que el comportamiento periódico de las electronegatividades calculadas dentro del contexto de Kohn-Sham, es idéntico al de la escala de Pauling que es una escala relativa. Por el contrario la escala definida por la teoría de funcionales de la densidad es absoluta y sin ambigüedades en el tipo de unidades en que queda expresada³⁴. Desafortunadamente, no existe una escala empírica y cuantitativa con la cual comparar la dureza, pero lo que se puede decir es que la escala absoluta de dureza definida en la teoría de funcionales de la densidad, sigue el orden relativo del comportamiento químico de los átomos desde el punto de vista de la teoría de ácidos y bases duros y blandos^{3b,22}.

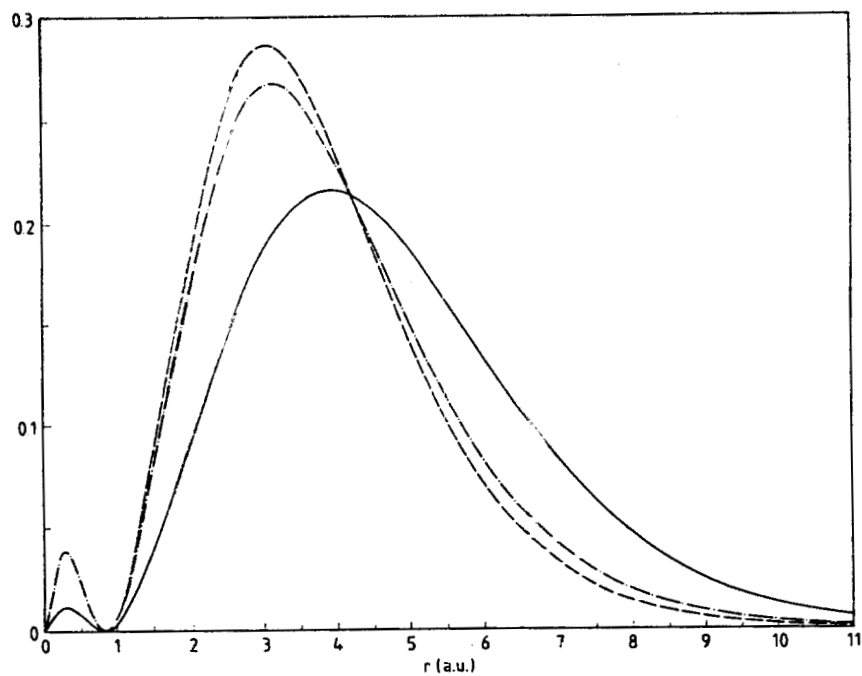
(*) En este capítulo se define la dureza como $1/2(\partial^2 E/\partial N^2)_{v(r)}$ con la finalidad de lograr un paralelismo entre las aproximaciones por diferencias finitas a esa cantidad y al potencial químico (ecs. IV.16-17).

Tabla IV.1. Electronegatividades y durezas de Kohn-Sham (exactas). La columna de enmedio muestra las electronegatividades de Pauling (Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Química Inorgánica Avanzada*, Editorial Limusa, México D.F. 1975, pp 117). En todos los casos se utilizaron eV como unidades de energía y la escala de Pauling por lo mismo queda en $(\text{eV})^{1/2}$.

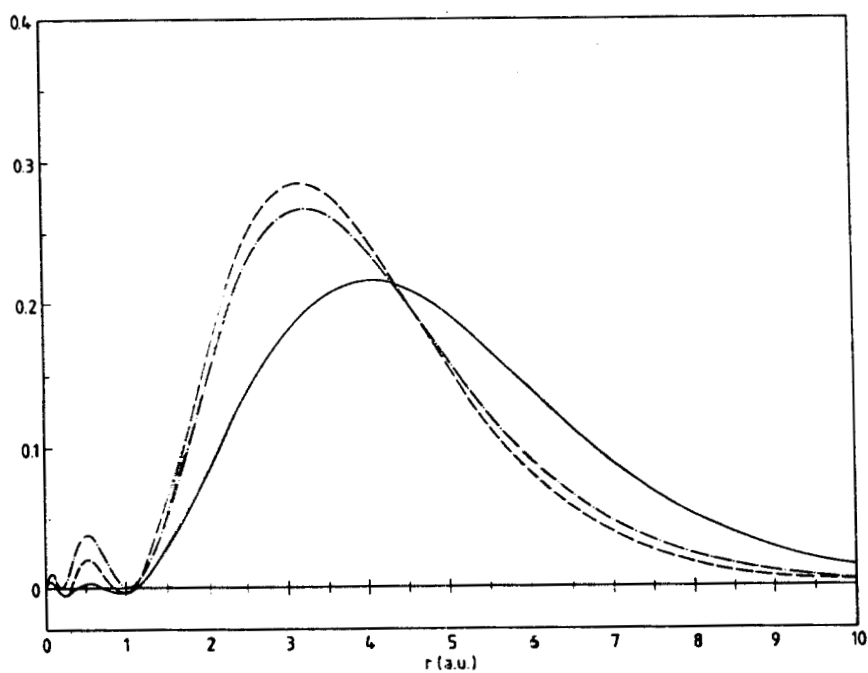
ATOMO	χ Kohn-Sham	χ Pauling	η Kohn-Sham
Li	2.99	0.98	2.36
B	3.92	2.04	4.08
C	5.66	2.55	5.00
N	7.52	3.04	5.90
O	9.50	3.44	6.77
F	11.63	3.98	7.62
Na	2.93	0.93	2.30
Al	2.95	1.61	2.80
Si	4.37	1.90	3.40
P	5.83	2.19	3.96
S	7.37	2.58	4.49
Cl	8.99	3.16	5.00
K	2.52	0.82	1.92
Br	8.30	2.96	4.48
Rb	2.43	0.82	1.83
I	7.55	2.66	3.87

En las gráficas IV.1-2 se encuentran las funciones de Fukui para cuatro átomos, calculadas de acuerdo a la derivación numérica mencionada anteriormente.

Con la finalidad de probar la aproximación de "core-congelado", ec II.25, y la relación entre la función de Fukui y la densidad de spin, ec. III.15, se trazaron en las gráficas anteriores, la densidad de spin del último ocupado del átomo correspondiente así como la cantidad $(\rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r)) / (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})$. De las gráficas se pueden obtener algunas

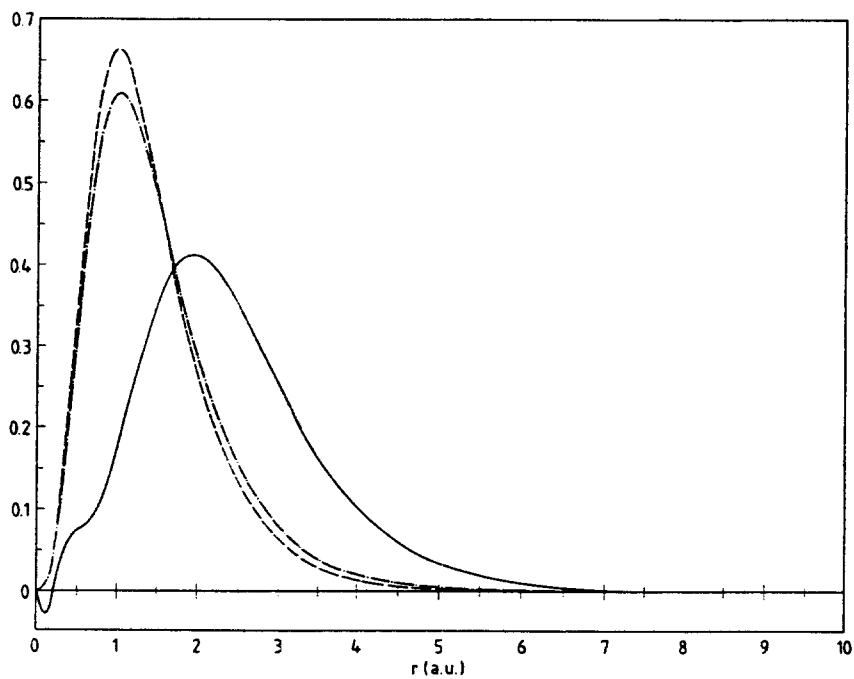


Li

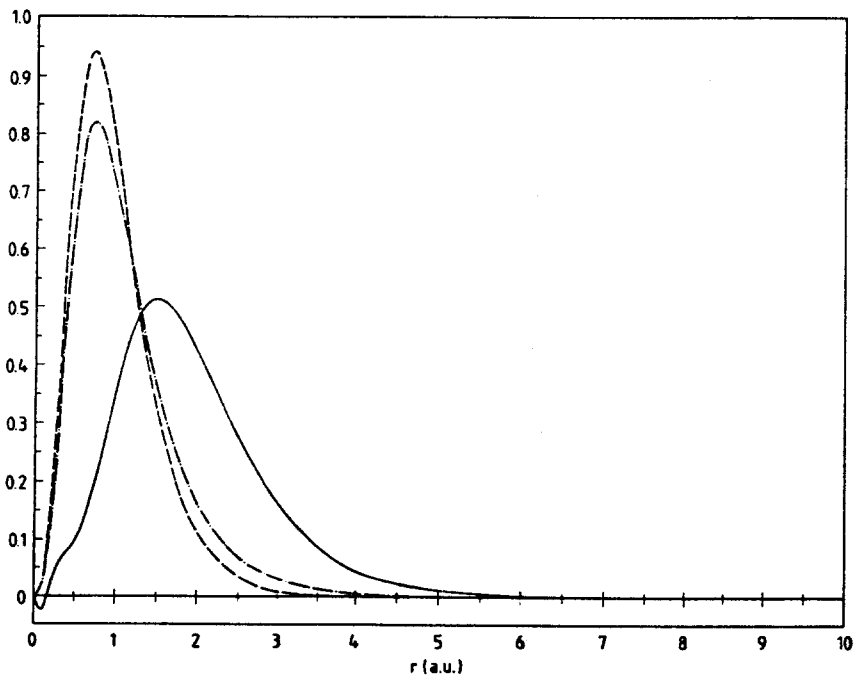


Na

FIGURA IV.1 Funciones de distribución radial de la función de Fukui(—), de la densidad orbital del último orbital ocupado(- - - -) y de la densidad de spin(- - -), para los átomos de litio y de sodio. En el eje vertical se encuentra $4\pi r^2 \times$ función y en el horizontal la distancia al núcleo. Ambas cantidades en unidades atómicas.



N



F

FIGURA IV.2. Las mismas cantidades de la figura IV.1 para los átomos de nitrógeno y flúor. Ver pie de la figura V.1 para la explicación de los ejes.

conclusiones interesantes. Tanto la aproximación de "core-congelado" como la ecuación III.15, reproducen cualitativamente la función de Fukui tanto en la región intermedia como en la lejana al núcleo. Son esas zonas las de relevancia desde el punto de vista de reactividad química. La concordancia es mayor, en aquellos átomos cuyos orbitales de valencia son más difusos (v.g. los metales alcalinos). Por otro lado, la estructura de $f(r)$ cerca del núcleo es tal que no es reproducida por ninguna de las dos aproximaciones: la densidad del último orbital ocupado no puede reproducir cambios de signo; y, no obstante que la densidad de spin adquiere valores negativos en algunas regiones, no reproduce las oscilaciones de la función de Fukui en la zona cercana al núcleo.

Es importante resaltar que los valores pequeños de $f(r)$ ocurren en la región interna del átomo, mientras que los valores grandes se encuentran en las zonas externas. Este hecho concuerda con la proposición de que los valores pequeños de la función de Fukui se encuentran en los sitios no reactivos (el core atómico); y los grandes corresponden a las regiones químicamente activas (zona de valencia en el caso atómico).

Otra observación interesante en relación a las gráficas, consiste que la densidad de spin y la densidad del último orbital ocupado son muy parecidas en todos los casos estudiados. Cerca del núcleo pueden tener diferencias notables, pero se vuelven prácticamente idénticas en la región de valencia.

Finalmente se puede decir que la función de Fukui y la densidad de spin son parecidas a nivel cualitativo y contienen información local de reactividad. Si bien este comentario se circunscribe a átomos dentro de

éste capítulo, en el siguiente se verá que también es válido para moléculas.

Por otra parte, la semejanza entre la densidad de spin y el último orbital ocupado, implica, de una u otra forma, que la teoría de orbitales de frontera podría reinterpretarse utilizando la densidad de spin.

IV.B) Aproximaciones a la Dureza

En la sección anterior se calculó la dureza mediante una derivación numérica del eigenvalor. Sin embargo, es interesante encontrar expresiones aproximadas para esta cantidad, que dependan exclusivamente de propiedades del átomo neutro. Este es el objetivo de este apartado.

La aproximación de "core-congelado", ec.II.25, puede utilizarse para simplificar la fórmula de la dureza, ec. II.22, en la forma

$$\eta \approx \frac{1}{2} \iint \frac{\phi_H^*(r)\phi_H(r)\phi_H(r')\phi_H^*(r')}{|r-r'|} drdr' + \frac{1}{2} \int \phi_H^*(r)\phi_H(r) \left(\frac{\delta v_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) \phi_H(r)\phi_H^*(r) dr = \frac{1}{2} [J(H)+K(H)] \quad \text{IV.5}$$

Con esta aproximación, η puede evaluarse recurriendo solamente a la información que se obtiene del átomo neutro. Desde luego que esta expresión no es de utilidad para sistemas donde la relajación es importante.

Gázquez y Ortiz⁴⁶ desarrollaron un modelo basado en efectos de apantallamiento en el cual proponen que

$$\eta \approx \frac{1}{4} \int \frac{\phi_H^*(r)\phi_H(r)}{r} dr = \frac{1}{4} \langle r^{-1} \rangle_H \quad \text{IV.6}$$

Los valores obtenidos para η mediante esta ecuación se acercan mucho a los exactos. Lo cual implica que se está incluyendo parte de la relajación.

Es posible establecer una relación entre la expresión de la dureza, IV.6 y el potencial electrostático en el núcleo de la función de Fukui, $\int \frac{f(r)}{r} dr$. Considerese al potencial químico como una función del número de electrones y de la carga nuclear. La diferencial correspondiente es

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial Z} \right)_N dZ + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_Z dN \quad \text{IV.7}$$

Para los cambios en μ se considera una trayectoria de átomos neutros, donde $N=Z$. En esas condiciones se puede obtener

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Z} \right)_{N=Z} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial Z} \right)_N + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_Z \quad \text{IV.8}$$

Ciertos modelos predicen que $\mu=0$ para átomos neutros (vg. Thomas-Fermi)⁴⁷. Y si se toma en cuenta esta idea, la derivada del lado izquierdo de la ecuación de arriba se anula, con lo que se puede escribir

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_Z \cong - \left(\frac{\partial \mu}{\partial Z} \right)_N \quad \text{IV.9}$$

Las definiciones de η , ec. II.22 y de μ , ec. I.13, permiten escribir, para un átomo con potencial $\psi(r)=-Z/r$,

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_Z \quad \text{IV.10}$$

La cual mediante IV.9 queda

$$\eta \cong - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Z} \right)_N \quad \text{IV.11}$$

Sustituyendo la definición de μ en la expresión de arriba e invirtiendo el orden de derivación se concluye lo siguiente

$$\eta \cong -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Z \partial N} \right) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial Z} \right) \quad \text{IV.12}$$

El teorema de Hellman-Feynman⁴⁸ asegura que la derivada de la energía respecto de un parámetro en el Hamiltoniano, es igual al valor esperado de la derivada del Hamiltoniano respecto del parámetro. En este caso Z es el parámetro y se cumple lo siguiente

$$\left(\frac{\partial E}{\partial Z} \right) = - \int \frac{\rho(r)}{r} dr \quad \text{IV.13}$$

La expresión anterior permite escribir una ecuación muy interesante para la dureza:

$$\eta \cong \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial N} \int \frac{\rho(r)}{r} dr = \frac{1}{2} \int \frac{f(r)}{r} dr = \frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_f \quad \text{IV.14}$$

Para obtener la última igualdad se usó la definición de la función de Fukui (ec. I.16). La ecuación IV.14 establece una relación entre el potencial electrostático en el núcleo de la función de Fukui y la dureza.

Del análisis de IV.6 y IV.14 se desprende lo siguiente

$$\int \frac{f(r)}{r} dr \cong \frac{1}{2} \int \frac{\phi_H^*(r) \phi_H(r)}{r} dr \quad \text{IV.15}$$

En la tabla IV.2 se puede ver la validez de la relación de arriba. En general, el cociente $\langle r^{-1} \rangle_f / \langle r^{-1} \rangle_H$ es mayor al valor predicho de 1/2, sin embargo, conserva aproximadamente un valor constante.

La comparación de las distintas aproximaciones a η se puede ver en la tabla IV.3, donde es evidente que las ecuaciones IV.6 y IV.14 producen valores razonables.

Hasta este punto se han comparado aproximaciones dentro del contexto de la teoría de Kohn-Sham. Para confrontar estos valores con información experimental, se pueden utilizar la electronegatividad y la dureza para obtener estimaciones del potencial de ionización y la

Tabla IV.2. Comparación, para algunos átomos, de las cantidades involucradas en la ecuación IV.15. Todas ellas evaluadas en unidades atómicas. $\langle r^{-1} \rangle_H$ es una notación abreviada para el valor esperado de r^{-1} del orbital más alto ocupado. De la misma forma, $\langle r^{-1} \rangle_f$, lo es para el valor esperado correspondiente de la función de Fukui.

