

TESIS QUE PRESENTA
ALBERTO M. VELA AMIEVA
PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
DICIEMBRE DE 1988

D. A. M. IZTAPALAPA VOLUNTERA

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

COEFICIENTES DE RESPUESTA INDEPENDIENTES DEL TIEMPO
EN ATOMOS Y MOLECULAS

POR

ALBERTO MARCIAL VELA AMIEVA

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

EL EXAMEN DE GRADO SE LLEVO A CABO EL DIA 13 DE
DICIEMBRE DE 1988 A LAS 17 HORAS EN LA SALA CUI-
CACALLI DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA.

92485

EL JURADO ESTUVO FORMADO POR LOS SIGUIENTES SINODALES:

DRA. CARMEN VAREA GILABERT	PRESIDENTE
DR. JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS	SECRETARIO
DR. CARLOS BUNGE MOLINA	VOCAL
DR. ALBERTO ROBLEDO NIETO	VOCAL
DR. MARCELO LOZADA CASSOU	VOCAL

INDICE

	Página
PROLOGO	... 1
CAPITULO I	
UN VISTAZO RAPIDO A LA TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.	... 6
I.1 Funcionales de energía cinética.	... 13
I.2 Funcionales de intercambio y correlación.	... 18
I.3 Estados excitados y dependencia temporal.	... 21
CAPITULO II	
ANALOGIA TERMODINAMICA DE LA TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.	... 29
II.1 Ecuación fundamental, transformadas de Legendre y relaciones de Maxwell.	... 30
II.2 Coeficientes de respuesta.	... 35
II.3 Reducción de derivadas.	... 39
CAPITULO III	
TEORIA DE PERTURBACIONES Y RESPUESTA LINEAL INDEPENDIENTES DEL TIEMPO.	... 48
III.1 Relación entre el desarrollo en series funcional y la teoría de perturbaciones independientes del tiempo.	... 49
III.2 Polarizabilidad dipolar estática.	... 64
III.3 Átomos con dos electrones.	... 69
III.4 Interacción metal-soporte: el modelo de vacancias de oxígeno.	... 71
CAPITULO IV	
PARAMETROS DE HUCKEL EXTENDIDO MEDIANTE LA TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.	... 80
IV.1 Introducción.	... 81
IV.2 Método.	... 83
IV.3 Resultados y discusión.	... 91
CAPITULO V	
COMPORTAMIENTO DE DIVERSAS PROPIEDADES ATOMICAS EN EL LIMITE DE CARGA NUCLEAR INFINITA.	... 104
V.1 Fórmulas para la energía atómica.	... 106
V.2 Potencial químico y periodicidad de átomos neutros.	... 113
V.3 Oscilaciones de la energía de atracción electrón-núcleo.	... 126
V.4 Cocientes entre diferentes componentes de la energía.	... 131
V.5 Iones atómicos.	... 134
CONCLUSIONES	... 146
Y DESPUES...	... 150
REFERENCIAS	... 152

PROLOGO.

Esta tesis es la recopilación de varios trabajos que he realizado a lo largo de mi doctorado en el Area de Química Cuántica del Departamento de Química de la UAM-Iztapalapa. Los trabajos presentados aquí se pueden enmarcar dentro de los siguientes temas: la teoría de funcionales de la densidad (TFD), el desarrollo Z^{-1} y la teoría de Thomas-Fermi.

Es pertinente aclarar que cuando en esta tesis se hace referencia a la teoría de funcionales de la densidad, se está pensando en aquella parte de la TFD cuyo objetivo es la descripción de la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos a 0 K de temperatura. Por lo tanto, aspectos no menos interesantes como la versión de funcionales de la densidad de la mecánica estadística y la aplicación de la TFD a materia nuclear están excluidos de este trabajo.

En el capítulo I se presenta una breve revisión de la TFD que no es, ni pretende ser, exhaustiva. El texto se basa en un trabajo reciente de Zaremba². El objetivo que se persigue con su presentación es el de mostrar al lector algunos de los logros alcanzados por la TFD, señalar los problemas tanto formales como prácticos a los que se enfrenta, y atisbar algunos de los tópicos donde se espera que en el futuro la TFD aporte nuevos e interesantes resultados, particularmente en los temas de estados excitados y dependencia temporal. Para el lector interesado, en la referencia 1 se señalan algunas de las obras donde se relizan revisiones más profundas y extensas sobre el tema.

El capítulo II versa sobre la estructura termodinámica de la TFD, la cual se ha desarrollado en los últimos diez años. Una parte considerable de este capítulo no es una aportación original sino una recopilación, en

ocasiones muy escueta, de los trabajos sobre el tema que se encuentran dispersos en la literatura. Las contribuciones de este trabajo a la analogía de la TFD con la termodinámica se encuentran en la tercera sección del capítulo II. En primer lugar, se llama la atención del lector a ser cuidadoso cuando se desea poner en correspondencia biunívoca la TFD con la termodinámica clásica pues, de no serlo, se pueden hacer proposiciones que estén en conflicto con los teoremas de Hohenberg y Kohn, pilares fundamentales de la visión moderna de los funcionales de la densidad para la descripción alternativa de la estructura electrónica de los estados basales de átomos, moléculas y sólidos. Otro logro importante es el haber llegado a una reducción de la función de respuesta lineal estática, dentro de una aproximación que se ha llamado *local*. Así, se muestra como la función de respuesta queda escrita en términos de la blandura global y la función de Fukui que son dos coeficientes de respuesta con gran contenido físico.

El tener a la mano una expresión analítica para la función de respuesta lineal estática abre la posibilidad de estudiar problemas de naturaleza muy diversa, lo cual constituye el cuerpo principal del capítulo III. Antes de entrar completamente en las aplicaciones, el capítulo inicia con la demostración formal del isomorfismo existente entre el desarrollo en series de Taylor funcional de la energía y la teoría de perturbaciones convencional de la mecánica cuántica. Hasta donde el autor sabe y conoce, este isomorfismo, que a primera vista puede resultar obvio, no se encuentra demostrado formalmente en la literatura. Después de haber establecido la relación biunívoca entre el desarrollo en series funcional y la teoría de perturbaciones, se utiliza la reducción de la función de respuesta lineal estática, dentro de la aproximación local, para obtener una expresión de la

corrección a segundo orden de la energía ($E^{(2)}$), la cual resulta tener una interpretación muy interesante. $E^{(2)}$ es una medida de las fluctuaciones, respecto a la función de Fukui, del potencial perturbativo. Las tres secciones que cierran el capítulo son aplicaciones del formalismo a los siguientes problemas: estudiar la respuesta de un átomo o molécula a la aplicación de un campo eléctrico uniforme, la respuesta de un átomo hidrogenoide a la presencia de un electrón adicional, y la respuesta de un átomo a la presencia del campo generado por una distribución de carga periódica y neutra. El primer caso corresponde a encontrar la polarizabilidad dipolar estática de un átomo o molécula, el segundo a establecer una expresión para la energía de átomos con dos electrones, y el tercero al estudio de la respuesta de un átomo en presencia de una superficie, con o sin vacancias, problema que es de mucho interés en catálisis.

El capítulo IV es una manera de resolver el siguiente problema metodológico: tener una fuente única y confiable de parámetros atómicos para el método de orbitales moleculares de Hückel extendido y su variante de iteración de cargas. Este método, como casi todo semiempírico, es blanco constante de críticas, pero a pesar de éstas, ha demostrado ser una guía excelente para la comprensión de la naturaleza del enlace químico en una gran variedad de situaciones. Una de las tantas críticas a este método es que, en muchas ocasiones, la selección de los parámetros utilizados para describir a los átomos en las moléculas se hace de una manera demasiado arbitraria apelando, por lo regular, a la *intuición química*, que más bien debe entenderse como *ajustar de manera que se obtiene lo esperado*. Esta forma tan heurística y criticable de generar parámetros se puede resolver si estos

se obtienen de una sólo fuente teórica o experimental. Esta es la motivación principal del trabajo que se presenta en el capítulo IV. Para resolver este problema se recurre a uno de los métodos más empleados y conocidos de la TFD. Nos referimos al método de Kohn-Sham, junto con el concepto del estado de transición de Slater. Las aportaciones principales de este trabajo son el poder obtener todos los parámetros del método de Hückel extendido de un sólo cálculo de Kohn-Sham y el presentar, por primera vez, una lista de parámetros para todos los átomos de la tabla periódica, excluyendo a las tierras raras, donde todos los átomos se tratan de la misma manera.

El comprender el origen del comportamiento de las propiedades de los átomos en la tabla periódica fue, y sigue siendo, uno de los grandes retos de la física teórica. El capítulo V es una contribución encaminada hacia la resolución de este problema. Para ello, se recurre a las expresiones para la energía de amarre no relativista de una especie atómica en dos límites asintóticos bien conocidos. Por un lado, el límite hidrogenoide el cual describe de manera exacta a los iones con alto grado de ionicidad y, por otro lado, el límite de Thomas-Fermi que da el comportamiento exacto no relativista de átomos neutros cuando la carga nuclear tiende a infinito. Así, en este capítulo se utilizan estos límites junto con una proposición muy sencilla, pero justificada por la evidencia experimental, respecto al comportamiento de la energía como una función del número de electrones. De esta manera, se obtienen una serie de resultados muy interesantes y útiles sobre el comportamiento de diversas propiedades atómicas como el potencial químico o electronegatividad, la dureza, el primer potencial de ionización, la afinidad electrónica y la energía de atracción electrón-núcleo. El

capítulo termina con la aplicación de la teoría a la descripción de iones, donde se obtienen resultados sumamente satisfactorios.

Esta tesis termina con las obligadas CONCLUSIONES, muchas de las cuales se encuentran esparcidas a lo largo del texto, y una pequeña sección (Y después...) donde se señalan algunos de los problemas abiertos que quedan pendientes por resolver y que son, espero, temas que se abordarán en el futuro.

CAPITULO I.

UN VISTAZO RAPIDO A LA TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD. ²

La teoría de funcionales de la densidad (TFD) se puede abordar desde dos puntos de vista: el formal y el práctico. El primero está relacionado con los aspectos fundamentales de la teoría como son la existencia y definición de funcionales de la energía, los cuales pueden servir como cimiento para una teoría de estructura electrónica de la materia que permita enlazar el nivel de descripción microscópico con el macroscópico. El segundo realiza aproximaciones a la estructura formal con el objeto de aplicarla a problemas de interés. Como no siempre es posible justificar estas aproximaciones, en algunas ocasiones es necesario sacrificar el tratamiento formal y riguroso de la teoría y recurrir a un elemento valiosísimo como guía. **LA INTUICION FISICA.** Seguramente, esta fue la actitud que tomaron gente como Thomas³, Fermi⁴ y Dirac⁵, quienes fueron los primeros en construir funcionales de la densidad. Esta actitud pragmática abre la posibilidad de estudiar y entender problemas de estructura electrónica que día con día aumentan su grado de complejidad. Es por medio de estos mismos trabajos que se manifiestan las limitaciones de la TFD y motivan la revisión crítica y profunda de las bases en que se sostiene. Las críticas son muchas pero los logros alcanzados hasta la fecha son ,no solamente numerosos, sino también, en muchos casos, impresionantes.

El encanto de la TFD radica en la relativa simplicidad para describir a un sistema desde un punto de vista microscópico. El objetivo básico es condensar la información contenida en la función de onda convencional Ψ , en un campo escalar real, la densidad ρ , y obtener otros observables sin tener

que recurrir al conocimiento de Ψ . Esta meta puede equipararse al sueño de la gente que trabaja con la matriz de densidad, la cual busca escribir la energía del estado basal exclusivamente en términos de la matriz de densidad de dos partículas. El objetivo de los funcionólogos es aún más ambicioso, ya que a primera vista, la densidad contiene menos información.

En la teoría de Thomas-Fermi^{1c,6} la densidad se obtiene de resolver la ecuación

$$\epsilon_F(r) = \mu - \phi(r) \quad , \quad (1)$$

donde el nivel de Fermi local está relacionado con la densidad por $\epsilon_F = (1/2)(3\pi^2\rho(r))^{2/3}$, μ es el potencial químico y ϕ es el potencial electrostático total el cual se relaciona con la densidad a través de la ecuación de Poisson. Para deducir la Ec.(1), Thomas y Fermi consideraron que el sistema se puede tratar localmente como un gas de electrones homogéneo. En la actualidad, para obtener esta expresión se parte del funcional de Thomas-Fermi

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int dr \rho(r)^{5/3} + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + \int dr \rho(r) \psi(r) \quad , \quad (2)$$

donde $\psi(r)$ es el potencial electrostático debido a las cargas positivas presentes en el sistema. La densidad y energía del estado basal se obtienen al pedir que este funcional sea estacionario con respecto a pequeñas variaciones de la densidad, sujeta a la restricción de que integre a un número N de electrones.

No hay nada en esta receta que nos sugiera la validez fundamental de la teoría. Simplemente es una manera intuitiva de obtener tanto una

descripción aproximada de la densidad como una estimación razonable de la energía. El único punto de contacto con la mecánica cuántica es el cumplimiento estricto de la estadística de Fermi-Dirac. El funcional de Thomas-Fermi es deficiente aun en el caso de un gas de electrones homogéneo cuando estos interactúan. Además se presentan otro tipo de problemas cuando se aplica a átomos: la densidad diverge en el origen y su comportamiento asintótico es incorrecto. Algunas de estas deficiencias se pueden corregir.

Por todo lo anterior, no nos debe sorprender que los funcionales de la densidad no fueron más que una curiosidad durante un poco más de 30 años.

Tal era la situación cuando en 1964 Hohenberg y Kohn⁷ presentaron sus ahora célebres teoremas. El primer teorema establece que existe un mapeo uno-a-uno de la densidad electrónica del estado basal al potencial externo $\phi(r)$ para un sistema de N fermiones interactuantes con un estado basal no degenerado. Dado que Ψ es un funcional de ϕ , entonces podemos establecer que la función de onda es un funcional de ρ y, en consecuencia, cualquier observable relacionado con el estado basal es un funcional de la densidad. Así, la energía del estado basal se puede escribir como

$$E_0[\rho] = F[\rho] + \int dr \rho(r) \phi(r) \quad , \quad (3)$$

donde $F[\rho]$ es un funcional universal que contiene a la energía cinética ($\hat{T}$) y a la repulsión electrón-electrón ($\hat{V}_{ee}$),

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad . \quad (4)$$

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que el funcional (3) es mínimo cuando se evalúa con la densidad electrónica del estado basal. De esta manera, si conocemos la forma del funcional universal, podemos obtener la densidad y la energía del estado basal resolviendo la ecuación de

Euler-Lagrange asociada con el problema variacional

$$\left(\frac{\delta E}{\delta \rho(r)} \right)_0 = \frac{\delta F}{\delta \rho(r)} + v(r) = \mu \quad (5)$$

Aun cuando el trabajo de Hohenberg y Kohn es muy abstracto y formal, demostró que una teoría basada en la densidad es mucho más fundamental que lo imaginado con anterioridad. Y no solamente esto, sino que también establece claramente el camino a seguir: aprender a expresar la parte universal como un funcional de $\rho(r)$.

Con este marco teórico es claro ver que Thomas-Fermi no es más que una aproximación cruda del funcional $F[\rho]$.

No es fácil aceptar que a partir del conocimiento de la densidad se puede obtener cualquier propiedad del estado basal. Después de todo, no cuesta mucho trabajo entender que una función definida en un espacio 3N dimensional contiene mucho más información que un campo escalar definido en el espacio tridimensional. Es precisamente esta reducción la responsable de la reticencia para aceptar a la TFD.

Debido a la naturaleza abstracta de su formulación, la TFD está salpicada de vericuetos tanto matemáticos como formales. Casi inmediatamente se reconoció que para poder llevar a cabo las variaciones de la energía era necesario definir con toda precisión el dominio donde buscar la densidad. De no ser así, se puede estar fuera de la región de validez. Este problema es el análogo al problema de la N-representabilidad de la matriz de densidad y se conoce como v-representabilidad.⁸ Uno se pregunta, ¿qué clase de densidades corresponden a los estados basales de todos los potenciales externos posibles? De hecho, este es un conjunto bastante limitado; el conjunto de las densidades N-representables es bastante más

grande y consiste de todas aquellas densidades que provienen de una función de onda antisimétrica. Harriman⁹ fue el primero en demostrar que cualquier densidad razonable es N-representable. El problema de la v-representabilidad no se estudió cuidadosamente hasta hace unos pocos años y, a pesar de no estar completamente resuelto, el no tomarlo en cuenta no parece tener consecuencias prácticas importantes.

Una formulación que evita el problema de la v-representabilidad es la propuesta por Levy.⁸ Esta se basa en el método de búsqueda restringida la cual establece que la parte universal del funcional está dada por

$$F[\rho] = \min \langle \Psi_\rho | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_\rho \rangle, \quad (6)$$

donde el mínimo indicado se busca tomando funciones de onda antisimétricas que generan a la densidad ρ . Esta definición tiene otras ventajas respecto al funcional de Hohenberg y Kohn: no está restringida a densidades v-representables y tampoco a estados basales no degenerados. Esta formulación alternativa de la TFD ha proporcionado una serie de resultados interesantes y útiles.

A pesar de la rigurosidad presentada hasta el momento, la teoría en este estado es prácticamente inútil. El trabajo de Kohn y Sham¹¹ vino a modificar drásticamente esta situación y pronto se convirtió en una herramienta sumamente poderosa y versátil. Es un hecho ampliamente reconocido en muchas ramas de la física teórica que los modelos de partículas independientes son sorprendentemente adecuados como primeras aproximaciones para describir a un sistema de partículas cargadas interactuantes, una vez que las interacciones coulómicas se incluyen como una teoría tipo Hartree. Aunque estos modelos son incapaces de describir todos los detalles de la

interacción de muchos cuerpos, tienen la enorme virtud de proporcionar una descripción realista de la energía cinética.

Así, dentro de esta filosofía, Kohn y Sham expresan $F[\rho]$ como

$$F[\rho] = T_S[\rho] + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[\rho], \quad (7)$$

donde $T_S[\rho]$ es el funcional de energía cinética del estado basal de un sistema de fermiones no interactuantes con densidad $\rho(r)$, el segundo término es la interacción electrostática clásica y el último es el funcional de intercambio y correlación. Kohn y Sham también proponen que la densidad del estado basal se puede escribir como

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2. \quad (8)$$

Aceptando estas hipótesis, la variación de $E[\rho]$ con respecto a la densidad es equivalente a las variaciones de los orbitales $\{\phi_i\}$, con la restricción adicional de que este conjunto sea ortonormal. De esta manera se obtiene una ecuación de Euler-Lagrange para cada orbital, la cual tiene la forma de una ecuación de Schrödinger monoeléctronica

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r), \quad (9)$$

donde v_{eff} es el potencial efectivo que actúa sobre el electrón en el orbital i -ésimo y está dado por

$$v_{\text{eff}}(r) = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} + v(r). \quad (10)$$

El conjunto de Ecs. (8)-(10) se tiene que resolver autoconsistentemente; además del potencial de Hartree, estas partículas independientes experimentan la presencia de un potencial de intercambio y correlación dado

por el segundo término del lado derecho de la Ec.(10).

El método de Kohn-Sham es uno de los métodos más empleados en la práctica. El único elemento que hace falta especificar para poder usarlo es la contribución de intercambio y correlación. Como en tantas otras partes de la TFD, la definición y separación de este funcional en una contribución de intercambio y otra de correlación es un tema controvertido.¹² Se puede dar una definición muy útil si se supone que existe una conexión adiabática entre los estados basales del sistema no interactuante y completamente interactuante para una densidad electrónica fija.¹³⁻¹⁵ Dentro de esta definición se considera a la carga electrónica como una constante de acoplamiento λ y se impone un potencial externo variable para fijar el valor de la densidad. Por construcción, el funcional de Levy se reduce a la energía cinética del sistema no interactuante cuando se "apaga" la interacción electrón-electrón. Aplicando el teorema de Hellmann-Feynman encontramos que

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} \int_0^1 d\lambda \left[g_\lambda(r, r') - 1 \right], \quad (11)$$

donde $g_\lambda(r, r')$ es la función de distribución de pares que da la probabilidad de encontrar un electrón en r' dado que se tiene otro en el punto r . Con excepción de algunos casos límite, esta función resulta sumamente difícil de evaluar para un sistema inhomogéneo. Por esta razón, ha sido práctica común el recurrir a consideraciones físicas para obtener diversas aproximaciones. Una de éstas es la que se conoce como aproximación local, la cual denotaremos por LDA (local density approximation) que son las siglas en inglés. En la aproximación LDA se considera que el gas de electrones inhomogéneo se puede describir localmente como uno homogéneo. Así, el funcional de intercambio y

correlación está dado por la expresión

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int dr \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) \quad , \quad (12)$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de intercambio y correlación por partícula para un gas de electrones uniforme. La aplicación de la aproximación LDA a diversos problemas de estructura electrónica^{1a,1e,11} ha proporcionado resultados muy aceptables comparados con los obtenidos por otros métodos que requieren un esfuerzo computacional mucho mayor.

1.1 FUNCIONALES DE ENERGIA ENERGIA CINETICA.¹⁶

Es innegable la importancia práctica de la teoría de Kohn-Sham. Sin embargo, el tener que recurrir a estados de partículas independientes nos hace pensar que este esquema no responde totalmente a la filosofía de la TFD. La introducción de este conjunto de orbitales dentro de una teoría basada en la densidad trae como consecuencia que la interpretación tanto de estos como de los valores propios no sea muy clara.¹⁷⁻¹⁹ Por ejemplo, los valores propios no se pueden interpretar como energías de excitación monoelectrónicas.^{1e}

Haciendo a un lado los problemas de interpretación, es claro que ϕ_i y ϵ_i son funcionales de la densidad y como T_s se puede escribir en términos de estas cantidades, es entonces un funcional de la densidad. El problema es que su estructura es desconocida. Si se tiene una forma explícita de $T_s[\rho]$, es posible contemplar el cálculo de la energía total usando a la densidad como parámetro variacional. Por esta razón, el estudio de la estructura y propiedades del funcional de energía cinética juega un papel relevante dentro

de la TFD.

Para un sistema uniforme, T_s se reduce al resultado de Thomas-Fermi:

$$T_s[\rho] \longrightarrow T_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int dr \rho(r)^{5/3} = \int dr t_{TF}(r) . \quad (13)$$

Como se hizo notar anteriormente, esta expresión tiene sus limitaciones cuando se aplica a un sistema no homogéneo. Un inconveniente de este funcional es que desprecia los efectos de los gradientes, los cuales son responsables de evitar que el electrón se precipite contra el núcleo. Para un sistema de una sólo partícula se puede escribir la forma exacta del funcional de energía cinética:

$$T_W = \frac{1}{8} \int dr \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)} = \int dr t_W(r) . \quad (14)$$

A esta contribución se le conoce con el nombre de término de Weizsäcker.²⁰ Se puede ver que en este caso no aparece el término de Thomas-Fermi pues el sistema está muy lejos de ser uniforme. Para un sistema con muchos electrones una expresión razonable para el funcional de energía cinética es

$$T_s = T_0 + T_2 , \quad (15)$$

donde T_0 es el funcional de Thomas-Fermi y

$$T_2 = \lambda T_W . \quad (16)$$

El coeficiente λ tiene que ser menor que uno ya que algunos efectos están incluidos en T_0 . La Ec.(15) sugiere que una manera de generar aproximaciones para el funcional de energía cinética es proponer un desarrollo en gradientes de la densidad:²¹⁻²²

$$T_s[\rho] = T_0[\rho] + T_2[\rho] + T_4[\rho] + \dots , \quad (17)$$

donde T_2 está dado por la Ec. (16) con $\lambda = 1/9$ y T_4^{22} es

$$T_4 = \frac{1}{540 (3\pi^2)^{2/3}} \int dr \rho^{1/3} \left[\left(\frac{\nabla^2 \rho}{\rho} \right)^2 - \frac{9}{8} \left(\frac{\nabla^2 \rho}{\rho} \right) \left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^4 \right]. \quad (18)$$

Los términos de orden superior en este desarrollo se pueden obtener recurriendo a argumentos dimensionales, pero tienen la desventaja de que divergen²³ como consecuencia del comportamiento asintótico de la densidad. Teniendo presente esta limitación, es interesante probar el desarrollo en gradientes bajo diferentes condiciones. Este desarrollo se ha probado en átomos utilizando las densidades de Hartree-Fock.²⁴ El resultado sorprendente de estos cálculos es que, incluyendo hasta el término de T_4 , se obtienen valores para la energía cinética muy similares a los de Hartree-Fock. En vista de la divergencia de T_6 , no es clara la razón de estos resultados. De cualquier manera, es alentador que un funcional de la densidad tenga la potencialidad de representar adecuadamente a la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes. Por otro lado, es criticable la forma de obtener estos resultados pues recurren a la función de onda para generar la densidad. Lo consistente sería obtener la densidad correspondiente a la menor energía de este funcional. Esto se ha hecho²⁵ conservando hasta el término de T_2 y resolviendo numéricamente la ecuación de Euler. Para poder comparar estos resultados con Hartree-Fock, se incluyó el término de Dirac como una aproximación al intercambio. Al funcional resultante de este modelo se le conoce con el nombre de funcional de Thomas-Fermi-Weizsäcker-Dirac. La calidad de las densidades electrónicas calculadas mediante este funcional es aceptable, pero no genera la estructura

de capas atómicas. La divergencia de T_6 no es el único problema del desarrollo en gradientes. Si se desea estar completamente dentro del espíritu de HK, lo consistente es obtener la densidad como la solución de la ecuación de Euler (Ec.(5)), lo cual lleva al otro gran problema del desarrollo en gradientes: la derivada funcional respecto a la densidad del término T_4 diverge.

Esto ha generado la inquietud de construir funcionales que sólo contengan los términos físicamente aceptables y cuyas derivadas funcionales lleven a ecuaciones de Euler bien comportadas.²⁶ En particular, en los últimos años se ha reconocido la enorme importancia del término de Weizsäcker completo, el cual no solamente es el funcional de energía cinética exacto tanto para sistemas con un electrón como para sistemas con dos electrones dentro de la aproximación de Hartree-Fock, sino que se ha demostrado que es un componente natural del $T[\rho]$ exacto.²⁷

Así, dentro de esta filosofía, las contribuciones del gas de electrones homogéneo se consideran como correcciones al término de Weizsäcker. Tal y Bader²⁸ encontraron que T_w describe muy bien a la energía cinética en las vecindades del núcleo, y que es necesario incluir T_{TF} en las regiones donde la densidad varía lentamente. Estos autores proponen dividir la densidad en dos componentes:

$$\rho(r) = \rho_1(r) + \rho_2(r) \quad , \quad (19)$$

donde $\rho_1(r)$ es la componente de variación rápida, la cual se propone que tiene un comportamiento exponencial, y $\rho_2(r)$ es la componente de variación lenta.

De esta manera, el funcional de energía cinética propuesto por Tal y Bader es

$$T[\rho] = T_W[\rho_1] + T_W[\rho_2] + T_{TF}[\rho_2] \quad . \quad (20)$$

Otro funcional que se apeg a esta filosofía es el propuesto por Acharya et. al.²⁹ quienes a partir de la observación de que $T_W + T_{TF}$ sobrestima a T , proponen el siguiente funcional:

$$T[\rho] = T_W[\rho] + \gamma(N, Z) T_{TF} \quad ; \quad (21)$$

usando densidades de Hartree-Fock, estos autores encontraron que la energía cinética se reproduce muy bien con la siguiente expresión para γ :

$$\gamma(N) = 1 - \frac{C_0}{N^{1/3}} \quad . \quad (22)$$

donde C_0 es una constante. Gázquez y Robles³⁰ demostraron que este funcional se puede obtener si se considera que el número de electrones es finito.

Recientemente, Yang, Parr y Lee³¹ han enfatizado la importancia del término $\nabla^2 \rho$ en $T[\rho]$ y concluyen que la presencia de este término es crucial para reproducir la estructura de capas. Para evitar la divergencia en el núcleo proponen funcionales de la forma

$$t_H(r) = \bar{t}(r) \eta(\bar{t}(r)) + t_W(r) \left[1 - \eta(\bar{t}(r)) \right] \quad , \quad (23)$$

donde $\eta(x)$ es la función Heaviside y t_W está dado por la Ec.(14). Estos autores encontraron que el funcional que da los mejores resultados es el que se obtiene de la aproximación de trayectoria promedio a la función de Green de un cuerpo:³²⁻³⁴

$$\bar{t}(r) = t_{TF}(r) + \frac{1}{9} t_W(r) + \frac{1}{12} \nabla^2 \rho(r) \quad . \quad (24)$$

Falta ver si la solución de la ecuación de Euler correspondiente a este

funcional predice la estructura de capas, lo cual es uno de los grandes retos de la TFD.

1.2 FUNCIONALES DE INTERCAMBIO Y CORRELACION.

Como se vio anteriormente, el funcional de intercambio y correlación está íntimamente relacionado con la definición del funcional de energía cinética de un sistema de partículas que no interactúan. El aspecto más importante de esta definición es que los efectos de intercambio y correlación están ligados a la función de correlación de pares. El conocimiento de esta en una serie de casos límite sirve como punto de partida de un desarrollo perturbativo sistemático. A pesar de carecer de una teoría completa, se ha avanzado considerablemente en entender las razones por las cuales la aproximación local es tan adecuada y en la proposición de correcciones a la misma. Una de las más promisorias es la aproximación no local propuesta recientemente por Langreth y Mehl.³⁵⁻³⁶ Estos autores no trabajan con el agujero de intercambio y correlación en espacio real sino en espacio recíproco, por lo que resulta difícil visualizar físicamente sus aproximaciones. De cualquier manera, hacen proposiciones definitivas acerca de la forma y tamaño de este agujero y de como se ve afectado por las inhomogeneidades. Sería deseable tener una imagen física más clara de sus afirmaciones para tener una pauta más clara sobre la generación de nuevos funcionales de intercambio y correlación.

Otra forma de abordar el problema de la energía de intercambio y correlación es viéndola como una interacción efectiva. Por ejemplo, es posible expresarla como

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \iint dr dr' v_{ee}(r, r') \rho(r) \rho(r') \quad , \quad (25)$$

donde v_{ee} es la interacción efectiva electrón-electrón:

$$v_{ee}(r, r') = \int_0^1 d\lambda \frac{g_\lambda(r, r') - 1}{|r - r'|} \quad . \quad (26)$$

El potencial local de intercambio y correlación en la teoría de Kohn-Sham está dado por

$$\begin{aligned} v_{xc}(r) = & \int dr' v_{ee}(r, r') \rho(r') + \\ & + \frac{1}{2} \iint dr_1 dr_2 \rho(r_1) \rho(r_2) \frac{\delta v_{ee}(r_1, r_2)}{\delta \rho(r)} \quad . \end{aligned} \quad (27)$$

Para un átomo, el primer término del lado derecho de la Ec.(27) se comporta asintóticamente como $1/r$, lo cual es resultado de una regla de suma del agujero de intercambio y correlación.¹³ Esta propiedad se pierde en cuanto se realiza la aproximación local. El tratar de recuperar este comportamiento asintótico es el objetivo de las correcciones conocidas como de autointeracción (SIC).³⁷ El segundo término en la Ec.(27) da origen al potencial de polarización asintótico.³⁸

El alcance de la interacción efectiva está determinado por el correspondiente al de la función de distribución de pares; para un gas de electrones uniforme se comporta como k_F^{-1} (k_F es el momento al nivel de Fermi) y por lo tanto es de corto alcance. Sin embargo, esto no siempre es así. Por ejemplo, para dos distribuciones de carga no traslapantes, es deseable que la interacción sea de largo alcance para poder rescatar la interacción de polarización o de van der Waals. En este caso, la energía de correlación adicional es

$$\Delta E_{xc} = \iint dr dr' \rho_1(r) \rho_2(r') V_{ee}(r, r') \quad (28)$$

donde los subíndices 1 y 2 denotan a los sistemas separados. Es precisamente en este término donde se encuentra la interacción de van der Waals. Por otro lado, de acuerdo con la teoría de perturbaciones de segundo orden, la interacción de polarización está dada por

$$V_{pol} = - \int_0^{\infty} \frac{du}{2\pi} \iiint dr dr' dr_1 dr_2 \frac{\chi_1(r, r_1, iu) \chi_2(r_2, r', iu)}{|r - r'| |r_1 - r_2|} \quad (29)$$

donde χ_1 y χ_2 son las funciones de respuesta de frecuencias complejas para los sistemas separados. Al comparar las Ecs.(28) y (29) se obtiene información acerca de la estructura de $V_{ee}(r, r')$, al menos en este caso límite.

Un análisis como el descrito arriba es de interés no solo académico sino también en situaciones prácticas como la interacción de un gas noble con una superficie metálica. Cuando se desea conocer el potencial de fisisorción para este tipo de sistemas, se suelen encontrar dos puntos de vista. El primero aborda el problema como uno de enlace molecular y realiza cálculos de estructura electrónica para todos los estados que son relevantes, químicamente hablando.³⁹ El intercambio y la correlación se incluyen recurriendo a la aproximación LDA. Puesto que sólo los estados metálicos son importantes en la vecindad del adátomo, se utiliza un modelo de jellium para describir la superficie metálica y no se incluyen los estados del core. El otro punto de vista separa explícitamente los efectos asintóticos.⁴⁰ En este caso, los estados de core son de importancia fundamental pues su excitación virtual puede ser la contribución principal a la interacción de

polarización. Ambas maneras de abordar el problema producen pozos de potencial semejantes cuando el sustrato es Ag, pero la forma es cualitativamente diferente, estando favorecido el potencial basado en van der Waals.⁴¹ No se sabe como poder pasar de una descripción a la otra debido al desconocimiento, en estas circunstancias, del comportamiento del agujero de intercambio y correlación. Una visión coherente de estos efectos debe ser capaz de conectar situaciones en las cuales la descripción como un gas de electrones parece apropiada, con aquellas en las que los efectos de correlación de los sistemas muy alejados son los responsables del comportamiento no local. Probablemente el recorrer este camino arrojará un poco de luz respecto al comportamiento del agujero de intercambio y correlación en situaciones fuertemente no uniformes.