ATOMO	$\langle r^{-1} \rangle_f$	$\langle r^{-1} \rangle_H$	$\langle r^{-1} \rangle_f / \langle r^{-1} \rangle_H$
Li	0.269	0.358	0.75
B	0.361	0.604	0.60
C	0.434	0.775	0.56
N	0.503	0.944	0.53
O	0.573	1.110	0.52
F	0.641	1.275	0.50
Na	0.245	0.327	0.75
Al	0.257	0.396	0.65
Si	0.302	0.490	0.62
P	0.346	0.579	0.60
S	0.388	0.665	0.58
Cl	0.429	0.750	0.57
K	0.199	0.265	0.75
Br	0.381	0.631	0.60
Rb	0.186	0.247	0.75
I	0.327	0.522	0.63

afinidad electrónica. El procedimiento se basa en las expresiones de las derivadas dentro de la aproximación por diferencias finitas:

$$\mu = \left(\frac{\partial E(N,Z)}{\partial N} \right)_Z \approx \frac{1}{2} \left[E(N+1,Z) - E(N-1,Z) \right] = \frac{1}{2} (I+A) \quad \text{IV.16}$$

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_Z \approx \frac{1}{2} \left[E(N+1,Z) + E(N-1,Z) - 2E(N,Z) \right] = \frac{1}{2} (I-A) \quad \text{IV.17}$$

I es el potencial de ionización y A la afinidad electrónica definida como la diferencia de energía en el proceso



Tabla IV.3. Comparación de diferentes aproximaciones a la dureza, para una muestra de átomos. En todas las columnas los valores se dan en eV.

^a Calculada numéricamente.

^b R_1 es la razón de la dureza obtenida por derivación numérica que se calcula con la relación IV.6.

^c R_2 es el cociente obtenido de la dureza exacta y IV.14.

Átomo	Exacta ^a	Ec. IV. 6	R_1^b	Ec. IV. 14	R_2^c
Li	2.36	2.43	0.97	3.67	0.64
B	4.08	4.11	0.99	4.92	0.83
C	5.00	5.27	0.95	5.91	0.85
N	5.90	6.42	0.92	6.84	0.86
O	6.77	7.55	0.90	7.80	0.87
F	7.62	8.67	0.88	8.72	0.87
Na	2.30	2.22	1.04	3.33	0.69
Al	2.80	2.69	1.04	3.50	0.80
Si	3.40	3.33	1.02	4.11	0.83
P	3.96	3.94	1.01	4.71	0.84
S	4.49	4.53	0.99	5.27	0.85
Cl	5.00	5.10	0.98	5.83	0.86
K	1.92	1.80	1.07	2.71	0.71
Br	4.48	4.29	1.04	5.18	0.86
Rb	1.83	1.68	1.09	2.53	0.72
I	3.87	3.55	1.09	4.45	0.87

Para obtener la segunda igualdad en IV.16, basta con sumar y restar la energía del neutro $E(N,Z)$. I y A se obtienen de IV.16 y IV.17:

$$I = \chi + \eta \quad \text{IV.18}$$

$$A = \chi - \eta \quad \text{IV.19}$$

Los resultados obtenidos mediante estas expresiones se encuentran en la tabla IV.4. Los potenciales de ionización calculados utilizando los valores "exactos" (calculados numéricamente) para χ y η , son parecidos a los que se obtienen a través del método de estado de transición⁴⁹. Por otra parte, las afinidades electrónicas son menos

Tabla IV.4. Potencial de ionización(I) y afinidades electrónicas(A) para algunos átomos(eV). Los valores experimentales(Exp) se tomaron de Parr, R.G., Bartolotti, L.J.; J. Am. Chem. Soc. 104, 3801 (1982).

- ^a Valores calculados mediante el método del estado de transición aplicado a la primera ionización.
- ^b Se utilizaron los valores "exactos" de χ y η como se obtienen del método de Khon-Sham
- ^c χ e I se tomaron de la referencia 50: se calculan separadamente utilizando el método del estado de transición correspondiente a cada caso y dentro del formalismo X_{α} .

Átomo	I			A		
	TS ^a	Ec. IV. 18 ^b	Exp	(2 χ -I) ^c	Ec. IV. 19 ^b	Exp
Li	5.03	5.35	5.39	0.12	0.63	0.62
B	7.92	8.00	8.30	-1.12	-0.16	0.28
C	10.63	10.66	11.26	-0.37	0.66	1.27
N	13.40	13.42	14.54	0.54	1.62	0.00
O	16.24	16.27	13.61	1.60	2.73	1.46
F	19.19	19.25	17.42	2.81	4.01	3.40
Na	4.70	5.23	5.14	-0.05	0.63	0.55
Al	5.22	5.75	5.98	-0.72	0.15	0.44
Si	7.18	7.77	8.15	0.01	1.66	1.39
P	9.16	9.79	10.48	0.86	1.87	0.75
S	11.21	11.86	10.36	1.82	2.88	2.08
Cl	13.32	13.99	13.01	2.90	3.99	3.62
K	3.89	4.44	4.34	-0.05	0.60	0.50
Br	11.86	12.78	11.84	2.62	3.82	3.36
Rb	3.65	4.26	4.18	-0.08	0.60	0.49
I	10.42	11.42	10.45	2.48	3.68	3.06

cercanas a las experimentales, pero mejoran un poco las que obtuvieron Bartolotti, Gadre y Parr⁵⁰. De hecho, los valores se dispersan aproximadamente 1eV y las tendencias predichas son aceptables.

Una cantidad que es muy importante en distintas teorías semiempíricas de la estructura electrónica de moléculas, es la

diferencia entre el potencial de ionización y la afinidad electrónica I-A. Si se combinan las expresiones IV.18 y IV.19 se obtiene que $I-A=2\eta$, expresión que permite utilizar las distintas aproximaciones a η para obtener dicha cantidad.

De la ecuación II.22 tenemos

$$I - A \cong \iint \frac{\phi_H^*(r)\phi_H(r)f(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \phi_H^*(r)\phi_H(r) \left(\frac{\delta v_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) f(r) dr$$

IV.20

Por otro lado, se puede despreciar el segundo término de IV.20, que de hecho es menor que el primero⁴⁶, para obtener, si se utiliza la aproximación de "core-congelado" para $f(r)$,

$$I - A \cong \iint \frac{\phi_H^*(r)\phi_H(r)\phi_H^*(r')\phi_H(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

IV.21

Esta relación es la expresión de Pariser para la autointeracción^{51,52}. La ecuación IV.6 también sirve para obtener una aproximación a I-A:

$$I - A \cong \frac{1}{2} \int \frac{\phi_H^*(r)\phi_H(r)}{r} dr$$

IV.22

Finalmente, la función de Fukui se relaciona de una manera muy directa con la misma cantidad, por medio de IV.14:

$$I - A \cong \int \frac{f(r)}{r} dr$$

IV.23

En la tabla IV.5 se presentan los resultados obtenidos con las expresiones mencionadas arriba. En general producen buenas estimaciones de I-A y por lo mismo se pueden utilizar para evaluar algunos parámetros que aparecen en teorías semiempíricas. En particular, las ecuaciones IV.20 y IV.23, que involucran a la función de Fukui, también contienen información sobre la respuesta del sistema a cambios en el número de electrones y por ello pueden ser de utilidad en modelos semiempíricos.

Tabla IV.5. Comparación entre los valores calculados y los experimentales de la cantidad I-A(eV).

^a Los valores experimentales se obtuvieron de la misma referencia de la tabla IV.4.

Átomo	Ec. IV. 20	Ec. IV. 21	Ec. IV. 22	Ec. IV. 23	Exp ^a
Li	4.72	6.35	4.86	7.34	4.77
B	8.16	11.16	8.22	9.84	8.02
C	10.00	14.24	10.54	11.82	9.99
N	11.80	17.27	12.84	13.68	14.54
O	13.54	20.26	15.10	15.60	12.15
F	15.24	23.22	17.34	17.44	14.02
Na	4.60	6.11	4.44	6.66	4.59
Al	5.60	7.30	5.38	7.00	5.54
Si	6.80	8.94	6.66	8.22	6.76
P	7.92	10.50	7.88	9.42	9.73
S	8.98	12.00	9.06	10.54	8.28
Cl	10.00	13.47	10.20	11.66	9.39
K	3.84	5.07	3.60	5.42	3.84
Br	8.96	11.75	8.58	10.36	8.48
Rb	3.66	4.79	3.36	5.06	3.69
I	7.74	9.93	7.10	8.90	7.39

En general, se puede decir que los valores de electronegatividades, durezas y funciones de Fukui, cantidades muy útiles en la descripción de átomos en moléculas, en el entendimiento del enlace químico y de la reactividad, pueden calcularse de una forma sencilla dentro del formalismo de Kohn-Sham. Los valores que se obtienen mediante esta teoría concuerdan razonablemente con escalas empíricas y tienen la gran ventaja de ser obtenidos dentro del mismo contexto y de manera unificada.

IV.C) Funciones Generalizadas de Fukui del Atomo de Carbono

La teoría de Kohn-Sham spin polarizado, al igual que la spin restringido, da origen a una expresión para la energía que interpola "suavemente" entre números enteros de electrones. Por lo anterior, se pueden calcular densidades para átomos con ocupaciones fraccionarias, de las cuales se pueden obtener las funciones generalizadas de Fukui, definidas en el capítulo I, mediante una derivación numérica.

El átomo de carbono tiene la configuración siguiente: $1s_{\uparrow}^1 2s_{\uparrow}^1 2p_{\uparrow}^2$; $1s_{\downarrow}^1 2s_{\downarrow}^1$. Donde se ha tomado en cuenta la partición por spin de los electrones. En esta configuración se cumple que $N_{\uparrow} = 4$ y $N_{\downarrow} = 2$.

Mediante el formalismo de Kohn-Sham spin-polarizado se calculó la densidad del átomo de carbono para distintos valores de N_{\uparrow} y N_{\downarrow} : $N_{\uparrow} = 3.9, 4.0$ y 4.1 ; $N_{\downarrow} = 1.9, 2.0$ y 2.1 . De los nueve puntos calculados se obtuvieron las derivadas numéricas⁵³ de $\rho_{\uparrow}(r)$ y $\rho_{\downarrow}(r)$ respecto a N_{\uparrow} y N_{\downarrow} , evaluadas en la configuración original ($N_{\uparrow}=4, N_{\downarrow}=2$). Las derivadas respecto a N y a N_s se estimaron de acuerdo a las reglas de transformación siguientes (ecuaciones III.9 y III.10):

$$\left[\frac{\partial}{\partial N} \right]_{N_s} = 1/2 \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial N_{\uparrow}} \right]_{N_{\downarrow}} + \left[\frac{\partial}{\partial N_{\downarrow}} \right]_{N_{\uparrow}} \right\} \quad \text{IV.24}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial N_s} \right]_N = 1/2 \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial N_{\uparrow}} \right]_{N_{\downarrow}} - \left[\frac{\partial}{\partial N_{\downarrow}} \right]_{N_{\uparrow}} \right\}$$

Mediante la aplicación de IV.24 a I.19 y I.20 se obtuvieron las ecuaciones para las funciones generalizadas de Fukui:

$$\left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{N_s} = 1/2 \left\{ \left(\frac{\partial \rho_{\uparrow}(r)}{\partial N_{\uparrow}} \right)_{N_{\downarrow}} + \left(\frac{\partial \rho_{\uparrow}(r)}{\partial N_{\downarrow}} \right)_{N_{\uparrow}} + \left(\frac{\partial \rho_{\downarrow}(r)}{\partial N_{\uparrow}} \right)_{N_{\downarrow}} + \left(\frac{\partial \rho_{\downarrow}(r)}{\partial N_{\downarrow}} \right)_{N_{\uparrow}} \right\}$$

$$\left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N_s} \right)_N = 1/2 \left\{ \left(\frac{\partial \rho_{\uparrow}(r)}{\partial N_{\uparrow}} \right)_{N_{\downarrow}} - \left(\frac{\partial \rho_{\uparrow}(r)}{\partial N_{\downarrow}} \right)_{N_{\uparrow}} + \left(\frac{\partial \rho_{\downarrow}(r)}{\partial N_{\uparrow}} \right)_{N_{\downarrow}} - \left(\frac{\partial \rho_{\downarrow}(r)}{\partial N_{\downarrow}} \right)_{N_{\uparrow}} \right\}$$

$$\left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\partial N}\right)_{N_s} = 1/2 \left\{ \left(\frac{\partial \rho_{\uparrow}(r)}{\partial N_{\uparrow}}\right)_{N_{\downarrow}} + \left(\frac{\partial \rho_{\uparrow}(r)}{\partial N_{\downarrow}}\right)_{N_{\uparrow}} - \left(\frac{\partial \rho_{\downarrow}(r)}{\partial N_{\uparrow}}\right)_{N_{\downarrow}} - \left(\frac{\partial \rho_{\downarrow}(r)}{\partial N_{\downarrow}}\right)_{N_{\uparrow}} \right\}$$

$$\left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\partial N_s}\right)_N = 1/2 \left\{ \left(\frac{\partial \rho_{\uparrow}(r)}{\partial N_{\uparrow}}\right)_{N_{\downarrow}} - \left(\frac{\partial \rho_{\uparrow}(r)}{\partial N_{\downarrow}}\right)_{N_{\uparrow}} - \left(\frac{\partial \rho_{\downarrow}(r)}{\partial N_{\uparrow}}\right)_{N_{\downarrow}} + \left(\frac{\partial \rho_{\downarrow}(r)}{\partial N_{\downarrow}}\right)_{N_{\uparrow}} \right\}$$

IV.25

En la figura IV.3 están las gráficas de las funciones de distribución radial de las derivadas evaluadas en $N=6$ y $N_s=2$.

Las gráficas IV.3.a-b muestran que la $f_{NN}(r)$, comparada con $f_{SS}(r)$, se extiende hacia valores mayores de r (distancia al núcleo) y por consiguiente el máximo es menor. Desde el punto de vista de las dos distribuciones, $\rho(r)$ y $\rho_s(r)$, significa que las modificaciones en la densidad de carga, inducidas por una transferencia de electrones, se darán preferencialmente en regiones diferentes a las provocadas por una transferencia de spin en la densidad de spin. Estas últimas se notarán en una zona mas contraída hacia el núcleo.

De la figura mencionada, también se concluye que las derivadas cruzadas adquieren valores significativamente mas pequeños. En vista de lo cual se puede decir que el efecto de la transferencia de spin sobre la densidad de carga y el de la transferencia de carga sobre la densidad de spin no son del mismo orden de magnitud que los efectos directos, lo que apoya el argumento que se empleó, en el capítulo anterior, para pasar de la ecuación III.13 a la III.14. Sin embargo, como veremos más adelante, los cruzados pueden estar relacionados con los cambios que ocurren, en ambas densidades, en cierto tipo de interacciones .

Al comparar la función de Fukui $f_{NN}(r)$ obtenida aqui, con la equivalente spin restringido ($N=6, N_s=0; N_{\uparrow}=3, N_{\downarrow}=3$) (ver figura IV.4), se

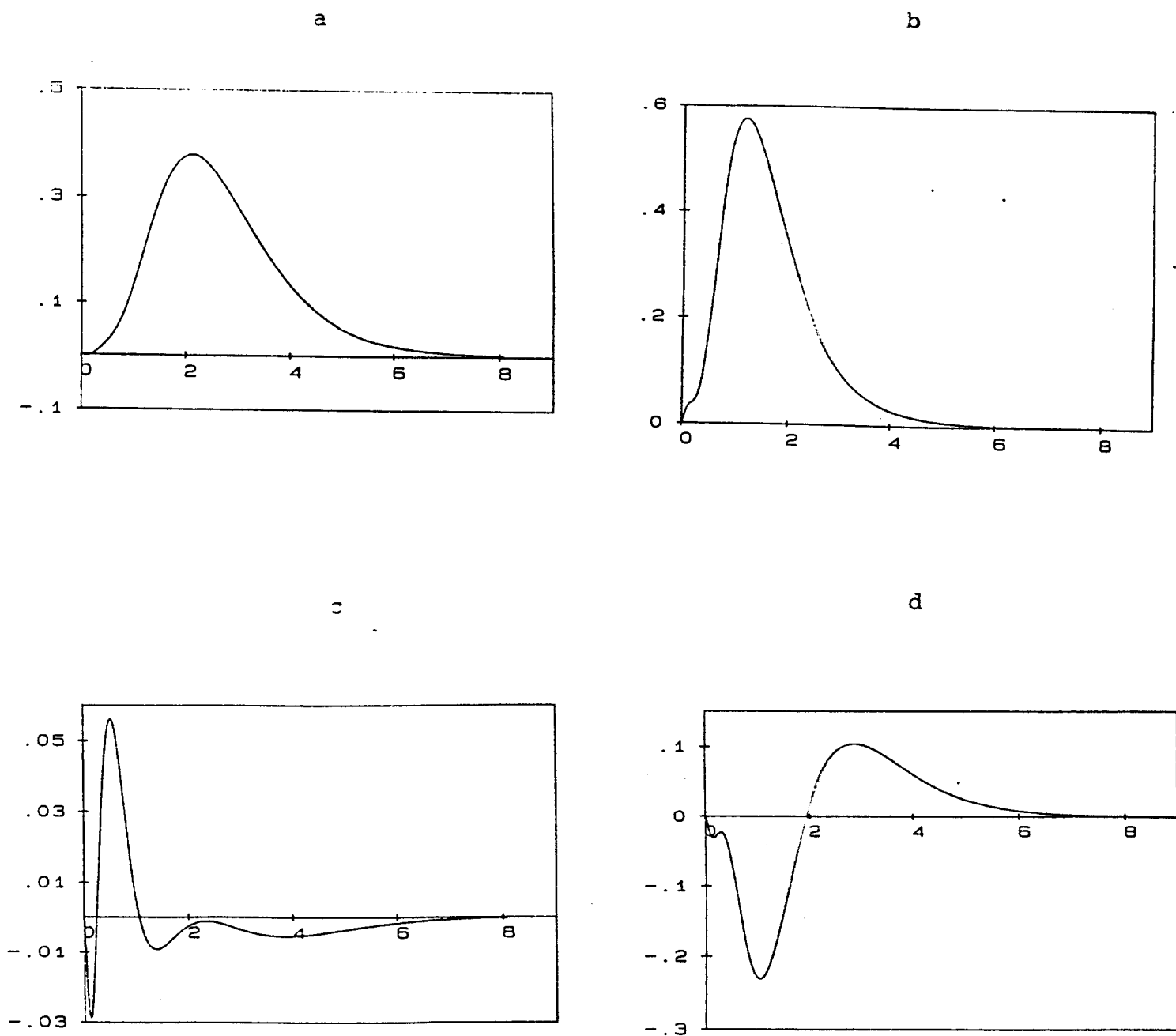


FIGURA IV.3.- Funciones de distribución radial de las funciones generalizadas de fukui del átomo de carbono (unidades atómicas). $f_{NN}(r)$ corresponde a la gráfica (a), $f_{SS}(r)$ a (b), $f_{NS}(r)$ a (c) y $f_{SN}(r)$ a (d). Evaluadas en el átomo spin polarizado $N=6$, $N_s=2$. El eje horizontal corresponde a la distancia al núcleo y el vertical a $4 \times \pi \times \text{función} \times r^2$. Todas las cantidades en unidades atómicas.

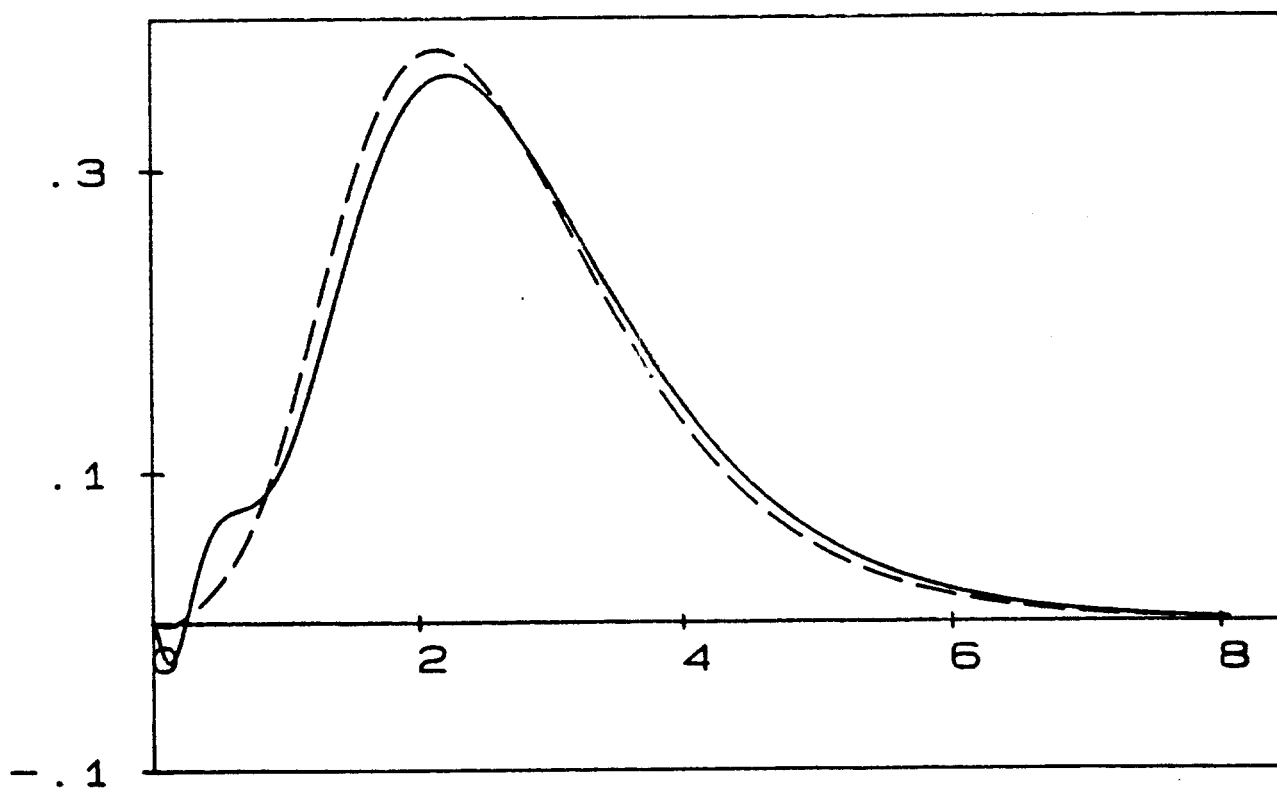


FIGURA IV.4.- Comparación, para el átomo de carbono, de las funciones de distribución radial de la función de fukui spin restringido (línea solida) y de la correspondiente spin polarizado(línea discontinua). Ver el pie de la figura IV.3 para la explicación de los ejes.

puede ver que existen diferencias, que son más importantes en la región cercana al núcleo. De lo anterior se desprenden un par de conclusiones: las derivadas son sensibles al punto donde se evalúan, de ahí que a cada estado promovido del átomo le corresponden funciones de respuesta distintas; y, analizando la curva calculada con polarización del spin, se nota que prácticamente no existen valores negativos para $f_{NN}(r)$. Esto último está de acuerdo con algunas evidencias que indican que la función de Fukui es positivo definida, para átomos⁵⁴: en el átomo de carbono, que es de capa abierta, la función de Fukui mas "natural" es la spin-polarizada.

Si se considera que $v(r)$ y $B(r)$ están fijos, las densidades de carga y de spin se pueden pensar como funciones del número de electrones y del número de spin. Con esa perspectiva se puede hacer un desarrollo en series de Taylor, alrededor de un punto de referencia dado (por ejemplo, el átomo neutro). Si ese desarrollo se corta en el primer orden, las deformaciones en $\rho(r)$ y $\rho_s(r)$ estan descritas por las ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned} \delta\rho(r) = \rho(r, N, N_s) - \rho^\circ(r, N^\circ, N_s^\circ) \cong (N - N^\circ) \left. \left(\frac{\partial\rho(r; N, N_s)}{\partial N} \right) \right|_{\substack{N=N^\circ \\ N_s=N_s^\circ}} \\ + (N_s - N_s^\circ) \left. \left(\frac{\partial\rho(r; N, N_s)}{\partial N_s} \right) \right|_{\substack{N=N^\circ \\ N_s=N_s^\circ}} \end{aligned} \quad \text{IV.26}$$

$$\begin{aligned} \delta\rho_s(r) = \rho_s(r, N, N_s) - \rho_s^\circ(r, N^\circ, N_s^\circ) \cong (N - N^\circ) \left. \left(\frac{\partial\rho_s(r; N, N_s)}{\partial N} \right) \right|_{\substack{N=N^\circ \\ N_s=N_s^\circ}} \\ + (N_s - N_s^\circ) \left. \left(\frac{\partial\rho_s(r; N, N_s)}{\partial N_s} \right) \right|_{\substack{N=N^\circ \\ N_s=N_s^\circ}} \end{aligned} \quad \text{IV.27}$$

Dentro del orden de aproximación de las ecuaciones anteriores, se pueden utilizar las funciones generalizadas de Fukui para estimar las deformaciones de las densidades de carga y de spin debidas a las transferencias de carga y de spin. Y, si se invierte el argumento, se pueden utilizar las deformaciones de las densidades para evaluar funciones de Fukui.

Como un ejemplo de la aplicación de las funciones de respuesta calculadas y de las ecuaciones IV.26 y IV.27, se puede considerar el caso de la formación de la molécula diatómica homonuclear C_2 . En estas circunstancias la transferencia de electrones es nula y, de acuerdo con IV.26 y IV.27, las contribuciones debidas a las derivadas respecto a N no intervienen. De los términos que quedan, $f_{SS}(r)$ es el que adquiere valores más grandes y positivos (ver gráfica IV.3.b). $f_{NS}(r)$, por el contrario, contiene regiones positivas y negativas. Se puede decir, por consiguiente, que las deformaciones de mayor orden de magnitud se darán en la densidad de spin y, como $(N_S - N_S^0) < 0$ durante la formación de un enlace covalente, entonces $\rho_S(r)$ decae en la mayor parte del espacio. A diferencia de $\rho_S(r)$, la densidad de carga presentará regiones donde la carga se acumula y otras donde se enrarece. De la gráfica IV.3.c se concluye, si se considera el cambio en N_S , que al formarse el enlace covalente la densidad de carga disminuye en la región alrededor de 0.5 u.a. y a partir de una unidad atómica aumenta. Lo que concuerda con el hecho de que, al formarse un enlace, la carga se acumula en la región internuclear e indica, además, que los electrones se aparean no sólo de manera global sino en cada punto del espacio.

Ahora se analiza, para el átomo de carbono, un proceso de transferencia de carga a N_S fijo. Es evidente de las ecuaciones IV.26-27, que los coeficientes de respuesta involucrados son $f_{NN}(r)$ y

$f_{\text{su}}(r)$. Cuando la carga se transfiere hacia el sistema $(N-N^*)D0$ y, de acuerdo con la distribución de la figura IV.3.a, se acumulara carga en la región comprendida entre .25 y 6 u.a. Por otra parte, al transferir el mismo número de electrones de cada spin, para mantener fijo N_s , estos no se distribuyen uniformemente en el átomo. De hecho, $\rho_s(r)$ crece en la región externa al núcleo y decrece en la interna. Si se invierte el proceso de transferencia de carga para que el átomo la ceda, entonces las zonas de acumulación se vuelven de enrarecimiento y viceversa.

Las interacciones químicas distintas a las ya mencionadas, se pueden estudiar mediante la combinación de los dos efectos descritos: cambios a N fijo y cambios a N_s constante. Desde luego, habrá ocasiones en donde uno de los efectos predominará, pero, en general, siempre estaran mezclados.

El análisis de las perturbaciones en la densidad y en la densidad de spin al ocurrir una interacción como la descrita, deja al descubierto la enorme potencialidad interpretativa de los coeficientes de respuesta locales definidos en esta tesis: las funciones generalizadas de Fukui.

CAPITULO V (FUNCIONES GENERALIZADAS DE FUKUI PARA MOLECULAS)

De acuerdo con el modelo desarrollado en el capítulo I, el estudio de las interacciones químicas se basa en el conocimiento de las primeras y segundas derivadas del funcional de la energía: los cambios de la energía total están descritos por una ecuación (I.35) que contiene dos derivadas de tipo global (μ_M y μ_S) y dos de tipo local ($\rho(r)$ y $-\mu_B \rho_S(r)$); por otra parte, las variaciones en los potenciales químico y de spin tienen que ver, cada uno de ellas, con dos coeficientes de respuesta locales y dos globales (ver ecuaciones I.53-54).

En este capítulo se ilustra la evaluación, para la molécula de NO_2 de algunos de los coeficientes de respuesta mencionados anteriormente. Para lo cual se aplicó el método de Hartree-Fock no restringido (UHF)³⁶ para estimar las densidades de carga y de spin necesarias.

En este punto, se puede mencionar que el sentido físico y el lugar que ocupan en la estructura de la teoría los diversos coeficientes de respuesta, no dependen de la metodología empleada para calcularlos. Es decir, que se pueden evaluar por medio de la Teoría de Funcionales de la Densidad o recurriendo a un formalismo basado en la función de onda.

Para obtener las funciones generalizadas de Fukui, es necesario contar con un método que produzca aceptablemente, para moléculas, tanto densidades de carga como de spin. Dentro de los métodos ab-initio, el denominado Hartree Fock No Restringido³⁶ (UHF), es el más sencillo y directo, desde el punto de vista del esfuerzo computacional involucrado en calcular dichas cantidades. Además, estudios recientes demuestran que las densidades de spin obtenidas por este método son cercanas a las experimentales, siempre y cuando la contaminación por spin inherente a este formalismo sea baja^{55,56}.

En lo que respecta a la densidad de carga, se sabe que el

formalismo UHF produce densidades muy cercanas a las obtenidas en Hartree-Fock-Spin-Restringido, y esta última teoría genera densidades cercanas a las que incluyen la correlación interelectrónica. Lo cual se debe, principalmente, a que el cálculo de las propiedades mencionadas involucra a elementos de matriz de tipo monoeléctrico.

Con base en lo discutido anteriormente, se empleó el método UHF para el cálculo de los coeficientes de respuesta de NO_2 , utilizando el programa MONSTERGAUSS⁵⁷. La derivación numérica de nueve puntos, que se utilizó en el caso del átomo de carbono, resulta muy costosa e impráctica: es necesaria la obtención de nueve densidades para cada molécula; de los nueve cálculos algunos son aniones con multiplicidades diferentes al estado basal cuya convergencia es difícil; además, con frecuencia, la contaminación es alta en las especies convergidas y, aunque existen métodos de proyección que "descontaminan"⁵⁸, estos son arbitrarios⁵⁹. Todo lo anterior configura un cuadro en donde sólo se pueden utilizar las densidades de algunas especies para estimar los distintos coeficientes de respuesta.

Las limitaciones mencionadas restringen la forma de evaluación de los coeficientes de respuesta. Sin embargo, es posible estimarlos, de acuerdo a las ecuaciones IV.26-27, mediante las deformaciones de las densidades de carga y de spin. Para ello, se pueden expresar las densidades del catión y del anión tomando como punto de referencia a la especie neutra:

$$\begin{aligned} \rho^+(r, N^+, N_s^+) \cong \rho^0(r, N^0, N_s^0) + (N^+ - N^0) \left(\frac{\partial \rho(r; N, N_s)}{\partial N} \right) \Bigg|_{\substack{N=N^0 \\ N_s=N_s^0}} \\ + (N_s^+ - N_s^0) \left(\frac{\partial \rho(r; N, N_s)}{\partial N_s} \right) \Bigg|_{\substack{N=N^0 \\ N_s=N_s^0}} \end{aligned} \quad \text{V.1}$$

$$\rho^-(r, N^-, N_s^-) \cong \rho^0(r, N^0, N_s^0) + (N^- - N^0) \left(\frac{\partial \rho(r; N, N_s)}{\partial N} \right) \Bigg|_{\substack{N=N^0 \\ N_s=N_s^0}} \\ (N_s^- - N_s^0) \left(\frac{\partial \rho(r; N, N_s)}{\partial N_s} \right) \Bigg|_{\substack{N=N^0 \\ N_s=N_s^0}} \quad \text{V.2}$$

ρ^+ , N^+ y N_s^+ , identifican a la densidad, al número de electrones y al número de spin del catión. En forma similar, ρ^- , N^- y N_s^- , se refieren a las mismas cantidades pero del anión.

Por medio de las ecuaciones V.1 y V.2, es posible obtener expresiones para las derivadas en términos de las densidades del neutro, del catión y del anión y , de los números de electrones y de spin de las tres especies:

$$\left(\frac{\partial \rho(r; N, N_s)}{\partial N} \right) \Bigg|_{\substack{N=N^0 \\ N_s=N_s^0}} \cong \frac{(\rho^+ - \rho^0)(N_s^- - N_s^0) - (\rho^- - \rho^0)(N_s^+ - N_s^0)}{(N^+ - N^0)(N_s^- - N_s^0) - (N^- - N^0)(N_s^+ - N_s^0)} \quad \text{V.3}$$

$$\left(\frac{\partial \rho(r; N, N_s)}{\partial N_s} \right) \Bigg|_{\substack{N=N^0 \\ N_s=N_s^0}} \cong \frac{(\rho^+ - \rho^0)(N^- - N^0) - (\rho^- - \rho^0)(N^+ - N^0)}{(N^- - N^0)(N_s^+ - N_s^0) - (N^+ - N^0)(N_s^- - N_s^0)} \quad \text{V.4}$$

Las ecuaciones para las derivadas de $\rho_s(r; N, N_s)$ son similares, salvo que en lugar de ρ^+ , ρ^- y ρ^0 , se utilizan ρ_s^+ , ρ_s^- y ρ_s^0 .

Con la finalidad de ilustrar la utilidad de las densidades de carga y de spin y de los coeficientes de respuesta, como índices locales de reactividad química, se muestran en las gráficas V.1-4, los diagramas de contorno y de superficie de estas cantidades para el NO_2 .

Las densidades de carga y de spin se obtuvieron mediante el método

UHF y las funciones generalizadas de Fukui se calcularon de acuerdo a V.3-4. Se utilizaron las densidades del catión singulete del neutro doblete y del anión singulete. Debido a que no se incluyen densidades para el anión y el catión con multiplicidades distintas a uno, no se pudieron estimar las derivadas $f_{SS}(r)$ y $f_{SN}(r)$. No obstante lo anterior, se pueden extraer conclusiones muy interesantes, desde el punto de vista químico, utilizando los dos coeficientes calculados.

La densidad, por sí misma, es un índice local de reactividad: indica los sitios preferidos por los reactivos de tipo electrofílico y su Laplaciano ha sido utilizado para localizar las regiones de acumulación y de enrarecimiento de la carga en una especie química⁵.

En el caso que nos ocupa, tanto el diagrama de contornos como el de superficie, dan una idea clara de que los átomos de oxígeno son los más lábiles frente a electrófilos.