1.3 ESTADOS EXCITADOS Y DEPENDENCIA TEMPORAL.

Los fenómenos que involucran estados excitados y las situaciones fuera del estado estacionario (dependientes del tiempo) son de un interés enorme para la física y la química. Como la TFD es una teoría de estados basales resulta claro que cualquier fenómeno que requiera de información tanto de estados excitados como de evolución temporal están fuera del alcance de la versión original de los teoremas de Hohenberg y Kohn.

En los últimos años se han empezado a realizar esfuerzos en ambas direcciones y a pesar de no disponer de un esquema de cálculo tan directo como el de Kohn-Sham, es posible aventurarnos a afirmar que en un futuro muy cercano se podrá contar con esta alternativa.

Un primer intento por extender la TFD para incluir estados excitados es

el debido a Theophilou,⁴² quien propone la posibilidad de formular una TFD para un cierto subconjunto de estados cuánticos del sistema. Theophilou considera la existencia de una cantidad G la cual es la traza del hamiltoniano dentro de un subespacio M -dimensional (S), esto es

$$G = \text{Tr}'(\hat{H}') = \sum_{i=1}^M \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle, \quad (30)$$

donde G es un funcional de S y alcanza su valor mínimo cuando S es generado por los M valores propios de $\hat{H}$ con menor energía. Para el tipo de hamiltonianos considerados por Hohenberg y Kohn, se puede demostrar que G es un funcional de la densidad promedio

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \langle \Psi_i | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi_i \rangle. \quad (31)$$

De esta manera se tiene una analogía completa con el teorema de Hohenberg y Kohn para estados basales.

Por supuesto que la parte universal del funcional para estados excitados es diferente a la correspondiente del estado basal, pero se puede escribir de una forma semejante. Es posible adoptar una filosofía similar a la de Kohn-Sham para extraer la contribución de energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes con la misma densidad promedio $\rho(\mathbf{r})$. Un punto de partida obvio es suponer que el funcional tiene la misma forma que el del estado basal. Pero es posible ir más allá si se supone que existe una conexión adiabática entre los subespacios que minimizan a los sistemas no interactuantes y completamente interactuantes. En este caso el funcional de intercambio y correlación depende de una función de correlación de pares que está promediada sobre los estados dentro de este subespacio. Se espera que una generalización de este tipo sea importante cuando exista una diferencia

notable entre los efectos de intercambio y correlación del estado basal con los estados excitados. Si el funcional tiene una fuerte dependencia en el subespacio estudiado, bien puede resultar que el esquema sea completamente impráctico.

Recientemente Kohn,⁴³ basándose en el trabajo de Theophilou, propuso una aproximación cuasi-local para estados excitados con el mismo espíritu que la realizada en el estado basal y presentó las primeras aplicaciones de esta teoría de equisambles.⁴⁴

Con respecto a los problemas fuera de equilibrio, podemos señalar aquellos relacionados con la respuesta de un sistema a la aplicación de una perturbación externa dependiente del tiempo. Si la perturbación es pequeña se puede recurrir a la maquinaria de la teoría de respuesta lineal.⁴⁵ Por medio de ésta es posible relacionar propiedades de respuesta medibles, con funciones de correlación microscópicas. Por ejemplo, consideremos el proceso de fotoabsorción o fotoemisión que ocurre cuando un átomo es sometido a la aplicación de un campo electromagnético externo. En el límite de longitudes de onda grandes, la perturbación es un campo eléctrico oscilante con frecuencia ω y se puede representar por el término adicional en el hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}}'(t) = - \int d\mathbf{r} \hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \mathcal{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \quad (32)$$

La teoría de respuesta lineal establece que la densidad electrónica inducida está dada por

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') \mathcal{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t') \quad (33)$$

donde la función de respuesta es

$$\chi(r, r', t-t') = i\theta(t-t') \langle [\hat{\rho}(r, t), \hat{\rho}(r', t')] \rangle . \quad (34)$$

Como la función de correlación se puede ver como el valor esperado en el estado basal del operador $[\hat{\rho}(r, t), \hat{\rho}(r', t')]$, entonces puede considerarse como un funcional de la densidad. El análisis espectral de su dependencia temporal revela que la función de correlación involucra al espectro completo de estados excitados. Para conciliar esta aparente paradoja basta reconocer que el espectro completo está determinado por el hamiltoniano el cual está unívocamente especificado por la densidad del estado basal.

El momento dipolar inducido está dado por

$$p(\omega) = \int dr \, r \, \delta\rho(r, \omega) = \alpha(\omega) E_{\text{ext}}(\omega) , \quad (35)$$

donde $\alpha(\omega)$ es la polarizabilidad dipolar dinámica,

$$\alpha(\omega) = \iint dr \, dr' \, z \, \chi(r, r', \omega) \, z' , \quad (36)$$

la cual es una cantidad compleja cuya parte imaginaria está relacionada con la sección transversal de fotoabsorción

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im } \alpha(\omega) . \quad (37)$$

En el límite de frecuencia cero el problema involucra al estado basal del sistema de manera que no se comete ningún pecado al aplicar la TFD para calcular la polarizabilidad dipolar estática. Dentro del esquema de Kohn-Sham el procedimiento es particularmente directo pues todos los efectos de muchos cuerpos se absorben en la definición de un potencial de perturbación efectivo del sistema de partículas no interactuantes. Así, la densidad inducida está dada por la expresión⁴⁶⁻⁴⁷

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega = 0) \delta u_{\text{eff}}(\mathbf{r}') \quad , \quad (38)$$

donde χ^0 es la función de respuesta de partículas independientes y $\delta u_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ es un potencial local que incluye tanto al campo externo como una contribución autoconsistente. Esta manera de proceder es exacta dentro de la teoría de Kohn-Sham y su única aproximación es la forma utilizada para el funcional de intercambio y correlación. La idea de un campo autoconsistente interno es natural y útil para describir la respuesta de un sistema a la aplicación de una perturbación.

En vista del éxito de esta formulación y de su parecido con teorías tipo RPA, resulta tentador dar el paso de la muerte y aplicarlo a problemas dependientes del tiempo. Los primeros en dar este paso fueron Zangwill y Soven⁴⁷ quienes realizaron cálculos del espectro de fotoabsorción de átomos. El procedimiento es increíblemente sencillo: basta con suponer que todas las cantidades que aparecen en la Ec.(38) tienen una dependencia adicional en la frecuencia. Dicho de otra manera, se supone que la respuesta dinámica del sistema se puede calcular por medio de un campo autoconsistente dinámico el cual excita a los orbitales del estado basal de Kohn-Sham. A pesar de carecer de una justificación teórica rigurosa, los resultados obtenidos tienen la peculiaridad de pasar sobre los datos experimentales.⁴⁷⁻⁴⁸

Evidentemente, la TFD dependiente del tiempo está representando correctamente la física del proceso de fotoabsorción. Un par de razones que pueden servir como guía para entender esta situación son las siguientes. La primera se basa en argumentos de reglas de suma. La TFD dependiente del tiempo satisface dos condiciones las cuales imponen restricciones a la densidad espectral de la polarizabilidad dinámica. La primera es

$$N = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \, \omega \, \text{Im } \alpha(\omega) \quad , \quad (39)$$

donde N es el número total de electrones en el átomo. Esta regla se satisface automáticamente en virtud de la aparición de la función de respuesta de partículas independientes.

La segunda es la relación de Kramers-Kronig,

$$\alpha(0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \, \frac{\text{Im } \alpha(\omega)}{\omega} \quad , \quad (40)$$

la cual se cumple para cualquier función de respuesta causal. Los resultados para el caso estático sugieren que la forma de la densidad espectral es bastante razonable. Sin embargo, estos argumentos no aclaran nada respecto a la estructura fina de $\text{Im}(\alpha)$, la cual depende crucialmente de las aproximaciones realizadas.

Una justificación más fundamental de la TFD dependiente del tiempo se puede encontrar en el trabajo de Peuckert.⁴⁹ Este autor toma como punto de partida el principio de acción para la ecuación de Schrödinger. La acción se define por

$$A[\Psi] = \int_{t_1}^{t_2} dt \, \langle \Psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Psi(t) \rangle \quad , \quad (41)$$

donde $\hat{H}(t)$ es el hamiltoniano del sistema, el cual es estacionario respecto a variaciones de la función de onda. Si el hamiltoniano es de la forma

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{U} + \int dr \, v(r,t) \hat{\rho}(r) \quad , \quad (42)$$

entonces la acción se puede separar en una parte $B[\Psi]$ la cual no depende explícitamente del potencial dependiente del tiempo. Esto es, la acción se puede escribir como

$$\mathcal{A}[\Psi] = B[\Psi] - \int dr \, u(r,t) \rho(r,t) \quad , \quad (43)$$

donde $\rho(r,t)$ es el valor esperado del operador de densidad. Peuckert demuestra que en ciertos casos $B[\Psi]$ es un funcional de la densidad dependiente del tiempo. Su argumentación supone que $u(r,t)$ se puede escribir como $u_0(r) + \delta u(r,t)$ donde la perturbación temporal es pequeña. Empezando con el sistema en su estado basal al tiempo $t = t_1$, la Ec.(36) de la teoría de respuesta lineal permite calcular la densidad inducida. Si χ tiene inversa, δu se puede expresar en términos de $\delta \rho$, y como u_0 es un funcional de la densidad del estado basal, entonces existe una correspondencia uno-a-uno entre el potencial externo y la densidad dependiente del tiempo. Así, $B[\Psi]$ se puede considerar como un funcional de $\rho(r,t)$ cuando esta se encuentra en la vecindad de la correspondiente a la del estado basal y se puede expresar como

$$B[\rho] = B_0[\rho] - \int_{t_1}^{t_2} dt \int_0^1 d\lambda \langle \Psi_\lambda(t) | \hat{u} | \Psi_\lambda(t) \rangle \quad , \quad (44)$$

donde B_0 es el funcional de un sistema de partículas independientes con densidad $\rho(r,t)$. Suponiendo que la densidad se puede construir a partir de un solo determinante de Slater con orbitales dependientes del tiempo, la variación de la acción con respecto a éstos lleva a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. El potencial de intercambio y correlación que aparecía antes en el potencial efectivo se reemplaza por la derivada funcional respecto a la densidad del segundo término del lado derecho de la Ec.(44),

$$u_c(r,t) = \frac{\delta}{\delta \rho(r,t)} \int_{t_1}^{t_2} dt \int_0^1 d\lambda \langle \Psi_\lambda(t) | \hat{u} | \Psi_\lambda(t) \rangle \quad . \quad (45)$$

La teoría resultante tiene la misma forma que la empleada por Zangwill y Soven salvo por una expresión formal no especificada para la parte de intercambio y correlación. El éxito de las aplicaciones conocidas hasta la fecha sugiere que una aproximación razonable para la Ec.(45) es considerar que ψ_c sea igual al funcional de intercambio y correlación del estado basal.

Más recientemente, Runge y Gross⁵⁰ han establecido los fundamentos matemáticos de la TFD dependiente del tiempo, y Gross y Kohn⁵¹ han presentado una aproximación local para el potencial de intercambio y correlación dependiente de la frecuencia.

A pesar de todos los problemas mencionados, tenemos la impresión de que la TFD dependiente del tiempo puede convertirse en una herramienta poderosa para el estudio de un sinnúmero de problemas con dependencia temporal en varias ramas de la física y, por supuesto, algún día se aplicará para describir la evolución microscópica de una reacción química.

CAPITULO II

ANALOGIA TERMODINAMICA DE LA TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.

En los últimos diez años la teoría de funcionales de la densidad (TFD) ha dado un marco teórico a un buen número de conceptos que se han definido de manera empírica dentro de la química.^{1h} Cantidades como la electronegatividad,⁵²⁻⁵³ dureza⁵⁴ y blandura⁵⁵ han encontrado una justificación más rigurosa. Por otro lado, de la TFD se recuperan principios básicos como la igualación de electronegatividades,^{52,56} la teoría de orbitales frontera⁵⁷⁻⁵⁸ y el principio de ácidos y bases blandos y duros.^{54,59-60}

En el camino se ha visto que la TFD tiene una estructura intrínseca muy semejante a la termodinámica clásica:⁶¹⁻⁶⁵ se tienen transformadas de Legendre, ecuaciones de estado, relaciones de Maxwell y es posible establecer un procedimiento de reducción de derivadas casi paralelo al de la termodinámica.

En este capítulo se presenta esta estructura termodinámica de la TFD, tomando como punto de partida el teorema de Hohenberg y Kohn (HK) para establecer el equivalente de la ecuación fundamental. En seguida se presentan las transformadas de Legendre y de las expresiones para sus variaciones se extraen las relaciones de Maxwell. Posteriormente se definen y discute el significado físico de los coeficientes de respuesta, para concluir con algunos ejemplos de reducción de derivadas.

II.1 ECUACION FUNDAMENTAL, TRANSFORMADAS DE LEGENDRE Y RELACIONES DE MAXWELL EN LA TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.

De acuerdo con el teorema de HK,⁷ la energía del estado basal de un sistema de fermiones se puede escribir como un funcional de la densidad de partículas (ρ)

$$E_{\text{as}}[\rho] = F[\rho] + \int dr \rho(r) \phi(r) \quad , \quad (1)$$

donde $F[\rho]$ es la parte universal y $\phi(r)$ es el potencial externo que actúa sobre el sistema.

Para obtener la densidad del estado basal, con la restricción de que el número de partículas del sistema permanezca constante, se requiere que el funcional^{52,67}

$$\Omega[\rho] = E_{\text{as}}[\rho] - \mu N[\rho] \quad (2)$$

sea estacionario ante variaciones arbitrarias de la densidad. Se utiliza la letra Ω para denotar este funcional con el objeto de enfatizar la analogía termodinámica. Ω es el equivalente del potencial gran canónico.⁶⁸ En la Ec.(2), μ es el multiplicador de Lagrange que se incorpora para satisfacer la condición de que el número de partículas permanezca constante y corresponde al potencial químico del sistema, el cual es uniforme en todo el espacio. Así, la densidad del estado basal debe satisfacer

$$\delta\Omega = \delta \left\{ E_{\text{as}}[\rho] - \mu N[\rho] \right\} = 0 \quad , \quad (3)$$

y como

$$N[\rho] = \int dr \rho(r) = N \quad , \quad (4)$$

se obtiene que la ecuación de Euler-Lagrange del problema es

$$\mu = \frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \psi(\mathbf{r}) \quad . \quad (5)$$

La solución de esta ecuación es equivalente a la que se obtiene de resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el sistema con N fermiones.

En un trabajo de gran importancia para la TFD, Lieb⁶⁹ demostró que la parte universal del funcional de HK tiene una dependencia explícita en el número de partículas. Por otro lado, el teorema de HK garantiza la existencia de una relación funcional uno-a-uno entre la densidad y el potencial externo ($\rho = \rho[\psi]$). Estos teoremas permiten ver que el funcional de la Ec.(1) tiene una dependencia tipo función en el número de partículas y otra tipo funcional en el potencial externo, lo cual se puede denotar como

$$E_{\psi}[\rho] = E(N, \psi) \quad . \quad (6)$$

En la Ec.(6), y de ahora en adelante, para establecer el tipo de dependencia en una variable se recurre a la siguiente convención: el paréntesis más cercano determina el tipo de dependencia; si es redondo, entonces la dependencia es tipo función y si es cuadrado entonces es funcional.

Cuando para el sistema estudiado se conocen el funcional universal y la relación $\rho = \rho[\psi]$, entonces la Ec.(6) representa a la ecuación fundamental del problema la cual tiene como variables naturales al número de partículas (N) y al potencial externo (ψ). Este par de variables independientes constituyen la que llamaremos *representación canónica de HK*.

De esta manera, la variación total de la energía en la representación

canónica de HK está dada por

$$\delta E(N, \psi) = \left[\frac{\partial E}{\partial N} \right]_{\psi} dN + \int dr \left[\frac{\delta E}{\delta \psi(r)} \right]_{N} \delta \psi(r) , \quad (7)$$

donde el primer término representa los cambios en la energía debidos a variaciones en el número de partículas, y el segundo el efecto de la aplicación de un potencial perturbativo sobre el sistema. La Ec.(7) es el equivalente de la expresión diferencial de la ecuación fundamental de la termodinámica.

Ahora, de acuerdo con el trabajo de Parr y Bartolotti,⁵³ se tiene que

$$\mu = \left[\frac{\delta E}{\delta \rho(r)} \right]_{\psi} = \left[\frac{\partial E}{\partial N} \right]_{\psi} , \quad (8)$$

y por otro lado, según la teoría de perturbaciones,⁷⁰ el cambio a primer orden en la energía está dado por

$$E^{(1)} = \int dr \delta \psi(r) \langle \Psi | \hat{\rho}(r) | \Psi \rangle = \int dr \rho(r) \delta \psi(r) . \quad (9)$$

donde Ψ es la función de onda del sistema no perturbado y $\hat{\rho}(r)$ el operador de densidad.

Substituyendo las Ecs.(8) - (9) en la variación total de la energía (Ec.(7)) se obtiene

$$\delta E(N, \psi) = \mu dN + \int dr \rho(r) \delta \psi(r) , \quad (10)$$

que es una de las ecuaciones básicas de la TFD para la aplicación a problemas químicos.

Procediendo de manera análoga a la termodinámica,⁶¹ por comparación de las Ecs.(7) y (10) se obtienen las "ecuaciones de estado" correspondientes a la representación canónica de HK:

$$\mu(N, \psi) = \left[\frac{\partial E}{\partial N} \right]_{\psi} ; \quad \rho(r)(N, \psi) = \left[\frac{\delta E}{\delta \psi(r)} \right]_N . \quad (11)$$

Estas ecuaciones dan la siguiente interpretación física al potencial químico y a la densidad: el primero es una medida de como cambia la energía al existir variaciones en el número de partículas del sistema, mientras que la densidad es una medida de la respuesta del sistema a la aplicación de pequeñas perturbaciones externas. Cabe señalar que esta interpretación tanto del potencial químico como de la densidad son completamente equivalentes a las de la mecánica estadística.⁷¹

Cuando las partículas son electrones, la primera de las Ecs.(11) proporciona una justificación teórica del concepto de electronegatividad:^{52,57}

$$\chi = -\mu = - \left[\frac{\partial E}{\partial N} \right]_{\psi} . \quad (12)$$

La electronegatividad no es más que el negativo del potencial químico del sistema. Esto da un primer ejemplo de como la TFD rescata conceptos empíricos de la química.

De esta manera, se tienen todos los ingredientes necesarios para cambiar de representaciones sin perder información, ya que hay una expresión diferencial, unas ecuaciones de estado y un principio variacional.

No se presenta aquí la demostración formal de los principios variacionales de las diferentes transformadas de Legendre. El lector interesado puede remitirse al trabajo de Nalewajski.⁶²

El conjunto completo de representaciones en las cuales se puede trabajar es:

$$\left\{ (N, \psi), (\mu, \psi), (N, \rho), (\mu, \rho) \right\}$$

y las transformadas de Legendre son

$$\mathcal{L}_1(\mu, \psi) = E - \mu N \quad , \quad (13a)$$

$$\mathcal{L}_2(N, \rho) = E - \int dr \rho(r) \psi(r) = F[\rho] \quad , \quad (13b)$$

y

$$\mathcal{L}_3(\mu, \rho) = E - \mu N - \int dr \rho(r) \psi(r) = F[\rho] - \mu N \quad . \quad (13c)$$

Para obtener las últimas igualdades en las Ecs.(13b) y (13c), se utilizó el funcional de HK, el cual está dado por la Ec.(1).

Las primeras variaciones de estas transformadas son:

$$\delta \mathcal{L}_1 = - N d\mu + \int dr \rho(r) \delta \psi(r) \quad , \quad (14a)$$

$$\delta \mathcal{L}_2 = \mu dN - \int dr \psi(r) \delta \rho(r) \quad , \quad (14b)$$

y

$$\delta \mathcal{L}_3 = - N d\mu - \int dr \psi(r) \delta \rho(r) \quad . \quad (14c)$$

A partir de la Ecs.(14) se obtienen las siguientes ecuaciones de estado para cada representación:

$$N(\mu, \psi) = - \left[\frac{\partial \mathcal{L}_1}{\partial \mu} \right]_{\psi} ; \rho(r)(\mu, \psi) = \left[\frac{\delta \mathcal{L}_1}{\delta \psi(r)} \right]_{\mu} \quad , \quad (15a)$$

$$\mu(N, \rho) = \left[\frac{\partial \mathcal{L}_2}{\partial N} \right]_{\rho} ; \psi(r)(N, \rho) = - \left[\frac{\delta \mathcal{L}_2}{\delta \rho(r)} \right]_N \quad , \quad (15b)$$

y

$$N(\mu, \rho) = - \left[\frac{\partial \mathcal{L}_3}{\partial \mu} \right]_{\rho} ; \psi(r)(\mu, \rho) = - \left[\frac{\delta \mathcal{L}_3}{\delta \rho(r)} \right]_{\mu} \quad . \quad (15c)$$

Suponiendo que tanto la energía en la representación canónica como las transformadas de Legendre cumplen con las condiciones necesarias y suficientes para que el orden de derivación sea irrelevante, entonces se obtienen las relaciones de Maxwell de la TFD:⁶²

$$(N, \psi): \left(\frac{\delta \mu}{\delta \psi(r)} \right)_N = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_\psi \quad (16a); \quad \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta \psi(r')} \right)_N = \left(\frac{\delta \rho(r')}{\delta \psi(r)} \right)_N \quad (16b)$$

$$(\mu, \psi): \left(\frac{\delta N}{\delta \psi(r)} \right)_\mu = - \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \right)_\psi \quad (17a); \quad \left(\frac{\delta \rho(r)}{\delta \psi(r')} \right)_\mu = \left(\frac{\delta \rho(r')}{\delta \psi(r)} \right)_\mu \quad (17b)$$

$$(N, \rho): \left(\frac{\delta \mu}{\delta \rho(r)} \right)_N = - \left(\frac{\partial \psi(r)}{\partial N} \right)_\rho \quad (18a); \quad \left(\frac{\delta \psi(r)}{\delta \rho(r')} \right)_N = \left(\frac{\delta \psi(r')}{\delta \rho(r)} \right)_N \quad (18b)$$

$$(\mu, \rho): \left(\frac{\delta N}{\delta \rho(r)} \right)_\mu = \left(\frac{\partial \psi(r)}{\partial \mu} \right)_\rho \quad (19a); \quad \left(\frac{\delta \psi(r)}{\delta \rho(r')} \right)_\mu = \left(\frac{\delta \psi(r')}{\delta \rho(r)} \right)_\mu \quad (19b)$$

II.2 COEFICIENTES DE RESPUESTA.

Para poder continuar con la analogía termodinámica es necesario definir una serie de coeficientes de respuesta del sistema, los cuales deben ser segundas derivadas de la energía o de alguna transformada de Legendre.⁶¹

En la TFD, estos coeficientes pueden ser globales, locales y no locales. Los primeros son cantidades uniformes en todo el espacio y caracterizan al sistema como un todo, los segundos dependen de un punto del espacio, y los últimos de dos o más puntos del espacio.

Las definiciones que se presentan en este trabajo se limitan al caso espín restringido. El incluir el espín en esta formulación proporciona una riqueza adicional tanto de posibilidades de definición de coeficientes como de interpretación. Para una discusión más amplia de este aspecto se puede consultar la referencia 73.

DUREZA (Global). Parr y Pearson⁵⁴ introdujeron el concepto de dureza en la TFD. Esta se define como

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_\psi = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_\psi \quad (20)$$

La razón de bautizar esta propiedad como dureza estriba en que η es una medida de la resistencia al cambio del potencial químico como consecuencia de variaciones en el número de electrones del sistema. Por otra parte, la primera igualdad en (20) establece que la dureza global es la concavidad de la energía como función del número de electrones.

Un aspecto interesante y relevante de las definiciones del potencial químico y la dureza es la forma que toman cuando se recurre a la aproximación por diferencias finitas. En esta última, μ y η están dados por

$$\mu = -\frac{I + A}{2} = -\chi \quad , \quad (21)$$

y

$$\eta = I - A \quad . \quad (22)$$

donde I es el primer potencial de ionización y A la afinidad electrónica. La Ec.(21) corresponde a la definición de electronegatividad dada por Mulliken,⁷⁴ mientras que (22) es una cantidad ampliamente utilizada en la parametrización de diversos métodos semiempíricos de estructura electrónica molecular.⁷⁵

BLANDURA (Global). Yang y Parr⁵⁵ definieron la blandura global como

$$S = \left[\frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{\mu} \quad . \quad (23)$$

De las definiciones presentadas en las Ecs.(20) y (23) es evidente que la dureza y la blandura globales son inversas una de la otra. Se pueden señalar dos razones que justifican esta redundancia. En primer lugar, por evidencia numérica, se sabe que la blandura de una molécula es casi aditiva sobre los átomos que la constituyen,⁷⁶ lo cual no ocurre con la dureza. La segunda razón proviene de la aplicación a sólidos del concepto de blandura. Para un sólido es posible demostrar que⁵⁵

$$S = g(\epsilon_F) \quad , \quad (24)$$

donde $g(\epsilon)$ es la densidad de estados. De esta manera, en un sólido la blandura es igual a la densidad de estados al nivel de Fermi, la cual juega un papel primordial en la física del estado sólido.

FUNCION DE FUKUI (Local). Se define como⁵⁷

$$f(r) = \frac{\partial \delta E}{\partial N \partial \psi(r)} = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{\psi} = \left[\frac{\delta \mu}{\delta \psi(r)} \right]_N \quad (25)$$

Esta cantidad es particularmente importante para estudiar la reactividad química local de un átomo, molécula o sólido.

En general, las propiedades que son derivadas respecto al número de electrones son diferentes cuando el sistema recibe o cede electrones. Así, si se desprecia el efecto de la relajación, cuando una molécula acepta carga, la función de Fukui se puede aproximar como⁷⁷

$$f^+(r) = \rho_{LUMO}(r) \left\{ \begin{array}{c} \text{ATAQUE} \\ \text{NUCLEOFILICO} \end{array} \right\} \quad , \quad (26)$$

y si la cede

$$f^-(r) = \rho_{HOMO}(r) \left\{ \begin{array}{c} \text{ATAQUE} \\ \text{ELECTROFILICO} \end{array} \right\} \quad , \quad (27)$$

donde ρ_{LUMO} y ρ_{HOMO} son las densidades electrónicas del primer orbital desocupado y del último ocupado, respectivamente.

Por otro lado, cuando una reacción procede por radicales libres,

$$f^0(r) = \frac{f^+(r) + f^-(r)}{2} \left\{ \begin{array}{c} \text{RADICALES} \\ \text{LIBRES} \end{array} \right\} \quad (28)$$

De este análisis resulta claro que $f(r)$ está íntimamente relacionada con los orbitales frontera de una molécula, los cuales son el punto de partida de la teoría de reactividad química de Fukui.⁵⁸ Precisamente por esto es que se le llamó función de Fukui.

Para un sólido, se puede demostrar que⁵⁵

$$f(r) = \frac{g(\epsilon_F, r)}{g(\epsilon_F)} \quad , \quad (29)$$

donde $g(\epsilon, r)$ es la densidad de estados local, la cual se define como

$$g(\epsilon, r) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int dk |\psi_k(r)|^2 \delta[\epsilon(k) - \epsilon] \quad . \quad (30)$$

Una propiedad importante de la función de Fukui, que se deduce fácilmente de su definición, es la normalización:

$$\int dr f(r) = 1 \quad . \quad (31)$$

DUREZA Y BLANDURA LOCALES. La dureza local se define por^{66,78}

$$\eta(r) = \frac{1}{N} \int dr' \rho(r') \frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta \rho(r) \delta \rho(r')} = \left[\frac{\delta \mu}{\delta \rho(r)} \right]_{\rho} \quad , \quad (32)$$

y la blandura local como⁵⁵

$$s(r) = \left[\frac{\delta \rho(r)}{\delta \mu} \right]_{\rho} \quad . \quad (33)$$

Finalmente, dos cantidades que han aparecido recientemente en la literatura y que se usan en la reducción de derivadas de la siguiente sección son el **KERNEL DE LA DUREZA**⁶⁷

$$\eta(r, r') = - \frac{\delta u(r)}{\delta \rho(r')} = \frac{\delta^2 F}{\delta \rho(r') \delta \rho(r)} \quad , \quad (34)$$

y el **KERNEL DE LA BLANDURA**⁶⁷

$$s(r, r') = - \frac{\delta \rho(r)}{\delta u(r')} \quad . \quad (35)$$

En las Ecs.(34)-(35), u es el potencial químico intrínseco, el cual se define como

$$u(r) = \epsilon(r) - \mu \quad . \quad (36)$$

II.3 REDUCCION DE DERIVADAS.⁶⁴⁻⁶⁵

El siguiente paso dentro de la analogía termodinámica es el poder desarrollar un procedimiento sistemático para expresar derivadas en términos de los coeficientes de respuesta que se presentaron en la sección anterior. Otro objetivo es el de encontrar las posibles relaciones que existen entre los coeficientes.

Al igual que en la termodinámica clásica, la parte operativa del proceso de reducción requiere de las expresiones para las variaciones tanto de la energía como de las transformadas de Legendre, las relaciones de Maxwell, y el aparato matemático del cálculo funcional. Una presentación clara y concisa de los resultados relevantes del cálculo funcional se puede encontrar en el apéndice de la referencia 64.

El trabajo presentado hasta el momento da la impresión de que la TFD puede ponerse en total y absoluta correspondencia con la termodinámica clásica, lo cual resultaría satisfactorio desde el punto de vista estructural y, probablemente, estético. Sin embargo, es necesario señalar que esta analogía está lejos de ser completa. La razón de esta afirmación es que en la TFD, a diferencia de la termodinámica, dos de las variables conjugadas (la densidad y el potencial externo) están relacionadas por medio de una correspondencia funcional, la cual es ineludible si es que se quiere satisfacer el teorema de HK. Esto tiene varias consecuencias y aquí se señalan dos. En primer lugar, en vista de que el teorema de HK garantiza la existencia de la relación $\rho = \rho[\mu]$ para los estados basales de un sistema de fermiones, resulta imposible escribir que la energía puede cambiar como consecuencia de variaciones independientes de la densidad y el potencial externo. Dicho de otra manera, no se pueden considerar las variaciones de

la energía en la representación $[\rho, \phi]$, si ρ y ϕ se consideran como variables independientes. La otra consecuencia importante involucra precisamente al proceso de reducción de derivadas. Si este proceso se realiza directamente, es posible que se obtengan resultados físicamente aceptables, por medio de un procedimiento matemáticamente impecable, pero puede ocurrir que en el camino alguno o algunos de los pasos involucrados en el proceso de reducción impliquen la violación del teorema de HK, lo cual es inaceptable.

Aclarados estos puntos, a continuación se procede a la reducción de algunas derivadas que aparecen en la TFD, empezando por establecer las relaciones existentes entre los coeficientes de respuesta definidos en la sección anterior.

Como primer ejemplo se presenta la relación que guarda la dureza global con otros coeficientes de respuesta. A partir de la definición de la dureza y utilizando la regla de la cadena funcional se tiene que

$$\eta = \left[\frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_{\phi} = \int dr \left[\frac{\delta \mu}{\delta \rho(r)} \right]_{\phi} \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{\phi}, \quad (37)$$

y de acuerdo con las definiciones de la función de Fukui y de la dureza local se puede escribir como

$$\eta = \int dr \eta(r) f(r). \quad (38)$$

Este resultado muestra que la dureza global, la dureza local y la función de Fukui no son independientes. Si se conocen un par de ellas es posible conocer la otra.

La Ec.(38) se puede considerar como una relación de consistencia. Para ello, dada una parte universal del funcional de HK si, por un lado, se supone que se han implementado esquemas numéricos independientes para calcular η y $f(r)$, y por otro lado, como la Ec.(32) permite conocer a $\eta(r)$, entonces,

substituyendo $\eta(r)$ y $f(r)$ en la Ec.(38), la comparación del resultado de esta integral con el valor de η es una medida de la consistencia entre los métodos numéricos utilizados para calcular η y $f(r)$.

Para el caso de la blandura global, por un procedimiento semejante al mostrado arriba se puede escribir que

$$S = \left[\frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{\Lambda_3} = \int dr \left[\frac{\partial N}{\partial \rho(r)} \right]_{\Lambda_3} \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \right]_{\Lambda_3} . \quad (39)$$

Como la densidad integra al número de electrones se tiene que

$$\left[\frac{\partial N}{\partial \rho(r)} \right]_{\Lambda_3} = 1 . \quad (40)$$

Substituyendo la Ec.(40) y la definición de la blandura local en la Ec.(39), se obtiene la siguiente relación:

$$S = \int dr s(r) , \quad (41)$$

la cual muestra que la blandura global es la integral sobre todo el espacio de la blandura local.

Si se considera la blandura local, usando la regla de la cadena, se tiene que

$$s(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \right]_{\Lambda_3} = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{\Lambda_3} \left[\frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{\Lambda_3} , \quad (42)$$

y al substituir las definiciones de la blandura global y de la función de Fukui se obtiene la siguiente relación:

$$s(r) = S f(r) . \quad (43)$$

Substituyendo la Ec.(43) en la Ec.(38), se obtiene una relación importante, a saber

$$\int dr \eta(r) s(r) = 1 . \quad (44)$$

Esta última expresión muestra que la dureza y blandura locales son inversas, lo cual puede verse desde su definición. La Ec.(44) es la verificación formal.