Por otra parte, en la densidad de spin saltan a la vista las regiones donde se localiza el electrón desapareado y, en esa medida, da una idea clara de los sitios que, preferencialmente, son activos frente a donadores de spin.

En el NO_2 la gráfica de $\rho_s(r)$ demuestra que si bién el electrón desapareado se encuentra disperso en varias regiones de la molécula, es en el nitrógeno donde se ubica la mayor intensidad de la distribución. Este hecho concuerda muy bien con la evidencia de que las interacciones de esta especie química, con reactivos que tienden a aparear sus electrones, se dan en la posición del nitrógeno: por ejemplo, cuando se dimeriza se forma un enlace nitrógeno-nitrógeno⁶⁰.

La visión que proporcionan la densidad y la densidad de spin es un tanto estática, ya que separan regiones de las especies químicas con

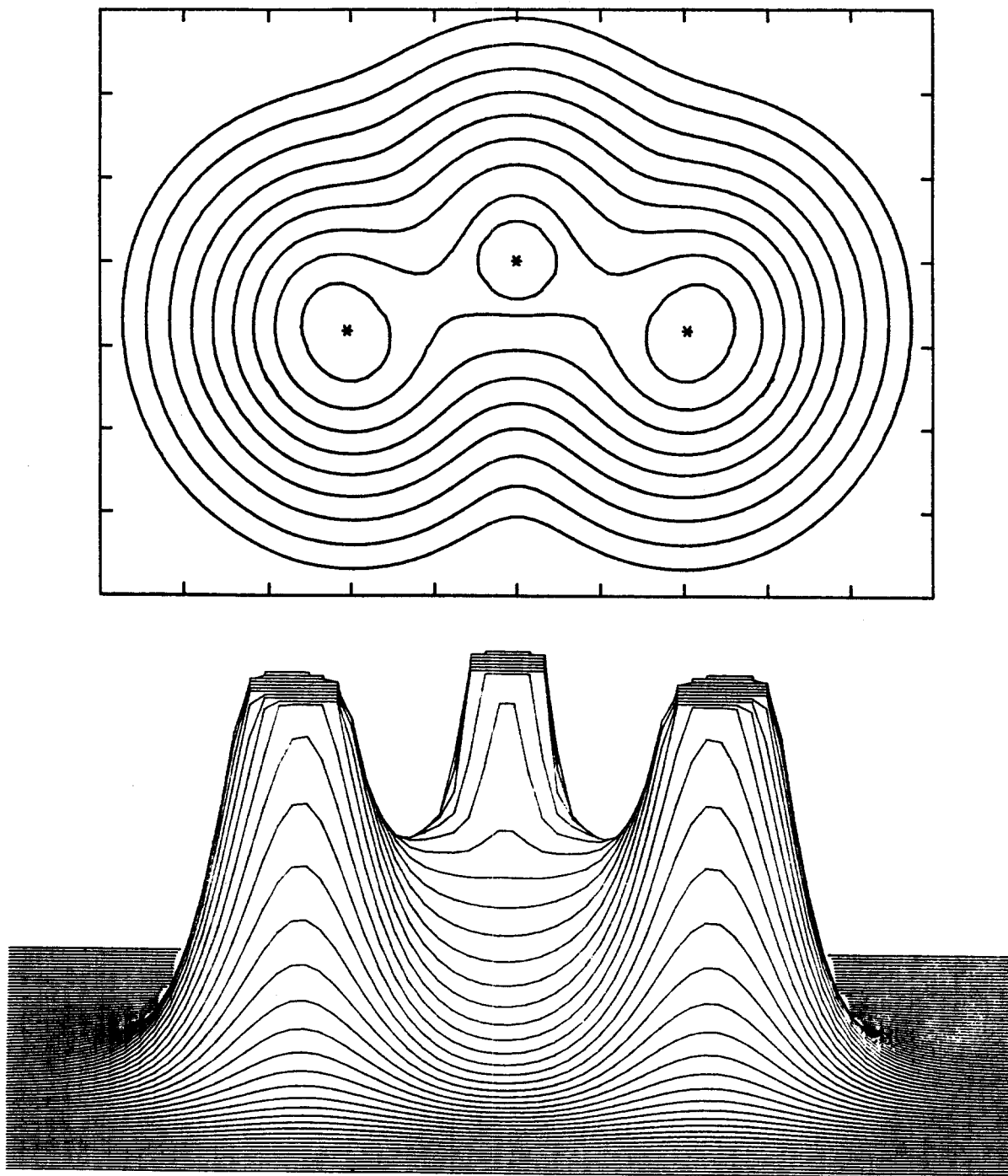


FIGURA V.1.- Diagrama de contornos y de superficies de la densidad del NO_2 . Los valores de los contornos de isodensidad pueden determinarse con la expresión *valor del contorno* = *incremento* $\times A^n$. El valor de $n=0$ corresponde al contorno más externo y el de $n=8$ al más interno. En este caso, $A=2$ e *incremento* $=0.004$. Los asteriscos indican las posiciones de los núcleos. La geometría fué optimizada con el método de gradientes, dentro del programa MONSTERGAUSS⁵⁷, utilizando una base 6-31G* tanto para oxígeno como para nitrógeno: $R_{\text{N-O}}=1.1645 \text{ \AA}$; ángulo O-N-O $=136.08^\circ$; energía total = -204.031492 u.a. .

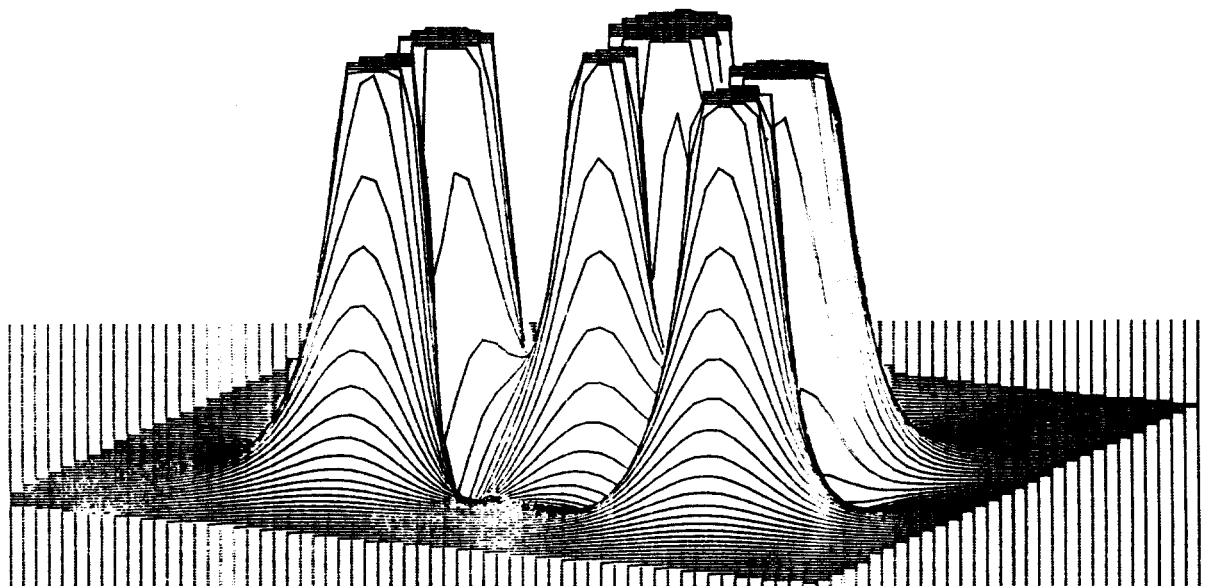
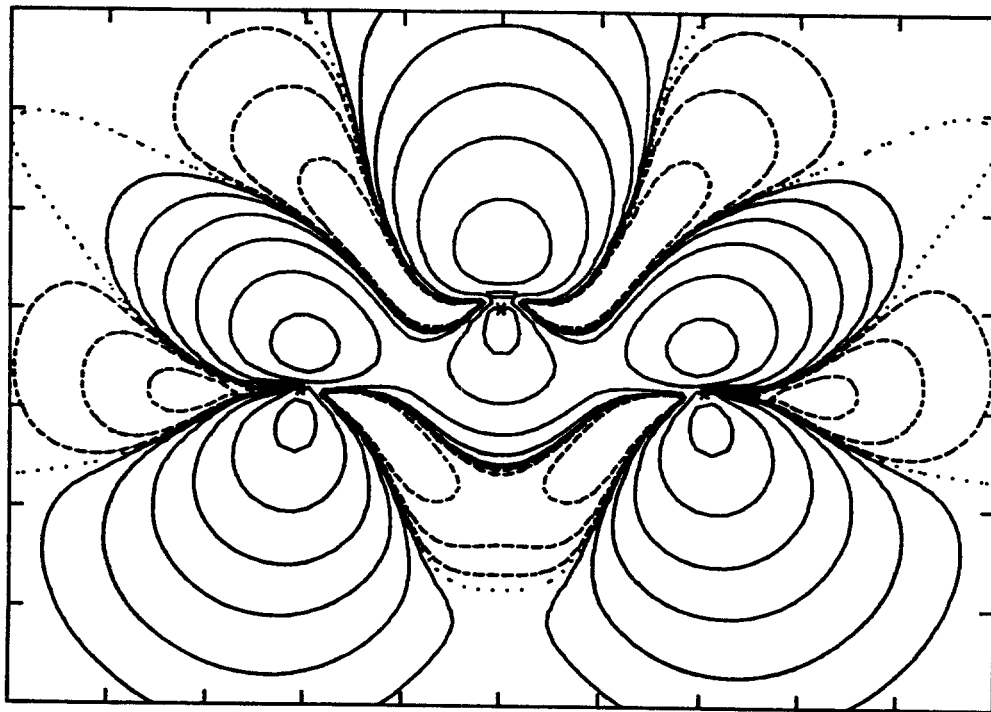


FIGURA V.2.- Gráficas de contornos y de superficie para la densidad de spin del NO_2 en la misma geometría y con la misma base de la figura V.1. El diagrama de contornos muestra con línea punteada la curva nodal, los contornos negativos, línea discontinua, crecen hacia el interior de ella y los positivos hacia afuera de la misma. Se utilizaron $\text{incremento}=\pm 0.0001$ y $A=4$ (ver el pie de la figura V.1), con n de 0 a 2 para los negativos y n de 0 a 5 para los positivos.

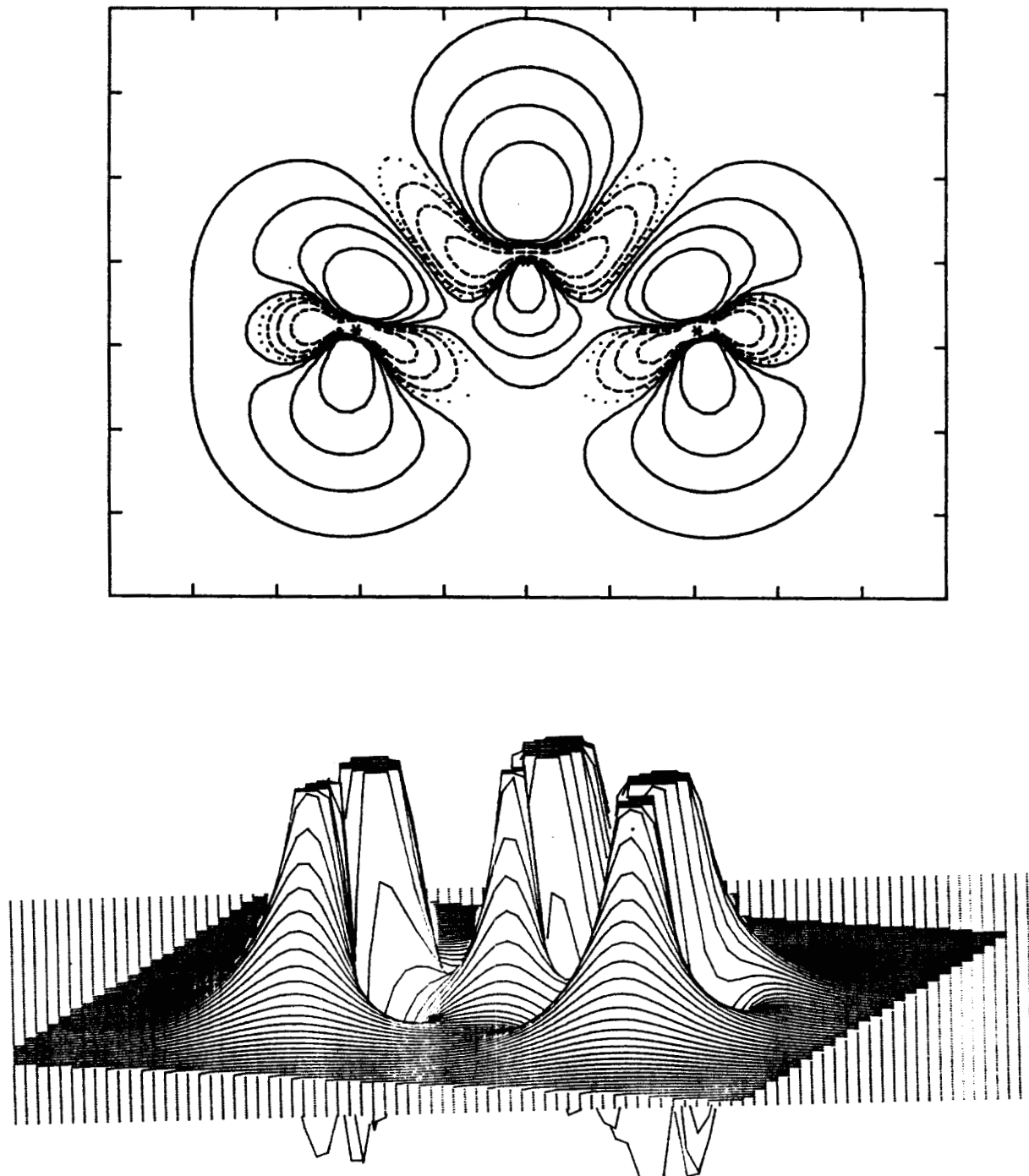


FIGURA V.3.- Curvas de nivel y diagrama de superficie de la función de Fukui $f_{NM}(r)$ del NO_2 evaluada en la misma geometría de la figura V.1: las funciones generalizadas de Fukui se calculan a potencial externo fijo. La línea punteada identifica a la curva nodal, la discontinua a los contornos negativos y la continua a los positivos. *Incremento*=0.0035, $A=2$ (ver pie de la figura V.1), n se varió de 0 a 2 para los negativos y de 0 a 3 para los positivos.

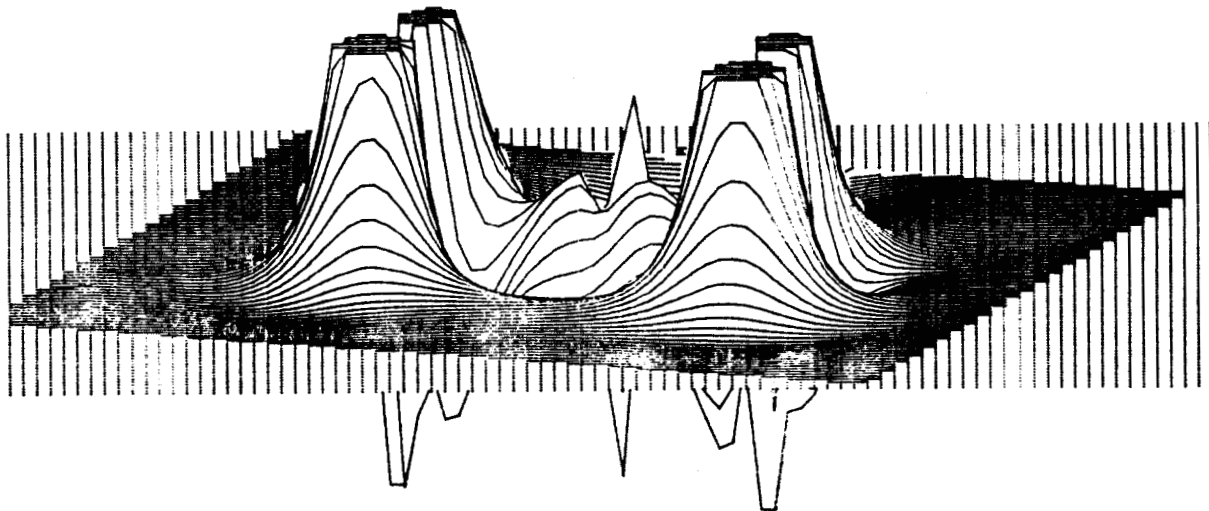
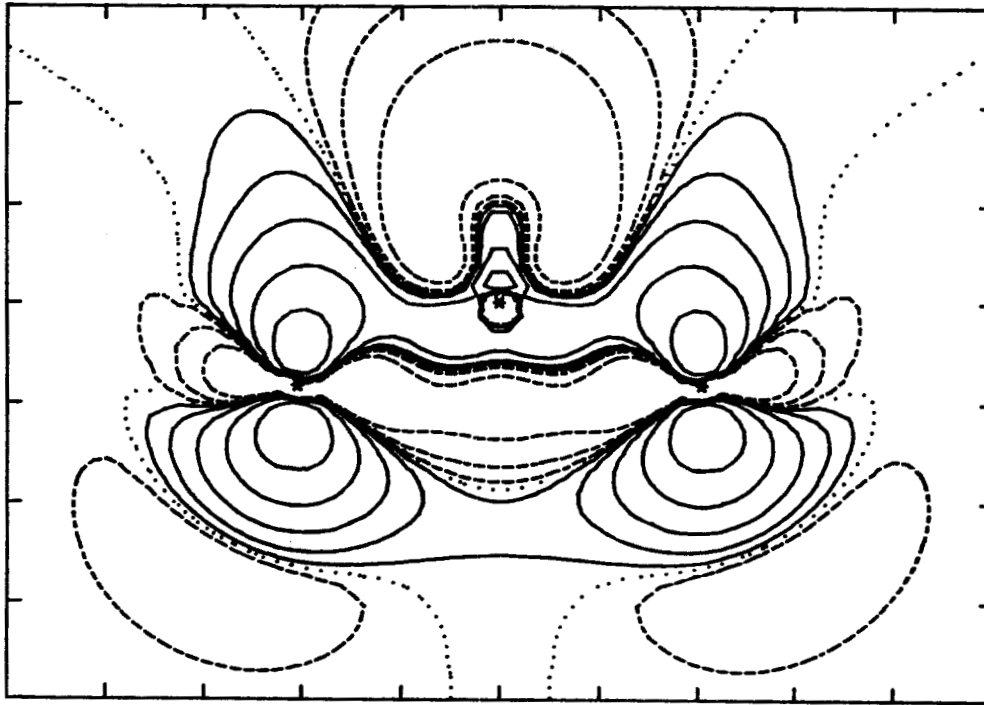


FIGURA V.4 Gráficas de superficie y de contornos para la derivada de la densidad respecto al número de spin, $f_{NS}(r)$. La geometría corresponde a la de la figura V.1. En la gráfica de contornos los valores de *incremento* y de *A* fueron ± 0.00015 y 3 respectivamente. Los contornos positivos variaron desde $n=0$ hasta $n=4$ y los negativos de 0 a 2 (ver el pie de la figura V.1).

características reactivas diferentes, pero no dicen nada de las modificaciones que pueden ocurrirle a las propiedades del sistema frente a una interacción dada. Es en esta última dirección, en la que los coeficientes de respuesta son útiles.

Analicemos por ejemplo la función de Fukui. En el contexto de la ecuación IV.26, este coeficiente de respuesta está relacionado con las perturbaciones que ocurren en la densidad cuando sucede un proceso de transferencia de carga en el cual se mantiene fija la polarización global del spin (N_s). La gráfica V.3 indica que si la carga es transferida hacia la molécula ($N-N^0 > 0$), las regiones de acumulación estarán ubicadas en regiones externas de los átomos. Al mismo tiempo se inducirá un enrarecimiento de la carga en las zonas cercanas a los núcleos. Es notoria la existencia de dos áreas de acumulación en cada átomo, una de ellas de mayor importancia. En el nitrógeno se localiza el pico de mayor intensidad de la función de Fukui, de ahí que sean las zonas aledañas a este átomo las que se ven enriquecidas en carga, pero sobre todo la región externa. Sin embargo, también existen zonas de acumulación en los oxígenos lo que muestra que la perturbación también afecta, importantemente, la carga en esas zonas. Cuando la transferencia de electrones es hacia otra especie química, el análisis anterior es semejante.

También vale la pena hacer notar, en el caso de $f_{NN}(r)$, que es muy parecida a la densidad de spin, lo cual apoya la aproximación a $f_{NN}(r)$ deducida en el capítulo III.

La función de Fukui $f_{NS}(r)$, está asociada con la redistribución de la carga cuando se polariza (o depolariza) el spin. Un cambio en N_s a N fijo puede representar la promoción de la molécula a un estado de

"valencia" molecular. Con esta óptica, el análisis de la gráfica V.4 resulta muy interesante. Si la molécula interactúa con un donador de spin ($N_s - N_s^\circ > 0$), entonces la ecuación IV.26 permite concluir lo siguiente: la carga se redistribuirá de tal forma que se incrementa en las regiones donde la densidad de spin es baja lo que permite ver que el incremento se debe, principalmente, a carga de spin mayoritario ya que esta tenderá a ubicarse en las zonas donde no interactúe con la carga de spin mayoritario presente en la molécula. Es decir, el balance local de electrones con ambos spines, se alterará mayormente en las zonas externas a los oxígenos.

Por otra parte, si la interacción es con un aceptor de spin lo que significa que se favorece el apareamiento de los electrones ($N_s - N_s^\circ < 0$), entonces la densidad de carga se incrementa en las partes negativas de $f_{NS}(r)$ y viceversa. Del análisis de la gráfica V.4 se extrae que la carga se incrementará en la región externa del nitrógeno y disminuirá en los oxígenos. Para este caso, es de esperarse que el incremento se deba al spin minoritario por lo cual se localizará en las zonas de alta densidad de spin. Además, existe un efecto interesante en la interacción oxígeno-oxígeno: cuando el NO_2 interacciona con una especie que acepte spin, se nota un incremento en la densidad de carga entre los oxígenos asociada con una zona negativa en $f_{NS}(r)$. Lo anterior significa que puede inducirse un enlace O-O al modificar la polarización global del spin.

Las ecuaciones I.53-54 junto con el postulado de Parr y Yang⁶ son las que sustentan la idea de que las funciones generalizadas de Fukui son criterios de reactividad química. A campo magnético constante las ecuaciones mencionadas arriba se reducen a

$$\delta\mu_N = \eta_{NN} dN + \eta_{NS} dN_S + \int f_{NN}(r) \delta v(r) dr \quad V.5$$

$$\delta\mu_S = \eta_{SN} dN + \eta_{SS} dN_S + \int f_{NS}(r) \delta v(r) dr \quad V.6$$

Cada una de ellas contiene una contribución que involucra a un coeficiente de respuesta local.

En los procesos donde el cambio importante se deba al potencial químico, la función $f_{NN}(r)$ se convierte en el índice local de reactividad determinante. En los procesos donde el cambio en el potencial de spin sea el que domina, el coeficiente $f_{NS}(r)$ será el que gobierne el comportamiento reactivo de la molécula.

Para el NO_2 , las figuras V.3-4 muestran que el nitrógeno será el sitio preferencial de ataque en los procesos donde $\delta\mu_N$ sea el importante, y los átomos de oxígeno serán los sitios reactivos en caso alternativo.

Es evidente de lo mencionado hasta aquí, que los índices locales de reactividad distinguen el comportamiento químico de las diferentes zonas de una molécula. Por lo que podemos afirmar que las funciones generalizadas de Fukui en moléculas, al igual que en átomos, dan una visión muy completa de las posibles modificaciones de las distribuciones de carga y de spin.

CONCLUSIONES

La versión spin-polarizado de la teoría de funcionales de la densidad, desarrollada en ésta tesis (sección I.B), permite analizar la interacción de dos especies químicas desde un punto de vista que incluye dos efectos importantes: la transferencia de carga (cambio en N) y el cambio del balance global de electrones de ambos spines (cambio en N_s). Asimismo, se contempla la posibilidad de estudiar cambios en el potencial "electrostático", $\delta v(r)$ y en el potencial magnético, $\delta B(r)$, de una molécula. Ambos debidos a la presencia de una especie química en el entorno.

De esa manera, aparte del potencial químico, de la dureza y de la función de Fukui, se definieron en éste trabajo, las funciones generalizadas de Fukui, el potencial de spin y la dureza de spin como índices de reactividad adicionales que ayudan a predecir los cambios producidos en las moléculas durante una interacción química.

Es importante destacar que las dos cantidades locales básicas que aparecen en la teoría desarrollada, $\rho(r)$ y $\rho_s(r)$, tienen un sentido físico muy claro y se pueden determinar experimentalmente.

En ésta tesis se muestra que la teoría de Kohn-Sham da origen a una metodología unificada para obtener los diferentes índices de reactividad química que aparecen en el formalismo, tanto en su versión spin-restringido como en la spin-polarizado. En esta última, la aproximación de core congelado define lo que se puede identificar como una forma spin polarizado de la teoría de orbitales de frontera, que es muy útil para entender algunos aspectos de reactividad química, especialmente en moléculas donde los efectos de polarización del spin

son muy importantes.

Es importante hacer notar que, si bien los resultados obtenidos con la aproximación de core congelado fueron derivados en el contexto del método de Kohn-Sham spin-polarizado, su aplicación puede extenderse al formalismo de Hartree-Fock no restringido o a cualquier modelo semiempírico que distinga a los orbitales por spin.

La relación existente entre la densidad de spin y la función de Fukui, obtenida en el capítulo III, refuerza la idea de que esta última es un criterio local de reactividad química. No obstante que existen diferencias entre ellas, especialmente en la región cercana al núcleo, cualitativamente son parecidas en la región de valencia y, por ende cualquiera de ellas puede servir como una herramienta para entender la labilidad molecular. Adicionalmente, se puede decir que la densidad de spin es una aproximación a un coeficiente de respuesta de la molécula.

El análisis de la formación de un enlace químico, basado en las funciones generalizadas de Fukui da una descripción más completa de la redistribución de la carga durante la formación de un enlace. Se distingue de los análisis basados solamente en la densidad de carga, ya que incluye el efecto de una especie sobre otra. Y es en ese sentido que dicho análisis deja de ser "estático".

De los resultados del capítulo V se puede concluir que la extensión del postulado de Yang y Parr⁶ al tratamiento spin-polarizado, junto con las funciones generalizadas de Fukui, ayuda a encontrar los sitios reactivos de una molécula.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- a) Kohn, W., Vashishta, P. en *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. Editores Lundqvist, S. March, N.H., Plenum Press.
New York, 1983.
b) Parr, R.G., Ann. Rev. Phys. Chem. 34, 631 (1983).
- 2.- Parr, R.G., Donnelly, R.A., Levy, M., Palke, W.E.; J. Chem. Phys. 68, 3801 (1978).
- 3.- a) Parr, R.G., Pearson, R.G.; J. Am. Chem. Soc. 105, 7512 (1983).
b) Robles, J., Bartolotti, L.J.; J. Am. Chem. Soc. 106, 3723 (1984).
- 4.- Mulliken, R.S.; J. Chem. Phys. 23, 1833 (1955). Ibid p.1841.
- 5.- a) Bader, R.F.W., MacDougall, P.J., Lau, C.D.H.; J. Am. Chem. Soc. 106, 1594 (1984).
b) Bader, R.F.W., MacDougall, P.J.; J. Am. Chem. Soc. 107, 6788 (1985).
- 6.- a) Parr, R.G., Yang, W.; J. Am. Chem. Soc. 106, 4049 (1984).
b) Yang, W., Parr, R.G., Pucci, R.; J. Chem. Phys. 81, 2862 (1984).
- 7.- Fukui, K.; *Theory of Orientation and Stereoselection*.
Springer-Verlag, West Berlin 1973.
- 8.- Kohn, W., Sham, L.J.; Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- 9.- Williams, A.R., von Barth, U. en *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. Editores Lundqvist, S., March, N.H., Plenum Press,
New York 1983.
- 10.- Hay, J.M.; *Reactive Free Radicals*, Academic Press, London 1974.
- 11.- Bartolotti, L.J., Parr, R.G.; J. Chem. Phys. 72, 1593 (1980).
- 12.- Nalewajski, R.F., Parr, R.G.; J. Chem. Phys. 77, 399 (1987).
- 13.- Gosh, S.K., Berkowitz, M., Parr, R.G.; Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 81, 8028 (1984).
- 14.- Gosh, S.K., Berkowitz, M.; J. Chem. Phys. 83, 2976 (1985).

- 15.- Robles, J.; *J. Chem. Phys.* **85**, 7245 (1986).
- 16.- Nalewajski, R.F.; *J. Chem. Phys.* **78**, 6112 (1983).
- 17.- Vela, A., Gázquez, J.L.; *Phys. Rev. Lett.* (sometido).
- 18.- Hohenberg, P., Kohn, W.; *Phys. Rev.* **B136**, 864 (1964).
- 19.- Gelfand, I.M., Fomin, S.V. *Calculus of Variations*, Prentice-Hall, New Jersey 1963.
- 20.- Parr, R.G., Bartolotti, L.J.; *J. Phys. Chem.* **87**, 2810 (1983).
- 21.- Pauling, L. Wilson, E.B.; *Introduction to Quantum Mechanics*, Cap.IV, McGraw-Hill, Tokyo 1935.
- 22.- a) Pearson, R.G.; *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Pa. 1973.
b) Pearson, R.G.; *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6801 (1985).
- 23.- Von Barth, U. Hedin, L.J.; *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- 24.- Vosko, S.H., Perdew, J.P.; *Can. J. Phys.* **53**, 1385 (1975).
- 25.- Zaremba, E. en *Density Matrices and Density Functionals*, Editores Erdahl, R., Smith, V.H., D. Reidel, Dordrecht, Holland 1987.
- 26.- Kohn, W.; *Phys. Rev. A* **34**, 737 (1986).
- 27.- Theophilou, A.K.; *J. Phys. C* **12**, 5419 (1978).
- 28.- Yang, W., Parr, R.G.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **82**, 6723 (1985).
- 29.- Callen, H.B. *Thermodynamics*, Wiley, New York 1960.
- 30.- Mortier, W.J.; *Structure and Bonding* **66**, 125 (1987).
- 31.- Hadjisavvas, N., Theophilou, A. *Phys. Rev.* **A30**, 2183 (1984).
- 32.- Schaefer, H.F.; *The Electronic Structure of Atoms and Molecules*, Addison-Wesley Publishing Co., Menlo Park, Cal., 1972.
- 33.- Janak, J.; *Phys. Rev.* **B18**, 7165 (1978).
- 34.- Gázquez, J.L.; *Contactos* **1(4)**, 50 (1984).
- 35.- La demostración de la referencia 33 se puede extender para el caso

spin polarizado (ver ref 3b).

- 36.- Pople, J.A., Nesbet, R.K.; *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954).
- 37.- Fukui, K. en *The World of Quantum Chemistry*, Editores Daudel, R., Pullman, B.; D. Reidel, Dordrecht, Holland 1974.
- 38.- Bader, R.F.W., Gangi, R.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1831 (1971).
- 39.- Keller, J., Varea-Alvarez, C.; *Int. J. Quantum Chem.* **12**, suppl. 1, 165 (1977).
- 40.- Sham, L.J., Kohn, W. *Phys. Rev.* **145**, 561 (1966).
- 41.- Gunnarson, O., Lundqvist, B.I. *Phys. Rev.* **B13**, 4274 (1976).
- 42.- Von Barth, U. *Phys. Rev.* **A20**, 1693 (1979).
- 43.- Langreth, D.C., Mehl, M.J.; *Phys. Rev.* **B28**, 1809 (1983).
- 44.- Esquivel, R.; comunicación personal.
- 45.- Abramowitz, M., Stegun, A. *Handbook of Mathematical Functions* Dover Publications, New York, 1972. pp 878 .
- 46.- Gázquez, J.L., Ortiz, E.; *J. Chem. Phys.* **81**, 2741 (1984).
- 47.- March, N.H.; *Self-Consistent Fields in Atoms*, Pergamon, Oxford, 1975.
- 48.- Epstein, S.T. en *The Force Concept in Chemistry*, Editor Deb, B.M., Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1981.
- 49.- Slater, J.C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 4, McGraw-Hill, New York 1974.
- 50.- Bartolotti, L.J., Gadre, S.R., Parr, R.G.; *J. Am. Chem Soc.* **102**, 2945 (1980).
- 51.- Pariser, R.; *J. Chem. Phys.* **21**, 568 (1953).
- 52.- Pariser, R. Parr, R.G.; *J. Chem. Phys.* **21**, 466 (1953).
- 53.- Referencia 45 pp 883.
- 54.- Vela A.; Tesis doctoral UAM-Iztapalapa 1988.
- 55.- Gillon, B., Becker, P., Ellinger, Y.; *Mol. Phys.* **48**, 763 (1983).

- 56.- Delley, B., Becker, P., Gillon, B. *J. Chem. Phys.* **80**, 4286 (1984).
- 57.- Poirier, R.A. and Peterson, M.R.; **MONSTERGAUSS** Computer Program,
University of Toronto.
- 58.- Harriman, J.E., *J. Chem. Phys.* **40**, 2827 (1964); Hardisson, A.,
Harriman, J.E., *ibid* **46**, 2639 (1967); Phillips, D.H., Schug, J.C.,
ibid **61**, 1031 (1974).
- 59.- Rossky, P.J., Karplus, M.; *J. Chem. Phys.* **73**, 6196 (1980).
- 60.- Mahan, B.H., *Química, Curso Universitario* , pp 613, Fondo
Educativo Interamericano, México D.F. 1975.
- 61.- Gázquez, J.L., Vela, A. Galván, M.; *Phys Rev. Lett.* **56**, 2606
(1986).
- 62.- Arnold, V.I.; *Graduate Text in Mathematics*, V.60, Cap.3, pp 61,
Springer-Verlag, New York 1980.
- 63.- Levy, M.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 6062 (1979).

APENDICE (TRANSFORMADAS DE LEGENDRE Y RELACIONES DE MAXWELL EN LA
VERSION SPIN-POLARIZADO DE LA TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD)

Transformadas de Legendre

Las transformadas de Legendre (TL) son, junto con las relaciones de Maxwell (RM), un ejemplo de las analogías existentes entre la termodinámica clásica y la teoría de funcionales de la densidad (TFD)¹². Las primeras se utilizan en la TFD para obtener representaciones alternativas del funcional original de la energía, las cuales pueden servir para estudiar a los sistemas sometidos a diferentes condiciones. Las segundas, por otro lado, ayudan a interrelacionar segundas derivadas del funcional.

En este capítulo se obtienen las transformadas de Legendre y las relaciones de Maxwell que se originan del funcional de la energía descrito en el capítulo I.