Para establecer una relación entre los kernels de la dureza y de la blandura, se puede recurrir a la siguiente propiedad entre derivadas funcionales:

$$\int dr' \frac{\delta \rho(r)}{\delta u(r')} \frac{\delta u(r')}{\delta \rho(r'')} = \delta(r - r'') \quad (45)$$

Substituyendo las definiciones de los kernels, se obtiene que

$$\int dr' s(r, r') \eta(r', r'') = \delta(r - r'') \quad (46)$$

Otra propiedad del kernel de la blandura es la siguiente:

$$s(r) = \int dr' s(r, r') \quad , \quad (47)$$

la cual se usará un poco más adelante.

Ahora se procede a la reducción de una derivada de importancia fundamental. Se trata de escribir

$$\left[\frac{\delta \rho(r)}{\delta u(r')} \right]_N = \left[\frac{\delta^2 E}{\delta u(r') \delta u(r)} \right]_N \quad (48)$$

en términos de los coeficientes de respuesta.

Para ello, se comienza por considerar la variación de la densidad vista como un funcional del potencial intrínseco $u(r)$. Esto es

$$\delta \rho(r) = \int dr' \left[\frac{\delta \rho(r)}{\delta u(r')} \right] \delta u(r') \quad (49)$$

Substituyendo la definición del kernel de la blandura y usando la definición de $u(r)$, se tiene que

$$\begin{aligned}\delta\rho(r) &= \int dr' s(r,r') \left[\delta\mu - \delta u(r') \right] = \\ &= \delta\mu \int dr' s(r,r') - \int dr' s(r,r') \delta u(r') = \\ &= s(r) \delta\mu - \int dr' s(r,r') \delta u(r') .\end{aligned}\tag{50}$$

En esta secuencia de igualdades se usó la propiedad señalada en la Ec.(47) y el hecho de que el potencial químico es uniforme en todo el espacio. Cabe hacer notar que en ninguno de los pasos en (50) se viola el teorema de HK.

Derivando funcionalmente la expresión (50) con respecto a $u(r'')$, a N constante se tiene que

$$\begin{aligned}\left[\frac{\delta \rho(r)}{\delta u(r'')} \right]_N &= s(r) \left[\frac{\delta \mu}{\delta u(r'')} \right]_N - \int dr' s(r,r') \left[\frac{\delta u(r')}{\delta u(r'')} \right]_N = \\ &= s(r) f(r'') - \int dr' s(r,r') \delta(r' - r'') = \\ &= s(r) f(r'') - s(r,r'') ,\end{aligned}\tag{51}$$

donde se substituyó la definición de la función de Fukui. Finalmente, usando la Ec.(43), se llega a la reducción exacta de esta derivada:⁶⁷

$$\left[\frac{\delta \rho(r)}{\delta u(r')} \right]_N = \frac{s(r) s(r')}{S} - s(r,r') .\tag{52}$$

Una aproximación que lleva a una expresión muy interesante es la que se obtiene de suponer que la relación entre $\rho(r)$ y $u(r)$ no es funcional, sino es tipo función. A esta aproximación se le puede llamar *aproximación local*.

De acuerdo con esta, la derivada funcional de la densidad respecto a $u(r)$ está dada por⁷⁹

$$s(r, r') = - \frac{\delta \rho(r)}{\delta u(r')} = -\delta(r - r') \frac{\partial \rho(r')}{\partial u(r')} . \quad (53)$$

Substituyendo la Ec.(53) en la Ec.(52) e integrando se tiene que

$$s(r) = - \int dr' \delta(r - r') \frac{\partial \rho(r')}{\partial u(r')} = - \frac{\partial \rho(r)}{\partial u(r)} . \quad (54)$$

De esta manera, en la aproximación local, el kernel de la blandura toma la siguiente forma:

$$s^{LA}(r, r') = s(r') \delta(r - r') . \quad (55)$$

Substituyendo esta última expresión en la Ec.(52),

$$\left[\frac{\delta \rho(r)}{\delta \psi(r')} \right]_N^{LA} = s(r') \left[\frac{s(r)}{S} - \delta(r - r') \right] , \quad (56)$$

la cual en términos de la función de Fukui queda como

$$\left[\frac{\delta \rho(r)}{\delta \psi(r')} \right]_N^{LA} = S f(r') \left[f(r) - \delta(r - r') \right] . \quad (57)$$

La derivada $(\delta \rho(r)/\delta \psi(r'))_N$ debe satisfacer las siguientes propiedades:

$$\left[\frac{\delta \rho(r)}{\delta \psi(r')} \right]_N = \left[\frac{\delta \rho(r')}{\delta \psi(r)} \right]_N , \quad (58)$$

y

$$\int dr' \left[\frac{\delta \rho(r)}{\delta \psi(r')} \right]_N = 0 . \quad (59)$$

La Ec.(58) proviene de la relación de Maxwell (16b), y la Ec.(59) de integrar sobre r' la Ec.(52), que es la reducción exacta de esta derivada.

De la propiedad de simetría y dado que la Ec.(52) es exacta, se concluye

que el kernel de la blandura debe ser simétrico, esto es

$$s(r, r') = s(r', r) \quad . \quad (60)$$

A continuación se demuestra que la reducción dentro de la aproximación local satisface estas propiedades. La simetría se obtiene directamente tomando en cuenta que la delta de Dirac es simétrica. Por otro lado, integrando la Ec. (57) sobre r'

$$\begin{aligned} \int dr' \left[\frac{\delta \rho(r)}{\delta u(r')} \right]_N &= S f(r) \int dr' f(r') - S \int dr' f(r') \delta(r - r') = \\ &= S f(r) - S f(r) = 0 \quad , \end{aligned} \quad (61)$$

donde se utilizó la normalización de la función de Fukui. De esta manera, la expresión aproximada localmente satisface tanto la simetría como la integración a cero.

Se cierra este capítulo señalando una serie de consecuencias de la aproximación local. Para demostrar una de ellas es necesario establecer la invariancia translacional. De acuerdo con el teorema de HK, $u(r)$ es un funcional único de $\rho(r)$ y vice versa. Según esto y siguiendo a Lovett⁸⁰ y a Evans,⁶⁸ para que ρ y u satisfagan el principio de invariancia translacional se requiere que

$$\rho(r + t; u(r')) = \rho(r; u(r' + t)) \quad (62)$$

y

$$u(r + t; \rho(r')) = u(r; \rho(r' + t)) \quad , \quad (63)$$

donde t es un desplazamiento arbitrario. Desarrollando en series de Taylor y truncando a primer orden se obtienen las ecuaciones fundamentales de invariancia translacional:

$$\nabla \rho(r) = \int dr' \frac{\delta \rho(r)}{\delta u(r')} \nabla' u(r') \quad (64)$$

y

$$\nabla u(r) = \int dr' \frac{\delta u(r)}{\delta \rho(r')} \nabla' \rho(r') \quad (65)$$

Substituyendo la aproximación local en la Ec.(64) se obtiene que

$$\nabla \rho(r) = -s(r) \nabla u(r) = -S f(r) \nabla u(r) \quad (66)$$

De acuerdo con la definición de $u(r)$ y dado que el potencial químico es uniforme en todo el espacio, la Ec.(66) se reduce a

$$\nabla \rho(r) = -S f(r) \nabla u(r) \quad (67)$$

Para un átomo, el potencial externo es $-Z/r$ y su gradiente, $Zr^{-2} \hat{r}$ donde $\hat{r}$ es el vector unitario radial, siempre es positivo. Por otro lado, como la densidad electrónica de un átomo es monótonamente decreciente, el lado izquierdo de la Ec.(67) siempre es negativo. Por lo tanto, dentro de la aproximación local, la función de Fukui atómica es positiva definida. Así, la Ec.(67) proporciona una manera alternativa para calcular funciones de Fukui atómicas a partir del conocimiento de la densidad y la blandura global. En particular, si la densidad es esféricamente simétrica, la función de Fukui está dada por

$$f(r) = -\frac{\eta r^2}{Z} \partial_r \rho(r) \quad (68)$$

donde ∂_r denota la componente radial del gradiente.

Cabe señalar que los argumentos presentados anteriormente para establecer que la función de Fukui atómica es positiva definida no se aplican en el caso molecular, pues en este último la densidad electrónica y el potencial externo no son funciones monótonas.

Para una molécula, la Ec.(67) permite establecer una expresión que relaciona al laplaciano de la densidad, el cual juega un papel primordial en los estudios de topología cuántica de Bader,⁸¹ con la función de Fukui. Aplicando la divergencia a la Ec.(67) se obtiene que

$$\nabla^2 \rho(r) = -S \left[\nabla f(r) \cdot \nabla u(r) + f(r) \nabla^2 u(r) \right] . \quad (69)$$

Esta es una expresión no explorada hasta el momento e indiscutiblemente vale la pena estudiarla con detalle en el futuro.

CAPITULO III.

TEORIA DE PERTURBACIONES

Y

RESPUESTA LINEAL

INDEPENDIENTES DEL TIEMPO.

En este capítulo se presenta la relación que guarda el formalismo desarrollado en el capítulo anterior con la teoría de perturbaciones independiente del tiempo y la teoría de respuesta lineal estática. En primer lugar se presenta la relación entre el desarrollo en series de Taylor funcional de la energía en la representación canónica de HK con la teoría de perturbaciones convencional. Utilizando algunos resultados de reducción de derivadas del capítulo anterior se da una nueva interpretación⁷⁹ a la corrección de segundo orden en teoría de perturbaciones la cual se aplica a la respuesta de un átomo, molécula o sólido cuando este se encuentra en la presencia de un campo eléctrico uniforme, de donde se obtiene una expresión para la polarizabilidad en términos de la blandura global y de la función de Fukui. Como una segunda aplicación, se presenta una manera de calcular las correcciones hasta de segundo orden a la energía de un átomo con dos electrones, donde se toma como sistema de referencia un átomo hidrogenoide.⁸² Finalmente, se aplica el formalismo a un problema de catálisis: la interacción metal-soporte.⁸³⁻⁸⁴

III.1 RELACION ENTRE EL DESARROLLO EN SERIES FUNCIONAL Y LA TEORIA DE PERTURBACIONES INDEPENDIENTE DEL TIEMPO.

Consideremos la energía (E) de un sistema de fermiones en la representación canónica de HK, cuyas variables independientes son (N, ψ) . El desarrollo en series de Taylor funcional de E alrededor de un sistema de referencia con N^0 partículas y con un potencial externo $\psi^0(r)$ está dado por

$$\begin{aligned} E(N, \psi) = & E(N^0, \psi^0) + \left[\frac{\partial E}{\partial N} \right]_v^0 \Delta N + \int dr \left[\frac{\delta E}{\delta \psi(r)} \right]_N^0 \Delta \psi(r) + \\ & + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_v^0 (\Delta N)^2 + \Delta N \int dr \left[\frac{\partial \delta E}{\partial N \delta \psi(r)} \right]_N^0 \Delta \psi(r) + \\ & + \frac{1}{2} \iint dr dr' \left[\frac{\delta^2 E}{\delta \psi(r) \delta \psi(r')} \right]_N^0 \Delta \psi(r) \Delta \psi(r') + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

donde ΔN es el cambio en el número de partículas y $\Delta \psi(r)$ es la perturbación que se impone al sistema de referencia.

La forma general de escribir este desarrollo es

$$\begin{aligned} E(N, \psi) = & E(N^0, \psi_0) + \\ & + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum_{\ell=0}^k C_{\ell}^k \left[\frac{\partial^{k-\ell}}{\partial N^{k-\ell}} \int_{\Gamma_{\ell}} dr^{\ell} E^{(\ell)}(r^{\ell}) \Delta^{\ell} \psi(r^{\ell}) \right]_N^0 (\Delta N)^{k-\ell} \end{aligned} \quad (2)$$

donde C_{ℓ}^k es el coeficiente binomial y se ha empleado la siguiente notación:

$$\int_{\Gamma_k} dr^k \longrightarrow \iint \dots \int_{k \text{ integrales}} dr_1 dr_2 \dots dr_k, \quad (3)$$

$$E^{(k)}(r^k) = \left[\frac{\delta^k E}{\delta \psi(r_1) \delta \psi(r_2) \dots \delta \psi(r_k)} \right]_N \quad (4)$$

$$\Delta^k \psi(r^k) = \Delta \psi(r_1) \Delta \psi(r_2) \cdots \Delta \psi(r_k) \quad (5)$$

En estas ecuaciones, el superíndice ⁰ indica que las derivadas se evalúan para el sistema de referencia.

Cuando el número de partículas no cambia, entonces los únicos términos que sobreviven en la sumatoria sobre l de la Ec.(2) son aquellos con $l=k$ y, por lo tanto, el desarrollo se reduce a

$$E(N^0, \psi) = E(N^0, \psi_0) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \int_{\Gamma_k} dr^k E_0^{(k)}(r^k) \Delta^k \psi(r^k) \quad (6)$$

Ahora, consideremos el siguiente funcional de la energía para un sistema perturbado:

$$E[\rho_\lambda(r)] = F[\rho_\lambda(r)] + \int dr \rho_\lambda(r) \psi_\lambda(r), \quad (7)$$

donde

$$\psi_\lambda(r) = \psi_0(r) + \lambda \psi(r), \quad (8)$$

siendo λ el parámetro de perturbación, el cual puede tomar cualquier valor dentro del intervalo $[0,1]$, y $\psi(r)$ es el potencial perturbativo el cual se supone que corresponde a un potencial de un cuerpo, que es el caso general para un potencial externo.

Siguiendo la filosofía tradicional de la teoría de perturbaciones en mecánica cuántica, se propone que tanto la energía como la densidad se pueden escribir como un desarrollo en series de potencias del parámetro de perturbación. Esto es,

$$E[\rho_\lambda(r)] = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E^{(k)}, \quad (9)$$

y

$$\rho_\lambda(r) = \rho^{(0)}(r) + \lambda \rho^{(1)}(r) + \lambda^2 \rho^{(2)}(r) + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \rho^{(k)}(r). \quad (10)$$

En estas expresiones,

$$E^{(k)} = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k E}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0}, \quad (11)$$

y

$$\rho^{(k)}(r) = \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k \rho(r)}{\partial \lambda^k} \right|_{\lambda=0}, \quad (12)$$

son la k -ésima corrección a la energía y a la densidad, respectivamente.

El desarrollo en series de potencias de la densidad se puede escribir como

$$\rho_\lambda(r) = \rho_0(r) + \Delta\rho(r), \quad (13)$$

donde $\Delta\rho(r)$ está dado por

$$\Delta\rho(r) = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \rho^{(k)}(r). \quad (14)$$

La parte universal del funcional del sistema perturbado se puede escribir como

$$\begin{aligned} F[\rho_\lambda(r)] &= F[\rho_0(r) + \Delta\rho(r)] = \\ &= F[\rho_0(r)] + \int dr_1 \left[\frac{\delta F}{\delta \rho(r_1)} \right]_N \bigg|_{\lambda=0} \Delta\rho(r_1) + \\ &+ \frac{1}{2!} \iint dr_1 dr_2 \left[\frac{\delta^2 F}{\delta \rho(r_1) \delta \rho(r_2)} \right]_N \bigg|_{\lambda=0} \Delta\rho(r_1) \Delta\rho(r_2) + \dots, \end{aligned} \quad (15)$$

donde las derivadas funcionales se evalúan para el sistema no perturbado y al escribir la Ec.(15) se ha hecho la suposición de que la perturbación no provoca un cambio en el número de partículas.

Si se definen

$$F^{O(k)}(r^k) = \left[\frac{\delta^k F}{\delta \rho(r_1) \delta \rho(r_2) \dots \delta \rho(r_k)} \right]_N \bigg|_{\lambda=0}, \quad (16)$$

y

$$\Delta^k \rho(r^k) = \Delta \rho(r_1) \Delta \rho(r_2) \cdots \Delta \rho(r_k) , \quad (17)$$

entonces el desarrollo en series de F se puede escribir en forma compacta como

$$F[\rho_\lambda(r)] = F[\rho_0(r)] + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \int_{\Gamma_k} dr^k F^{(k)}(r^k) \Delta^k \rho(r^k) . \quad (18)$$

Usando la Ec.(14) y después de hacer algo de álgebra, se puede demostrar que, para $k \geq 2$,

$$\begin{aligned} \Delta^k \rho(r^k) = & \sum_{\ell=k}^{\infty} \lambda^\ell \sum_{k_1=0}^{\ell-k+1} \sum_{k_2=0}^{\ell-k+2-k_1} \cdots \sum_{k_{k-1}=0}^{\ell-1-\sum_{j=1}^{k-2} k_j} \rho^{(k_1)}(r_1) \rho^{(k_2)}(r_2) \cdots \\ & \cdots \rho^{(\ell-\sum_{j=1}^{k-1} k_j)}(r_k) , \quad k \geq 2 . \end{aligned} \quad (19)$$

Para $k=1$, de acuerdo con la Ec.(14),

$$\Delta^1 \rho(r^1) = \Delta \rho(r_1) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \lambda^\ell \rho^{(\ell)}(r_1) . \quad (20)$$

Substituyendo las Ecs.(19)-(20) en la expresión para el desarrollo funcional de la parte universal (Ec.(18)), y agrupando potencias iguales de λ , se obtiene que

$$\begin{aligned} F[\rho_\lambda(r)] = & F[\rho_0(r)] + \lambda \int dr_1 F^{(1)}(r_1) \rho^{(1)}(r_1) + \\ & + \sum_{\ell=2}^{\infty} \lambda^\ell \left[\int dr_1 F^{(1)}(r_1) \rho^{(\ell)}(r_1) + \sum_{k=2}^{\ell} \frac{1}{k!} \int_{\Gamma_k} dr^k F^{(k)}(r^k) \cdot \right. \\ & \left. \cdot \sum_{k_1=0}^{\ell-k+1} \sum_{k_2=0}^{\ell-k+2-k_1} \cdots \sum_{k_{k-1}=0}^{\ell-1-\sum_{j=1}^{k-2} k_j} \rho^{(k_1)}(r_1) \rho^{(k_2)}(r_2) \cdots \rho^{(\ell-\sum_{j=1}^{k-1} k_j)}(r_k) \right] . \end{aligned} \quad (21)$$

Por otro lado, substituyendo la Ec.(8) para el potencial perturbativo y el desarrollo en series de potencias de la densidad (Ec.(10)) en el segundo término del lado derecho de la Ec.(7), se tiene que

$$\begin{aligned} \int dr \rho_{\lambda}(r) v_{\lambda}(r) &= \int dr \rho_0(r) v(r) + \\ &+ \lambda \left[\int dr \left[\rho_0(r) \psi(r) + \rho^{(1)}(r) \psi_0(r) \right] \right] + \\ &+ \sum_{\ell=2}^{\infty} \lambda^{\ell} \int dr \left[\rho^{(\ell-1)}(r) v(r) + \rho^{(\ell)}(r) v_0(r) \right]. \end{aligned} \quad (22)$$

De esta manera, substituyendo las Ecs.(21)-(22) en el funcional de la energía para el sistema perturbado (Ec.(7)), usando el desarrollo en series de potencias de la energía (Ec.(9)) y agrupando potencias iguales del parámetro de perturbación, se obtienen las siguientes expresiones para las diferentes contribuciones a la energía:

$$E^{(0)} = F[\rho_0(r)] + \int dr \rho_0(r) \psi_0(r), \quad (23a)$$

$$E^{(1)} = \int dr_1 \left[\rho^{(1)}(r_1) \left[F^{(0(1)}(r_1) + \psi_0(r_1) \right] + \rho_0(r_1) \psi(r_1) \right], \quad (23b)$$

y

$$\begin{aligned} E^{(\ell)} &= \int dr_1 \left[\rho^{(\ell)}(r_1) \left[F^{(0(1)}(r_1) + \psi_0(r_1) \right] + \rho^{(\ell-1)}(r_1) \psi(r_1) \right] + \\ &+ \sum_{k=2}^{\ell} \frac{1}{k!} \int_{\Gamma_k} dr^k F^{(0(k)}(r^k). \end{aligned} \quad (23c)$$

$$\cdot \sum_{k_1=0}^{\ell-k+1} \sum_{k_2=0}^{\ell-k+2-k_1} \dots \sum_{k_{k-1}=0}^{\ell-1-\sum_{j=1}^{k-1} k_j} \rho^{(k_1)}(r_1) \rho^{(k_2)}(r_2) \dots \rho^{(\ell-\sum_{j=1}^{k-1} k_j)}(r_k),$$

donde esta última expresión es válida para $\ell \geq 2$.

Para reducir estas expresiones se utiliza la transformada de Legendre

$\mathcal{L}_2(N, \rho] = F(N, \rho]$ (ver la Ec.(13b) del capítulo anterior). Una de las ecuaciones de estado en esta representación es (ver la segunda igualdad en (15b) del capítulo anterior)

$$\left[\frac{\delta \mathcal{L}_2}{\delta \rho(r_1)} \right]_N = \left[\frac{\delta F}{\delta \rho(r_1)} \right]_N = - \psi(r_1) . \quad (24)$$

Así, de acuerdo con la notación empleada en este capítulo se tiene que

$$F^{(1)}(r_1) = - \psi_0(r_1) , \quad (25)$$

y para el resto de las derivadas funcionales

$$F^{(k)}(r^k) = - \left[\frac{\delta^{k-1} \psi_0(r_1)}{\delta \rho(r_2) \delta \rho(r_3) \cdots \delta \rho(r_k)} \right]_N = - \psi_0^{(k-1)}(r^k) , \text{ para } k \geq 2. \quad (26)$$

Substituyendo las Ecs.(25)-(26) en las Ecs.(23), las diferentes correcciones a la energía son:

$$E^{(0)} = F[\rho_0(r)] + \int dr \rho_0(r) \psi_0(r) , \quad (27a)$$

$$E^{(1)} = \int dr_1 \rho_0(r_1) \psi(r_1) , \quad (27b)$$

y

$$E^{(\ell)} = \int dr_1 \rho^{(\ell-1)}(r_1) \psi(r_1) - \sum_{k=2}^{\ell} \frac{1}{k!} \int_{\Gamma_k} dr^k \psi_0^{(k-1)}(r^k) . \quad (27c)$$

$$\cdot \sum_{k_1=0}^{\ell-k+1} \sum_{k_2=0}^{\ell-k+2-k_1} \cdots \sum_{k_{k-1}=0}^{\ell-1-\sum_{j=1}^{k-1} k_j} \rho^{(k_1)}(r_1) \rho^{(k_2)}(r_2) \cdots \rho^{(\ell-\sum_{j=1}^{k-1} k_j)}(r_k) .$$

Ahora, para poder reducir estas expresiones, se requiere conocer a las derivadas de la densidad respecto al parámetro de perturbación y evaluarlas para el sistema no perturbado.

Para $k = 1$,

$$\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \lambda} = \int d\mathbf{r}'_1 \left[\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \psi_\lambda(\mathbf{r}'_1)} \right]_N \frac{\delta \psi_\lambda(\mathbf{r}'_1)}{\delta \lambda}, \quad (28)$$

donde se ha usado la regla de la cadena de funcionales. De acuerdo con la Ec.(8), esta última expresión se reduce a

$$\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \lambda} = \int d\mathbf{r}'_1 \chi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_1; \lambda) \psi(\mathbf{r}'_1). \quad (29)$$

En esta expresión se ha definido la *función de respuesta de primer orden* o *función de respuesta lineal* para el sistema perturbado:

$$\chi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_1; \lambda) = \left[\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \psi_\lambda(\mathbf{r}'_1)} \right]_N. \quad (30)$$

Usando la Ec.(29) y la expresión para $\rho^{(1)}$ (Ec.(12)), se tiene que

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'_1 \chi_1^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_1) \psi(\mathbf{r}'_1), \quad (31)$$

donde χ_1^0 es la función de respuesta lineal del sistema no perturbado.

Para el caso general se tiene que

$$\begin{aligned} \rho^{(k)}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{k!} \int_{\Gamma_k} d\mathbf{r}'^k \chi_k^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'^k) \psi^k(\mathbf{r}'^k) = \\ &= \frac{1}{k!} \iint \cdots \int d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \cdots d\mathbf{r}'_k \chi_k^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_k) \psi(\mathbf{r}'_1) \psi(\mathbf{r}'_2) \cdots \psi(\mathbf{r}'_k), \end{aligned} \quad (32)$$

donde

$$\chi_k^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'^k) = \left[\frac{\delta^k \rho(\mathbf{r})}{\delta \psi_0(\mathbf{r}'_1) \delta \psi_0(\mathbf{r}'_2) \cdots \delta \psi_0(\mathbf{r}'_k)} \right]_N \quad (33)$$

es la *función de respuesta de orden k* para el sistema no perturbado.

Si centramos la atención en la corrección de segundo orden a la energía entonces, de acuerdo con la Ec.(27c),

$$E^{(2)} = \int dr_1 \rho^{(1)}(r_1) \left[\psi(r_1) - \frac{1}{2} \int dr_2 \psi_0^{(1)}(r_1, r_2) \rho^{(1)}(r_2) \right]. \quad (34)$$

Substituyendo las Ecs. (26) y (31) en la integral que aparece dentro del paréntesis cuadrado de la última ecuación, se tiene que

$$E^{(2)} = \int dr_1 \rho^{(1)}(r_1) \left[\psi(r_1) - \frac{1}{2} \int dr_2' \psi(r_2') \int dr_2 \left[\frac{\delta \psi_0(r_1)}{\delta \rho(r_2)} \right]_N \left[\frac{\delta \rho(r_2)}{\delta \psi_0(r_2')} \right]_N \right], \quad (35)$$

la cual usando la propiedad

$$\int dr_2 \left[\frac{\delta \psi_0(r_1)}{\delta \rho(r_2)} \right]_N \left[\frac{\delta \rho(r_2)}{\delta \psi_0(r_2')} \right]_N = \delta(r_1 - r_2'),$$

se reduce a

$$E^{(2)} = \frac{1}{2!} \int dr_1 \rho^{(1)}(r_1) \psi(r_1). \quad (36)$$

Finalmente, substituyendo la Ec. (31) en esta última expresión se encuentra que

$$E^{(2)} = \frac{1}{2!} \iint dr_1 dr_2 \chi_1^0(r_1, r_2) \psi(r_1) \psi(r_2), \quad (37)$$

la cual en términos de la derivada funcional de la densidad con respecto al potencial externo se puede escribir como

$$E^{(2)} = \frac{1}{2!} \iint dr_1 dr_2 \left[\frac{\delta \rho(r_1)}{\delta \psi_0(r_2)} \right]_N \psi(r_1) \psi(r_2). \quad (38)$$

Siguiendo un procedimiento similar al mostrado arriba para la corrección de segundo orden, se puede demostrar que para el caso general

$$\begin{aligned}
E^{(k)} &= \frac{1}{k!} \int_{\Gamma_k} dr^k \chi_k^0(r^k) \psi^k(r^k) = \\
&= \frac{1}{k!} \int \cdots \int dr_1 dr_2 \cdots dr_k \left[\frac{\delta^{k-1} \rho(r_1)}{\delta \psi_0(r_2) \delta \psi_0(r_3) \cdots \delta \psi_0(r_k)} \right]_N \psi(r_1) \psi(r_2) \cdots \psi(r_k) .
\end{aligned} \tag{39}$$

Substituyendo las Ecs. (27a), (27b) y (39) en el desarrollo en series de potencias de la energía, Ec. (11), se tiene que

$$\begin{aligned}
E[\rho_\lambda(r)] &= \left[F[\rho_0] + \int dr \rho_0(r) \psi_0(r) \right] + \lambda \int dr_1 \rho_0(r_1) \psi(r_1) + \\
&+ \sum_{k=2}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} \int_{\Gamma_k} dr^k \rho^{(k-1)}(r^k) \psi^k(r^k) ,
\end{aligned} \tag{40}$$

donde

$$\rho^{(k-1)}(r^k) = \left[\frac{\delta^{k-1} \rho(r_1)}{\delta \psi_0(r_2) \delta \psi_0(r_3) \cdots \delta \psi_0(r_k)} \right]_N . \tag{41}$$

Reconociendo que el primer término del lado derecho de la Ec. (40) es la energía del sistema no perturbado, y definiendo

$$\Delta \psi(r) = \lambda \psi(r) , \tag{42}$$

entonces la Ec. (40) se puede escribir como

$$\begin{aligned}
E[\rho_0(r) + \Delta \rho(r)] &= E[\rho_0] + \int dr_1 \rho_0(r_1) \Delta \psi(r_1) + \\
&+ \sum_{k=2}^{\infty} \frac{1}{k!} \int_{\Gamma_k} dr^k \rho^{(k-1)}(r^k) \Delta^k \psi(r^k) .
\end{aligned} \tag{43}$$

Ahora, de acuerdo con la Ec. (11) del capítulo anterior se tiene que

$$\rho^{(k-1)}(r^k) = \left[\frac{\delta^k E}{\delta \psi(r_1) \delta \psi(r_2) \cdots \delta \psi(r_k)} \right]_N \bigg|_{\psi_0} = E_0^{(k)}(r^k) . \tag{44}$$

Substituyendo las Ecs. (44) en la Ec. (43) se encuentra que

$$E[\rho_0(r) + \Delta\rho(r)] = E[\rho_0] + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \int_{\Gamma_k} dr^k E_0^{(k)}(r^k) \Delta^k \psi(r^k) . \quad (45)$$

La Ec. (45) es el desarrollo en series de Taylor funcional de la energía (ver Ec. (6)), con lo cual hemos demostrado el isomorfismo entre el desarrollo en series de Taylor con un esquema basado en la filosofía convencional de la teoría de perturbaciones aplicado a la TFD.

Para encontrar la relación que guarda el formalismo desarrollado en las líneas anteriores con la teoría de perturbaciones de la mecánica cuántica, considere el hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_0^N + \lambda \hat{H}' , \quad (46)$$

donde $\hat{H}_0^N$ representa al hamiltoniano del sistema no perturbado, el cual contiene N partículas, λ es el parámetro de perturbación y $\hat{H}'$ es la perturbación. Si esta última es provocada por la aplicación de un campo externo, entonces $\hat{H}'$ se puede escribir como

$$\hat{H}' = \int dr \hat{\rho}^N(r) \psi(r) , \quad (47)$$

donde $\hat{\rho}^N(r)$ es el operador de densidad que en la representación de coordenadas está dado por

$$\hat{\rho}^N(r) = \sum_{i=1}^N \delta(r-r_i) , \quad (48)$$

y $\psi(r)$ es el potencial externo.

La ecuación de Schrödinger para el sistema no perturbado es

$$\hat{H}_0^N |\nu\rangle = E_\nu |\nu\rangle , \quad \nu=0,1,2,\dots \quad (49)$$

donde el ket es la función de onda para el sistema con N partículas:

$$|\nu\rangle = \Psi_\nu(r_1, \dots, r_N) = \Psi_\nu(r^N) . \quad (50)$$

Por otro lado, la ecuación de Schrödinger para el sistema perturbado es

$$\hat{H} \Psi_{\nu}(\mathbf{r}^N; \lambda) = E_{\nu}(\lambda) \Psi_{\nu}(\mathbf{r}^N; \lambda) \quad (51)$$

Suponiendo que el estado basal es no degenerado, y siguiendo el procedimiento normal de la teoría de perturbaciones, se proponen los desarrollos

$$E_0(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_0^{(k)} \quad , \quad (52)$$

y

$$\Psi_0(\mathbf{r}^N; \lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \phi_0^{(k)}(\mathbf{r}^N) \quad , \quad (53)$$

donde $E_0^{(k)}$ y $\phi_0^{(k)}$ son las correcciones de orden k a la energía y función de onda, respectivamente.

Limitando la presentación a las correcciones de segundo orden en la energía y primero en la función de onda, la mecánica cuántica establece que

$$E_0^{(1)} = \langle 0 | \hat{H}' | 0 \rangle \quad , \quad (54)$$

$$E_0^{(2)} = \sum_{\nu}' \frac{\langle \nu | \hat{H}' | 0 \rangle \langle 0 | \hat{H}' | \nu \rangle}{E_0 - E_{\nu}} \quad , \quad (55)$$

y

$$\phi_0^{(1)}(\mathbf{r}^N) = \sum_{\nu}' \frac{\langle \nu | \hat{H}' | 0 \rangle}{E_0 - E_{\nu}} |\nu\rangle \quad , \quad (56)$$

donde la prima en la sumatorias indica la exclusión del término $\nu=0$.

Si la perturbación es del tipo indicado en la Ec.(47), entonces los elementos de la matriz H' se pueden escribir como

$$H'_{\nu\mu} = \langle \nu | \hat{H}' | \mu \rangle = \int d\mathbf{r} \rho_{\nu\mu}(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}) \quad , \quad (57)$$

donde $\rho_{\nu\mu}(\mathbf{r})$ es la densidad de transición, la cual se define como

$$\rho_{\nu\mu}(\mathbf{r}) = \langle \nu | \hat{\rho}^N(\mathbf{r}) | \mu \rangle \quad (58)$$

Substituyendo la Ec.(57) en las Ecs.(54)-(55) se encuentra que

$$E_o^{(1)} = \int d\mathbf{r} \rho_o(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (59)$$

y

$$E_o^{(2)} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left[\sum_{\nu} \frac{\rho_{\nu o}(\mathbf{r}_1) \rho_{o\nu}(\mathbf{r}_2)}{E_o - E_{\nu}} \right] \psi(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_2) \quad (60)$$

donde

$$\rho_o(\mathbf{r}) = \rho_{oo}(\mathbf{r}) = \langle 0 | \hat{\rho}^N(\mathbf{r}) | 0 \rangle \quad (61)$$

es la densidad del sistema no perturbado.