El funcional del cual se obtendrán las TL es el siguiente

$$E(N, N_s, v(r), B(r)) = F(N, N_s, \rho(r), \rho_s(r)) + \int v(r)\rho(r)dr - \mu_B \int \rho_s(r)B(r)dr \quad A.1$$

donde se ha hecho explícita la dependencia en N y N_s .

Lo que distingue a las transformadas de Legendre en la TFD de las de la termodinámica clásica²⁹ es la aparición, además de las transformadas respecto a variables que son números reales, de transformadas que involucran variables que son funciones.

Una transformada de Legendre⁶² consiste en la sustitución, de la dependencia en una variable, por la dependencia en su correspondiente conjugada, que no es otra cosa que la derivada del funcional respecto a la variable original.

Para comenzar se describe la obtención de una transformada de

Legendre del funcional A.1, donde las derivadas involucradas son derivadas simples y no derivadas funcionales. En el caso en el que las variables conjugadas son N y μ_N la transformada de Legendre correspondiente es

$$\begin{aligned} E_1(\mu_N, N_S; v(r), B(r)) &= E(N, N_S; v(r), B(r)) - N \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N_S, v(r), B(r)} \\ &= E(N, N_S; v(r), B(r)) - N\mu_N \end{aligned} \quad \text{A.2}$$

La segunda igualdad es una consecuencia de la ecuación I.41. Para cancelar la dependencia en N del funcional, se puede utilizar la ecuación,

$$\mu_N = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N_S, v(r), B(r)}, \quad \text{A.3}$$

que en principio define una relación implícita del tipo $N(\mu_N)$. La condición que debe satisfacer el funcional de la energía para que se cumpla lo anterior es

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{N_S, v(r), B(r)} \neq 0 \quad \text{A.4}$$

Del análisis del comportamiento de la curva E vs. N para átomos y moléculas se puede concluir que esta tiene concavidad definida y de acuerdo a A.4⁶¹.

La forma que adquiere la diferencial de E_1 es:

$$\delta E_1 = \delta E - \mu_N dN - N d\mu_N \quad \text{A.5}$$

Mediante el empleo de la ecuación I.43 para δE , la ecuación anterior queda como

$$\delta E_1 = -N d\mu_N + \mu_N dN_S + \int \rho(r) \delta v(r) dr + \int \rho_S(r) \delta B(r) dr \quad \text{A.6}$$

Una conclusión interesante, que surge del análisis de la ecuación

A.6, es que las variables naturales para describir cambios en E_1 son μ_N , N_s , $\delta v(r)$ y $\delta B(r)$, y, por extensión, son las variables naturales en esta "representación".

La búsqueda del mínimo del funcional I.25 refiere a la solución acoplada de las ecuaciones I.27 y I.28. Es decir, se buscan $\rho(r)$ y $\rho_s(r)$, tales que minimicen al funcional de la energía, E , con la condición de que se mantengan fijos N , N_s , $v(r)$ y $B(r)$. Una forma taquigráfica de resumir lo anterior es la siguiente

$$d\left(E(N, N_s, v(r), B(r))\right)_{N, N_s, v(r), B(r)} = 0 \quad \text{A.7}$$

El criterio de estabilidad, relacionado con la existencia de un mínimo dentro de esta representación, es

$$d^2\left(E(N, N_s, v(r), B(r))\right)_{N, N_s, v(r), B(r)} > 0 \quad \text{A.8}$$

El cual significa la exigencia de que el extremo del funcional sea un mínimo.

En la representación de E_1 , la minimización consiste en buscar la $\rho(r)$ y la $\rho_s(r)$ que minimicen E_1 manteniendo μ_N , N_s , $v(r)$ y $B(r)$ constantes. O, en forma resumida,

$$d\left(E_1(\mu_N, N_s, v(r), B(r))\right)_{\mu_N, N_s, v(r), B(r)} = 0 \quad \text{A.9}$$

y

$$d^2\left(E_1(\mu_N, N_s, v(r), B(r))\right)_{\mu_N, N_s, v(r), B(r)} > 0 \quad \text{A.10}$$

La estabilidad, en este caso, se asegura por la de la representación original, ya que las transformadas de Legendre mapean funciones convexas en funciones convexas y cóncavas en cóncavas⁶².

El caso de las transformadas de Legendre respecto de variables como $v(r)$ y $B(r)$, lo podemos ejemplificar con la transformada siguiente

$$E_3(N, N_s, \rho(r), B(r)) \equiv E(N, N_s, v(r), B(r)) - \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(r)} \right)_{N, N_s, B(r)} v(r) dr, \quad A.11$$

que es la definición de la TL de la energía, E , respecto a $v(r)$. Si se deriva funcionalmente A.1 se encuentra que

$$\left(\frac{\delta E}{\delta v(r)} \right)_{N, N_s, B(r)} = \rho(r). \quad A.12$$

Mediante la ecuación anterior, A.11 se transforma en

$$E_3(N, N_s, \rho(r), B(r)) \equiv E(N, N_s, v(r), B(r)) - \int \rho(r) v(r) dr. \quad A.13$$

En el lado derecho de esta ecuación existe una dependencia explícita en $v(r)$ que debe eliminarse. Formalmente, esto se logra por medio de la ecuación A.12, que en forma implícita proporciona una relación del tipo $v(r) = v(r) \{ \rho(r) \}$. Sin embargo, la estructura del funcional de la energía hace que, al sustituirlo en la ecuación A.13, cancele directamente dicha dependencia:

$$E_3(N, N_s, \rho(r), B(r)) \equiv F(N, N_s, \rho(r), \rho_s(r)) - \mu_B \int \rho_s(r) B(r) dr \quad A.14$$

La variación total de E_3 es, de acuerdo con A.13,

$$\delta E_3 = \delta E - \int \rho(r) \delta v(r) dr - \int v(r) \delta \rho(r) dr \quad A.15$$

Nuevamente, por medio de la ecuación para δE (I.43), se reduce la expresión anterior a

$$\delta E_3 = \mu_N dN + \mu_S dN_S - \int v(r) \delta \rho(r) dr - \mu_B \int \rho_S(r) B(r) dr \quad A.16$$

La ecuación de arriba identifica a N , N_s , $\rho(r)$ y $B(r)$ como las

variables naturales de E_3 . Por lo mismo, si se utiliza la notación abreviada descrita con anterioridad, el principio de minimización se puede resumir mediante las expresiones siguientes:

$$d\left(E_3(N, N_g, \rho(r), B(r))\right)_{N, N_g, \rho(r), B(r)} = 0 \quad \text{A.17}$$

y

$$d^2\left(E_3(N, N_g, \rho(r), B(r))\right)_{N, N_g, \rho(r), B(r)} > 0 \quad \text{A.18}$$

Es decir, se busca el mínimo de E_3 manteniendo constantes N , N_g , $\rho(r)$ y $B(r)$.

En la tabla A.1 se encuentran las definiciones de las diversas TL que se pueden obtener del funcional de la energía. En todos los casos el principio de minimización correspondiente se puede escribir en la forma

$$d\left(E_k(a, b, c(r), d(r))\right)_{a, b, c(r), d(r)} = 0 ; \quad \text{A.17}$$

y

$$d^2\left(E_k(a, b, c(r), d(r))\right)_{a, b, c(r), d(r)} > 0 \quad \text{A.18}$$

Donde k se refiere a la transformada de Legendre y las variables naturales de esta se denotan por a , b , c y d . Desde luego, cada TL depende de dos variables que son funciones y dos que son números.

Las transformadas de Legendre son un conjunto de alternativas para estudiar un problema dado, ya que ofrecen una gama de posibilidades en lo que se refiere a la selección de las variables independientes. Al igual que en la termodinámica clásica²⁹, lo anterior proporciona una gran flexibilidad en la manera de estudiar un sistema: se puede buscar la representación en la cual se simplifique el tratamiento matemático, o

bién, en la cual se puedan identificar con mayor claridad conceptos interesantes. Aunque potencialmente la mayor utilidad de las transformadas de Legendre reside en su aplicación ulterior, al estudio de las propiedades electrónicas de átomos y moléculas y a la reactividad química, enseguida se presentan un par de ejemplos de la utilidad conceptual de estas:

— La TL denotada en la tabla V.1 como E_{10} , corresponde al funcional de Levy⁶³ para el caso spin polarizado. El cual, a su vez, es igual al funcional universal F de la ecuación I.25. Por medio de la definición de Levy es posible definir E_{10} de la siguiente manera:

$$E_{10}(N, N_S, \rho(r), \rho_S(r)) = F(N, N_S, \rho(r), \rho_S(r)) \\ = \min_{\Psi_{\rho\rho_S}} \langle \Psi_{\rho\rho_S} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\rho\rho_S} \rangle \quad A.19$$

\hat{T} es el operador de energía cinética, \hat{V}_{ee} el de repulsión interelectrónica; la búsqueda del mínimo se efectúa entre las funciones de onda antisimétricas que originen $\rho(r)$ y $\rho_S(r)$ del estado basal.

— Si se define variable extensiva como aquella que es aditiva ante una partición de la densidad e intensiva como la que no tiene esa propiedad, entonces N , N_S , $\rho(r)$ y $\rho_S(r)$ son extensivas, mientras que μ_N , μ_S , $v(r)$ y $B(r)$ serán intensivas. Con esta óptica, la ecuación para dE_S resulta muy interesante, porque relaciona en forma diferencial las variables intensivas. Es decir, representa el equivalente de la ecuación de Gibbs-Duhem²⁹ de la termodinámica clásica. Debido a que el funcional no tiene las mismas homogeneidades de los potenciales termodinámicos, la ecuación contiene un término adicional (dE_S):

$$Nd\mu_N + N_S d\mu_S - \int \rho(r)\delta v(r)dr + \mu_B \int \rho_S(r)\delta B(r)dr - dE_6 = 0 \quad A.20$$

Relaciones de Maxwell

En termodinámica clásica las relaciones de Maxwell se obtienen, de los distintos potenciales termodinámicos, por medio de la igualdad entre segundas derivadas cruzadas²⁹. Y, ayudan en muchos casos, a escribir magnitudes difícilmente accesibles experimentalmente en términos de cantidades medibles en el laboratorio.

La igualdad entre segundas derivadas cruzadas en el caso de la formulación spin-restringido de la TFD, se estableció en los trabajos de Nalewajski y Parr¹². Lo que está implícito al aceptar dicha igualdad, es que el funcional es de "estado", en el sentido de que la diferencia entre dos valores cualesquiera está unívocamente determinada por los valores que adquieren las variables independientes en uno y otro caso: "sólo depende del estado inicial y final medido en términos de las variables independientes en turno". Esta suposición se extiende a las TL del funcional original.

En esta sección se obtienen las relaciones de Maxwell del funcional de la energía en su versión spin-polarizado y de sus transformadas de Legendre correspondientes.

Para mostrar un ejemplo de la obtención de relaciones de Maxwell, se puede utilizar al funcional de la energía. La variación total correspondiente es

$$\delta E = \mu_N dN + \mu_S dN_S + \int \rho(r)\delta v(r)dr - \mu_B \int \rho_S(r)B(r)dr \quad A.21$$

que al compararse con la expresión equivalente de E en función de N, N_s , $v(r)$ y $B(r)$,

$$\delta E = \left(\frac{\delta E}{\delta N} \right)_{N_s, v(r), B(r)} \delta N + \left(\frac{\delta E}{\delta N_s} \right)_{N, v(r), B(r)} \delta N_s + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(r)} \right)_{N, N_s, B(r)} \delta v(r) dr + \int \left(\frac{\delta E}{\delta B(r)} \right)_{N, N_s, v(r)} \delta B(r) dr \quad A.22$$

permite la identificación de las primeras derivadas del funcional. Por lo cual, la igualdad entre segundas derivadas cruzadas,

$$\left(\frac{\delta^2 E}{\delta N \delta N_s} \right)_{v(r), B(r)} = \left(\frac{\delta^2 E}{\delta N_s \delta N} \right)_{v(r), B(r)} \quad A.23$$

se puede escribir como

$$\left(\frac{\delta \mu_N}{\delta N_s} \right)_{N, v(r), B(r)} = \left(\frac{\delta \mu_s}{\delta N} \right)_{N_s, v(r), B(r)} \quad A.24$$

En forma equivalente se pueden obtener las relaciones de Maxwell que aparecen en la tabla A.1, para el funcional de la energía. Dentro de las ecuaciones A.1.2-10, existen relaciones que involucran derivadas respecto a parámetros que son números como N y N_s , otras que sólo tienen derivadas respecto a variables que son funciones ($v(r)$, $B(r)$) y derivadas respecto a variables de ambos tipos.

La ecuación A.1.2 indica que el efecto producido en el potencial químico al cambiar la polarización global del spin a N, $v(r)$ y $B(r)$ fijos, es equivalente al cambio en el potencial de spin debido a una modificación del número de electrones a N_s , $v(r)$ y $B(r)$ constantes.

En el capítulo I se utilizaron A.1.3-6 para escribir las ecuaciones I.53 y I.54 en términos de las funciones-generalizadas-de-fukui. Se puede notar que también en la TFD, al igual que en termodinámica, las

relaciones de Maxwell sirven para cambiar de una situación "experimental" a otra. En este caso, la evaluación de las funciones de Fukui es más directa que el cálculo de los cambios en los potenciales químico y de spin, respecto de modificaciones en los dos potenciales involucrados ($v(r), B(r)$).

De acuerdo con la ecuación A.1.7, los cambios en $\rho(r)$ debidos a las modificaciones en $B(r)$ son iguales a los inducidos en $\rho(r)$ por las variaciones de $v(r)$. Esta conexión proviene directamente de la estructura del funcional de la energía (ec. I.25): las primeras derivadas de la energía respecto a $v(r)$ y $B(r)$ son, respectivamente, $\rho(r)$ y $\rho_s(r)$.

Las relaciones A.1.8-10 se refieren a cambios en variables evaluadas en un punto del espacio respecto a cambios en cantidades en otro punto cualquiera. Dichas relaciones se obtienen al considerar que cada valor de r define un juego de variables locales. Por ejemplo, A.1.8 se obtiene al considerar que $v(r')$ y $v(r)$ son dos variables independientes: se utiliza la idea de que un funcional es una función de un número infinito de variables (la función en cada punto). De esa manera, al tomar las derivadas cruzadas de la pareja $(\rho(r)\delta v(r), \rho(r')\delta v(r'))$ se obtiene la ecuación mencionada. Dicha relación establece la simetría en el efecto que produce un cambio en el potencial externo en un punto del espacio, $\delta v(r)$, sobre la densidad en otro punto cualquiera ($\rho(r')$). Existe una ecuación, A.1.9, que asegura la simetría mencionada, para la pareja de variables $\rho_s(r)$ y $B(r)$.

Por último, la relación de Maxwell A.1.10, no-local como las dos anteriores, interrelaciona los cambios en $\rho(r)$ y $\rho_s(r)$ debidos a los cambios en $v(r)$ y $B(r)$ en forma cruzada.

Todo el análisis de las relaciones de Maxwell descrito para E se puede hacer con cualquiera de sus transformadas de Legendre. La información resumida de ese análisis se encuentra en la tabla A.1.

Como se mencionó al principio de éste capítulo, las transformadas de Legendre del funcional de la energía sirven para estudiar los procesos químicos utilizando diferentes juegos de variables independientes. Por otra parte, las relaciones de Maxwell, junto con un esquema de reducción de derivadas, ayudan a escribir cantidades difíciles de calcular en términos de otras de más fácil acceso^{16,17}. De esa manera, la información resumida en la tabla V.A, puede ser de utilidad en estudios posteriores.