Por otro lado, la densidad del sistema perturbado se puede escribir como

$$\begin{aligned} \rho_{\lambda}(\mathbf{r}) &= \langle \Psi_o(\mathbf{r}^N; \lambda) | \hat{\rho}^N(\mathbf{r}) | \Psi_o(\mathbf{r}^N; \lambda) \rangle = \\ &= \rho_o(\mathbf{r}) + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \sum_{\ell=0}^k \langle \phi_o^{(\ell)}(\mathbf{r}^N) | \hat{\rho}^N(\mathbf{r}) | \phi_o^{(k-\ell)}(\mathbf{r}^N) \rangle \quad (62) \end{aligned}$$

donde se usó la Ec.(53) para la función de onda del estado basal del sistema no perturbado.

Comparando la Ec.(10) con la Ec.(62) se ve que la k-ésima corrección a la densidad está dada por

$$\rho^{(k)}(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=0}^k \langle \phi_o^{(\ell)}(\mathbf{r}^N) | \hat{\rho}^N(\mathbf{r}) | \phi_o^{(k-\ell)}(\mathbf{r}^N) \rangle \quad , \quad k \geq 1 \quad (63)$$

En particular para el caso $k=1$, al substituir la Ec.(56) para la corrección a primer orden de la función de onda, y la Ec.(57) para los elementos de matriz, se encuentra que

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \left[2 \operatorname{Re} \sum_{\nu} \frac{\rho_{\nu o}(\mathbf{r}) \rho_{o\nu}(\mathbf{r}')}{E_o - E_{\nu}} \right] \psi(\mathbf{r}') \quad (64)$$

donde Re denota a la parte real de un número complejo.

Al comparar la Ec.(31) con esta última expresión se encuentra la siguiente relación entre la función de respuesta lineal y las densidades de transición:

$$\chi_1^0(r, r') = \left[\frac{\delta \rho(r)}{\delta \psi_0(r')} \right]_N = 2 \operatorname{Re} \sum_v \frac{\rho_{v0}(r) \rho_{0v}(r')}{E_0 - E_v} \quad (65)$$

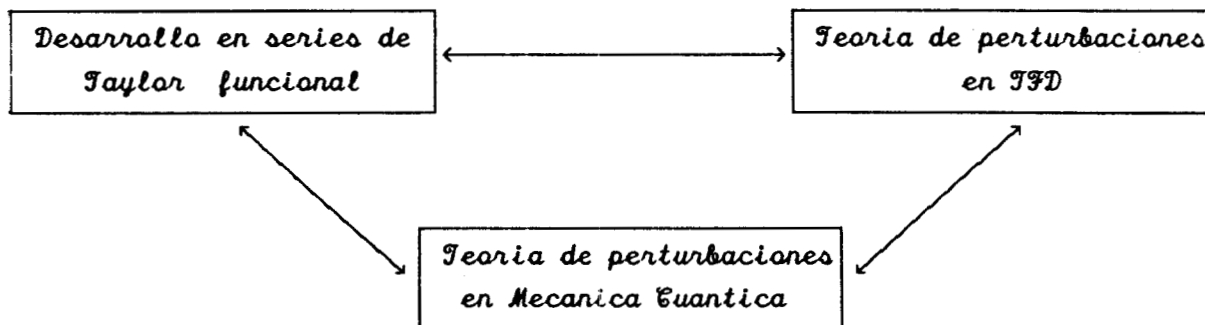
Por otro lado, si a la Ec.(60) se suma su complejo conjugado y se recuerda que la energía es real, entonces se encuentra que la corrección de segundo orden a la energía se puede expresar como

$$E^{(2)} = \iint dr dr' \left[\operatorname{Re} \sum_v \frac{\rho_{v0}(r) \rho_{0v}(r')}{E_0 - E_v} \right] \psi(r) \psi(r') \quad (66)$$

Substituyendo la Ec.(65), esta última expresión se reduce a

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \left[\frac{\delta \rho(r)}{\delta \psi_0(r')} \right]_N \psi(r) \psi(r') \quad (67)$$

Así, al comparar las Ecs.(27b) y (38) con las Ecs.(59) y (67) se puede concluir que, al menos hasta segundo orden, existe una relación uno-a-uno entre el desarrollo en series de potencias funcional, la teoría de perturbaciones en la TFD y la teoría de perturbaciones en la mecánica cuántica. De una manera esquemática, el siguiente cuadro resume esta conclusión.



PARA ESTADOS BASALES

Ahora, substituyendo la reducci3n exacta de la funci3n de respuesta en t3rminos de la blandura global, la blandura local y el kernel de la misma (Ec.(62) del capitulo anterior) en la Ec.(38) se obtiene que⁷⁹

$$E^{(2)} = \left[\frac{1}{S^0} \left[\int dr s^0(r) \psi(r) \right]^2 - \iint dr dr' s^0(r, r') \psi(r) \psi(r') \right] . \quad (68)$$

Esta expresi3n, a pesar de ser interesante y exacta, resulta poco pr3ctica dada la dificultad de tener a la mano una manera relativamente sencilla de conocer el kernel de la blandura. Para poder ir m3s all3, se substituye en la Ec.(38) la reducci3n de la funci3n de respuesta dentro de la aproximaci3n local (Ec.(67) del capitulo anterior) y se obtiene⁷⁹

$$E^{(2)} = S^0 \left[\left[\int dr f^0(r) \psi(r) \right]^2 - \int dr f^0(r) \left[\psi(r) \right]^2 \right] . \quad (69)$$

Introduciendo la siguiente notaci3n

$$\langle \psi(r) \rangle_f = \int dr f(r) \psi(r) , \quad (70)$$

para denotar el valor esperado de ψ respecto a la funci3n de Fukui, entonces la Ec.(69) se puede escribir como

$$E^{(2)} = S^0 \left[\langle \psi(r) \rangle_{f^0}^2 - \langle (\psi(r)) \rangle_{f^0}^2 \right] , \quad (71)$$

o haciendo un poco de 3lgebra,

$$E^{(2)} = - S^0 \langle [\psi(r) - \langle \psi(r) \rangle_{f^0}]^2 \rangle_{f^0} . \quad (72)$$

Esta 3ltima expresi3n proporciona una interpretaci3n muy interesante

para la corrección de segundo orden; si la función de Fukui es una función de distribución de probabilidades (normalizada y positiva definida), entonces la corrección a segundo orden está directamente relacionada con las fluctuaciones respecto a la función de Fukui del potencial perturbativo.

Substituyendo la Ec.(67) del capítulo anterior en la Ec.(31) se obtiene que

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = -S^0 f^0(\mathbf{r}) \left[\psi(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' f^0(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \right], \quad (73)$$

la cual, dentro de la aproximación local, proporciona una manera alternativa de calcular la densidad inducida en términos de la blandura global y la función de Fukui del sistema no perturbado. Es claro que esta expresión satisface la condición $\int d\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) = 0$.

El primer término de la Ec.(73) es la componente local que determina el cambio de la densidad en el punto $\mathbf{r}$ debido a la acción del potencial en ese punto, mientras que el segundo término representa la contribución no local, la cual da el cambio de la densidad en el punto $\mathbf{r}$ debido a la influencia del potencial perturbativo en todo el espacio.

Así, se ha encontrado una expresión que satisface las propiedades básicas de la función de respuesta estática. Para átomos y moléculas esta expresión puede ser muy útil puesto que S^0 y $f^0(\mathbf{r})$ se pueden determinar calculando la densidad electrónica y la energía para varios valores de N y llevando a cabo una derivación numérica. Este procedimiento implica que aun cuando la derivación de la Ec.(73) está basada en el marco teórico proporcionado por la TFD, se puede evitar el problema del desconocimiento del funcional de HK y usar cualquier método basado en la función de onda para calcular tanto la densidad como la energía.

III.2 POLARIZABILIDAD DIPOLAR ESTATICA.

En esta sección se presenta la aplicación del formalismo desarrollado en la sección anterior para el cálculo de la polarizabilidad dipolar estática.⁷⁹ Para ello, considere que el potencial perturbativo es el debido a un campo eléctrico uniforme, esto es

$$\psi(r) = r \cdot E, \quad (74)$$

donde E es el vector de campo eléctrico.

Substituyendo la Ec.(74) en la Ec.(72) y recordando que la polarizabilidad dipolar estática es la segunda derivada de la energía con respecto al campo externo aplicado, se encuentra que

$$\underline{\alpha} = S^0 \left[\langle rr \rangle_f^0 - \langle r \rangle_f^2 \right]. \quad (75)$$

Esta expresión nos permite interpretar al tensor de polarizabilidad $\underline{\alpha}$ como una medida de las fluctuaciones del valor esperado de la diáda rr respecto a la función de Fukui. También se puede ver que la contribución principal a la polarizabilidad de un átomo, molécula o sólido proviene de los electrones de valencia, pues los valores significativos de $f(r)$ se encuentran ubicados en la región de valencia. De hecho, como se señaló en el capítulo anterior, cuando se desprecian los efectos de relajación, la función de Fukui se puede aproximar por $f(r) \approx |\phi_{\text{HOMO}}(r)|^2$.

Para el caso de un sistema atómico se puede demostrar que el segundo término del lado derecho de la Ec.(75) es nulo, mientras que para el primero sólo es necesario considerar los elementos diagonales del tensor de polarizabilidad. Así,

$$\alpha = S^0 \int dr r^2 \cos^2 \theta f(r) \quad (76)$$

De acuerdo con la Ec.(73), la densidad de momento dipolar inducido es proporcional al producto $S^0 f^0(r)$, ya que el segundo término de esta expresión se anula para el caso atómico. En apoyo de este resultado se pueden comparar las gráficas de $\alpha(r)$ de Stott y Zaremba⁴⁶ con las gráficas de la función de Fukui.⁸⁵ Por otro lado, la Ec.(76) establece que la polarizabilidad es directamente proporcional a la blandura global, lo cual ha sido propuesto empíricamente desde hace un buen número de años⁸⁶ y muy recientemente, Politzer⁸⁷ encontró una correlación lineal entre la polarizabilidad y la cantidad $(I - A)^{-1}$ que no es más que la aproximación por diferencias finitas para la blandura.

Para poder calcular la polarizabilidad es necesario desarrollar un método que permita el cálculo tanto de la blandura global como de la función de Fukui. Un camino es recurrir a la aproximación por diferencias finitas. En este caso, la polarizabilidad toma la siguiente forma:

$$\alpha \approx \frac{1}{I - A} \left[\int dr r^2 \cos^2 \theta \rho^-(r) - \int dr r^2 \cos^2 \theta \rho^+(r) \right] \quad (77)$$

donde ρ^- y ρ^+ son las densidades electrónicas del anión y del catión del átomo correspondiente las cuales se pueden obtener a partir de cualquier método de estructura atómica (HF, KS, CI, etc.). Un punto importante de señalar es que para ser consistentes es necesario que S^0 y $f^0(r)$ se calculen siguiendo el mismo procedimiento. El caso más simple es aquel donde el anión y el catión tienen simetría esférica (capas cerradas) el cual corresponde a los metales alcalinos. La simplicidad radica en que para densidades esféricamente simétricas, las integrales en la Ec.(77) se reducen

al cálculo de los valores esperados de r^2 de la densidad total.

Para mostrar la validez de la expresión que se dedujo anteriormente para la polarizabilidad atómica dentro de la aproximación local, en la Fig.1 se presenta la gráfica de la polarizabilidad experimental⁸⁹ de una muestra de 18 átomos de la tabla periódica, cuya incertidumbre en la medición experimental de la polarizabilidad es menor o igual al 2%, contra la blandura global, calculada por el esquema de diferencias finitas descrito anteriormente. El potencial de ionización y la afinidad electrónica necesarios para calcular la blandura global, se determinaron a partir de los valores de energía total de Clementi y Roetti.⁸⁸

Por otro lado, en la Fig.2 se muestra la gráfica de la polarizabilidad experimental contra el producto de la blandura global por el valor esperado de r^2 de la función de Fukui, donde este último se calculó por diferencias finitas utilizando los momentos de las densidades reportados por Fraga y Malli.⁹⁰ En ambas gráficas se muestra la línea recta ajustada por mínimos cuadrados. Los coeficientes de correlación para estas líneas rectas son 0.76895 y 0.97557, respectivamente. De esta manera, se puede concluir que, efectivamente, existe una correlación lineal entre la polarizabilidad y la blandura global atómicas, la cual mejora notablemente cuando se considera la dependencia de la polarizabilidad con el valor esperado de r^2 de la función de Fukui. Estos resultados apoyan la dependencia lineal entre la polarizabilidad y el producto $S \langle r^2 \rangle_f$, pero es necesario señalar que la pendiente de la recta ajustada en la Fig.2 es 1.94 . Lo anterior nos permite concluir que la expresión para la polarizabilidad dentro de la aproximación local sirve exclusivamente como guía para establecer las cantidades atómicas relevantes que influyen a la polarizabilidad pero, los

resultados predichos por esta aproximación presentan serias discrepancias respecto a los valores experimentales.

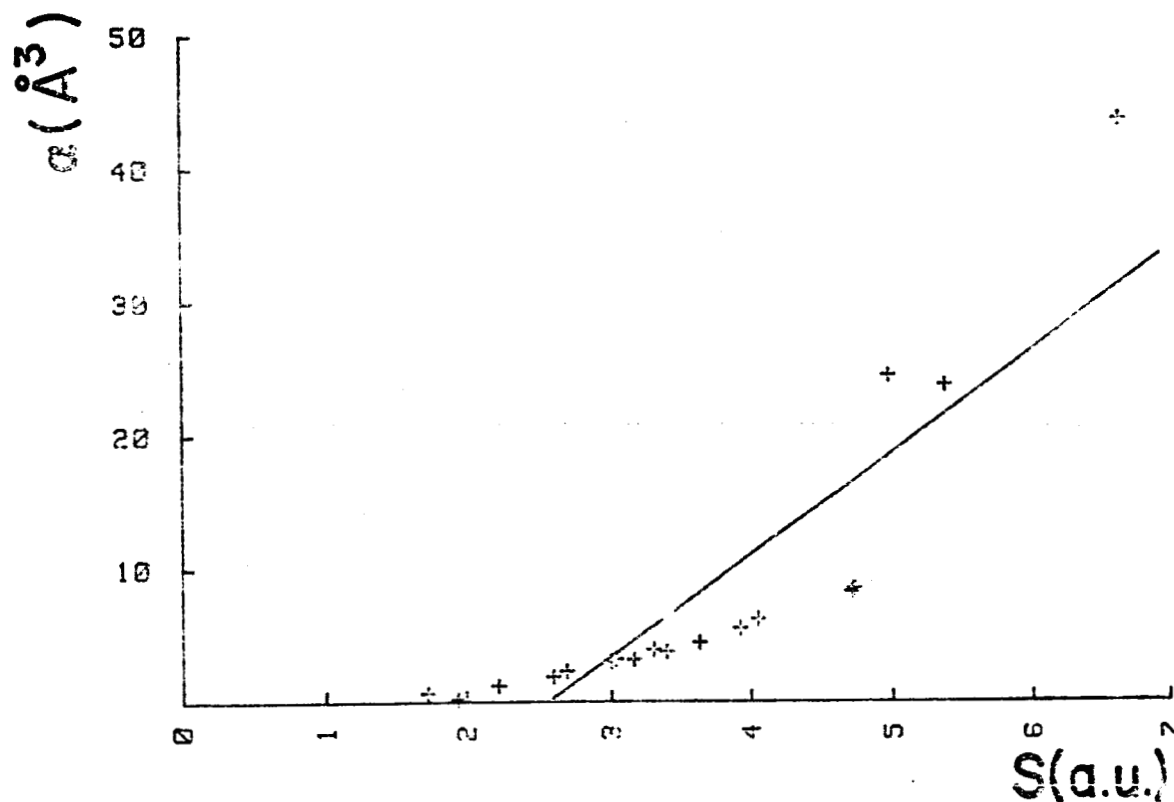


Figura 1. Gráfica de la polarizabilidad dipolar estática experimental (ref. 89) contra la blandura global calculada por diferencias finitas usando los datos Hartree-Fock de la referencia 88. La línea recta es el ajuste por mínimos cuadrados de los datos, los cuales se marcan con +.

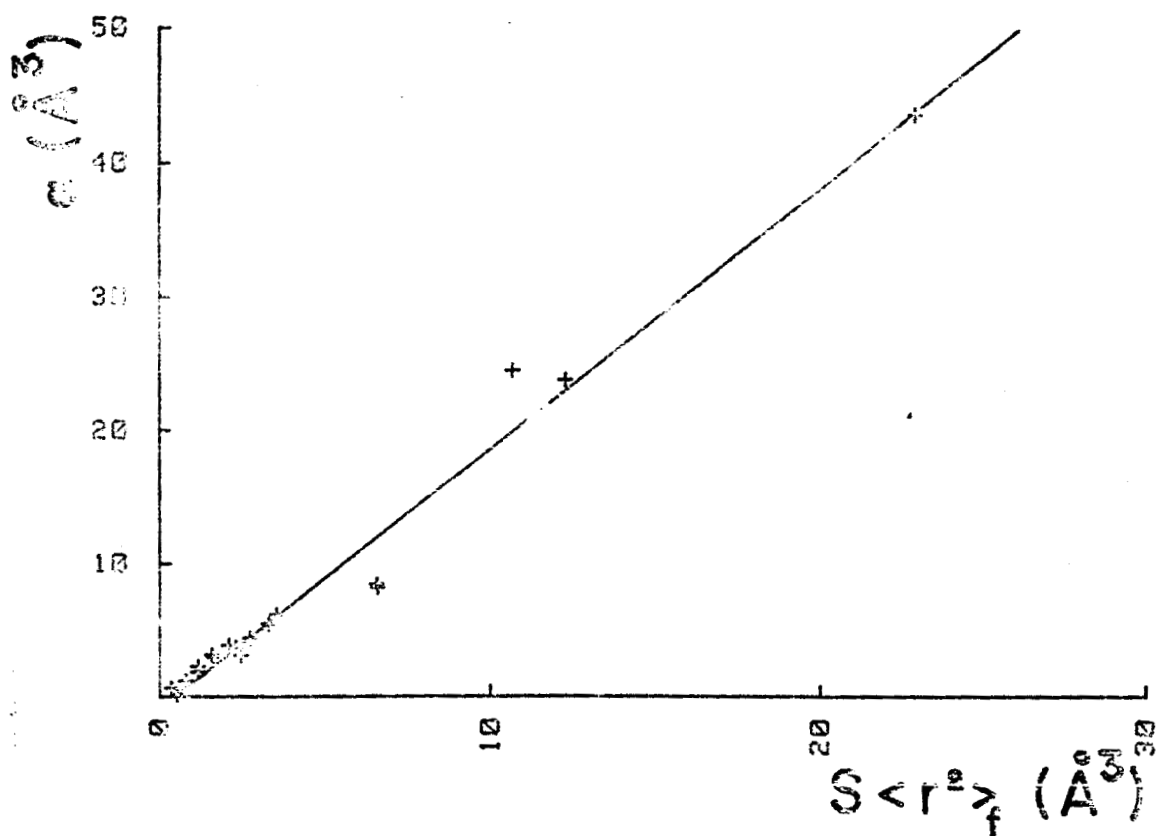


Figura 2. Gráfica de la polarizabilidad dipolar estática experimental (ref.89) contra el producto de la blandura global por el valor esperado de r^2 de la función de Fukui. La blandura se calculó de la misma forma que en la Fig.1 y el valor esperado de r^2 se obtuvo como se describe en el texto. La línea recta es el ajuste por mínimos cuadrados de los datos, los cuales se marcan con +.

III.3 ATOMOS CON DOS ELECTRONES.

Como una segunda aplicación del formalismo desarrollado en la primera sección de este capítulo, en la presente se muestra como la reducción de la función de respuesta en la aproximación local se puede utilizar para desarrollar un esquema de teoría de perturbaciones para sistemas con muchos electrones.⁸²

Para ello, considere como sistema de referencia a uno formado por N electrones independientes y no interactuantes en la presencia de un núcleo con carga nuclear Z , esto es, el sistema de referencia es un átomo hidrogenoide. En este caso, el potencial perturbativo $u(r)$ es un funcional de la $\rho(r)$ del sistema perturbado, la cual está dada por $\rho_0(r) + \Delta\rho(r)$, donde $\rho_0(r)$ es la densidad electrónica del átomo hidrogenoide con N electrones. Por lo anterior, sería necesario desarrollar un esquema de campo autoconsistente ya que $u(r)$ y $\rho(r)$ no son independientes. Sin embargo, como una primera estimación de la corrección a segundo orden a la energía, en este trabajo se desprecia la contribución de $\Delta\rho(r)$ al potencial $u(r)$.

Así, en el caso de un átomo con dos electrones, y de acuerdo con las Ecs. (27a)-(27b) y (69),

$$E^{(0)} = E[\rho_0, u_0] \quad , \quad (78)$$

$$E^{(1)} = \frac{1}{2} \int dr \rho_0(r) u(r) \quad , \quad (79)$$

y

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} S^0 \iint dr dr' f^0(r) \left[f^0(r') - \delta(r-r') \right] u(r) u(r') \quad , \quad (80)$$

donde

$$\rho_0(r) = \frac{2}{\pi} Z^3 e^{-2Zr} \quad , \quad (81)$$

y

$$v(r) = \frac{1}{2} \int dr' \frac{\rho_0(r')}{|r - r'|} \quad . \quad (82)$$

En esta última expresión, el factor de 1/2 proviene de cancelar la contribución de autointeracción del potencial coulombico total. S^0 y $f^0(r)$ son la blandura global y la función de Fukui de un sistema hidrogenoide, y se pueden estimar igualando la polarizabilidad dipolar estática local, dada por la Ec.(76), con la exacta,^{46,91} lo cual lleva a

$$S^0 f^0(r) = \frac{1}{\pi} \left[Z + \frac{1}{2} Z^2 r \right] e^{-2Zr} \quad . \quad (83)$$

Integrando esta última expresión y utilizando la normalización de la función de Fukui se encuentra que $S^0 = (7/4Z^2)$, y al substituir este valor en la Ec.(83) se tiene que

$$f^0(r) = \frac{4Z^2}{7\pi} \left[Z + \frac{1}{2} Z^2 r \right] e^{-2Zr} \quad . \quad (84)$$

Es interesante notar que el primer término de esta relación es prácticamente igual a la densidad del estado basal de un átomo hidrogenoide, y que el segundo introduce parte de la información de los estados excitados.

Usando las Ecs.(81), (82) y (84) en las Ecs.(78)-(80) se encuentra que, para un átomo de dos electrones,

$$E = -Z^2 + \frac{5}{8} Z - 0.126 \quad . \quad (85)$$

La corrección de segundo orden -0.126 es bastante aceptable cuando se compara con el valor exacto⁹² de -0.157, particularmente si se tiene presente que no se han incluido los efectos de autoconsistencia. Por otro lado, para

$Z=2$, la Ec. (85) da un valor de -2.876 para la energía total. Este valor se encuentra entre el correspondiente a Hartree-Fock (-2.862) y el valor exacto no relativista (-2.904), lo cual muestra que este procedimiento ha incorporado parte de la energía de correlación.

III.4 INTERACCION METAL-SOPORTE:

EL MODELO DE VACANCIAS DE OXIGENO.⁸³⁻⁸⁴

La posibilidad de que un catalizador metálico incremente su actividad a través de una interacción favorable con el soporte en que se encuentra, ha sido objeto de investigación durante muchos años.⁸³ En particular, la interacción entre metales de transición y cristales de óxidos es de interés no sólo científico sino tecnológico, pues se observan comportamientos muy diversos dependiendo de la estructura cristalina del soporte. Por ejemplo, en soportes de óxidos con la estructura de la fluorita se observan interacciones⁸³⁻⁸⁴ que provocan una gran dispersión del metal, gran adsorción, una buena actividad catalítica y una gran estabilidad térmica, bajo condiciones de oxidación hasta temperaturas cercanas a los 1400 K. Por otro lado, en soportes de óxidos con la estructura del rutilo, al reducir con H_2 a temperatura alta (700 - 1100 K) se observa un gran decremento en las propiedades de adsorción y en la actividad catalítica en muchas reacciones con hidrocarburos (ésta es una de las etapas del fenómeno denominado Strong Metal Support Interaction⁹⁵).

Recientemente⁸³ se ha propuesto un modelo para explicar la interacción metal-soporte descrita anteriormente. El modelo considera la posible ocupación de la vacancias de iones de oxígeno por átomos de metal. Estas

vacancias pueden aparecer por diversas razones: (a) deshidratando superficies hidroxiladas, (b) reduciendo algunos de los cationes por efectos químicos o disociación térmica, (c) reemplazando alguno de los cationes de un óxido no reducible por cationes de valencia menor, o (d) por combinación de todas las anteriores. Las vacancias pueden ubicarse en el interior del sólido o en la superficie (NIDOS) y pueden agruparse para formar canales (POZOS).

La ocupación de las vacancias por los átomos de metal puede representarse mediante la siguiente ecuación



la cual implica que la energía del átomo en el nido es menor que la energía del átomo en la superficie. Una vez ocupado el nido, puede ocurrir que el metal migre hacia el interior del sólido. Esto puede representarse como



o puede ocurrir que el metal se quede anclado en el nido



La posibilidad de que ocurran los procesos descritos en las Ecs.(87) y (88) depende entre otros factores del tamaño del átomo metálico y de la estructura de la subred de cationes: si ésta es muy cerrada la energía de activación para migrar de la superficie al interior puede ser muy elevada, aun cuando el átomo que ocupa el nido no sea muy grande (fluorita); por el contrario, si la subred de cationes es muy abierta (rutilo), el átomo aun cuando fuera grande podrá migrar fácilmente al interior del sólido y desaparecer de la superficie (entierro) provocando la pérdida de la actividad

catalítica.

En el caso representado por la Ec.(88), podemos distinguir dos situaciones extremas. El caso en el que el tamaño del nido es lo suficientemente grande para el metal que lo ocupa y el caso en el que el tamaño del nido es demasiado pequeño para el metal y éste se encuentra prácticamente sobre la superficie. En el primer caso, el metal queda bien anclado en un punto sobre la superficie y puede servir de semilla para formar un cristalito pequeño. Otros átomos anclados pueden actuar de la misma forma en otros puntos de la superficie dando como resultado una gran dispersión y buena actividad catalítica. En el segundo caso, el átomo está débilmente unido y se espera una tendencia mayor a unirse con otros átomos para formar cristales grandes con la consecuente disminución de la actividad catalítica. Desde luego, también se puede considerar el caso en el que ΔE de la Ec.(86) fuera mayor que cero, es decir, el átomo no se une a la superficie en el nido sino en algún otro punto (aquel donde $\Delta E < 0$). Esto nos lleva a una situación muy similar a la del caso anterior, por lo que también se esperaría una disminución de la actividad catalítica por la formación de cristales grandes.

De este análisis puede concluirse que la concordancia entre el "tamaño" del átomo y el tamaño del nido es un factor importante para lograr una buena dispersión y, por lo tanto, una buena actividad catalítica.

Para diseñar una estrategia que nos permita calcular la energía de interacción entre un átomo y un cristal iónico del tipo de la fluorita es necesario considerar varios factores. En primer lugar, no es fácil poder establecer el número mínimo de átomos necesarios para poder describir lo más fielmente posible las características electrónicas de la superficie y del

bulto del cristal. En el caso de la fluorita, una peculiaridad es el alto grado de ionicidad de los átomos en el cristal: cationes tetravalentes y aniones divalentes atrapados por la interacción coulombica de largo alcance. Así, si se intenta llevar a cabo un cálculo de orbitales moleculares, se estaría limitado a considerar muy pocos átomos del cristal aunado a la dificultad de poder describir correctamente la naturaleza iónica del cristal, con lo cual se corre el riesgo de describir una situación muy alejada de las características del sistema que interactúa con el átomo metálico. Por ejemplo, los cálculos reportados por Horsley⁹⁶ muestran una transferencia de carga fuerte entre el átomo metálico y el cristal. Esta transferencia puede disminuir o incluso desaparecer conforme se incrementa el número de átomos en el cristal.

Como una primera aproximación teórica del modelo propuesto arriba, y con el objeto de aplicar el formalismo desarrollado al principio de este capítulo, consideremos que no hay transferencia de carga entre el cristal y el metal. Así, el potencial electrostático generado por las cargas fijas de los iones en el cristal se considera como una perturbación sobre el átomo metálico neutro. Para poder incluir la deformación del metal a medida que se acerca a la superficie es necesario considerar, cuando menos, las correcciones a segundo orden.

El potencial electrostático generado por el cristal está dado por

$$\phi(r) = - \sum_i \left[\frac{Z_i}{|R_i - r|} - \int dr_i \frac{\rho_i(r_i)}{|R_i - r - r_i|} \right], \quad (89)$$

donde la suma corre sobre todos los iones en el cristal; Z_i y $\rho_i(r_i)$ son la carga nuclear y la densidad electrónica del i -ésimo ion. El sistema de coordenadas utilizado se muestra en la Fig.3. Como los iones tienen una

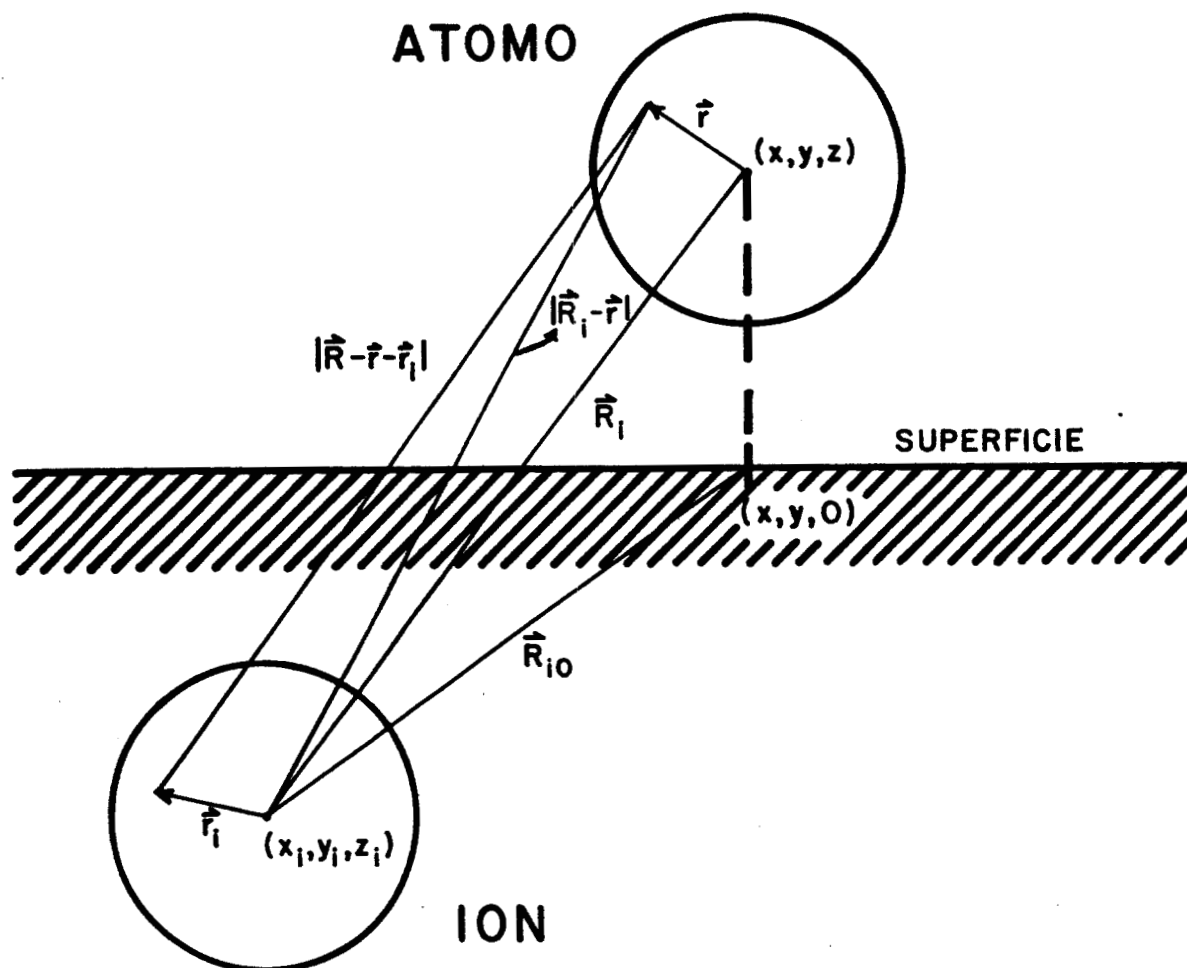


Figura 3. Geometría involucrada en la descripción de la interacción átomo-superficie.

configuración de capa cerrada,

$$\int dr_i \frac{\rho_i(r_i)}{|R_i - r - r_i|} = \frac{N_i}{|R_i - r|} +$$

$$+ 4\pi \int_{|R_i - r|}^{\infty} dr_i r_i^2 \rho_i(r_i) \left[\frac{1}{r_i} - \frac{1}{|R - r|} \right], \quad (90)$$

siendo N_i el número de electrones en el i -ésimo ion. El segundo término del lado derecho de esta expresión decae exponencialmente por lo que sólo contribuye a distancias pequeñas. Así, cuando el átomo se encuentra lejos de la superficie, la Ec. (89) se reduce a

$$\phi(r) = - \sum_i \frac{Q_i}{|R_i - r|}, \quad (91)$$

donde $Q_i = Z_i - N_i$ es la carga neta del i -ésimo ion en el cristal.