TABLA A.1.- Transformadas de Legendre(TL) y Relaciones de Maxwell(RM) del funcional de la energía (ec. I.25). La primera línea de cada página define las variables de la transformada correspondiente; entre llaves, { }, se encuentran las variables que se han sustituido en el funcional original al efectuar la TL; al final de esa línea se encuentra la definición de la transformada. La siguiente línea muestra la diferencial total de cada transformada. Finalmente se tabulan las RM correspondientes a la TL en cuestión. Delante de cada RM se encuentran las variables respecto de las cuales se toma la derivación cruzada.

$$E(N, N_s; v(r), B(r))$$

$$\delta E = \mu_N dN + \mu_S dN_s + \int \rho(r) \delta v(r) dr - \mu_B \int \rho_s(r) \delta B(r) dr \quad A.1.1$$

$$N, N_s \quad \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial N_s} \right)_{N, v(r), B(r)} = \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial N} \right)_{N_s, v(r), B(r)} \quad A.1.2$$

$$N, v(r) \quad \left(\frac{\partial \mu_N}{\delta v(r)} \right)_{N, N_s, B(r)} = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{N_s, v(r), B(r)} \quad A.1.3$$

$$N, B(r) \quad \left(\frac{\partial \mu_N}{\delta B(r)} \right)_{N, N_s, v(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\partial N} \right)_{N_s, v(r), B(r)} \quad A.1.4$$

$$N_s, v(r) \quad \left(\frac{\partial \mu_s}{\delta v(r)} \right)_{N, N_s, B(r)} = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N_s} \right)_{N, v(r), B(r)} \quad A.1.5$$

$$N_s, B(r) \quad \left(\frac{\partial \mu_s}{\delta B(r)} \right)_{N, N_s, v(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\partial N_s} \right)_{N, v(r), B(r)} \quad A.1.6$$

$$v(r), B(r) \quad \left(\frac{\partial \rho(r)}{\delta B(r)} \right)_{N, N_s, v(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\delta v(r)} \right)_{N, N_s, B(r)} \quad A.1.7$$

$$v(r), v(r') \quad \left(\frac{\partial \rho(r)}{\delta v(r')} \right)_{N, N_s, v(r \neq r'), B(r)} = \left(\frac{\partial \rho(r')}{\delta v(r)} \right)_{N, N_s, v(r' \neq r), B(r)} \quad A.1.8$$

$$B(r), B(r') \quad \left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\delta B(r')} \right)_{N, N_s, v(r), B(r' \neq r')} = \left(\frac{\partial \rho_s(r')}{\delta B(r)} \right)_{N, N_s, v(r), B(r' \neq r)} \quad A.1.9$$

$$B(r'), v(r) \quad \left(\frac{\partial \rho(r)}{\delta B(r')} \right)_{N, N_s, v(r), B(r' \neq r')} = -\mu_B \left(\frac{\partial \rho_s(r')}{\delta v(r)} \right)_{N, N_s, v(r' \neq r), B(r)} \quad A.1.1$$

$$E_1(\mu_N, N_S, v(r), B(r)) \equiv E(N) \equiv E - \mu_N N$$

$$\delta E_1 = -N d\mu_N + \mu_S dN_S + \int \rho(r) \delta v(r) dr - \mu_B \int \rho_S(r) \delta B(r) dr$$

$$\mu_N, N_S \quad \left(\frac{\partial N}{\partial N_S} \right)_{\mu_N, v(r), B(r)} = - \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial \mu_N} \right)_{N_S, v(r), B(r)}$$

$$\mu_N, v(r) \quad \left(\frac{\partial N}{\partial v(r)} \right)_{\mu_N, N_S, B(r)} = - \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu_N} \right)_{N_S, v(r), B(r)}$$

$$\mu_N, B(r) \quad \left(\frac{\partial N}{\partial B(r)} \right)_{\mu_N, N_S, v(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial \rho_S(r)}{\partial \mu_N} \right)_{N_S, v(r), B(r)}$$

$$N_S, v(r) \quad \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial v(r)} \right)_{\mu_N, N_S, B(r)} = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N_S} \right)_{\mu_N, v(r), B(r)}$$

$$N_S, B(r) \quad \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial B(r)} \right)_{\mu_N, N_S, v(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial \rho_S(r)}{\partial N_S} \right)_{\mu_N, v(r), B(r)}$$

$$v(r), B(r) \quad \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial B(r)} \right)_{\mu_N, N_S, v(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial \rho_S(r)}{\partial v(r)} \right)_{\mu_N, N_S, B(r)}$$

$$v(r), v(r') \quad \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial v(r')} \right)_{\mu_N, N_S, v(r \neq r'), B(r)} = \left(\frac{\partial \rho(r')}{\partial v(r)} \right)_{\mu_N, N_S, v(r' \neq r)}$$

$$B(r), B(r') \quad \left(\frac{\partial \rho_S(r)}{\partial B(r')} \right)_{\mu_N, N_S, v(r), B(r' \neq r)} = \left(\frac{\partial \rho_S(r')}{\partial B(r)} \right)_{\mu_N, N_S, v(r), B(r' \neq r)}$$

$$v(r), B(r') \quad \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial B(r')} \right)_{\mu_N, N_S, v(r), B(r' \neq r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial \rho_S(r')}{\partial v(r)} \right)_{\mu_N, N_S, v(r' \neq r), B(r)}$$

$$E_2(N, \mu_s, v(r), B(r)) \equiv E\{N_s\} \equiv E - \mu_s N_s$$

$$\delta E_2 = \mu_N dN - N_s d\mu_s + \int \rho(r) \delta v(r) dr - \mu_B \int \rho_s(r) \delta B(r) dr$$

$$N, \mu_s \quad \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial \mu_s} \right)_{N, v(r), B(r)} = - \left(\frac{\partial N_s}{\partial N} \right)_{\mu_s, v(r), B(r)}$$

$$N, v(r) \quad \left(\frac{\partial \mu_N}{\delta v(r)} \right)_{N, \mu_s, B(r)} = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{\mu_s, v(r), B(r)}$$

$$N, B(r) \quad \left(\frac{\partial \mu_N}{\delta B(r)} \right)_{N, \mu_s, v(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\partial N} \right)_{\mu_s, v(r), B(r)}$$

$$\mu_s, v(r) \quad \left(\frac{\partial N_s}{\delta v(r)} \right)_{N, \mu_s, B(r)} = - \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu_s} \right)_{N, v(r), B(r)}$$

$$\mu_s, B(r) \quad \left(\frac{\partial N_s}{\delta B(r)} \right)_{N, \mu_s, v(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\partial \mu_s} \right)_{N, v(r), B(r)}$$

$$v(r), B(r) \quad \left(\frac{\partial \rho(r)}{\delta B(r)} \right)_{N, \mu_s, v(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\delta v(r)} \right)_{N, \mu_s, B(r)}$$

$$v(r), v(r') \quad \left(\frac{\partial \rho(r)}{\delta v(r')} \right)_{N, \mu_s, v(r \neq r'), B(r)} = \left(\frac{\partial \rho(r')}{\delta v(r)} \right)_{N, \mu_s, v(r \neq r'), B(r)}$$

$$B(r), B(r') \quad \left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\delta B(r')} \right)_{N, \mu_s, v(r), B(r \neq r')} = \left(\frac{\partial \rho_s(r')}{\delta B(r)} \right)_{N, \mu_s, v(r), B(r \neq r')}$$

$$v(r), B(r') \quad \left(\frac{\partial \rho(r)}{\delta B(r')} \right)_{N, \mu_s, v(r), B(r \neq r')} = -\mu_B \left(\frac{\partial \rho_s(r')}{\delta v(r)} \right)_{N, \mu_s, v(r \neq r'), B(r)}$$

$$E_3(N, N_s, \rho(r), B(r)) \equiv E\{v(r)\} \equiv E - \int \rho(r)v(r)dr$$

$$\delta E_3 = \mu_N dN + \mu_S dN_s - \int v(r)\delta\rho(r)dr - \mu_B \int \rho_S(r)\delta B(r)dr$$

$$N, N_s \quad \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial N_s} \right)_{N, \rho(r), B(r)} = \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial N} \right)_{N_s, \rho(r), B(r)}$$

$$N, \rho(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta \rho(r)} \right)_{N, N_s, B(r)} = - \left(\frac{\partial v(r)}{\partial N} \right)_{N_s, \rho(r), B(r)}$$

$$N, B(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta B(r)} \right)_{N, N_s, \rho(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial \rho_S(r)}{\partial N} \right)_{N_s, \rho(r), B(r)}$$

$$N_s, \rho(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_S}{\delta \rho(r)} \right)_{N, N_s, \rho(r)} = - \left(\frac{\partial v(r)}{\partial N_s} \right)_{N, \rho(r), B(r)}$$

$$N_s, B(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_S}{\delta B(r)} \right)_{N, N_s, v(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial \rho_S(r)}{\partial N_s} \right)_{N, \rho(r), B(r)}$$

$$\rho(r), B(r) \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta B(r)} \right)_{N, N_s, \rho(r)} = \mu_B \left(\frac{\delta \rho_S(r)}{\delta \rho(r)} \right)_{N, N_s, B(r)}$$

$$\rho(r), \rho(r') \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta \rho(r')} \right)_{N, N_s, \rho(r \neq r'), B(r)} = \left(\frac{\delta v(r')}{\delta \rho(r)} \right)_{N, N_s, \rho(r' \neq r), B(r)}$$

$$B(r), B(r') \quad \left(\frac{\delta \rho_S(r)}{\delta B(r')} \right)_{N, N_s, \rho(r), B(r \neq r')} = \left(\frac{\delta \rho_S(r')}{\delta B(r)} \right)_{N, N_s, \rho(r), B(r' \neq r)}$$

$$\rho(r), B(r') \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta B(r')} \right)_{N, N_s, \rho(r), B(r \neq r')} = \mu_B \left(\frac{\delta \rho_S(r')}{\delta \rho(r)} \right)_{N, N_s, \rho(r' \neq r), B(r)}$$

$$E_4(N, N_S, v(r), \rho_S(r)) \equiv E(B(r)) \equiv E + \mu_B \int \rho_S(r) B(r) dr$$

$$\delta E_4 = \mu_N dN + \mu_S dN_S + \int \rho(r) \delta v(r) dr + \mu_B \int B(r) \delta \rho_S(r) dr$$

$$N, N_S \quad \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial N_S} \right)_{N, v(r), \rho_S(r)} = \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial N} \right)_{N_S, v(r), \rho_S(r)}$$

$$N, v(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta v(r)} \right)_{N, N_S, \rho_S(r)} = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{N_S, v(r), \rho_S(r)}$$

$$N, \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta \rho_S(r)} \right)_{N, N_S, v(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial N} \right)_{N_S, v(r), B(r)}$$

$$N_S, v(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_S}{\delta v(r)} \right)_{N, N_S, B(r)} = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N_S} \right)_{N, v(r), B(r)}$$

$$N_S, \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_S}{\delta \rho_S(r)} \right)_{N, N_S, v(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial N_S} \right)_{N, v(r), \rho_S(r)}$$

$$v(r), \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta \rho_S(r)} \right)_{N, N_S, v(r)} = \mu_B \left(\frac{\delta B(r)}{\delta v(r)} \right)_{N, N_S, \rho_S(r)}$$

$$v(r), v(r') \quad \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta v(r')} \right)_{N, N_S, v(r \neq r'), B(r)} = \left(\frac{\delta \rho(r')}{\delta v(r)} \right)_{N, N_S, v(r' \neq r), B(r)}$$

$$\rho_S(r), \rho_S(r') \quad \left(\frac{\delta B(r)}{\delta \rho_S(r')} \right)_{N, N_S, v(r), B(r \neq r')} = \left(\frac{\delta B(r')}{\delta \rho_S(r)} \right)_{N, N_S, v(r), B(r' \neq r)}$$

$$v(r), \rho_S(r') \quad \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta \rho_S(r')} \right)_{N, N_S, v(r), \rho_S(r \neq r')} = \mu_B \left(\frac{\delta B(r')}{\delta v(r)} \right)_{N, N_S, v(r' \neq r), \rho_S(r)}$$

$$E_S(\mu_N, \mu_S, v(r), B(r)) \equiv E(N, N_S) \equiv E - \mu_N N - \mu_S N_S$$

$$\delta E_S = -N d\mu_N - N_S d\mu_S + \int \rho(r) \delta v(r) dr - \mu_B \int \rho_S(r) \delta B(r) dr$$

$$\mu_N, \mu_S \quad \left(\frac{\partial N}{\partial \mu_S} \right)_{\mu_N, v(r), B(r)} = \left(\frac{\partial N_S}{\partial \mu_N} \right)_{\mu_S, v(r), B(r)}$$

$$\mu_N, v(r) \quad \left(\frac{\delta N}{\delta v(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, B(r)} = - \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu_N} \right)_{\mu_S, v(r), B(r)}$$

$$\mu_N, B(r) \quad \left(\frac{\delta N}{\delta B(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial \rho_S(r)}{\partial \mu_N} \right)_{\mu_S, v(r), B(r)}$$

$$\mu_S, v(r) \quad \left(\frac{\delta N_S}{\delta v(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, B(r)} = - \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu_S} \right)_{\mu_N, v(r), B(r)}$$

$$\mu_S, B(r) \quad \left(\frac{\delta N_S}{\delta B(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial \rho_S(r)}{\partial \mu_S} \right)_{\mu_N, v(r), B(r)}$$

$$v(r), B(r) \quad \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta B(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial \rho_S(r)}{\delta v(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, B(r)}$$

$$v(r), v(r') \quad \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta v(r')} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r \neq r'), B(r)} = \left(\frac{\delta \rho(r')}{\delta v(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r' \neq r), B(r)}$$

$$B(r), B(r') \quad \left(\frac{\delta \rho_S(r)}{\delta B(r')} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r), B(r' \neq r)} = \left(\frac{\delta \rho_S(r')}{\delta B(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r), B(r' \neq r)}$$

$$v(r), B(r') \quad \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta B(r')} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r), B(r' \neq r)} = -\mu_B \left(\frac{\delta \rho_S(r')}{\delta v(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r' \neq r), B(r)}$$

$$E_6(\mu_N, N_S, \rho(r), B(r)) \equiv E(N, v(r)) \equiv E - \mu_N N - \int \rho(r) v(r) dr$$

$$\delta E_6 = -N d\mu_N + \mu_S dN_S - \int v(r) \delta \rho(r) dr - \mu_B \int \rho_S(r) \delta B(r) dr$$

$$\mu_N, N_S \quad \left(\frac{\partial N}{\partial N_S} \right)_{\mu_N, \rho(r), B(r)} = - \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial \mu_N} \right)_{N_S, \rho(r), B(r)}$$

$$\mu_N, \rho(r) \quad \left(\frac{\delta N}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, N_S, B(r)} = \left(\frac{\partial v(r)}{\partial \mu_N} \right)_{N_S, \rho(r), B(r)}$$

$$\mu_N, B(r) \quad \left(\frac{\delta N}{\delta B(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial \rho_S(r)}{\partial \mu_N} \right)_{N_S, \rho(r), B(r)}$$

$$N_S, \rho(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_S}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, N_S, B(r)} = - \left(\frac{\partial v(r)}{\partial N_S} \right)_{\mu_N, \rho(r), B(r)}$$

$$N_S, B(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_S}{\delta B(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial \rho_S(r)}{\partial N_S} \right)_{\mu_N, \rho(r), B(r)}$$

$$\rho(r), B(r) \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta B(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial \rho_S(r)}{\partial \rho(r)} \right)_{\mu_N, N_S, B(r)}$$

$$\rho(r), \rho(r') \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta \rho(r')} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r \neq r'), B(r)} = \left(\frac{\delta v(r')}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r' \neq r), B(r)}$$

$$B(r), B(r') \quad \left(\frac{\delta \rho_S(r)}{\delta B(r')} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r), B(r \neq r')} = \left(\frac{\delta \rho_S(r')}{\delta B(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r), B(r' \neq r)}$$

$$\rho(r), B(r') \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta B(r')} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r), B(r \neq r')} = \mu_B \left(\frac{\delta \rho_S(r')}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r' \neq r), B(r)}$$

$$E_7(\mu_N, N_S, v(r), \rho_S(r)) \equiv E(N, B(r)) \equiv E - \mu_N N + \mu_B \int \rho_S(r) v(r) dr$$

$$\delta E_7 = -N d\mu_N + \mu_S dN_S + \int \rho(r) \delta v(r) dr + \mu_B \int B(r) \delta \rho_S(r) dr$$

$$\mu_N, N_S \quad \left(\frac{\partial N}{\partial N_S} \right)_{\mu_N, v(r), \rho_S(r)} = - \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial \mu_N} \right)_{N_S, v(r), \rho_S(r)}$$

$$\mu_N, v(r) \quad \left(\frac{\partial N}{\partial v(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho_S(r)} = - \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu_N} \right)_{N_S, v(r), \rho_S(r)}$$

$$\mu_N, \rho_S(r) \quad \left(\frac{\partial N}{\partial \rho_S(r)} \right)_{\mu_N, N_S, v(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial \mu_N} \right)_{N_S, v(r), \rho_S(r)}$$

$$N_S, v(r) \quad \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial v(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho_S(r)} = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N_S} \right)_{\mu_N, v(r), \rho_S(r)}$$

$$N_S, \rho_S(r) \quad \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial \rho_S(r)} \right)_{\mu_N, N_S, v(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial N_S} \right)_{\mu_N, v(r), \rho_S(r)}$$

$$v(r), \rho_S(r) \quad \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial \rho_S(r)} \right)_{\mu_N, N_S, v(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial v(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho_S(r)}$$

$$v(r), v(r') \quad \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial v(r')} \right)_{\mu_N, N_S, v(r \neq r'), \rho_S(r)} = \left(\frac{\partial \rho(r')}{\partial v(r)} \right)_{\mu_N, N_S, v(r \neq r), \rho_S(r)}$$

$$\rho_S(r), \rho_S(r') \quad \left(\frac{\partial B(r)}{\partial \rho_S(r')} \right)_{\mu_N, N_S, v(r), \rho_S(r \neq r')} = \left(\frac{\partial B(r')}{\partial \rho_S(r)} \right)_{\mu_N, N_S, v(r), \rho_S(r \neq r)}$$

$$v(r), \rho_S(r') \quad \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial \rho_S(r')} \right)_{\mu_N, N_S, v(r), \rho_S(r \neq r')} = \mu_B \left(\frac{\partial B(r')}{\partial v(r)} \right)_{\mu_N, N_S, v(r \neq r), \rho_S(r)}$$

$$E_g(N, \mu_s, \rho(r), B(r)) \equiv E\{N_s, v(r)\} \equiv E -\mu_s N_s - \int \rho(r) v(r) dr$$

$$\delta E_g = \mu_N dN - N_s d\mu_s - \int v(r) \delta \rho(r) dr - \mu_B \int \rho_s(r) \delta B(r) dr$$

$$N, \mu_s \quad \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial \mu_s} \right)_{N, \rho(r), B(r)} = - \left(\frac{\partial N_s}{\partial N} \right)_{\mu_s, \rho(r), B(r)}$$

$$N, \rho(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta \rho(r)} \right)_{N, \mu_s, B(r)} = - \left(\frac{\partial v(r)}{\partial N} \right)_{\mu_s, \rho(r), B(r)}$$