Substituyendo la Ec. (91) en la Ec. (27a) y suponiendo que el átomo neutro es esféricamente simétrico, se obtiene que

$$E^{(1)} = \sum_i Q_i 4\pi \int_{R_i}^{\infty} dr r^2 \rho(r) \left[\frac{1}{R_i} - \frac{1}{r} \right]. \quad (92)$$

Dado que cada uno de los términos de la sumatoria decae exponencialmente y como la suma está formada por contribuciones tanto positivas como negativas que tienden a cancelarse, podemos concluir que la corrección a primer orden es importante cuando el átomo se encuentra cerca del cristal.

Por otro lado, substituyendo la Ec. (91) en la Ec. (69) se obtiene que, dentro de la aproximación local,

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} S^0 \left\{ \left[\int dr f^0(r) \sum_i \frac{Q_i}{|R_i - r|} \right]^2 - \int dr f^0(r) \sum_{i,j} \frac{Q_i Q_j}{|R_i - r| |R_j - r|} \right\} \quad (93)$$

Utilizando el desarrollo binomial y reconociendo que la polarizabilidad de un átomo esférico está dada por

$$\alpha = \frac{1}{3} S^0 \int dr r^2 f^0(r) \quad , \quad (94)$$

se obtiene que el término líder de la corrección a segundo orden es

$$E^{(2)} \approx -\frac{1}{2} \alpha \sum_{i,j} \frac{Q_i Q_j}{R_i^2 R_j^2} + O(R^{-6}) \quad (95)$$

Es importante señalar que si desde un principio se hubiese impuesto la aproximación de pares, entonces en la Ec.(95) sólo habrían aparecido los términos con $i = j$, los cuales corresponden a la energía de inducción que resulta de la interacción entre una carga puntual y una densidad de carga. De aquí que el resultado obtenido es más general, pues los términos con $i \neq j$ representan contribuciones que involucran simultáneamente al átomo y a dos iones, lo que implica la inclusión de efectos de muchos cuerpos en la Ec.(95).

Comparando la contribución de primer orden con la de segundo, se puede ver que el término principal de la interacción entre un átomo neutro y un cristal iónico está dado por la Ec.(95). Así, la energía de interacción de largo alcance se puede escribir como

$$\Delta E = \frac{\alpha}{a_o^4} F + O(R^{-6}) \quad , \quad (96)$$

donde a_o es la longitud de la arista de la celda unitaria y F es una función que depende exclusivamente de la estructura cristalina. Para la fluorita,

$$F = - 128 \sum_{i,j} \frac{Q_i Q_j}{R_i^2 R_j^2} \quad , \quad (97)$$

donde R_i y R_j se miden en radios de oxígeno ($r_o = a_o/4$).

Es importante señalar que la universalidad de la Ec.(96) se rompe en el momento en que se incluyen los términos de orden R^{-6} y/o los que decaen exponencialmente.

Para un cristal de fluorita con estequiometría AO_2 y la superficie completamente hidroxilada, la parte universal de la interacción cuando se aproxima un átomo verticalmente sobre una vacancia de oxígeno tiene la forma mostrada en la Fig.4 . El cristal utilizado en el cálculo de F contiene 2600 oxígenos, 1024 metales, 118 hidrógenos y se colocaron cargas fraccionarias en las aristas, esquinas y caras con el propósito de mantener la electroneutralidad del cristal. Es importante hacer notar que para $Z < 0$ el átomo se está acercando a un ion de oxígeno por lo que para estas distancias no es adecuado despreciar las contribuciones exponenciales.

De esta manera se puede ver que para que el átomo penetre al cristal es necesario vencer una barrera de activación que es directamente proporcional a α/a_o^4 . Si el átomo es muy polarizable (α grande) y el cristal tiene una estructura muy cerrada (a_o pequeña) la barrera de activación es grande y será difícil que el átomo penetre. Por el contrario, si el átomo es poco polarizable (α pequeña) y el cristal tiene una estructura muy abierta (a_o grande), entonces la barrera es pequeña y el átomo penetra fácilmente. Este análisis concuerda con los argumentos planteados al inicio de esta sección para describir el modelo de vacancias de oxígeno en la interacción metal-soporte, pues una medida del "tamaño" de un átomo es precisamente la polarizabilidad, y el tamaño del nido está directamente relacionado con a_o .

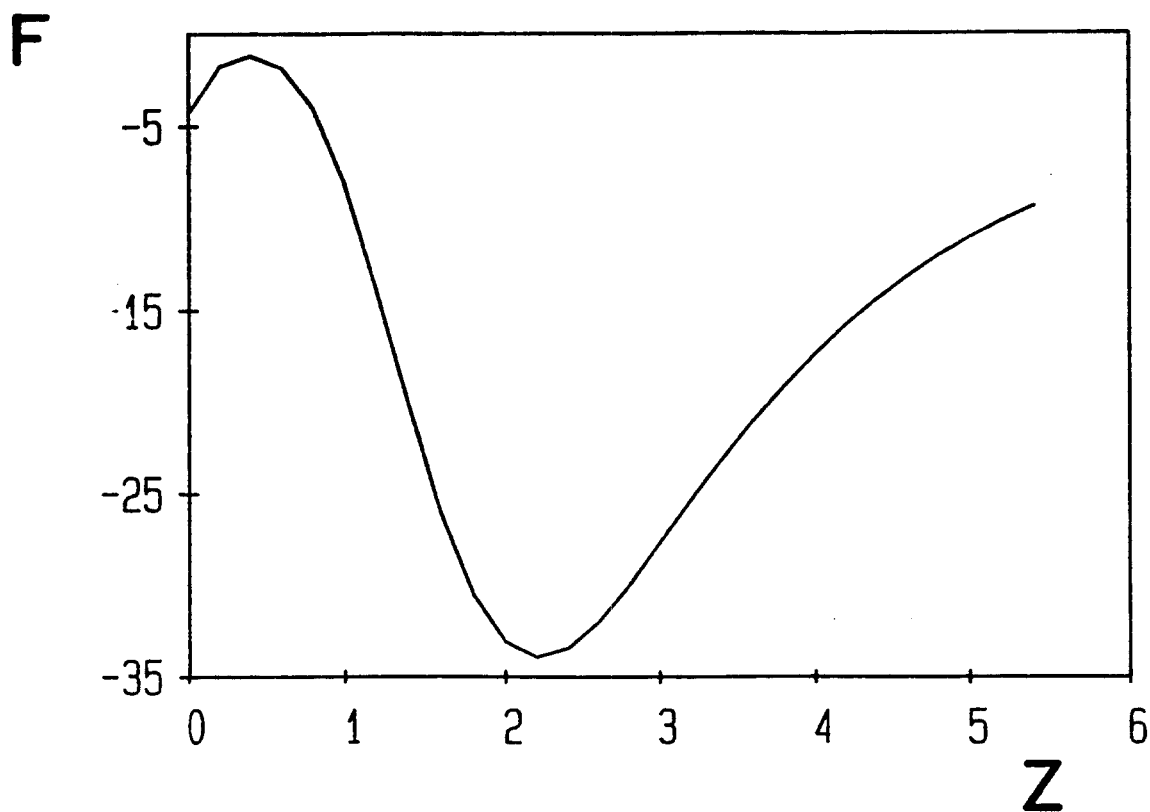


Figura 4. Parte universal de la interacción átomo-cristal para la trayectoria $(0,0,z)$ con vacancia de oxígeno en $(0,0,0)$

Estos resultados dejan ver que la formulación presentada al principio de este capítulo constituye una herramienta poderosa para el estudio de problemas cuyo grado de complejidad es tan grande que están lejos de ser tratados por otros métodos más convencionales.

CAPITULO IV

PARAMETROS DE HUCKEL EXTENDIDO MEDIANTE

LA

TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.

En los capítulos anteriores se ha visto el papel relevante que juegan ciertas cantidades que se pueden definir de una manera rigurosa dentro de la teoría de funcionales de la densidad (TFD), como son el potencial químico (electronegatividad), dureza, blandura, etc.

En este capítulo se presenta una aplicación de la TFD para la determinación de algunos de los parámetros que son necesarios en un método semiempírico de estructura electrónica que ha sido particularmente útil para la descripción de la naturaleza del enlace químico. Nos referimos al método de Hückel extendido. Para ello se recurre al método de Kohn-Sham y al estado de transición para mostrar que los parámetros atómicos de los métodos de Hückel extendido (HE) y su variante de autoconsistencia en cargas (HEAC) se pueden expresar como $H_{ii} = -C_i = \epsilon_i^{TS}$, $B_i = \frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_i^{TS}$ y $A_i = 1/8 n_i^2$, donde ϵ_i^{TS} , $\langle r^{-1} \rangle_i^{TS}$ y n_i son el valor propio del estado de transición, el valor esperado de r^{-1} y el número cuántico principal del i-ésimo orbital atómico y las energías de ionización orbital de valencia están dadas por $I_i = -H_{ii}$ en el método de HE y por $I_i = C_i + B_i q + A_i q^2$ (q es la carga del átomo en la molécula) en el método HEAC. Los valores de ϵ_i^{TS} y $\langle r^{-1} \rangle_i^{TS}$ se pueden determinar a partir de un sólo cálculo autoconsistente de KS. Se presentan resultados para átomos que contienen orbitales de valencia s y p y para los metales de transición.

IV.1 INTRODUCCION.

Los métodos de HE y HEAC son procedimientos semiempíricos sumamente útiles para el estudio de la naturaleza del enlace químico en sistemas complejos (con muchos electrones), así como una muy buena primera aproximación para establecer diversos criterios de reactividad química.⁹⁸⁻¹⁰² La flexibilidad de algunas de sus aproximaciones permiten su aplicación, a través de una selección adecuada de parámetros, para obtener resultados que en ocasiones no sólo son cualitativos sino cuantitativos.

En el método de HE, los elementos diagonales de la matriz H (integrales coulombicas) se dan en términos de las energías de ionización orbital de valencia las cuales son independientes de la carga de los átomos en la molécula,⁹⁸

$$-H_{ii}^{HE} = I_i(0) \quad , \quad (1)$$

mientras que en el método HEAC éstos están dados por

$$-H_{ii}^{HEAC}(q) = I_i(q) = C_i + B_i q + A_i q^2 \quad , \quad (2)$$

donde q es la carga neta del átomo en la molécula y las constantes $-H_{ii}^{HE}$, A_i , B_i y C_i son los parámetros atómicos.

Puesto que la Ec.(2) se puede interpretar como un desarrollo en series de Taylor de I_i alrededor del valor del átomo neutro, esto es,

$$I_i(q) = I_i(0) - q \left[\frac{\partial I_i}{\partial N} \right]_{Z \Big|_{N=Z}} + \frac{1}{2} q^2 \left[\frac{\partial^2 I_i}{\partial N^2} \right]_{Z \Big|_{N=Z}} + \dots \quad (3)$$

(Z es la carga nuclear, N es el número de electrones y $q = Z - N$), entonces de las Ecs.(1)-(3) se tiene que

$$-H_{ii} = C_i = I_i(0) \quad , \quad (4)$$

$$B_i = - \left[\frac{\partial I_i}{\partial N} \right] \bigg|_{N=Z} \quad , \quad (5)$$

$$A_i = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 I_i}{\partial N^2} \right] \bigg|_{N=Z} \quad (6)$$

las cuales muestran que los parámetros atómicos están relacionados no sólo a los valores de I_i del átomo aislado sino también a las derivadas de I_i con respecto al número de electrones.

Este análisis muestra que el parámetro C_i del método HEAC es igual al parámetro H_{ii}^{HE} del método de HE. Sin embargo, en la práctica estos valores suelen ser diferentes, puesto que en el método de HE las energías de ionización orbital de valencia son independientes de la carga del átomo en la molécula. La parametrización toma en cuenta, de alguna manera, un valor más realista para el átomo en la molécula. Así, de los valores reportados en la Tabla III se puede ver que, por ejemplo para el Li el valor de $-H_{ii}$ es ligeramente mayor a C_i , lo cual refleja la tendencia de este átomo a estar ligeramente cargado positivamente en la molécula. Por otro lado, para el F el valor de $-H_{ii}$ es ligeramente menor a C_i lo que corresponde a la tendencia del flúor de adquirir una carga negativa en la molécula.

En principio, los valores de C_i , B_i y A_i se pueden determinar por diferenciación numérica de los valores experimentales de I_i para el átomo neutro y dos o más de sus iones positivos o negativos.⁹⁸ Desafortunadamente, no siempre se tiene disponible esta información para cualquier estado de valencia de cualquier átomo. Por otro lado, también se pueden utilizar los valores teóricos de I_i determinados a partir de métodos

basados en la función de onda, sin embargo, debido a las dificultades computacionales, este procedimiento no se ha implementado completamente.

Un camino más atractivo para el cálculo sistemático de C_i , B_i y A_i a partir de las Ecs.(4)-(6) lo da la TFD, la cual permite variar de una manera continua el número de electrones en un sistema, de manera que es posible llevar a cabo la diferenciación explícita. De hecho, ya se han obtenido parámetros de HE usando la aproximación local para el intercambio y la correlación. Por ejemplo, Grodzicki¹⁰³ desarrolló un esquema variacional tipo HE, Larsson y Pyykkö,^{104a} y Rösch y Pyykkö^{104b} han parametrizado el método de HEAC relativista, y más recientemente Tatsumi y Nakamura¹⁰⁵ han implementado un esquema cuasi-relativista.

IV.2 METODO.

Como se señaló en el primer capítulo, el método de KS¹¹ con la aproximación local para el intercambio y la correlación se basa en la solución autoconsistente de

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad , \quad (7)$$

donde $v_{\text{eff}}(r)$ es el potencial local efectivo en el cual se mueve el electrón en el orbital i -ésimo y está dado por

$$v_{\text{eff}}(r) = -\frac{Z}{r} + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + v_{\text{xc}}(\rho) \quad . \quad (8)$$

La densidad electrónica se escribe como

$$\rho(r) = \sum_i n_i |\phi_i(r)|^2 \quad . \quad (9)$$

En la Ec.(8), $V_{xc}(\rho)$ es el potencial local de intercambio y correlación el cual es igual a la derivada funcional de la contribución de intercambio y correlación a la energía total.

La energía del estado basal se determina a partir de

$$E[\rho] = \sum_i n_i \epsilon_i - J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad , \quad (10)$$

donde n_i es el número de ocupación del orbital i -ésimo, $J[\rho]$ es la energía coulombica y $E_{xc}[\rho]$ es la energía de intercambio y correlación.

Dentro de este esquema, el cálculo de las energías de ionización orbitales se efectúa recurriendo al concepto de estado de transición (TS).¹³⁹ Para ello, se utiliza la siguiente propiedad de los multiplicadores de Lagrange ϵ_i ,¹⁴⁰

$$\left[\frac{\partial E}{\partial n_i} \right]_{n_i \neq n_j} = \epsilon_i \quad , \quad (11)$$

que se conoce como el teorema de Janack. Esta relación se ha aplicado para el cálculo de diferencias de energía puesto que, de acuerdo con el teorema del valor medio, se sabe que $\Delta E/\Delta n_i$ es igual a $\partial E/\partial n_i$ evaluada en algún punto dentro del intervalo Δn_i . Por simplicidad, en el método del TS se selecciona el punto correspondiente a la configuración electrónica que se encuentra a la mitad entre los estados inicial y final y de esta manera, el valor propio obtenido para el TS es directamente la diferencia de energías.¹⁴¹⁻¹⁴⁴

Este procedimiento implica que la interpretación del valor propio del TS depende de la selección de los estados inicial y final. Por ejemplo, en el cálculo de las electronegatividades absolutas por el método de KS, los

estados inicial y final corresponden a los iones positivos y negativos, respectivamente, y el TS es el átomo neutro en su configuración basal, de manera que de acuerdo con la Ec.(11), el valor propio del último orbital ocupado de KS se puede interpretar como la electronegatividad del átomo aislado en su configuración basal.^{85,143-146} Para el caso de las energías orbitales de ionización, el estado inicial corresponde a la configuración basal del átomo neutro y el final al ion positivo cuya configuración es la del átomo neutro donde se ha eliminado un electrón del orbital en consideración, así el TS se obtiene retirando medio electrón del orbital y el valor propio de éste se puede interpretar como la energía orbital de ionización para el átomo aislado.^{139,141,147} La comparación con los resultados experimentales sugiere que el TS incorpora parte de los efectos de relajación y correlación.¹⁴⁸

Así, desde el punto de vista del método de KS, los parámetros C_i o H_{ii} se pueden obtener directamente a partir de un cálculo de campo autoconsistente con la configuración electrónica para el TS. Sin embargo, el cálculo de B_i y A_i de acuerdo con las Ecs. (5)-(6) requiere de información adicional. Un camino sería efectuar el cálculo del TS para varios valores de q alrededor de $q = 1/2$, y llevar a cabo una diferenciación numérica de los datos de ϵ_i^{TS} contra q . Este procedimiento es más sencillo dentro del esquema de KS que en un método basado en la función de onda, pues en el primero, al ser posible la variación continua del número de electrones, se pueden seleccionar valores cercanos a un medio y así evitar los problemas de convergencia que surgen principalmente en el caso de aniones. De cualquier manera, este camino implica un gran esfuerzo computacional, pues requiere de varios cálculos atómicos para determinar cada parámetro.

Con el objeto de establecer un procedimiento más simple, consideremos el desarrollo en series de Taylor del valor propio de KS para un estado de valencia específico, alrededor del punto $q' = 0$, esto es

$$\epsilon_i(q') = \epsilon_i(0) + q' \left[\frac{\partial \epsilon_i}{\partial q'} \right]_Z \bigg|_{q'=0} + \frac{1}{2} q'^2 \left[\frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial q'^2} \right]_Z \bigg|_{q'=0} + \dots, \quad (12)$$

donde $\epsilon_i(0)$ es el valor propio del i -ésimo orbital correspondiente a la configuración del estado basal del átomo correspondiente.

En este punto es importante mencionar que para poder utilizar la Ec.(12) es necesario distinguir entre la energía de ionización del átomo neutro aislado y la correspondiente al átomo en la molécula el cual, en general, tendrá una carga neta. En el primer caso, de acuerdo con el método del TS para las energías de ionización $q' = Z - N = 1/2$, y de la Ec.(12) se tiene que

$$\begin{aligned} \epsilon_i^{TS} = \epsilon_i(1/2) = \epsilon_i(0) + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \epsilon_i}{\partial q'} \right]_Z \bigg|_{q'=0} + \\ + \frac{1}{8} \left[\frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial q'^2} \right]_Z \bigg|_{q'=0} + \dots \end{aligned} \quad (13)$$

En el segundo caso, para el átomo en la molécula, de acuerdo con el método TS para energías de ionización $q' = Z - N = q + 1/2$, y por lo tanto

$$\begin{aligned} \epsilon_i(q + 1/2) = \epsilon_i(0) + \left[q + \frac{1}{2} \right] \left[\frac{\partial \epsilon_i}{\partial q'} \right]_Z \bigg|_{q'=0} + \\ + \frac{1}{2} \left[q + \frac{1}{2} \right]^2 \left[\frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial q'^2} \right]_Z \bigg|_{q'=0} + \dots \end{aligned} \quad (14)$$

Así, comparando con las Ecs.(2) y (4) y truncado el desarrollo hasta los términos de segundo orden, se encuentra que

$$-H_{ii} = C_i = \epsilon_i(0) + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \epsilon_i}{\partial q'} \right]_Z \bigg|_{q'=0} + \frac{1}{8} \left[\frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial q'^2} \right]_Z \bigg|_{q'=0}, \quad (15)$$

$$B_i = \left[\frac{\partial \epsilon_i}{\partial q'} \right]_Z \bigg|_{q'=0} + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial q'^2} \right]_Z \bigg|_{q'=0}, \quad (16)$$

y

$$A_i = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial q'^2} \right]_Z \bigg|_{q'=0} \quad (17)$$

La utilidad de estas expresiones estriba en el hecho de que por medio de un modelo sencillo basado en efectos de apantallamiento se ha mostrado que la variación del valor propio de KS con la carga se puede describir bastante bien por medio de la siguiente ecuación:^{145,147}

$$\epsilon_i(q) = \epsilon_i^0 + \frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_i^0 q + \frac{1}{8n_i^2} q^2, \quad (18)$$

donde

$$\langle r^{-1} \rangle_i^0 = \int dr \frac{|\phi_i^0(r)|^2}{r}, \quad (19)$$

es el valor esperado de r^{-1} para el orbital ϕ_i^0 y n_i es el número cuántico principal de este orbital. El superíndice "o" se usa para indicar que estos valores corresponden al átomo neutro en su configuración del estado basal, de manera que $\epsilon_i^0 = \epsilon_i(0)$.

En la Figura 5 y en la Tabla I se presenta evidencia numérica a favor de la Ec.(18). En la Figura 5 se puede ver que la comparación con los valores exactos es excelente. Estos últimos se obtuvieron a partir de cálculos autoconsistentes de KS para un valor dado de q , utilizando la aproximación de Gunnarsson y Lundqvist¹³ para la contribución de intercambio y correlación. También en esta figura se incluyen los resultados para $\epsilon_i(q)$ que se obtienen

de la Ec.(12), despreciando la segunda derivada, y calculando la primera derivada por diferenciación numérica de los datos de ϵ_i contra q para $q = 0.2, 0.1, 0, -0.1, -0.2$. La concordancia satisfactoria entre estos últimos y los valores exactos alrededor de $q = 0$ muestran que el valor propio de KS es prácticamente lineal en la carga dentro de este intervalo, lo cual indica que la contribución de las derivadas de orden superior a partir de la segunda debe ser pequeña comparada con la primera. Por otro lado, la comparación de los valores obtenidos mediante la Ec.(12) y la Ec.(18) indica que $\langle r^{-1} \rangle_i^0$ es una excelente estimación de $(\partial \epsilon_i / \partial q')|_{q'=0}$ (ver Tabla II).

Suponiendo que en general

$$\langle r^{-1} \rangle_i^q \approx \left[\frac{\partial \epsilon_i}{\partial q'} \right]_Z \bigg|_{q'=q} \quad (20)$$

($\langle r^{-1} \rangle_i^q$ está dado por la Ec.(10) con el orbital ϕ_i^q obtenido de un cálculo autoconsistente para la configuración con el número de electrones en este orbital tal que el átomo tiene una carga neta de q) entonces, a partir del desarrollo en series de Taylor para la primera derivada de ϵ_i con respecto a q' alrededor de $q' = 0$, y evaluando para $q' = 1/2$, se obtiene que

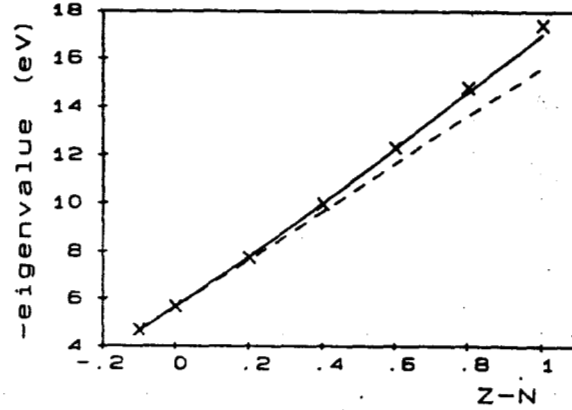


Figura 5. Gráfica del valor propio de Kohn-Sham contra $q=Z-N$ para el átomo de C en la configuración $1s^2 2s^2 2p^{2-q}$; línea sólida, Ec.(18); línea punteada, Ec.(12), despreciando las segundas derivadas; x, valores exactos

TABLA I. Comparación entre los valores de $\frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_1^0$ y los de $(\partial \epsilon_1 / \partial n_1)^0$ obtenidos por diferenciación numérica del orbital atómico más alto ocupado en la configuración del estado basal del átomo neutro (en eV).

Atomo	$\frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_1^0$	$\left[\frac{\partial \epsilon_1}{\partial n_1} \right]^0$
Li	4.86	4.72
B	8.22	8.16
C	10.54	10.00
N	12.84	11.80
O	15.10	13.54
F	17.34	15.24
Na	4.44	4.60
Al	5.38	5.60
Si	6.66	6.80
P	7.88	7.92
S	9.06	8.98
Cl	10.20	10.00
K	3.60	3.84
Br	8.58	8.96
Rb	3.36	3.66
I	7.10	7.74

$$\langle r^{-1} \rangle_i^{TS} \approx \left[\frac{\partial \epsilon_i}{\partial q'} \right]_Z \bigg|_{q'=0} + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \epsilon_i}{\partial q'^2} \right]_Z \bigg|_{q'=0}, \quad (21)$$

donde se ha utilizado la Ec.(20).

Finalmente, usando las Ecs.(13), (18) y (21) en las Ecs.(15)-(17) se encuentra que

$$-H_{ii} = C_i = -\epsilon_i^{TS}, \quad (22)$$

$$B_i = \frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_i^{TS}, \quad (23)$$

y

$$A_i = \frac{1}{8n_i^2}. \quad (24)$$

Dado que ϵ_i^{TS} y ϕ_i^{TS} (el cual es necesario para calcular $\langle r^{-1} \rangle_i^{TS}$) se obtienen a partir de un sólo cálculo de KS con la configuración electrónica apropiada del TS para la energía de ionización orbital de valencia que se desea calcular, estas últimas expresiones proporcionan un camino muy útil para determinar los parámetros de los métodos HE y HEAC para cualquier estado de valencia de cualquier átomo.

Es importante señalar que Pyykkö ha sugerido el empleo del estado de transición dentro del método de Dirac-Slater para la determinación de los parámetros de HE. De hecho, ha mostrado que el estado de transición mejora considerablemente los resultados numéricos para los valores propios moleculares.^{104d} La ventaja adicional del análisis presentado en este trabajo es el haber establecido la relación entre B_i y el valor esperado de r^{-1} en el estado de transición la cual proporciona un camino sistemático para la determinación de parámetros partiendo de una sola fuente teórica. Se

puede anticipar que la Ec.(24) para A_i es demasiado simple como para esperar que proporcione una buena estimación de este parámetro. Una manera de mejorar este último sería el modificar el modelo de apantallamiento.

IV.3 RESULTADOS Y DISCUSION.

Con el objeto de probar las relaciones obtenidas en la última sección para la determinación de los parámetros de los métodos de HE y HEAC a partir de un cálculo de KS, en esta sección se presentan los resultados para átomos con orbitales de valencia s y p , así como para los metales de transición.

Los estados de transición adecuados para las energías de ionización orbital de valencia se determinaron a partir de la configuración electrónica que se utiliza para obtener los parámetros atómicos de información experimental. Las reglas para determinar la configuración del estado de transición se dan en la Tabla II. En esta tabla se puede ver que algunas de las configuraciones corresponden a estados excitados los cuales, en general, presentan problemas de convergencia dentro del formalismo de KS. Sin embargo, este problema se evita por el cálculo del estado de transición, pues la carga neta de $+1/2$ ayuda a la convergencia debido a que los valores propios se desplazan a valores más negativos. De hecho, los resultados presentados en este trabajo no tuvieron ningún problema de convergencia.

Los resultados para átomos con orbitales de valencia s y p se reportan en la Tabla III, y los correspondientes a los metales de transición se encuentran en la Tabla IV. Al comparar los valores que se utilizan normalmente con los obtenidos mediante el método de KS con TS, se puede ver que las Ecs.(22)-(23) proporcionan estimaciones excelentes de los valores de

TABLA II. Configuración de los estados de valencia y de transición para átomos con orbitales s y p , y para los metales de transición.

Orbital	Estado de valencia	Estado de transición	$-I_i$
s	$ns^1 np^0$	$ns^{0.5} np^0$	ϵ_{ns}^{TS}
p	$ns^0 np^1$	$ns^0 np^{0.5}$	ϵ_{np}^{TS}
s	$ns^2 np^0$	$ns^{1.5} np^0$	ϵ_{ns}^{TS}
p	$ns^1 np^1$	$ns^1 np^{0.5}$	ϵ_{np}^{TS}
s	$ns^2 np^\alpha$	$ns^{1.5} np^\alpha$	ϵ_{ns}^{TS}
p	$ns^2 np^\alpha$	$ns^2 np^{\alpha-0.5}$	ϵ_{np}^{TS}
s	$(n-1)d^{x-1} ns^1 np^0$	$(n-1)d^{x-1} ns^{0.5} np^0$	ϵ_{ns}^{TS}
p	$(n-1)d^{x-1} ns^0 np^1$	$(n-1)d^{x-1} ns^0 np^{0.5}$	ϵ_{np}^{TS}
d	$(n-1)d^{x-1} ns^1 np^0$ $(n-1)d^{x-1} ns^0 np^1$	$(n-1)d^{x-1.5} ns^1 np^0$ $(n-1)d^{x-1.5} ns^0 np^1$	$\frac{\epsilon_{ds}^{TS} + \epsilon_{dp}^{TS}}{2}$
s	$(n-1)d^{10} ns^2 np^0$	$(n-1)d^{10} ns^{1.5} np^0$	ϵ_{ns}^{TS}
p	$(n-1)d^{10} ns^1 np^1$	$(n-1)d^{10} ns^1 np^{0.5}$	ϵ_{np}^{TS}
d	$(n-1)d^{10} ns^2 np^0$ $(n-1)d^{10} ns^1 np^1$	$(n-1)d^{9.5} ns^2 np^0$ $(n-1)d^{9.5} ns^1 np^1$	$\frac{\epsilon_{ds}^{TS} + \epsilon_{dp}^{TS}}{2}$

C_i y B_i . En estas tablas no se reportan los valores de A_i , los cuales se pueden calcular fácilmente por medio de la Ec.(24). Los valores obtenidos del modelo de apantallamiento hidrogenoide subestima a los empleados normalmente, sin embargo los comportamientos generales están correctamente descritos, pues esta expresión predice que A_i es una constante para un número cuántico principal dado y los valores ajustados varían dentro de un margen bastante pequeño.

El acuerdo general con los valores reportados en la literatura representa un apoyo muy sólido para el empleo de este método como un generador sistemático de parámetros de cualquier átomo en cualquier estado de valencia. En particular, se puede aplicar para obtener parámetros de tierras raras y diferentes estados de valencia de iones. También es posible extenderlo, sin mayor dificultad, para obtener los parámetros del método iterativo de HE con tres (o más) configuraciones atómicas.

Otro aspecto importante del método es su flexibilidad para incluir la presencia de un entorno químico para cada átomo en la molécula. Esto último se logra introduciendo un término de energía potencial adicional en las ecuaciones monoelectrónicas de KS (Ec.(7)), el cual representa la presencia de cargas puntuales colocadas a diferentes distancias del átomo considerado. Esta es una manera de incluir la corrección de Madelung en el método de HE.¹⁴⁹ Así, las energías de ionización orbital de valencia dependerán no solamente de la carga del átomo en la molécula sino también de las cargas de los otros átomos.

Vale la pena señalar que aun cuando las Ecs.(22)-(24) son muy convenientes desde un punto de vista computacional debido a que toda la información se puede obtener a partir de un sólo cálculo de estado de

transición de KS, también es posible evaluar los parámetros calculando ϵ_i^{TS} para varios valores de q y llevando a cabo un ajuste por mínimos cuadrados en la forma de la Ec.(2). Este procedimiento no modifica significativamente los valores de B_i y C_i que se obtienen de las Ecs.(22)-(23), pero mejora considerablemente las estimaciones de A_i como se puede ver en la Tabla V donde se reportan los valores obtenidos para el caso de Fe y Ru.

Finalmente, se hace notar que por completez se han incluido los valores de los parámetros de los elementos pesados (tercera fila de metales de transición) pero que para generar parámetros más adecuados de estos elementos es necesario recurrir a un método relativista¹⁵⁰ para su determinación.

TABLA III. Parámetros para los métodos HE y HEAC de una configuración para átomos con orbitales de valencia s y p^a .

Atomo	Orbital	$-\epsilon_i^{TS}$	H_{ii}	Ref	C_i	Ref	$\frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_i^{TS}$	B_i^b
H	1s	12.565	13.6	99	13.6	98	14.089	27.18
Li	2s	5.439	5.4	106	4.8	98	5.388	4.3
	2p	3.610	3.5		3.4		4.296	4.3
Be	2s	9.663	10.0	107	9.6	98	7.968	7.2
	2p	6.072	6.0		5.6		6.711	7.2
B	2s	14.440	15.2	106	14.8	98	10.475	9.8
	2p	8.438	8.5		8.1		9.008	9.8
C	2s	19.654	21.4	99	20.4	98	12.926	11.9
	2p	11.129	11.4		10.6		11.305	11.9
N	2s	25.366	26.0	99	26.4	98	15.341	13.7
	2p	13.900	13.4		13.4		13.575	13.7
O	2s	31.600	32.3	99	33.0	98	17.734	15.2
	2p	16.776	14.8		16.4		15.826	15.2
F	2s	38.373	40.0	106	42.4	98	20.112	16.2
	2p	19.769	18.1		19.6		18.063	16.2
Na	3s	5.331	5.1	106	4.55	98	4.896	4.85
	3p	3.178	3.0		2.43		3.445	4.85
Mg	3s	8.201			8.26	98	6.215	6.0
	3p	4.641			4.38		4.768	6.0
Al	3s	11.794	12.3	106	11.90	98	7.576	7.12
	3p	5.976	6.5		6.26		5.871	7.12

TABLA III (continuación)

Atomo	Orbital	$-\epsilon_i^{\text{TS}}$	H_{ii}	Ref	C_i	Ref	$\frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_i^{\text{TS}}$	B_i^b
Si	3s	15.370	17.3	108	15.49	98	8.868	8.09
	3p	7.990	9.2		8.16		7.089	8.09
P	3s	19.013	18.6	109	19.02	98	10.105	8.95
	3p	10.011	14.0		10.04		8.272	8.95
S	3s	22.761	20.0	110	22.50	98	11.305	9.70
	3p	12.081	11.0		11.94		9.424	9.70
Cl	3s	26.636	26.3	109	25.93	98	12.477	10.66
	3p	14.217	14.2		13.82		10.553	10.66
K	4s	4.520	4.34	111			3.950	
	4p	2.884	2.73				2.916	
Ca	4s	6.564	7.0	101			4.736	
	4p	4.068	4.0				3.770	
Ga	4s	13.216	14.58	112			7.790	
	4p	6.049	6.75				5.810	
Ge	4s	16.214	16.0	113			8.575	
	4p	7.822	9.0				6.614	
As	4s	19.194					9.340	
	4p	9.536					7.391	
Se	4s	22.188	20.5	114			10.085	
	4p	11.241	14.4				8.140	
Br	4s	25.211	22.07	111			10.811	
	4p	12.961	13.10				8.865	
Rb	5s	4.326	4.18	111			3.660	
	5p	2.760	2.60				2.688	

TABLA III (continuación)

Atomo	Orbital	$-\epsilon_i^{TS}$	H_{ii}	Ref	C_i	Ref	$\frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_i^{TS}$	B_i^b
Sr	5s	6.098	6.62	111	5.66	121	4.256	3.93
	5p	3.787	3.92		3.11		3.364	2.57
In	5s	11.767	12.60	112	8.17	121	6.685	8.61
	5p	5.792	6.19		3.81		5.142	7.14
Sn	5s	14.150	16.16	111			7.244	
	5p	7.311	8.32				5.722	
Sb	5s	16.478	18.8	115			7.783	
	5p	8.751	11.7				6.277	
Te	5s	18.776	20.8	116			8.304	
	5p	10.158	14.8				6.807	
I	5s	21.069	18.0	117			8.809	
	5p	11.561	12.7				7.318	
Cs	6s	3.960	3.88	118			3.258	
	6p	2.625	2.49				2.464	
Ba	6s	5.486			4.76	122	3.722	5.20
	6p	3.559			2.64		3.011	4.09
Tl ^c	6s	11.525			8.84	122	6.312	10.48
	6p	5.715			7.49		4.883	6.8
Pb	6s	13.673	15.7	119			6.764	
	6p	7.120	8.0				5.360	
Bi	6s	15.757	15.19	120			7.198	
	6p	8.435	7.79				5.814	
Po	6s	17.794					7.614	
	6p	9.710					6.244	

TABLA III (continuación)

Atomo	Orbital	$-\epsilon_i^{\text{TS}}$	H_{ii}	Ref	C_i	Ref	$\frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_i^{\text{TS}}$	B_i^b
At	6s	19.808					8.015	
	6p	10.966					6.654	

^aTodas las cantidades en eV.

^bEstos valores se tomaron de la misma referencia que la señalada para los parámetros C_i .

^cLos valores para B_i son extrapolaciones de átomos vecinos en la tabla periódica.

TABLA IV. Parámetros para los métodos HE y HEAC de una configuración para los metales de transición^a.

A t o m o	<i>nl</i>	$-\epsilon_i^{\text{TS}}$	$-H_{ii}$	Ref	C_i	Ref	$\frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_i^{\text{TS}}$	B_i^b
Sc	4s	6.12					4.765	
	4p	3.66					3.644	
	3d	6.06					10.261	
Ti ^c	4s	6.52	6.3(8.97)	123 (124)	6.02	98	5.037	6.25
	4p	3.80	3.2(5.44)		3.33		3.834	4.41
	3d	7.17	5.9(10.81)		6.20		11.608	9.583
V ^c	4s	6.85	6.7(8.81)	123 (125)	6.32	98	5.276	6.713
	4p	3.91	3.4(5.52)		3.43		3.988	5.635
	3d	8.18	6.7(11.0)		6.99		12.837	10.80
Cr ^c	4s	7.14	7.3(8.66)	109 (109)	6.59	98	5.494	7.135
	4p	3.98	3.6(5.24)		3.52		4.119	5.895
	3d	9.10	7.9(11.2)		7.78		13.997	11.96
Mn ^c	4s	7.40	7.5(9.75)	123 (126)	6.86	98	5.697	7.55
	4p	4.05	3.8(5.89)		3.62		4.234	6.11
	3d	9.98	8.7(11.67)		8.58		15.110	13.08
Fe ^c	4s	7.65	7.6(9.10)	123 (109)	7.10	98	5.890	7.916
	4p	4.10	3.8(5.32)		3.71		4.337	6.30
	3d	10.82	9.2(12.6)		9.39		16.190	12.60

TABLA IV. (continuación)

A t o m o	nl	$-e_i^{TS}$	$-H_{ii}$	Ref	C_i	Ref	$\frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_i^{TS}$	B_i^b
Co ^c	4s	7.897	7.8(9.21)	123 (109)	7.33	98	6.074	8.263
	4p	4.148	3.8(5.29)		3.81		4.430	6.441
	3d	11.625	9.7(13.18)		10.18		17.246	13.129
Ni ^c	4s	8.125	7.8(9.17)	123 (127)	7.54	98	6.252	8.561
	4p	4.184	3.7(5.15)		3.89		4.515	6.552
	3d	12.404	9.9(13.49)		10.9		18.283	13.56
Cu	4s	8.345	11.4	128	7.72	130	6.424	8.840
	4p	4.216	6.06		3.98		4.593	6.639
	3d	13.162	14.0		11.8		19.306	13.925
Zn	4s	10.141	12.41	129			7.003	
	4p	5.100	6.53				5.189	
	3d	19.792					21.158	
Y	5s	6.014			5.89	121	4.395	4.36
	5p	3.618			3.82		3.394	1.98
	4d	5.737			5.32		7.351	5.73
Zr	5s	6.410			6.11	121	4.639	4.78
	5p	3.774			4.04		3.579	2.19
	4d	6.969			6.35		8.320	6.54
Nb	5s	6.705	10.10	109	6.35	121	4.843	5.22
	5p	3.878	6.86		4.16		3.723	2.52
	4d	8.144	12.10		7.37		9.197	7.34

TABLA IV. (continuación)

A t o m o	<i>nl</i>	$-\epsilon_i^{\text{TS}}$	$-H_{ii}$	Ref	C_i	Ref	$\frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_i^{\text{TS}}$	B_i^b
Mo	5s	6.936	8.34	109	6.57	121	5.020	5.64
	5p	3.946	5.24		4.20		3.839	2.96
	4d	9.288	10.50		8.39		10.014	8.16
Tc	5s	7.128			6.81	121	5.177	6.06
	5p	3.992			4.18		3.935	3.53
	4d	10.414			9.42		10.790	8.97
Ru ^c	5s	7.293	7.73(10.4)	131 (113)	7.03	121	5.320	6.50
	5p	4.022	4.44(6.87)		4.05		4.016	4.23
	4d	11.533	11.23(14.9)		10.44		11.536	9.78
Rh ^c	5s	7.433	8.09(9.01)	109 (132)	7.25	121	5.451	6.92
	5p	4.042	4.57(4.53)		3.84		4.086	5.03
	4d	12.649	12.5(12.73)		11.47		12.257	10.59
Pd	5s	7.551	7.32	133	7.49	121	5.571	7.34
	5p	4.057	3.75		3.84		4.147	5.55
	4d	13.759	12.02		12.49		12.961	11.40
Ag	5s	7.664			7.71	121	5.684	7.77
	5p	4.071			3.83		4.200	6.09
	4d	14.884			13.51		13.648	12.22
Cd	5s	9.253			7.95	121	6.118	8.19
	5p	4.933			3.82		4.676	6.50
	4d	20.091			14.53		14.756	13.02

TABLA IV. (continuación)

A t o m o	nl	$-\epsilon_i^{TS}$	$-H_{ii}$	Ref	C_i	Ref	$\frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_i^{TS}$	B_i^b
Hf	6s	6.606			7.39	122	4.604	7.1 ^d
	6p	3.838			5.02 ^e		3.544	5.5 ^{d,e}
	5d	6.895			5.50 ^f		7.831	8.5 ^{d,f}
Ta	6s	6.889	10.10	134	7.97	122	4.777	7.28
	6p	3.939	6.86		4.41		3.672	6.10 ^d
	5d	8.028	12.10		7.72 ^g		8.481	5.98 ^g
W	6s	7.115	8.26	135	8.50	122	4.929	7.50
	6p	4.007	5.17		5.62		3.776	6.02
	5d	9.137	10.37		8.32		9.086	9.90 ^d
Re	6s	7.297	9.36	135	8.70	122	5.064	7.80
	6p	4.052	5.96		4.85		3.864	6.20 ^d
	5d	10.235	12.66		6.41		9.658	10.3 ^d
Os ^c	6s	7.450			8.91	122	5.187	8.24
	6p	4.088			4.89 ^e		3.940	6.3 ^{d,e}
	5d	11.326			7.86 ^f		10.205	10.7 ^{d,f}
Ir	6s	7.584	11.36	136	9.06	122	5.299	8.64
	6p	4.115	4.50		5.73 ^e		4.006	
	5d	12.429	12.17		8.65 ^f		10.734	11.12 ^f
Pt	6s	7.693	9.077	109	8.728	138	5.403	5.112
	6p	4.129	5.475		5.209		4.062	3.892
	5d	13.526	12.59		12.0		11.246	8.522

TABLA IV. (continuación)

A t o m o	nl	$-\epsilon_i^{TS}$	$-H_{ii}$	Ref	C_i	Ref	$\frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_i^{TS}$	B_i^b
Au	6s	7.791	10.92	137	9.59	122	5.498	8.65
	6p	4.142	5.55		4.76		4.112	6.59
	5d	14.613	15.07		12.36		11.744	12.0 ^d
Hg	6s	9.218			9.25	122	5.850	9.50
	6p	4.930			5.55		4.503	6.82
	5d	19.013			13.33		12.549	12.2 ^d

^aTodas las cantidades en eV.

^bEstos valores se tomaron de la misma referencia que la señalada para el parámetro C_i .

^cPara estos elementos existen reportados dos conjuntos de valores para H_{ii} .

^dEstos valores son extrapolaciones de átomos vecinos en la tabla periódica.

e_d^{x-2} op.

f_d^{x-1} o.

g_d^x .

CAPITULO V
COMPORTAMIENTO DE DIVERSAS PROPIEDADES ATOMICAS
EN EL
LIMITE DE CARGA NUCLEAR INFINITA.

Probablemente uno de los aspectos más atractivos de la teoría de Thomas-Fermi (TF) radica en su utilidad para poder entender comportamientos generales de diversas propiedades atómicas, moleculares o de sólidos. Como se puede apreciar en el capítulo I, la teoría de TF suele ser una muy buena primera aproximación para la descripción de la estructura electrónica de un sistema con muchos electrones.

En particular, la expresión de TF para la energía de amarre de una especie atómica en términos de la carga nuclear Z y el número de electrones N , da una manera sencilla para analizar el comportamiento global de las variaciones de esta con respecto a cambios en Z y N . Para que este análisis sea representativo es necesario considerar las correcciones líderes del modelo de TF ya que, como es bien sabido, a pesar de que TF es exacto en el límite de carga nuclear infinita, sólo es capaz de dar una representación muy cruda del comportamiento periódico. Sin embargo, cuando se incluyen las correcciones a TF los valores predichos para una buena gama de propiedades atómicas mejora considerablemente.

En este capítulo se deduce una expresión analítica exacta para la energía de amarre no relativista de una especie atómica sólo en términos de Z y N , recurriendo al límite asintótico correcto de los coeficientes del desarrollo Z^{-1} para N grande, al comportamiento general de la energía como una función del número de electrones y suponiendo que se conoce la solución

el átomo neutro. Posteriormente se deduce que el potencial químico y la dureza de un átomo neutro en el límite de carga nuclear grande decaen como $Z^{-1/3}$ y tienen un comportamiento periódico con un periodo de $Z^{1/3}$. Esta expresión nos permite explicar el comportamiento del primer potencial de ionización y de la afinidad electrónica de los elementos en la tabla periódica.

Utilizando la derivada direccional de la energía de amarre de una especie atómica como función del número de electrones y la carga nuclear, a lo largo de la trayectoria de los átomos neutros, y el comportamiento asintótico del potencial químico, en la tercera sección de este capítulo se demuestra que la energía de atracción electrón-núcleo de átomos neutros es periódica y en seguida se describen algunos cocientes entre diferentes componentes de la energía.

Finalmente, se aplica la teoría a la descripción de iones atómicos tanto en el límite de TF como para el caso general.

V.1 FORMULAS PARA LA ENERGIA ATOMICA.

La energía de amarre no relativista de un átomo, en términos de la teoría de perturbaciones Z^{-1} está dada por¹⁵¹⁻¹⁵⁴

$$E(Z, N) = \sum_{j=0}^{\infty} Z^{2-j} \epsilon_j(N) \quad (1)$$

El cálculo de los coeficientes $\epsilon_j(N)$ es un problema bastante complicado para $j \geq 1$ y aun cuando, en principio, se pueden calcular a cualquier orden, generalmente su estructura es desconocida. Los coeficientes de orden cero ($j = 0$) se conocen a partir de la solución del átomo hidrogenoide.

Cuando la Ec.(1) se compara con la energía del modelo de Thomas-Fermi (TF) en el límite de carga nuclear grande, se encuentra que los coeficientes deben tener la forma¹⁵⁵⁻¹⁵⁶

$$\epsilon_j(N) = \sum_{n=0}^{\infty} b_{jn} N^{j + (1-n)/3} \quad (2)$$

Substituyendo este resultado en la Ec.(1) se tiene que

$$\begin{aligned} E(Z, N) &= \sum_{n=0}^{\infty} b_{jn} Z^{2-j} N^{j+(1-n)/3} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} Z^{(7-n)/3} f_n(q) \end{aligned} \quad (3)$$

donde $q = N/Z$ y

$$f_n(q) = q^{(1-n)/3} \sum_{j=0}^{\infty} b_{jn} q^j \quad (4)$$

De inmediato se puede ver que la Ec.(3) constituye una interpolación suave entre valores enteros de N . Sin embargo, como lo que interesa es el límite cuando N es grande, prácticamente no hay diferencia con la curva real, la cual está formada por una serie de líneas rectas que conectan a los

valores enteros de N .¹⁵⁷

Para poder establecer condiciones sobre los coeficientes b_{jn} con $j \neq 0$, se puede ver que en el caso de átomos neutros ($q = 1$), la Ec.(3) se reduce a

$$E(Z, Z) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n Z^{(7-n)/3} \quad , \quad (5)$$

donde

$$C_n = \sum_{j=0}^{\infty} b_{jn} \quad . \quad (6)$$

El primer término de la Ec.(5) corresponde a la energía del átomo neutro de TF, de donde se desprende que $C_0 = -0.768745$, y lleva al resultado exacto en el límite de carga nuclear grande.¹⁵⁸⁻¹⁵⁹ Los términos con $n = 1, 2$ corresponden a las correcciones líderes al átomo de TF. La primera incorpora el tratamiento incorrecto de la energía cinética de los electrones más fuertemente ligados al núcleo y, por diversos caminos, se ha encontrado que $C_1 = 1/2$.¹⁶⁰ El término con $n = 2$ es consecuencia tanto de la interacción de intercambio como de pequeñas contribuciones de la energía cinética.¹⁶¹ Schwinger obtuvo el valor de $C_2 = -0.269900$. Los términos con $n = 3$ y 4 tienen dos componentes: una contribución suave que proviene fundamentalmente del modelo de Dirac para la interacción de intercambio de los electrones más fuertemente ligados,¹⁶² y otra contribución oscilatoria la cual incorpora de una manera semiclásica la cuantización radial y angular al modelo de TF.¹⁶³⁻¹⁶⁴ Las expresiones para C_3 y C_4 son¹⁶³

$$C_3 = C_3^0 + \sum_k ' \phi_k \text{sen}(2\pi k \lambda_0) \quad , \quad (7)$$

y

$$C_4 = C_4^0 + \sum_k' c_k \cos(2\pi k \lambda_0) \quad , \quad (8)$$

donde C_3^0 y C_4^0 son constantes con valores¹⁶² de -0.0129783 y -0.00126492 , respectivamente, Δ_k y c_k son expresiones complicadas¹⁶⁵ las cuales en el límite de carga nuclear infinita son independientes de Z , y λ_0 es el momento angular máximo disponible en el tratamiento semiclásico del modelo de TF, el cual está dado por

$$\lambda_0 = 0.927992 Z^{1/3} = a_{TF} Z^{1/3} \quad . \quad (9)$$

En las Ecs.(7) y (8), la prima en las sumatorias indica la exclusión del término $k = 0$.

Para tener más información sobre los coeficientes del desarrollo, recurrimos al comportamiento general de la energía de amarre de un átomo como función del número de electrones alrededor del punto $N = Z$ (ver Fig.6). En algún punto cercano a esta región la curva presentará un mínimo¹⁶⁶ cuya posición depende del signo y magnitud de la afinidad electrónica ($A = E(Z, Z) - E(Z, Z+1)$) del átomo considerado. La evidencia experimental¹⁶⁹ muestra que para la mayoría de los átomos en la tabla periódica, A es una cantidad positiva. Por lo tanto, en general, la energía del anión es menor que la

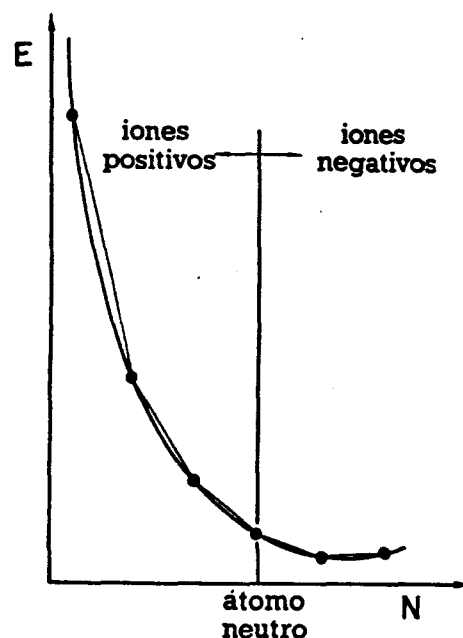


Figura 6. Energía contra número de electrones. Los segmentos de línea corresponden a la curva real a 0 K. La curva a la interpolación suave.

energía del átomo neutro y así, se espera que el mínimo se encuentre más cerca del anión que del átomo neutro. Si la posición del mínimo está dada por $N = Z + \delta$, entonces los argumentos señalados arriba sugieren que δ será del orden de la unidad. La hipótesis de la existencia del mínimo implica que

$$\left[\frac{\partial E(Z, N)}{\partial N} \right]_Z \bigg|_{N=Z+\delta} = 0 \quad (10)$$

Como la teoría está enmarcada en el límite de $Z \rightarrow \infty$, es muy razonable suponer que $\delta \ll Z$ y así, usando la Ec.(3) para obtener la derivada de la energía total respecto al número de electrones, junto con la hipótesis (10) y el desarrollo binomial se llega a la expresión

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} Z^{(4-n)/3} \left[\sum_{j=0}^{\infty} b_{jn} \left[\frac{1-n}{3} + j \right] \right] = \\ & = \delta \sum_{n=0}^{\infty} Z^{(1-n)/3} \left[\sum_{j=0}^{\infty} b_{jn} \left[\frac{1-n}{3} + j \right] \left[\frac{2+n}{3} - j \right] \right] . \end{aligned} \quad (11)$$

Igualando potencias de Z , se tiene que los coeficientes del desarrollo deben satisfacer la relación

$$\sum_{j=0}^{\infty} b_{jn} \left[\frac{1-n}{3} + j \right] = 0, \text{ para } n=0, 1, 2 . \quad (12)$$

Cabe señalar que en la derivación de la Ec.(11) se encuentra implícita la suposición de que δ es una constante, lo cual no es estrictamente cierto. Sin embargo, por las condiciones físicas del problema es de esperar que δ sea una función acotada con una variación entre 0 y 1, la cual no afectará el decaimiento en Z de la Ec.(11).

Para obtener más información sobre los coeficientes se recurre al hecho de que la teoría tiene dos comportamientos asintóticos bien conocidos. Primero, en el límite $q = N/Z \rightarrow 1$ junto con $Z \rightarrow \infty$, la teoría se reduce al

modelo de TF, lo cual corresponde a conservar el término con $n=0$. Así, en este límite, la energía de amarre está dada por¹⁶⁷

$$E^{TF}(Z,N) = AZ^{7/3} \left[S(q) + \frac{(1-q)^2}{\chi_0(q)} \right] = Z^{7/3} \sum_{j=0}^{\infty} b_{j0} q^{j+1/3}, \quad (13)$$

donde $A = (12/7) (2/9 \pi^2)^{1/3}$, $S(q)$ es la primera derivada de la función de apantallamiento de TF y $\chi_0(q)$ es el radio del ion de TF.

Por otro lado, de acuerdo con el teorema de Hellman-Feynman, el potencial electrostático en el núcleo está dado por

$$R(Z,N) = - \int dr \frac{\rho(r)}{r} = \left[\frac{\partial E(Z,N)}{\partial Z} \right]_N. \quad (14)$$

Para TF se tiene la siguiente expresión para $R(Z,N)$:¹⁶⁷

$$\begin{aligned} R^{TF}(Z,N) &= \frac{7}{3} A Z^{4/3} \left[S(q) + \frac{1-q}{\chi_0(q)} \right] = \\ &= Z^{4/3} \sum_{j=0}^{\infty} b_{j0} (2-j) q^{j+1/3}. \end{aligned} \quad (15)$$

Combinando las Ecs. (13) y (15) se encuentra que

$$-\frac{7}{3} A \frac{1-q}{\chi_0(q)} = \sum_{j=0}^{\infty} b_{j0} \left[\frac{1}{3} + j \right] q^{j-2/3}, \quad (16)$$

y derivando esta última expresión con respecto a q ,

$$-\frac{7}{3} A \frac{\chi_0(q) + (1-q) \chi'_0(q)}{\chi_0^2(q)} = \sum_{j=0}^{\infty} b_{j0} \left[\frac{1}{3} + j \right] \left[\frac{2}{3} - j \right] q^{j-5/3}. \quad (17)$$

March¹⁶⁸ ha demostrado que cuando $q \rightarrow 1$, $\chi_0(q) \rightarrow \text{constante} \times (1-q)^{-1/3}$, de manera que en este límite las Ecs. (16) y (17) llevan a

$$\sum_{j=0}^{\infty} b_{j0} \left[\frac{1}{3} + j \right] = 0, \quad (18)$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} b_{j0} \left[\frac{1}{3} + j \right] \left[\frac{2}{3} - j \right] = 0. \quad (19)$$

La Ec.(18) es una vieja conocida, pues lo que establece es que el potencial químico de un átomo neutro en el modelo de TF es cero.^{1c} Por otra parte, la Ec.(19) junto con la Ec.(11) permite ampliar el intervalo de validez de la Ec.(12) hasta $n = 3$.

El otro comportamiento asintótico corresponde al caso $q \rightarrow 0$, donde la teoría se reduce al límite hidrogenoide.¹⁷⁰ Este límite se define como un sistema de N electrones no interactuantes moviéndose alrededor de un núcleo con carga nuclear Z . La energía hidrogenoide está dada por

$$E^H(Z, N) = Z^2 \varepsilon_0(N), \quad (20)$$

la cual, usando la Ec.(2), se puede reescribir como

$$E^H(Z, N) = \sum_{n=0}^{\infty} Z^{(7-n)/3} b_{0n} q^{(1-n)/3}, \quad (21)$$

esto es, E^H corresponde al caso $j=0$.

Se puede tener la impresión de que el límite hidrogenoide no proporciona más información acerca de los coeficientes b_{jn} . Sin embargo, si se considera el término $n=1$ en la expresión para la energía (Ec.(3)), se tiene que

$$E^1(Z, N) = Z^2 f_1(q) = Z^2 \sum_{j=0}^{\infty} b_{j1} q^j, \quad (22)$$

y

$$\lim_{q \rightarrow 0} E^1(Z, N) = Z^2 b_{01}. \quad (23)$$

Ahora, la j -ésima derivada de E^1 con respecto a q en el límite cuando

$q \rightarrow 0$ toma la forma

$$\lim_{q \rightarrow 0} \left(\frac{\partial^j E^1}{\partial q^j} \right) = j! Z^2 b_{j1} . \quad (24)$$

Las expresiones correspondientes a la Ec.(21) son

$$E_1^H = Z^2 b_{01} , \quad (25)$$

y

$$\frac{\partial^j E_1^H}{\partial q^j} = 0, \text{ para } j \neq 0. \quad (26)$$

Como las Ecs.(23) y (24) se deben reducir al límite hidrogenoide,¹⁷⁰ al comparar con las Ecs.(25) y (26) se obtiene que,

$$b_{j1} = 0, \text{ para toda } j \neq 0. \quad (27)$$

De la solución del problema hidrogenoide se sabe que $b_{01} = 1/2$. Usando este hecho junto con el resultado para b_{j1} obtenido arriba y la Ec.(6), se encuentra que

$$C_1 = \sum_{j=0}^{\infty} b_{j1} = b_{01} = \frac{1}{2} , \quad (28)$$

lo cual está en acuerdo perfecto con otras estimaciones de la corrección líder a la energía de TF de un átomo neutro.¹⁶⁰ El acuerdo no es solamente cuantitativo sino físico, pues en el límite hidrogenoide los electrones involucrados son los que se encuentran más cercanos al núcleo y, como ya se mencionó anteriormente, la corrección líder a TF involucra precisamente a estos electrones. Lo anterior es una muestra de la consistencia de la teoría.

El resultado (27) permite ver que el término con $n=1$ de la Ec.(11) se anula y, por lo tanto, se puede extender la validez de la Ec.(12) hasta $n=4$.

De esta manera, el resultado relevante de esta sección es que^{166,171}

$$\sum_{j=0}^{\infty} b_{jn} \left[\frac{1-n}{3} + j \right] = 0, \text{ para } n = 0, 1, 2, 3, 4. \quad (29)$$

Substituyendo este resultado en la Ec.(11), se encuentra que la Ec.(29) implica que

$$\begin{aligned} & \sum_{n=5}^{\infty} z^{(4-n)3} \sum_{j=0}^{\infty} b_{jn} \left[\frac{1-n}{3} + j \right] = \\ & = \delta \sum_{n=2}^{\infty} z^{(1-n)/3} \sum_{j=0}^{\infty} b_{jn} \left[\frac{1-n}{3} + j \right] \left[\frac{2+n}{3} - j \right]. \end{aligned} \quad (30)$$

En el resto de este capítulo se analizan algunas de las consecuencias de estos resultados.

V.2 POTENCIAL QUIMICO Y PERIODICIDAD DE ATOMOS NEUTROS.

Como ya se ha mencionado varias veces a lo largo de este trabajo, el potencial químico μ y la dureza η son cantidades que están relacionadas con derivadas de la energía respecto al número de electrones. Estas cantidades se definen como

$$\mu(Z, N) = \left[\frac{\partial E(Z, N)}{\partial N} \right]_Z, \quad (31)$$

y

$$\eta(Z, N) = \left[\frac{\partial^2 E(Z, N)}{\partial N^2} \right]_Z. \quad (32)$$

Para átomos neutros, la aproximación por diferencias finitas de la primera y segunda derivadas de la energía de amarre lleva a las siguientes expresiones:

$$\mu(Z, Z) = - \frac{I + A}{2}, \quad (33)$$

y

$$\eta(Z, Z) = I - A \quad (34)$$

donde el primer potencial de ionización está dado por $I = E(Z, Z-1) - E(Z, Z)$, y la afinidad electrónica es $A = E(Z, Z) - E(Z, Z+1)$. La Ec. (33) es la conocidísima fórmula de Mulliken para la electronegatividad, mientras que la Ec. (34) da una relación entre la dureza y la cantidad $I - A$, la cual juega un papel muy importante en diversas teorías semiempíricas de estructura electrónica molecular.

Los valores de μ y η , o de I y A , dan información muy útil para entender diversos aspectos de estructura molecular.^{144,169,172-173} Su comportamiento a lo largo de la tabla periódica es tal que disminuyen cuando se desciende en una columna y muestran un comportamiento *periódico* a lo largo de una fila (ver Fig. 7).

En esta sección se muestra como el empleo de la expresión para la energía de amarre (Ec. (3)) junto con una serie de relaciones entre los coeficientes b_{jn} , que también se deduce en la presente sección, permite dar una justificación teórica del comportamiento *periodico*.

Para ello, substituyendo la Ec. (3) en las Ecs. (31)-(32) se encuentra que

$$\mu(Z, N) = \sum_{n=0}^{\infty} Z^{(4-n)/3} \sum_{j=0}^{\infty} b_{jn} \left[\frac{1-n}{3} + j \right] q^{j-(2+n)/3}, \quad (35)$$

y

$$\eta(Z, N) = - \sum_{n=0}^{\infty} Z^{(1-n)/3} \sum_{j=0}^{\infty} b_{jn} \left[\frac{1-n}{3} + j \right] \left[\frac{2+n}{3} - j \right] q^{j-(5+n)/3}. \quad (36)$$

Substituyendo los resultados de la sección anterior se encuentra que, para átomos neutros,

$$\mu(Z, Z) = \sum_{n=5}^{\infty} Z^{(4-n)/3} \sum_{j=0}^{\infty} b_{jn} \left[\frac{1-n}{3} + j \right], \quad (37)$$

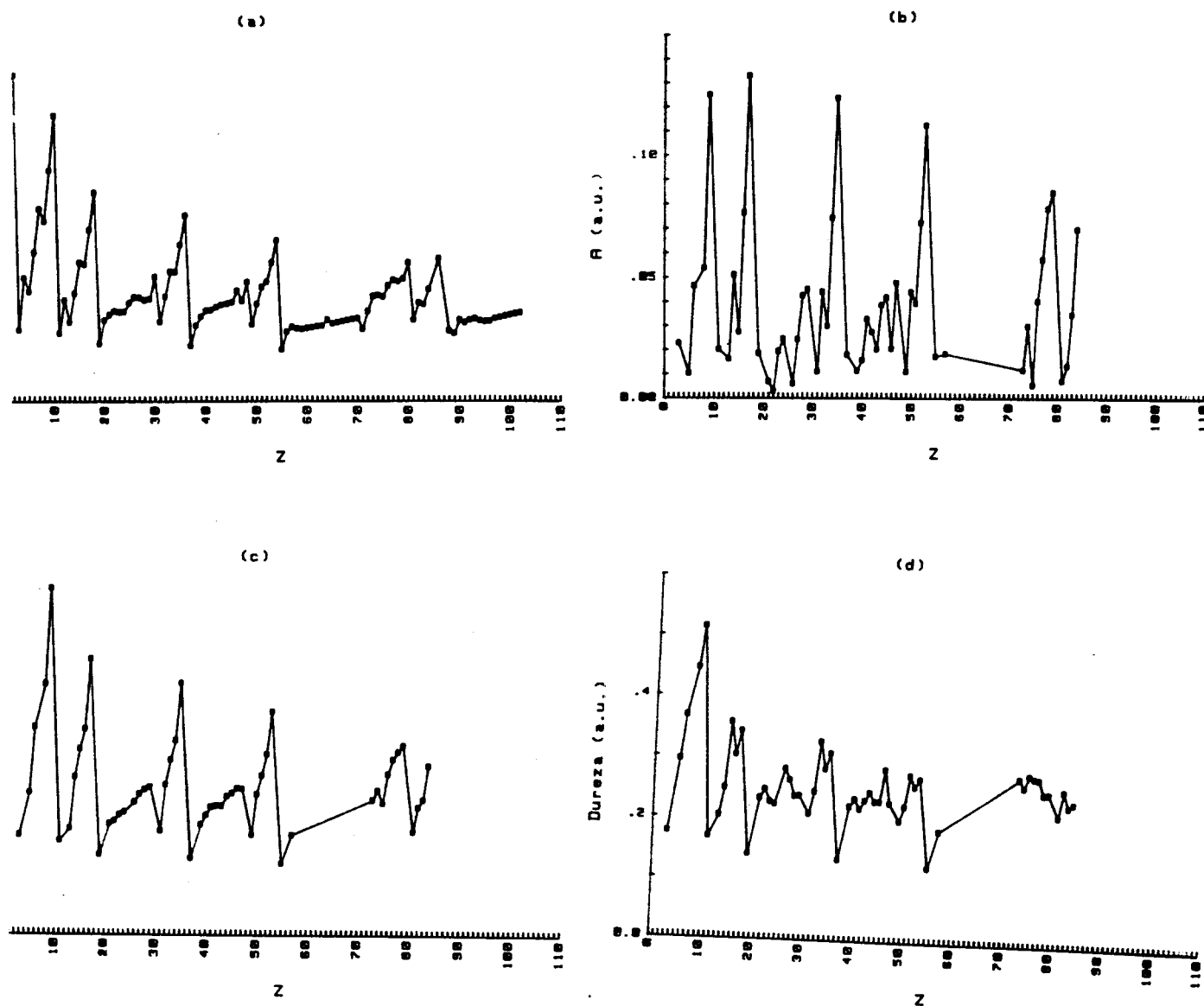


Figura 7. a) Primer potencial de ionización y b) afinidad electrónica experimentales para átomos neutros de la tabla periódica; c) electronegatividad y d) dureza de átomos neutros usando la aproximación por diferencias finitas y los valores experimentales para I y A.

y

$$\eta(Z, Z) = - \sum_{n=2}^{\infty} Z^{(1-n)/3} \sum_{j=0}^{\infty} b_{jn} \left[\frac{1-n}{3} + j \right] \left[\frac{2+n}{3} - j \right] , \quad (38)$$

las cuales establecen que el término líder en Z , tanto del potencial químico como de la dureza de átomos neutros es del orden de $Z^{-1/3}$. Esto es,

$$\mu(Z, Z) = Z^{-1/3} g_{\mu} + O(Z^{-2/3}) , \quad (39)$$

y

$$\eta(Z, Z) = Z^{-1/3} g_{\eta} + O(Z^{-2/3}) , \quad (40)$$

donde las funciones g_{μ} y g_{η} son funciones que dependen de los coeficientes cuyas expresiones se muestran más adelante.