$$N, B(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta B(r)} \right)_{N, \mu_s, \rho(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\partial N} \right)_{\mu_s, \rho(r), B(r)}$$

$$\mu_s, \rho(r) \quad \left(\frac{\delta N_s}{\delta \rho(r)} \right)_{N, \mu_s, B(r)} = \left(\frac{\partial v(r)}{\partial \mu_s} \right)_{N, \rho(r), B(r)}$$

$$\mu_s, B(r) \quad \left(\frac{\delta N_s}{\delta B(r)} \right)_{N, \mu_s, \rho(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\partial \mu_s} \right)_{N, \rho(r), B(r)}$$

$$\rho(r), B(r) \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta B(r)} \right)_{N, \mu_s, \rho(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial \rho_s(r)}{\delta \rho(r)} \right)_{N, \mu_s, B(r)}$$

$$\rho(r), \rho(r') \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta \rho(r')} \right)_{N, \mu_s, \rho(r \neq r'), B(r)} = \left(\frac{\delta v(r')}{\delta \rho(r)} \right)_{N, \mu_s, \rho(r' \neq r), B(r)}$$

$$B(r), B(r') \quad \left(\frac{\delta \rho_s(r)}{\delta B(r')} \right)_{N, \mu_s, \rho(r), B(r \neq r')} = \left(\frac{\delta \rho_s(r')}{\delta B(r)} \right)_{N, \mu_s, \rho(r), B(r' \neq r)}$$

$$\rho(r), B(r') \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta B(r')} \right)_{N, \mu_s, \rho(r), B(r \neq r')} = \mu_B \left(\frac{\delta \rho_s(r')}{\delta \rho(r)} \right)_{N, \mu_s, \rho(r' \neq r), B(r)}$$

$$E_g(N, \mu_s, v(r), \rho_s(r)) \equiv E(N_s, B(r)) \equiv E -\mu_s N_s + \mu_B \int \rho_s(r) v(r) dr$$

$$\delta E_g = \mu_N dN - N_s d\mu_s + \int \rho(r) \delta v(r) dr + \mu_B \int B(r) \delta \rho_s(r) dr$$

$$N, \mu_s \quad \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial \mu_s} \right)_{N, v(r), \rho_s(r)} = - \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial N} \right)_{\mu_s, v(r), \rho_s(r)}$$

$$N, v(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta v(r)} \right)_{N, \mu_s, \rho_s(r)} = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{\mu_s, v(r), \rho_s(r)}$$

$$N, \rho_s(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta \rho_s(r)} \right)_{N, \mu_s, v(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial N} \right)_{\mu_s, v(r), B(r)}$$

$$\mu_s, v(r) \quad \left(\frac{\delta N_s}{\delta v(r)} \right)_{N, \mu_s, \rho_s(r)} = - \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu_s} \right)_{N, v(r), \rho_s(r)}$$

$$\mu_s, \rho_s(r) \quad \left(\frac{\delta N_s}{\delta \rho_s(r)} \right)_{N, \mu_s, v(r)} = - \mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial \mu_s} \right)_{N, v(r), \rho_s(r)}$$

$$v(r), \rho_s(r) \quad \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta \rho_s(r)} \right)_{N, \mu_s, v(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\delta v(r)} \right)_{N, \mu_s, \rho_s(r)}$$

$$v(r), v(r') \quad \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta v(r')} \right)_{N, \mu_s, v(r \neq r'), \rho_s(r)} = \left(\frac{\delta \rho(r')}{\delta v(r)} \right)_{N, \mu_s, v(r' \neq r), \rho_s(r)}$$

$$\rho_s(r), \rho_s(r') \quad \left(\frac{\delta B(r)}{\delta \rho_s(r')} \right)_{N, \mu_s, v(r), \rho_s(r' \neq r)} = \left(\frac{\delta B(r')}{\delta \rho_s(r)} \right)_{N, \mu_s, v(r), \rho_s(r' \neq r)}$$

$$v(r), \rho_s(r') \quad \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta \rho_s(r')} \right)_{N, \mu_s, v(r), \rho_s(r' \neq r)} = \mu_B \left(\frac{\delta B(r')}{\delta v(r)} \right)_{N, \mu_s, v(r \neq r'), \rho_s(r)}$$

$$E_{10}(N, N_S, \rho(r), \rho_S(r)) \equiv E(v(r), B(r)) \equiv E - \int \rho(r)v(r)dr + \mu_B \int \rho_S(r)B(r)dr$$

$$\delta E_{10} = \mu_N dN + \mu_S dN_S - \int v(r)\delta\rho(r)dr + \mu_B \int B(r)\delta\rho_S(r)dr$$

$$N, N_S \quad \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial N_S} \right)_{N, \rho(r), \rho_S(r)} = \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial N} \right)_{N_S, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$N, \rho(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta \rho(r)} \right)_{N, N_S, \rho_S(r)} = - \left(\frac{\partial v(r)}{\partial N} \right)_{N_S, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$N, \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta \rho_S(r)} \right)_{N, N_S, \rho(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial N} \right)_{N_S, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$N_S, \rho(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_S}{\delta \rho(r)} \right)_{N, N_S, \rho_S(r)} = - \left(\frac{\partial v(r)}{\partial N_S} \right)_{N, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$N_S, \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_S}{\delta \rho_S(r)} \right)_{N, N_S, \rho(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial N_S} \right)_{N, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$\rho(r), \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta \rho_S(r)} \right)_{N, N_S, \rho(r)} = - \mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\delta \rho(r)} \right)_{N, N_S, \rho_S(r)}$$

$$\rho(r), \rho(r') \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta \rho(r')} \right)_{N, N_S, \rho(r \neq r'), \rho_S(r)} = \left(\frac{\delta v(r')}{\delta \rho(r)} \right)_{N, N_S, \rho(r' \neq r), \rho_S(r)}$$

$$\rho_S(r), \rho_S(r') \quad \left(\frac{\delta B(r)}{\delta \rho_S(r')} \right)_{N, N_S, \rho(r), \rho_S(r \neq r')} = \left(\frac{\delta B(r')}{\delta \rho_S(r)} \right)_{N, N_S, \rho(r), \rho_S(r' \neq r)}$$

$$\rho(r), \rho_S(r') \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta \rho_S(r')} \right)_{N, N_S, \rho(r), \rho_S(r \neq r')} = - \mu_B \left(\frac{\delta B(r')}{\delta \rho(r)} \right)_{N, N_S, \rho(r' \neq r), \rho_S(r)}$$

$$E_{11}(\mu_N, \mu_S, \rho(r), B(r)) \equiv E(N, N_S, v(r)) \equiv E - \mu_N N - \mu_S N_S - \int \rho(r) v(r) dr$$

$$\delta E_{11} = -N d\mu_N - N_S d\mu_S - \int v(r) \delta \rho(r) dr - \mu_B \int \rho_S(r) \delta B(r) dr$$

$$\mu_N, \mu_S \quad \left(\frac{\partial N}{\partial N_S} \right)_{\mu_N, \rho(r), B(r)} = \left(\frac{\partial N_S}{\partial \mu_N} \right)_{\mu_S, \rho(r), B(r)}$$

$$\mu_N, \rho(r) \quad \left(\frac{\delta N}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, B(r)} = \left(\frac{\partial v(r)}{\partial \mu_N} \right)_{\mu_S, \rho(r), B(r)}$$

$$\mu_N, B(r) \quad \left(\frac{\delta N}{\delta B(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial \rho_S(r)}{\partial \mu_N} \right)_{\mu_S, \rho(r), B(r)}$$

$$\mu_S, \rho(r) \quad \left(\frac{\delta N_S}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, B(r)} = \left(\frac{\partial v(r)}{\partial \mu_S} \right)_{\mu_N, \rho(r), B(r)}$$

$$\mu_S, B(r) \quad \left(\frac{\delta N_S}{\delta B(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial \rho_S(r)}{\partial \mu_S} \right)_{\mu_N, \rho(r), B(r)}$$

$$\rho(r), B(r) \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta B(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial \rho_S(r)}{\partial \rho(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, B(r)}$$

$$\rho(r), \rho(r') \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta \rho(r')} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r \neq r'), B(r)} = \left(\frac{\delta v(r')}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r' \neq r), B(r)}$$

$$B(r), B(r') \quad \left(\frac{\delta \rho_S(r)}{\delta B(r')} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r), B(r \neq r')} = \left(\frac{\delta \rho_S(r')}{\delta B(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r), B(r' \neq r)}$$

$$\rho(r), B(r') \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta B(r')} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r), B(r \neq r')} = \mu_B \left(\frac{\delta \rho_S(r')}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r' \neq r), B(r)}$$

$$E_{12}(\mu_N, \mu_S, v(r), \rho_S(r)) \equiv E(N, N_S, B(r)) \equiv E - \mu_N N - \mu_S N_S + \mu_B \int \rho_S(r) v(r) dr$$

$$\delta E_{12} = -N d\mu_N - N_S d\mu_S + \int \rho(r) \delta v(r) dr + \mu_B \int B(r) \delta \rho_S(r) dr$$

$$\mu_N, \mu_S \quad \left(\frac{\partial N}{\partial \mu_S} \right)_{\mu_N, v(r), \rho_S(r)} = \left(\frac{\partial N_S}{\partial \mu_N} \right)_{\mu_S, v(r), \rho_S(r)}$$

$$\mu_N, v(r) \quad \left(\frac{\delta N}{\delta v(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho_S(r)} = - \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu_N} \right)_{\mu_S, v(r), \rho_S(r)}$$

$$\mu_N, \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta N}{\delta \rho_S(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial \mu_N} \right)_{\mu_S, v(r), \rho_S(r)}$$

$$\mu_S, v(r) \quad \left(\frac{\delta N_S}{\delta v(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho_S(r)} = - \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu_S} \right)_{\mu_N, v(r), \rho_S(r)}$$

$$\mu_S, \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta N_S}{\delta \rho_S(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial \mu_S} \right)_{\mu_N, v(r), \rho_S(r)}$$

$$v(r), \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta \rho_S(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\delta v(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho_S(r)}$$

$$v(r), v(r') \quad \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta v(r')} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r \neq r'), \rho_S(r)} = \left(\frac{\delta \rho(r')}{\delta v(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r' \neq r), \rho_S(r)}$$

$$\rho_S(r), \rho_S(r') \quad \left(\frac{\delta B(r)}{\delta \rho_S(r')} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r), \rho_S(r \neq r')} = \left(\frac{\delta B(r')}{\delta \rho_S(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r), \rho_S(r' \neq r)}$$

$$v(r), \rho_S(r') \quad \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta \rho_S(r')} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r), \rho_S(r \neq r')} = \mu_B \left(\frac{\delta B(r')}{\delta v(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, v(r' \neq r), \rho_S(r)}$$

$$E_{13}(\mu_N, N_S, \rho(r), \rho_S(r)) \equiv E(N, v(r), B(r)) \equiv E - \mu_N N - \int \rho(r) v(r) dr + \mu_B \int \rho_S(r) B(r) dr$$

$$\delta E_{13} = -N d\mu_N + \mu_S dN_S - \int v(r) \delta \rho(r) dr + \mu_B \int B(r) \delta \rho_S(r) dr$$

$$\mu_N, N_S \quad \left(\frac{\partial N}{\partial N_S} \right)_{\mu_N, \rho(r), \rho_S(r)} = - \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial \mu_N} \right)_{N_S, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$\mu_N, \rho(r) \quad \left(\frac{\delta N}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho_S(r)} = \left(\frac{\partial v(r)}{\partial \mu_N} \right)_{N_S, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$\mu_N, \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta N}{\delta \rho_S(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial \mu_N} \right)_{N_S, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$N_S, \rho(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_S}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho_S(r)} = - \left(\frac{\partial v(r)}{\partial N_S} \right)_{\mu_N, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$N_S, \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_S}{\delta \rho_S(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial N_S} \right)_{\mu_N, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$\rho(r), \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta \rho_S(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r)} = -\mu_B \left(\frac{\delta B(r)}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho_S(r)}$$

$$\rho(r), \rho(r') \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta \rho(r')} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r \neq r'), \rho_S(r)} = \left(\frac{\delta v(r')}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r' \neq r), \rho_S(r)}$$

$$\rho_S(r), \rho_S(r') \quad \left(\frac{\delta B(r)}{\delta \rho_S(r')} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r), \rho_S(r \neq r')} = \left(\frac{\delta B(r')}{\delta \rho_S(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r), \rho_S(r' \neq r)}$$

$$\rho(r), \rho_S(r') \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta \rho_S(r')} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r), \rho_S(r \neq r')} = -\mu_B \left(\frac{\delta B(r')}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, N_S, \rho(r' \neq r), \rho_S(r)}$$

$$E_{14}(N, \mu_S, \rho(r), \rho_S(r)) \equiv E\{N_S, v(r), \rho_S(r)\} \equiv E - \mu_S N_S - \int \rho(r) v(r) dr + \mu_B \int \rho_S(r) B(r) dr$$

$$\delta E_{14} = \mu_N dN - N_S d\mu_S - \int v(r) \delta \rho(r) dr + \mu_B \int B(r) \delta \rho_S(r) dr$$

$$N, \mu_S \quad \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial \mu_S} \right)_{N, \rho(r), \rho_S(r)} = - \left(\frac{\partial N_S}{\partial N} \right)_{\mu_S, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$N, \rho(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta \rho(r)} \right)_{N, \mu_S, \rho_S(r)} = - \left(\frac{\partial v(r)}{\partial N} \right)_{\mu_S, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$N, \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta \rho_S(r)} \right)_{N, \mu_S, \rho(r)} = \mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial N} \right)_{\mu_S, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$\mu_S, \rho(r) \quad \left(\frac{\delta N_S}{\delta \rho(r)} \right)_{N, \mu_S, \rho_S(r)} = \left(\frac{\partial v(r)}{\partial \mu_S} \right)_{N, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$\mu_S, \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta N_S}{\delta \rho_S(r)} \right)_{N, \mu_S, \rho(r)} = - \mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial \mu_S} \right)_{N, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$\rho(r), \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta \rho_S(r)} \right)_{N, \mu_S, \rho(r)} = - \mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\delta \rho(r)} \right)_{N, \mu_S, \rho_S(r)}$$

$$\rho(r), \rho(r') \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta \rho(r')} \right)_{N, \mu_S, \rho(r \neq r'), \rho_S(r)} = \left(\frac{\delta v(r')}{\delta \rho(r)} \right)_{N, \mu_S, \rho(r \neq r'), \rho_S(r)}$$

$$\rho_S(r), \rho_S(r') \quad \left(\frac{\delta B(r)}{\delta \rho_S(r')} \right)_{N, \mu_S, \rho(r), \rho_S(r \neq r')} = \left(\frac{\delta B(r')}{\delta \rho_S(r)} \right)_{N, \mu_S, \rho(r), \rho_S(r \neq r')}$$

$$\rho(r), \rho_S(r') \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta \rho_S(r')} \right)_{N, \mu_S, \rho(r), \rho_S(r \neq r')} = - \mu_B \left(\frac{\delta B(r')}{\delta \rho(r)} \right)_{N, \mu_S, \rho(r \neq r'), \rho_S(r)}$$

$$E_{15}(\mu_N, \mu_S, \rho(r), \rho_S(r)) \equiv E(N, N_S, v(r), B(r)) \equiv E - \mu_N N - \mu_S N_S - \int \rho(r)v(r)dr + \mu_B \int \rho_S(r)B(r)dr$$

$$\delta E_{15} = -N d\mu_N - N_S d\mu_S - \int v(r)\delta\rho(r)dr + \mu_B \int B(r)\delta\rho_S(r)dr$$

$$\mu_N, \mu_S \quad \left(\frac{\partial N}{\partial \mu_S} \right)_{\mu_N, \rho(r), \rho_S(r)} = \left(\frac{\partial N_S}{\partial \mu_N} \right)_{\mu_S, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$\mu_N, \rho(r) \quad \left(\frac{\delta N}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho_S(r)} = \left(\frac{\partial v(r)}{\partial \mu_N} \right)_{\mu_S, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$\mu_N, \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta N}{\delta \rho_S(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial \mu_N} \right)_{\mu_S, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$\mu_S, \rho(r) \quad \left(\frac{\delta N_S}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho_S(r)} = \left(\frac{\partial v(r)}{\partial \mu_S} \right)_{\mu_N, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$\mu_S, \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta N_S}{\delta \rho_S(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r)} = -\mu_B \left(\frac{\partial B(r)}{\partial \mu_S} \right)_{\mu_N, \rho(r), \rho_S(r)}$$

$$\rho(r), \rho_S(r) \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta \rho_S(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r)} = -\mu_B \left(\frac{\delta B(r)}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho_S(r)}$$

$$\rho(r), \rho(r') \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta \rho(r')} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r \neq r'), \rho_S(r)} = \left(\frac{\delta v(r')}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r' \neq r), \rho_S(r)}$$

$$\rho_S(r), \rho_S(r') \quad \left(\frac{\delta B(r)}{\delta \rho_S(r')} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r), \rho_S(r \neq r')} = \left(\frac{\delta B(r')}{\delta \rho_S(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r), \rho_S(r' \neq r)}$$

$$\rho(r), \rho_S(r') \quad \left(\frac{\delta v(r)}{\delta \rho_S(r')} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r), \rho_S(r \neq r')} = -\mu_B \left(\frac{\delta B(r')}{\delta \rho(r)} \right)_{\mu_N, \mu_S, \rho(r' \neq r), \rho_S(r)}$$