Este resultado para el comportamiento del potencial químico de átomos neutros permite establecer una relación muy útil entre los coeficientes b_{jn} . Para ello consideremos la primera diferencial de la energía de amarre:⁵²

$$dE(Z, N) = \left[\frac{\partial E}{\partial Z} \right]_N dZ + \left[\frac{\partial E}{\partial N} \right]_Z dN . \quad (41)$$

De esta expresión, la derivada direccional de la energía a lo largo de la trayectoria de átomos neutros ($N=Z$) está dada por

$$\left[\frac{dE}{dZ} \right]_{N=Z} = \left[\frac{\partial E}{\partial Z} \right]_N \Big|_{N=Z} + \left[\frac{\partial E}{\partial N} \right]_Z \Big|_{N=Z} . \quad (42)$$

Por la Ec.(14), el primer término del lado derecho de esta última igualdad es el potencial electrostático en el núcleo para el átomo neutro, y por la Ec.(31), el segundo término es el potencial químico del átomo neutro. Así, se puede escribir que

$$\left[\frac{dE}{dZ} \right]_{N=Z} = R(Z, Z) + \mu(Z, Z) . \quad (43)$$

Se puede ver la utilidad de esta última expresión notando que, de acuerdo con la Ec.(3), los términos líderes tanto de $(dE/dZ)|_{N=Z}$ como de $R(Z, Z)$ son del orden de $Z^{4/3}$, mientras que de acuerdo con el resultado (39),

el término líder del potencial químico es del orden de $Z^{-1/3}$. A partir de estas observaciones, la Ec.(43) se puede escribir como

$$\left(\frac{dE}{dZ} \right) \Big|_{N=Z} = R(Z, Z) + O(Z^{-1/3}) . \quad (44)$$

Substituyendo las Ecs.(3) y (5) en esta última expresión, se encuentra que

$$\frac{7-n}{3} C_n + \frac{1}{3} \lambda_0 C'_n = \sum_{j=0}^{\infty} (2-j) b_{jn} , \text{ para } n=0, \dots, 4 \quad (45)$$

donde C'_n es la derivada de C_n con respecto a λ_0 , ya que según las Ecs.(7)-(9) algunos de los coeficientes C_n son funciones de Z , y por ello es necesario tomar en cuenta su contribución a la derivada $(dE/dZ)|_{N=Z}$.

La expresión dada por la Ec.(45) se puede combinar con la Ec.(6) para obtener aproximaciones de algunos de los coeficientes b_{jn} en términos de la información del átomo neutro que se encuentra contenida en los coeficientes C_0 a C_4 , los cuales tienen un significado físico muy claro, y de los coeficientes b_{on} que se conocen a partir del límite hidrogenoide.

Para poder establecer estas relaciones es necesario truncar la suma sobre j en la Ec.(45). Se sabe que conservando solamente los tres primeros términos del desarrollo Z^{-1} se obtiene una descripción razonablemente buena de las energías de amarre atómicas.¹⁵¹⁻¹⁵⁴ Así, truncando la suma sobre j en $j=2$, es posible expresar b_{1n} y b_{2n} en términos de C_n y b_{on} . Entonces, para $n = 0, 1, 2, 3$, y 4 se tiene que

$$b_{1n} \cong \frac{7-n}{3} C_n - 2 b_{on} + \frac{1}{3} \lambda_0 C'_n , \quad (46)$$

y

$$b_{2n} \cong b_{on} - \frac{4-n}{3} C_n - \frac{1}{3} \lambda_0 C'_n . \quad (47)$$

En la Tabla V se presentan las expresiones explícitas para b_{on} , b_{1n} y

b_{2n} . Es importante señalar que aun cuando las Ecs.(6) y (45) se derivaron solamente para el caso $N=Z$, estas resultan evidentemente válidas para cualquier valor de Z , y por lo tanto son igualmente válidas para cualquier valor de N , pues en este último caso es cuestión de darle otro nombre a la variable en la expresión.

Los polinomios $\mathcal{P}(\langle y \rangle)$ que aparecen en la columna con $j=0$ de la Tabla V están dados por las siguientes expresiones:¹⁶³

$$\mathcal{P}_0(\langle y \rangle) = -\frac{1}{2} \quad , \quad (48)$$

$$\mathcal{P}_1(\langle y \rangle) = -\langle y \rangle \quad , \quad (49)$$

$$\mathcal{P}_2(\langle y \rangle) = \langle y \rangle^2 - \frac{1}{12} \quad , \quad (50)$$

$$\mathcal{P}_3(\langle y \rangle) = \frac{2}{3} \langle y \rangle \left[\langle y \rangle^2 - \frac{1}{4} \right] \quad , \quad (51)$$

$$\mathcal{P}_4(\langle y \rangle) = \frac{1}{3} \left[\frac{1}{30} - \left[\frac{1}{4} - \langle y \rangle^2 \right]^2 \right] \quad , \quad (52)$$

donde

$$\langle y \rangle = y - [y + 1/2] \quad , \quad (53)$$

tal que $[y + 1/2]$ representa a la parte entera de $y + 1/2$, y

$$y(N) = \left[\frac{3}{2} N \right]^{1/3} + \frac{1}{12} \left[\frac{3}{2} N \right]^{-1/3} - \frac{1}{3} \left[\frac{1}{12} \right]^3 \left[\frac{3}{2} N \right]^{-5/3} + \dots \quad (54)$$

El origen de estas expresiones es el desarrollo asintótico de la energía hidrogenoide¹⁷⁴ $\epsilon_0(N)$ y reflejan la imposibilidad de escribir este desarrollo exclusivamente en términos de potencias de $N^{-1/3}$. Después del segundo término los coeficientes son funciones de $\langle y \rangle$, la cual está íntimamente relacionada con la ocupación fraccional, y resultan ser funciones oscilatorias de N .^{163,175}

Se pueden utilizar las expresiones para los coeficientes deducidas hasta el momento para encontrar expresiones explícitas del potencial químico y la dureza de átomos neutros. Si se toma sólo el primer término de la Ec.(37),

TABLA V. Expresiones para los coeficientes b_{jn} con $0 \leq j \leq 2$ y $0 \leq n \leq 4$, en unidades atómicas. Ver el texto para la definición de todas las cantidades.

n	b_{0n}	b_{1n}^a	b_{2n}^b
0	$-\left[\frac{3}{2}\right]^{1/3}$	$\frac{7}{3} C_0 - 2b_{00}$	$-\frac{4}{3} C_0 + b_{00}$
1	$\frac{1}{2}$	$2 C_1 - 2b_{01}$	$-C_1 + b_{01}$
2	$-\left[\frac{3}{2}\right]^{1/3} \mathcal{P}_2 - \frac{1}{6} \left[\frac{3}{2}\right]^{-1/3} \mathcal{P}_0$	$\frac{5}{3} C_2 - 2b_{02}$	$-\frac{2}{3} C_2 + b_{02}$
3	$-2 \left[\frac{3}{2}\right]^{-2/3} \mathcal{P}_3$	$\frac{4}{3} \left[C_3^0 - \sum_k \Delta_k \text{sen}(2\pi k \lambda_0^N) \right] - \frac{1}{3} \left[\sum_k \Delta_k \text{sen}(2\pi k \lambda_0^N) - C_3^0 \right] +$ $- 2b_{03}^{c,d}$ $- \frac{2\pi\lambda_0^N}{3} \sum_k k \Delta_k \cos(2\pi k \lambda_0^N) + \frac{2\pi\lambda_0^N}{3} \sum_k k \Delta_k \cos(2\pi k \lambda_0^N)$	$+ b_{03} +$
4	$\frac{1}{4} \mathcal{P}_4 - \frac{2}{9} \mathcal{P}_2$	$C_4^0 - 2b_{04}^d - \sum_k c_k \cos(2\pi k \lambda_0^N) + \frac{2\pi\lambda_0^N}{3} \sum_k k c_k \text{sen}(2\pi k \lambda_0^N)$	$b_{04} - \frac{2\pi\lambda_0^N}{3} \sum_k k c_k \text{sen}(2\pi k \lambda_0^N)$

^aDe la Ec. (46).

^bDe la Ec. (47).

^c $\lambda_0^N = 0.927992 N^{1/3}$.

^dLas expresiones para Δ_k y c_k se tomaron de la Ref. 165.

se trunca la suma sobre j en $j=2$ y se utilizan los resultados de la Tabla V, se encuentra que el potencial químico de un átomo neutro en el límite de carga nuclear grande está dado por¹⁷¹

$$\mu(Z, Z) = \delta Z^{-1/3} \left[\frac{1}{9} C_2 - 2 b_{02} \right] + O(Z^{-2/3}) . \quad (55)$$

Esta relación proporciona información muy interesante. En primer lugar, establece que el potencial químico decae como $Z^{-1/3}$, y este comportamiento está asociado con el término $n=2$. Como el origen de esta contribución es fundamentalmente la interacción de intercambio, la cual no se encuentra presente en el modelo de TF, entonces es necesario incluirla para que μ sea diferente de cero. Este resultado se puede apoyar en diversas observaciones. Por ejemplo, es bien sabido que la teoría de TF es incapaz de predecir la existencia de aniones, y que basta incluir un modelo de intercambio (teoría de Thomas-Fermi-Dirac) para que se puedan obtener aniones estables.^{1c} La posibilidad de existencia de un anión está íntimamente relacionada con la posición del mínimo en la curva de energía de amarre contra el número de electrones, la cual juega un papel relevante en el desarrollo de la presente teoría.

Por otro lado, el término entre paréntesis cuadrados de la Ec.(55) es una función periódica en $Z^{1/3}$. Este comportamiento también está relacionado con la naturaleza del término $n=2$.

Sin embargo, la expresión (55) no es estrictamente correcta pues como se señaló anteriormente, los coeficientes C_3 y C_4 tienen una dependencia periódica en Z (ver Ecs.(7)-(9)). Cuando su existencia es tomada en cuenta, el potencial químico toma la forma¹⁷⁶

$$\mu(Z, Z) = \delta Z^{-1/3} \left[\frac{1}{9} C_2 - 2b_{02} + \frac{2}{9} a_{TF} C'_3 \right] + O(Z^{-2/3}) . \quad (56)$$

Comparando este resultado con la Ec.(55), se ve que la dependencia en Z de C_3 introduce una contribución adicional de orden $Z^{-1/3}$, que también es una función oscilatoria en $Z^{1/3}$, pero con una fase ligeramente diferente a la de $\langle y \rangle$, por lo cual se tiene la posibilidad de una interferencia constructiva y destructiva entre estas dos funciones periódicas. En la Fig.8 se ve como al

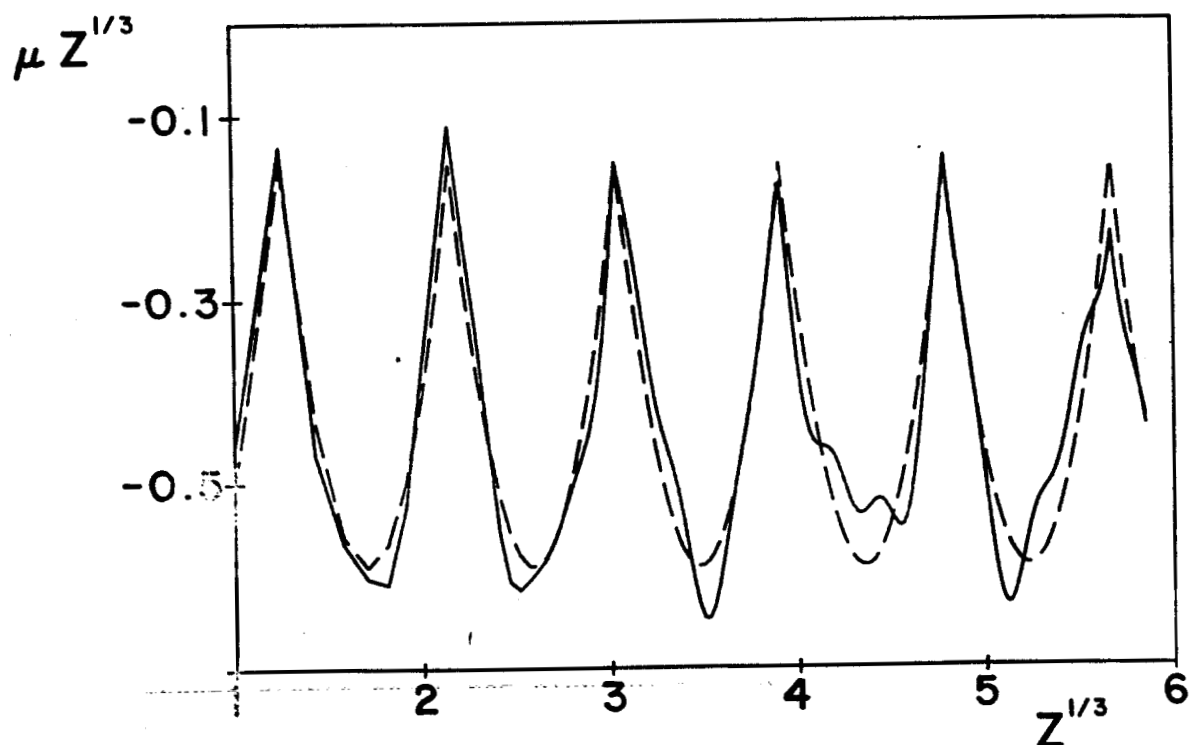


Figura 8. Oscilaciones en el potencial químico. Línea sólida: Ec.(56). Línea punteada: Ec.(55), ambas con $\delta = 1$.

incluir estos términos se obtiene una ligera destrucción de la periodicidad, particularmente para valores grandes de Z . De cualquier forma, la Ec.(56)

predice un comportamiento decreciente de μ con Z , además de presentar oscilaciones, lo cual está de acuerdo con el comportamiento general observado del potencial químico de átomos en la tabla periódica. Cabe señalar que el resultado (56) para μ muestra que las oscilaciones de esta propiedad tienen dos orígenes: la dependencia en la ocupación fraccional de la energía en el límite hidrogenoide, y la cuantización radial y angular del modelo de TF.

Siguiendo un procedimiento similar al empleado en la demostración de las Ecs. (55) y (56), se encuentra que el término líder de la dureza de un átomo neutro en el límite de carga nuclear grande está dado por¹⁷¹

$$\eta(Z, Z) = - Z^{-1/3} \left[\frac{1}{9} C_2 - 2b_{02} \right] + O(Z^{-2/3}) \quad , \quad (57)$$

cuando no se toma en cuenta la presencia de C_3 , y por¹⁷⁶

$$\eta(Z, Z) = - Z^{-1/3} \left[\frac{1}{9} C_2 - 2b_{02} + \frac{2}{9} a_{TF} C_3' \right] + O(Z^{-2/3}) \quad , \quad (58)$$

en caso de si considerarlo.

La Ec. (57) establece que η , al igual que el potencial químico, decae como $Z^{-1/3}$ y tiene el mismo comportamiento periódico. La única diferencia es la presencia en μ del factor δ , el cual fija la posición del mínimo. La ausencia de este factor en la Ec. (57) puede comprenderse fácilmente: la curvatura de la energía de amarre como función del número de electrones es independiente de la posición del mínimo.

Usando las Ecs. (33)-(34) junto con las Ecs. (55) y (57) se obtienen las siguientes expresiones para el primer potencial de ionización y la afinidad electrónica :¹⁷¹

$$I = -\mu + \frac{\eta}{2} = - Z^{-1/3} \left[\delta + \frac{1}{2} \right] \left[\frac{1}{9} C_2 - 2 b_{02} \right] \quad , \quad (59)$$

y

$$A = -\mu - \frac{\eta}{2} = -Z^{-1/3} \left[\delta - \frac{1}{2} \right] \left[\frac{10}{9} C_2 - 2 b_{02} \right]. \quad (60)$$

De estas últimas expresiones es evidente que I y A tienen en común el mismo factor de decaimiento y la misma función periódica en $Z^{1/3}$. Por otro lado, como el término entre paréntesis cuadrados es negativo, la dependencia en δ de ambas cantidades establece que el primer potencial de ionización es positivo, mientras que la afinidad electrónica puede ser positiva o negativa dependiendo del valor de δ . Si $\delta > 1/2$, el mínimo se encuentra más cerca del anión y A será positivo, mientras que si $\delta < 1/2$, el mínimo se encuentra más cerca del átomo neutro y A será negativo.

Aun cuando estas relaciones se obtuvieron para el límite de Z y N grandes, las Ecs.(59)-(60) permiten recurrir a información experimental para probar su validez en átomos de la tabla periódica. Esto es, se desea ver si los valores experimentales de I y A son periódicos en $Z^{1/3}$ y decaen como $Z^{-1/3}$. Así, en la Fig.9 se ha graficado $Z^{1/3}$ multiplicado por el primer potencial de ionización experimental contra $Z^{1/3}$. En la figura se aprecia que efectivamente, en esta escala, esta propiedad tiene un comportamiento aproximadamente periódico.

En la Fig.10 se presenta una gráfica semejante a la descrita arriba para el caso de la afinidad electrónica. A pesar de que el comportamiento observado es mucho menos periódico que en el caso anterior, se debe tener en cuenta que la incertidumbre experimental en la medición de la afinidad electrónica es mucho más grande que para el primer potencial de ionización.

El análisis global muestra que las Ecs.(55), (57) y (59)-(60), las cuales dan una descripción bastante precisa de μ , η , I , y A en el límite de carga nuclear grande, también son útiles para describir el comportamiento general observado de estas propiedades para átomos de la tabla periódica.

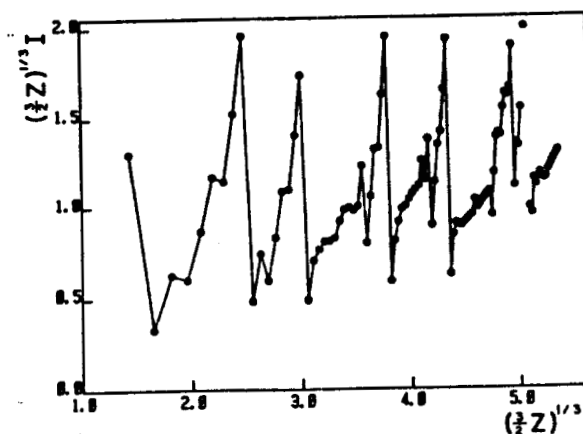


Figura 9. Prueba de la periodicidad del primer potencial de ionización experimental de átomos neutros en la tabla periódica. La línea sólida se cortó cuando no se disponía de la información experimental del átomo correspondiente.

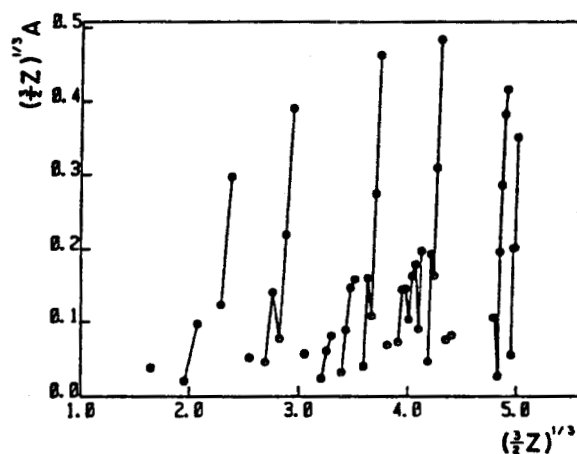


Figura 10. Prueba de la periodicidad de la afinidad electrónica experimental de átomos neutros en la tabla periódica. La línea sólida se cortó cuando no se disponía de la información experimental pertinente.

Esto es, μ , η , I , y A decaen como $Z^{-1/3}$ y presentan un comportamiento periódico en $Z^{1/3}$. Cabe señalar que hace algunos años, March y Parr¹⁵⁵ conjeturaron este comportamiento.

Para finalizar esta sección, a continuación se analiza la influencia que tiene la dependencia en Z de la posición del mínimo, la cual está determinada por δ . Como se señaló anteriormente, es de esperar que la posición del mínimo varíe entre 0 y 1, dependiendo fundamentalmente del signo y magnitud de la afinidad electrónica del átomo. Sin embargo, para que la dependencia de δ en Z no afecte al decaimiento se espera que δ sea una función acotada.

Para confirmar esta última aseveración, si se forma el cociente entre μ y η se encuentra que

$$\frac{\mu(Z, Z)}{\eta(Z, Z)} = \delta + O(Z^{-2/3}) \quad (61)$$

Esta relación permite estimar el valor de δ a partir del conocimiento de μ y η . Usando los valores experimentales de I y A , y las Ecs.(33)-(34) se obtienen las estimaciones de δ que se muestran en la Fig.11. Como se puede ver en esta figura, δ resulta ser una función acotada con un intervalo de variación relativamente estrecho. Así mismo, la figura muestra un comportamiento oscilatorio de δ el cual tendrá una influencia muy notable en la predicción de propiedades de átomos en la tabla periódica.

8

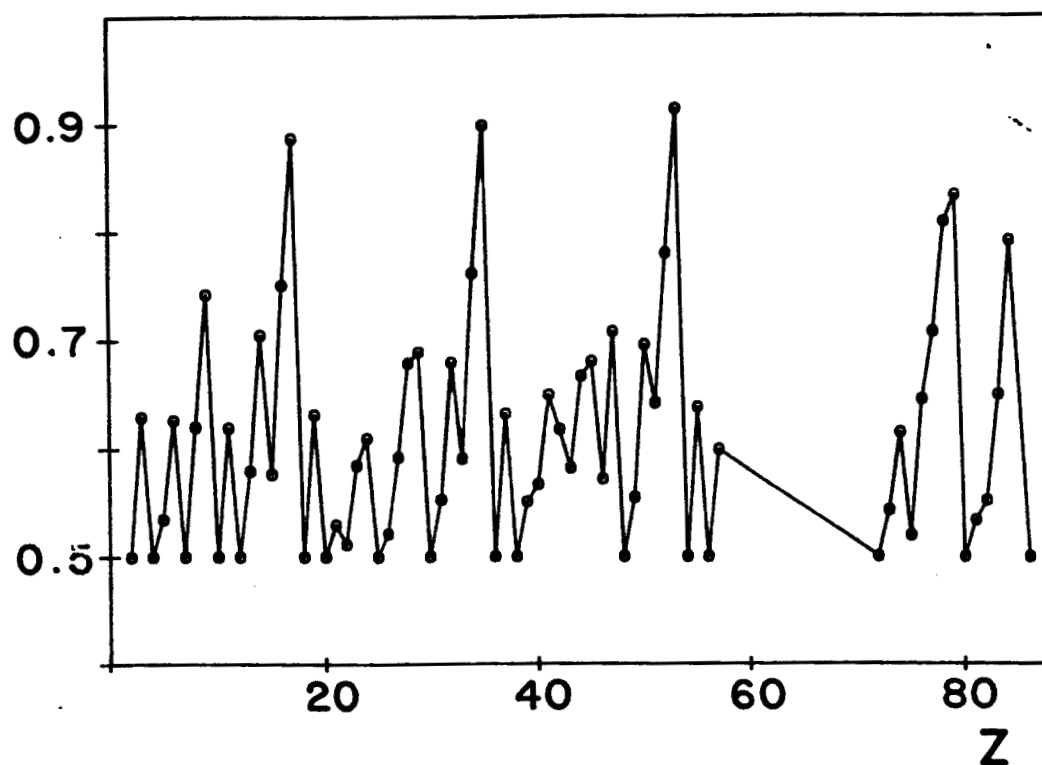


Figura 11. Oscilaciones de δ . Valores calculados usando la Ec.(61) con los valores experimentales de I y A. Cuando el ion negativo es inestable, la afinidad electrónica del átomo correspondiente se igualó a cero. Se han excluido los átomos cuya afinidad electrónica se desconoce.

V.3 OSCILACIONES DE LA ENERGIA DE ATRACCION ELECTRON-NUCLEO.¹⁷⁷

Para mostrar tanto la utilidad como para corroborar la validez de las Ecs.(44)-(45), en esta sección se estudia el comportamiento de la energía de atracción electrón-núcleo de átomos neutros. Para ello, usando la Ec(44) se tiene que

$$V_{ne}(Z, Z) = Z R(Z, Z) = \sum_{n=0}^{\infty} Z^{(7-n)/3} \left[\frac{7-n}{3} C_n + \frac{1}{3} \lambda_0 C'_n \right]. \quad (62)$$

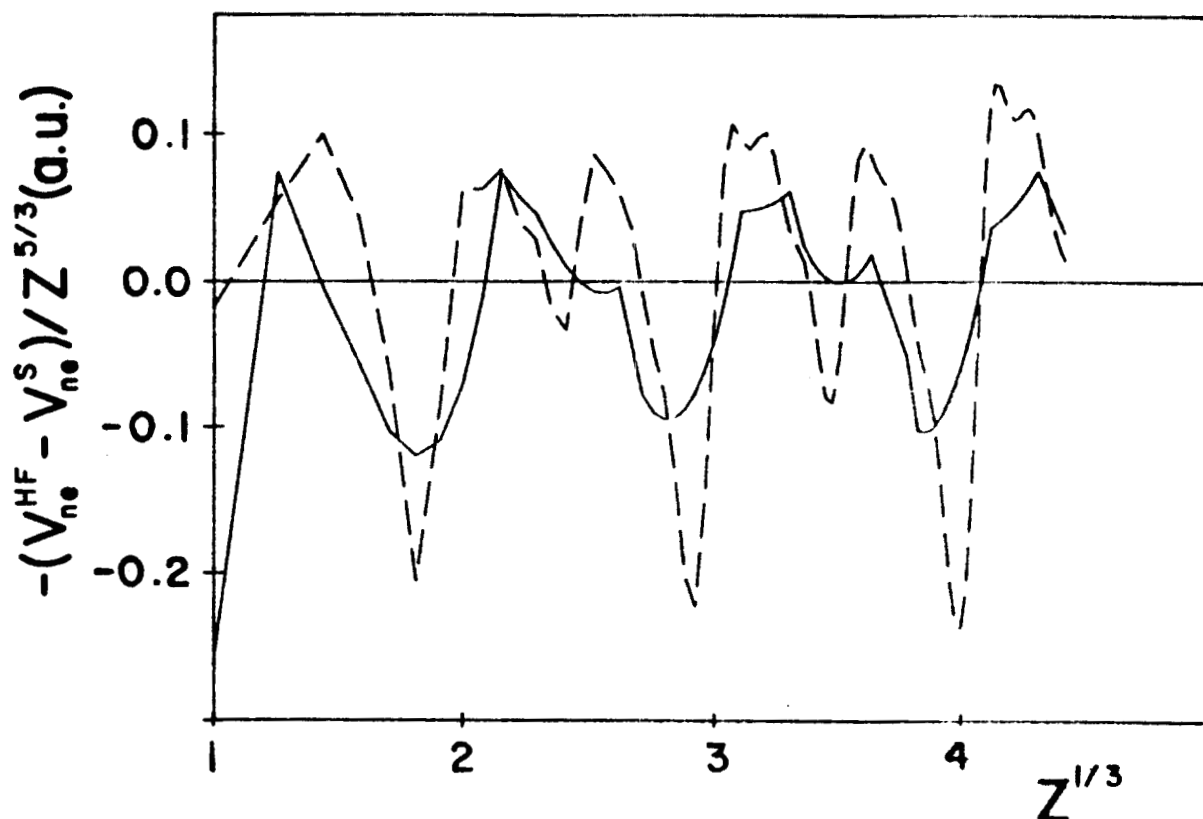


Figura 12. Oscilaciones de la energía de atracción electrón-núcleo de átomos neutros. La línea sólida corresponde a los valores obtenidos con los datos Hartree-Fock para V_{ne} y la Ec.(63) para V_{ne}^{Δ} . La línea punteada corresponde a los valores obtenidos de la Ec.(62) para V_{ne} y la Ec.(63) para V_{ne}^{Δ} .

De las Ecs.(7) y (9) se puede ver que esta expresión predice que $V_{ne}(Z,Z)$ presenta oscilaciones periódicas en $Z^{1/3}$ con una amplitud proporcional a $Z^{5/3}$, en contraste con las oscilaciones de la energía de amarre que tienen una amplitud de $Z^{4/3}$.¹⁶³ En la Fig.12 se presenta una gráfica de la diferencia entre la energía de atracción electrón-núcleo de Hartree-Fock, y

la contribución suave que se define como

$$V_{ne}^{\Delta}(Z, Z) = \frac{7}{3} C_0 Z^{7/3} + 2C_1 Z^2 + \frac{5}{3} C_3 Z^{5/3} + \frac{4}{3} C_3^0 Z^{4/3} + C_4^0 Z . \quad (63)$$

Se puede ver que la predicción es correcta; las oscilaciones son muy regulares con una amplitud proporcional a $Z^{5/3}$. En la figura también se incluye la gráfica del término oscilatorio de la Ec.(62) para probar que tan fielmente reproduce las oscilaciones. El término oscilatorio está definido por

$$V_{ne}^{ooc}(Z, Z) = V_{ne}(Z, Z) - V_{ne}^{\Delta}(Z, Z) . \quad (64)$$

Los resultados son bastante satisfactorios; la Ec.(64) reproduce todas las características esenciales de la curva Hartree-Fock, y la concordancia global es bastante buena.

Para comparar las oscilaciones de V_{ne} con las de la energía de amarre, en la Fig.13 se presentan las gráficas correspondientes a esta última. En este caso la contribución suave se define como

$$E^{\Delta}(Z, Z) = C_0 Z^{7/3} + C_1 Z^2 + C_2 Z^{5/3} + C_3^0 Z^{4/3} + C_4^0 Z . \quad (65)$$

Cabe señalar que esta definición de E^{Δ} es diferente de la utilizada por Englert y Schwinger¹⁶³ ya que en la Ec.(65) se incluyen las contribuciones suaves de los términos con $n=3$ y 4. Como ya lo habían anticipado estos autores, la presencia de estos términos mejora la calidad de los resultados cuando se comparan con los correspondientes a Hartree-Fock.

En la Tabla VI se muestran los valores predichos por las Ecs.(5) y (62) para E y V_{ne} , respectivamente. Estos valores se comparan excelentemente con los correspondientes a Hartree-Fock; el error relativo promedio en la energía de amarre de átomos con $2 \leq Z \leq 86$ es de tan sólo 0.15 %, mientras que para la energía de atracción electrón-núcleo es de 0.75 %. La contribución más

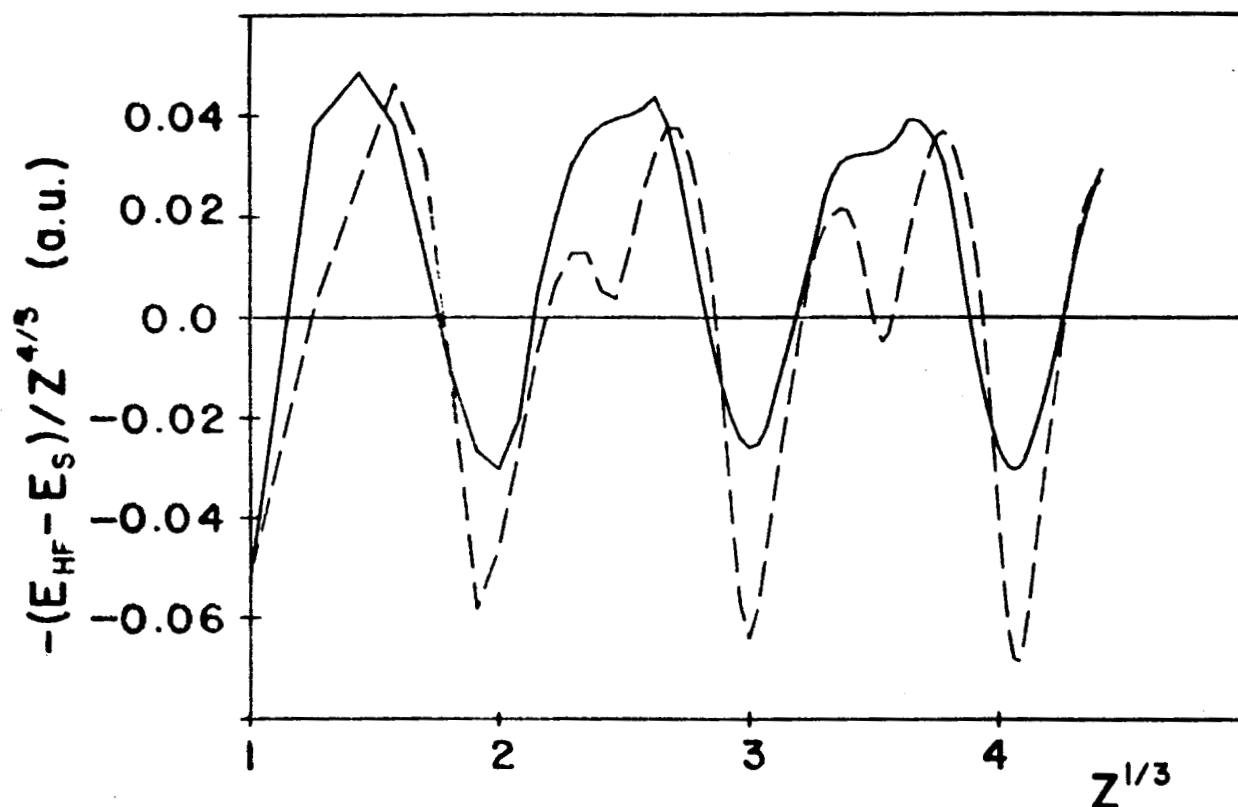


Figura 13. Oscilaciones de la energía de amarre de átomos neutros. La línea sólida corresponde a los valores obtenidos con los datos Hartree-Fock para E y la Ec.(65) para E^0 . La línea punteada corresponde a los valores obtenidos de la Ec.(5) para E y la Ec.(65) para E^0 .

importante a estos errores proviene de los átomos ligeros; si se consideran los átomos neutros con $11 \leq Z \leq 86$, los errores para E y V_{ne} son 0.075 % y 0.33 %, respectivamente.

TABLA VI. Energías de amarre y de atracción núcleo-electrón para diversos átomos de la tabla periódica (unidades atómicas).

Atomo	Z	-E (Ec. 5)	-E (HF)	$-V_{ne}$ (Ec. 62)	$-V_{ne}$ (HF)
He	2	2.77	2.86	6.69	6.75
C	6	37.64	37.66	86.37	88.06
Ne	10	128.30	128.55	311.25	311.13
Si	14	287.72	288.83	685.76	689.32
Ar	18	526.28	526.82	1262.92	1255.06
Ti	22	849.38	848.37	2014.03	2011.02
Fe	26	1259.76	1262.29	2986.37	3006.38
Zn	30	1776.15	1777.85	4275.93	4261.94
Se	34	2399.55	2399.84	5754.40	5743.13
Sr	38	3130.39	3131.55	7465.18	7469.67
Mo	42	3971.21	3975.34	9422.89	9465.47
Pd	46	4932.37	4937.74	11801.62	11755.59
Sn	50	6020.53	6022.91	14375.15	14325.12
Xe	54	7233.37	7232.14	17210.90	17165.20
Ce	58	8571.22	8566.88	20324.44	20298.98
Sm	62	10036.52	10034.63	23684.69	23809.44
Dy	66	11632.49	11641.23	27553.80	27674.43
Yb	70	13382.27	13391.46	32001.51	31906.80
W	74	15283.64	15287.45	36501.76	36417.13
Pt	78	17330.33	15330.91	41356.98	41281.76
Pb	82	19524.82	19523.99	46475.02	46472.00
Rn	86	21866.02	21866.77	51946.97	51977.56
Error relativo promedio ^a (%)		0.15		0.75	

^aEl error relativo promedio es igual a $(100/86) \sum_{i=1}^{86} (|y_i - y_i^{HF}|) / y_i^{HF}$.

V.4 COCIENTES ENTRE DIFERENTES COMPONENTES DE LA ENERGIA.

En esta sección se estudian algunos cocientes entre diferentes componentes de la energía usando las expresiones obtenidas en las secciones anteriores. Estos cocientes sirven también para probar la validez de las aproximaciones realizadas hasta el momento.

En primer lugar se escribe la energía de atracción electrón-núcleo en términos de las funciones f_n definidas en la Ec.(4). El resultado es

$$V_{ne}(Z, q) = \sum_{n=0}^{\infty} Z^{(7-n)/3} \left[\frac{7-n}{3} f_n(q) - q f'_n(q) \right]. \quad (66)$$

Por otro lado, de acuerdo con el teorema virial, la energía de repulsión electrón-electrón se puede expresar en la forma

$$V_{ee} = 2E - V_{ne}, \quad (67)$$

y, usando las Ecs.(3) y (66) se encuentra que

$$V_{ee}(Z, q) = - \sum_{n=0}^{\infty} Z^{(7-n)/3} \left[\frac{1-n}{3} f_n(q) - q f'_n(q) \right]. \quad (68)$$

Así, a través de las Ecs.(3), (66) y (67) se puede estudiar el comportamiento de los cocientes entre diferentes componentes de la energía.

En esta sección se consideran los siguientes: E/V_{ne} , V_{ee}/E y V_{ee}/V_{ne} .

Es interesante analizar estos cocientes en los límites $q \rightarrow 0$ y $q \rightarrow 1$. En el primer caso, se encuentra que el término entre paréntesis cuadrados en las Ecs.(66) y (68) tiende a un valor constante para cualquier valor de n . De esta manera, se encuentra que cuando $q \rightarrow 0$, $E/V_{ne} \rightarrow 1/2$, $V_{ee}/E \rightarrow 0$ y $V_{ee}/V_{ne} \rightarrow 0$, los cuales son iguales a los resultados obtenidos para un sistema hidrogenoide por medio de otros caminos. Es importante hacer ver que se obtienen los mismos resultados cuando sólo se conserva el término con

$n=0$, el cual corresponde al límite de TF. Así, a pesar de que las componentes individuales no convergen al límite correcto cuando $q \rightarrow 0$, sus cocientes si lo hacen.

Por otro lado, cuando $q \rightarrow 1$, la Ec.(29) implica que $f'_n(1) = 0$ para $n = 0, 1, 2, 3$, y 4, por lo que resulta posible escribir las siguientes expresiones:

$$\frac{E(Z, Z)}{V_{ne}(Z, Z)} = \frac{3}{7} + \frac{9}{49} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n C_n Z^{(7-n)/3}}{\sum_{n=0}^{\infty} C_n \left[\frac{1-n}{7} \right] Z^{(7-n)/3}}, \quad (69)$$

$$\left| \frac{V_{ee}(Z, Z)}{E(Z, Z)} \right| = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n C_n Z^{(7-n)/3}}{\sum_{n=0}^{\infty} C_n Z^{(7-n)/3}}, \quad (70)$$

y

$$\left| \frac{V_{ee}(Z, Z)}{V_{ne}(Z, Z)} \right| = \frac{1}{7} - \frac{6}{49} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n C_n Z^{(7-n)/3}}{\sum_{n=0}^{\infty} C_n \left[\frac{1-n}{7} \right] Z^{(7-n)/3}}. \quad (71)$$

De estas expresiones se ve que si sólo se conserva el término con $n=0$, los cocientes se reducen a los valores conocidos para la teoría de TF, a saber, $3/7$, $1/3$ y $1/7$, respectivamente. Sin embargo, los cocientes cambian si se incluyen más términos en las sumatorias. Así, mientras que el límite $q \rightarrow 0$ es independiente del número de términos considerados en la suma, el otro límite, $q \rightarrow 1$, si depende del número de términos que se conservan.

Como una muestra del comportamiento de estos cocientes para átomos neutros en la tabla periódica, en la Fig.14 se presenta la gráfica del cociente entre E y V_{ne} como función del número atómico. Los valores se

comparan con los datos Hartree-Fock y en la figura se muestran los resultados cuando las sumas se truncan en $n=2$ y en $n=4$. Se puede apreciar que en el primer caso se obtiene una descripción promedio del cociente, esto es, no se observa la estructura de capas que se encuentra presente en Hartree-Fock,

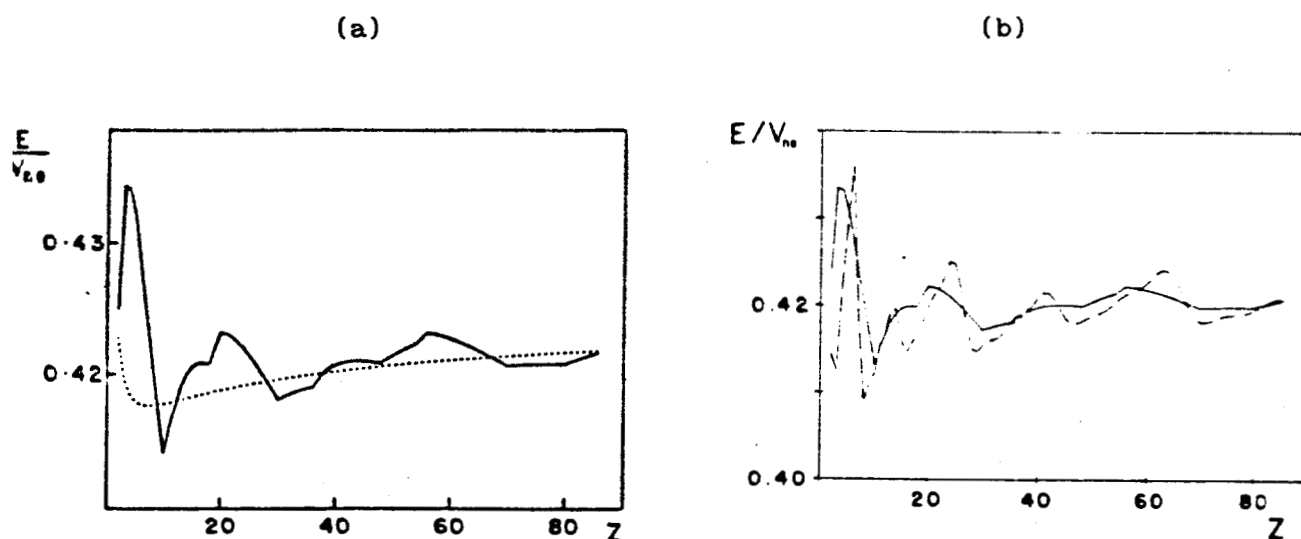


Figura 14. Cociente entre la energía de amarre y la energía de atracción electrón-núcleo. La línea sólida corresponde a los valores Hartree-Fock. La línea punteada corresponde a considerar los términos hasta (a) $n=2$ y (b) $n=4$, en las expresiones para cada componente.

mientras que en el segundo caso, la presencia de los términos que incorporan la cuantización radial y angular del átomo de TF reproducen parte del comportamiento oscilatorio. Los otros cocientes exhiben un comportamiento semejante.

Por lo tanto, estos cocientes se pueden describir correctamente por medio de las fórmulas para la energía atómica desarrolladas en este trabajo, aun en el caso de Z y N pequeñas.

V.5 IONES ATOMICOS.

En esta última sección se presenta la aplicación a iones atómicos. Para poder utilizar la Ec.(3) en el caso $N \neq Z$, es necesario tener disponibles las expresiones para los coeficientes b_{jn} (ver Tabla V), a diferencia de la situación cuando $N=Z$, donde las sumas sobre j se pueden reemplazar por los coeficientes C_n .

En primer lugar se consideran los iones dentro del contexto de la teoría de TF. Para ello, siguiendo a Tal y Levy,¹⁵⁶ si la Ec.(4) se trunca en $j=2$, se obtiene la siguiente expresión aproximada para $f_n(q)$:

$$f_n(q) = q^{(1-n)/3} \left[b_{0n} + b_{1n} q + b_{2n} q^2 \right] . \quad (72)$$

De las Ecs.(46)-(47) se puede ver que $f_n(q)$ queda completamente determinada a partir del conocimiento de b_{0n} y C_n .

Por otro lado, como ya se ha mencionado varias veces a lo largo de este capítulo, el modelo de TF se recupera cuando sólo se conserva el término $n=0$ en la teoría de perturbaciones Z^{-1} . Así, de acuerdo con la Ec.(3), la energía de amarre de TF está dada por

$$E^{TF}(Z, q) = Z^{7/3} f_0(q) . \quad (73)$$

Dmitrieva y Plindov,¹⁷⁸ y March¹⁷⁹ han estudiado en detalle la función $f_0(q)$. Más recientemente, Tal y Levy¹⁵⁶ han mostrado que al rearmar la serie de Baker¹⁸⁰ es posible, en principio, obtener una expresión analítica para todos los coeficientes b_{j0} . Sin embargo, excepto para el caso de b_{00} y

b_{10} , este procedimiento resulta sumamente tedioso. Así, Tal y Levy han calculado con mucha precisión la función $f_0(q)$ a través de integrar numéricamente la ecuación diferencial de TF para diferentes pendientes iniciales. Estos autores analizan la función $F(q) = q^{-1/3} f_0(q)$ por medio de polinomios ortogonales usando las expresiones analíticas de b_{00} y b_{10} , para obtener una estimación de los valores de b_{20} , b_{30} y b_{40} .

El conocimiento de $f_0(q)$ permite probar la expresión aproximada dada por la Ec.(72), la cual para $n=0$ toma la forma

$$f_0(q) = q^{1/3} \left[b_{00} + b_{10} q + b_{20} q^2 \right] . \quad (74)$$

Usando las expresiones para b_{10} y b_{20} reportadas en la Tabla V, se obtiene que

$$b_{10} = \frac{7}{3} C_0 - 2 b_{00} = 0.495690 , \quad (75)$$

y

$$b_{20} = -\frac{4}{3} C_0 + b_{00} = -0.119721 . \quad (76)$$

Así, por este procedimiento se ha derivado una expresión aproximada para $f_0(q)$, la cual permite calcular la energía de cualquier ion positivo de TF a partir del conocimiento exclusivo de b_{00} (el cual se conoce por la solución del átomo hidrogenoide), y C_0 (el cual se conoce por la solución de la ecuación diferencial de TF para el átomo neutro).

Aun cuando esta expresión aproximada para $f_n(q)$ sólo contiene términos hasta q^2 , está construida de tal forma que reproduce correctamente los límites asintóticos cuando $q \rightarrow 0$ y $q \rightarrow 1$. Por otro lado, los valores de b_{10} y b_{20} que se obtienen son muy buenos comparados con el valor exacto de b_{10} (0.484895) y la mejor estimación de b_{20} (-0.103995). Además, la concordancia con los valores numéricos de $f_0(q)$ en el intervalo $0 \leq q \leq 1$ es

TABLA VII. Comparación entre los valores numéricos y analíticos de $f(q)$, $S(q)$ y $\chi(q)$ para diferentes valores de q .

q	$-q^{1/3} f(q)$		$-q^{2/3} S(q)$		$q^{2/3}/\chi_0(q)$	
	NUMERICO	Eq. (74)	NUMERICO	Eq. (80)	NUMERICO	Eq. (81)
0.00000	1.14471	1.14471	0.33782	0.33782	0.33782	0.33782
0.00402	1.14277	1.14277	0.34367	0.34361	0.33688	0.33682
0.00787	1.14090	1.14082	0.34926	0.34915	0.33597	0.33587
0.01485	1.13754	1.13738	0.35937	0.35918	0.33433	0.33414
0.02675	1.13182	1.13154	0.37657	0.37624	0.33153	0.33120
0.04017	1.12541	1.12500	0.39590	0.39542	0.32837	0.32788
0.07364	1.10957	1.10886	0.44378	0.44295	0.32043	0.31960
0.12351	1.08642	1.08532	0.51421	0.51296	0.30852	0.30727
0.16194	1.06893	1.06758	0.56777	0.56627	0.29926	0.29777
0.19120	1.05582	1.05431	0.60815	0.60648	0.29216	0.29053
0.22347	1.04158	1.03992	0.65225	0.65044	0.28426	0.28255
0.24973	1.03016	1.02839	0.68782	0.68592	0.27779	0.27605
0.28773	1.01388	1.01200	0.73879	0.73681	0.26835	0.26665
0.34091	0.99162	0.98964	0.80911	0.80707	0.25497	0.25350
0.40267	0.96654	0.96453	0.88933	0.88732	0.23913	0.23823
0.46199	0.94323	0.94126	0.96492	0.96303	0.22358	0.22356
0.51691	0.92234	0.92048	1.03363	1.03190	0.20883	0.20998
0.60628	0.88978	0.88819	1.14291	1.14153	0.18392	0.18787
0.72879	0.84809	0.84705	1.28765	1.28683	0.14716	0.15758
1.00000	0.76875	0.76875	1.58807	1.58807	0.0	0.0

diferencia con los valores de b_{10} y b_{20} compensa parte del error que se comete al truncar la serie en el tercer término, y proporciona muy buenas estimaciones para valores intermedios de q , aparte de que en los extremos la teoría contiene los comportamientos correctos. En general, la concordancia es sumamente satisfactoria, sobre todo si se recuerda que los argumentos empleados en la deducción de esta expresión para $f_0(q)$ son, no solamente sencillos, sino además físicamente razonables.

Otro aspecto interesante de la Ec.(74) es que puede continuarse analíticamente para valores mayores a $q=1$ y, por lo tanto, proporcionar información sobre los iones negativos. Esta continuación refleja el hecho señalado anteriormente de que los iones negativos son inestables dentro del modelo de TF; la Ec.(74) tiene un mínimo en $q=1$.

A partir de la expresión (74) para $f_0(q)$ es posible obtener aproximaciones a la derivada de la función de apantallamiento en el origen, $S(q)$, y al radio del ion, $\chi_0(q)$. Es importante obtener expresiones analíticas para estas cantidades en términos de $f_0(q)$ puesto que muchos valores esperados del átomo de TF se pueden escribir en términos de ellos.^{1c,181}

Para lograr lo anterior, se requiere de dos relaciones independientes que involucren a f_0 , S y χ_0 . Una de ellas se obtiene de la expresión para la energía de amarre, Ec.(73), la cual por medio de la Ec.(13) lleva a la relación

$$f_0(q) = A \left[S(q) + \frac{(1-q)^2}{\chi_0(q)} \right]. \quad (77)$$

La otra relación se puede obtener del potencial electrostático en el núcleo. De la Ec.(66) se tiene que $R^{TF}(Z,q)$ está dado por

$$R^{TF}(Z, q) = Z^{4/3} \left[\frac{7}{3} f_0(q) - q f'_0(q) \right] . \quad (78)$$

Comparando esta última expresión con la Ec.(15) se tiene que

$$\frac{7}{3} f_0(q) - q f'_0(q) = \frac{7}{3} A \left[S(q) + \frac{1-q}{\chi_0(q)} \right] . \quad (79)$$

Combinando las Ecs.(77) y (79) se obtienen las siguientes expresiones analíticas para la derivada en el origen de la función de apantallamiento y el radio del ión de TF:

$$S(q) = \frac{1}{7A} q^{-2/3} \left[b_{00} + (6b_{00} + 4b_{10}) q + (3b_{10} + 7b_{20}) q^2 \right] , \quad (80)$$

y

$$\frac{1}{\chi_0(q)} = - \frac{1}{7A} \frac{q^{-2/3}}{(1-q)} \left[b_{00} + 4b_{10} q + 7b_{20} q^2 \right] . \quad (81)$$

Se puede verificar que cuando $q \rightarrow 0$, entonces $S(q) \rightarrow b_{00} q^{-2/3}/(7A)$, y $1/\chi_0(q) \rightarrow -b_{00} q^{-2/3}/(7A)$. Por otro lado, cuando $q \rightarrow 1$, $S(q) \rightarrow C_0/A$ y $1/\chi_0(q) \rightarrow 0$ (el término entre paréntesis cuadrados tiende a cero más rápidamente que $1-q$). Así, los extremos están en acuerdo perfecto con los valores de la solución numérica de Tal y Levy.¹⁵⁶ De los valores reportados en la Tabla VII, se puede ver que las Ecs.(80)-(81) dan una muy buena aproximación para valores intermedios de q .

Usando estas expresiones se pueden escribir diferentes valores esperados para el átomo de TF exclusivamente en términos de Z y q . Así, por ejemplo, el valor esperado $\langle r^{-1} \rangle$ se puede obtener substituyendo las Ecs.(80)-(81) en la Ec.(15). El resultado es

$$\langle r^{-1} \rangle = - Z^{4/3} q^{1/3} (2b_{00} + b_{10} q) . \quad (82)$$

Se puede aplicar el mismo procedimiento para muchos otros valores esperados y las expresiones obtenidas serán válidas en todo el intervalo $0 \leq q \leq 1$. Así, aun cuando la función de apantallamiento de TF se obtiene de

manera numérica, no es necesario conocer explícitamente a $\phi(q, x)$ para efectuar la integración numérica, pues muchas de las integrales se pueden realizar analíticamente para una $\phi(q, x)$ general que satisface las relaciones de TF y los resultados se pueden expresar en términos de $S(q)$ y $\chi_0(q)$.

Siempre es posible verificar el resultado en el límite $q \rightarrow 0$, ya que en este caso las integraciones se pueden efectuar analíticamente usando los primeros términos del desarrollo de Tal y Levy para $\phi(q, x)$ para valores cercanos al origen. Así, a partir de la Ec. (82) se puede ver que cuando $q \rightarrow 0$, $\langle r^{-1} \rangle \rightarrow -2b_{00}Z^{4/3}q^{1/3}$, lo cual concuerda con el resultado de Tal y Bartolotti.¹⁷⁰

En el caso general, más allá del modelo de TF, para describir iones atómicos se pueden usar las expresiones para b_{0n} , b_{1n} y b_{2n} reportadas en la Tabla VI. Con ellas y la Ec. (2), es posible estimar $\epsilon_0(N)$, $\epsilon_1(N)$ y $\epsilon_2(N)$ para cualquier valor de N . En la Tabla VIII se presentan los resultados para varios valores de N y, para comparar, se incluyen los valores reportados por Tal y Bartolotti.¹⁷⁵ La comparación es aceptable, sobre todo si se toma en cuenta que los valores de estos últimos autores los obtuvieron de ajustes por mínimos cuadrados a los datos de Hartree-Fock de las energías de amarre $E(Z, N)$ y de atracción electrón-núcleo $V_{ne}(Z, N)$. Las formas propuestas por Tal y Bartolotti son

$$E(Z, N) = Z^2 \epsilon_0^H(N) + Z\epsilon_1(N) + \epsilon_2(N) + (2-k)Z^{2-k}\epsilon_k(N) + \\ + (\ell-1)Z^{2-\ell}\epsilon_\ell(N) \quad (83)$$

y

$$V_{ne}(Z, N) = 2Z^2 \epsilon_0^H(N) + Z\epsilon_1(N) + (2-k)Z^{2-k}\epsilon_k(N) \quad , \quad (84)$$

donde $Z^2 \epsilon_0^H$ es la energía de amarre para un sistema de N electrones

independientes en la presencia de un núcleo con carga nuclear Z tal que el llenado de orbitales sigue la regla " $n + \ell$ " o de Madelung en lugar del llenado hidrogenoide, y casi siempre k y ℓ son los mismos para un valor dado de N y, en general, su valor es mayor a 3.

TABLA VIII. Coeficientes b_{jn} para valores seleccionados de N (unidades atómicas).

N	$-\epsilon_0^a$	$-\epsilon_0^H^b$	ϵ_1^c	$\epsilon_1^{HF^d}$	$-\epsilon_2^c$	$-\epsilon_2^{HF^d}$
2	1.04	1.00	0.80	0.62	0.23	0.11
10	2.02	2.00	9.29	8.78	19.15	15.74
18	2.44	2.44	17.53	18.00	52.59	57.23
26	2.90	2.89	35.79	31.41	231.83	154.72
34	3.19	3.19	47.44	46.98	328.87	305.05
42	3.43	3.44	63.85	60.45	600.61	476.09
50	3.69	3.69	81.05	76.48	859.07	728.12
58	3.95	3.94	107.30	90.75	1520.6	986.78
66	4.12	4.12	126.74	114.78	2038.1	1495.0
74	4.28	4.28	139.68	137.00	2200.8	2024.6
82	4.43	4.44	160.54	154.90	2869.4	2501.0
86	4.52	4.52	172.57	162.18	3313.2	2710.2
Error relativo promedio ^e	0.24		7.14		28.06	

^aDe la Ec. (2) con b_{0n} ($0 \leq n \leq 4$) de la Tabla V.

^bLos valores de ϵ_0^H se calculan sumando las energías orbitales de orden cero, $-n^2/2$, siguiendo la regla hidrogenoide.

^cDe la Ec. (2) con b_{1n} y b_{2n} ($0 \leq n \leq 4$) de la Tabla V.

^dValores obtenidos por ajustes de mínimos cuadrados a los datos Hartree-Fock de E y V_{ne} , tomados de la Ref.175.

^eVer la nota ^a de la Tabla VI.

Con el propósito de probar la utilidad de los coeficientes de la Tabla V para calcular valores esperados de algunas propiedades atómicas, se efectuaron cálculos para diferentes valores de Z y N siguiendo el procedimiento de Tal y Bartolotti.¹⁷⁵ Para cada serie isoelectrónica con un número fijo de electrones, se encontró el valor de la carga nuclear tal que $N/Z=q$, donde q es un valor fijo. Después, se usaron las expresiones de la Tabla V para calcular la energía correspondiente usando las Ecs.(1) y (2). En la Tabla IX se reportan los errores relativos promedio obtenidos, cuando se comparan con los calculados por las Ecs.(83)-(84) y los coeficientes de Tal y Bartolotti. Se puede observar que los errores relativos promedio para E y V_{ne} son mucho más pequeños que los correspondientes a los coeficientes ϵ_j .

TABLA IX. Error relativo promedio para las energía de amarre y de atracción electrón-núcleo para diversos valores de q .

$q=N/Z$	Error relativo promedio en E^a	Error relativo promedio en V_{ne}^a
1.00	0.15	0.47
0.75	0.21	0.37
0.50	0.31	0.51
0.25	0.58	0.77
0.10	0.84	0.94

^aVer Tabla VI para la definición del error relativo promedio.

En la Fig.15 se muestran las gráficas de $E/Z^{7/3}$ contra N para diferentes valores de q . Se puede ver que las expresiones para la energía de amarre reproducen prácticamente todas las características del comportamiento Hartree-Fock. Para complementar la comparación, en las Figs.16 y 17 se presentan los resultados para $V_{ne}/Z^{7/3}$ y E/V_{ne} . Al igual que para la energía de amarre, la concordancia global es muy satisfactoria y mejora conforme q tiende a uno. La diferencia más notable en todos los casos ocurre en la región cercana a $N=60$, y ésta puede resultar como consecuencia de las diferencias entre usar el ordenamiento hidrogenoide o el de Madelung.

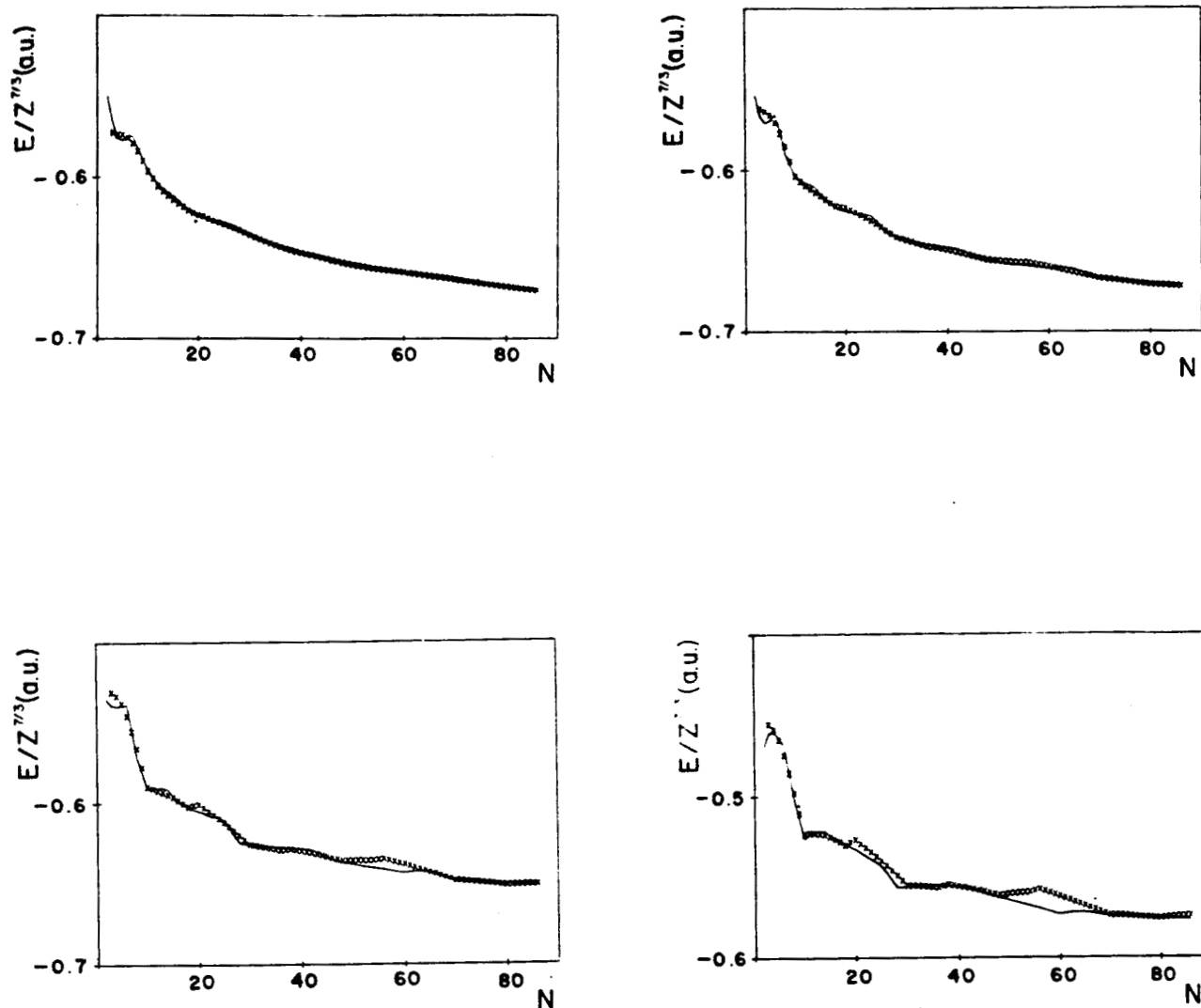


Figura 15. Gráfica de $E/Z^{7/3}$ como función de N cuando $q=N/Z$ es (a) 1.0, (b) 0.75, (c) 0.5 y (d) 0.25. Las cruces corresponden a los valores calculados con la Ec.(83) usando los coeficientes de la Ref.175. La línea sólida corresponde a los valores calculados con la Ec.(3) usando los coeficientes de la Tabla V.

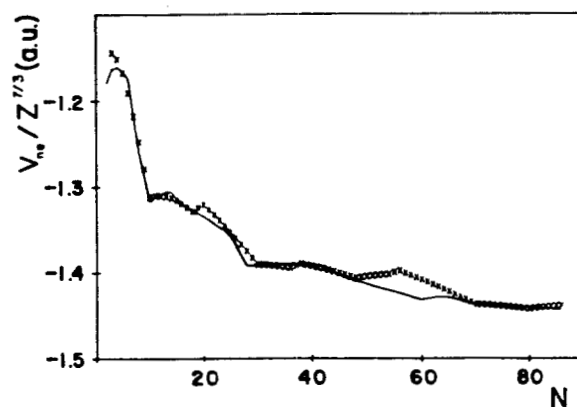


Figura 16. Gráfica de $V_{ne}/Z^{7/3}$ como función de N para $q=0.50$.

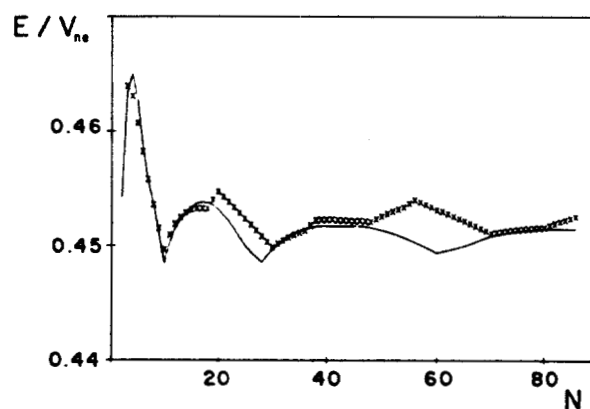


Figura 17. Gráfica del cociente E/V_{ne} como función de N cuando $q=0.50$.

CONCLUSIONES.

Como se señalo en el prólogo de esta tesis, muchas de las conclusiones de este trabajo se encuentran diseminadas a lo largo del texto. Con el afán de no ser tan reiterativo, aquí se presentan los puntos que considero de mayor relieve, y remito al lector al resto del texto para una discusión más detallada.

1) El haber sido capaces de encontrar una reducción de la función de respuesta lineal estática, aun dentro de un esquema aproximado, en términos de otros coeficientes de respuesta que son más fáciles de evaluar, como la función de Fukui y la blandura global, puede considerarse como la contribución más importante del capítulo II. En el camino, esta reducción puso de manifiesto la necesidad de ser muy cuidadosos con la analogía termodinámica de la TFD, particularmente con los manejos formales en la reducción de derivadas, ya que en algunas de las derivadas involucradas en el proceso de reducción pueden estar implícitas violaciones de los teoremas fundamentales de la TFD.

2) La demostración formal del isomorfismo entre el desarrollo en series de Taylor funcional de la energía y la teoría de perturbaciones es una aportación interesante, la cual abre la posibilidad de estudiar una enorme cantidad de problemas, sujeto a tener disponibles las diferentes derivadas funcionales de la densidad respecto al potencial externo. Lo anterior enfatiza la importancia de tener una expresión manejable para la función de respuesta lineal.

La aplicación de la reducción local del capítulo II a los problemas

tratados en el capítulo III permite concluir que la expresión para la función de respuesta propuesta en este trabajo no es muy adecuada para la predicción numérica, pero permite la justificación formal de algunas relaciones empíricas de la química. Así, por ejemplo, la demostración de la existencia de una relación lineal entre la polarizabilidad dipolar estática y la blandura global es, creo, una de las contribuciones más importantes e interesantes de este trabajo, sobre todo a la luz del tiempo tan largo que lleva en la literatura la proposición de la existencia de esta relación. Este resultado nos da una enorme confianza para aseverar que: todo ácido o base blanda es una especie con una gran susceptibilidad a deformar su distribución de carga (polarizabilidad grande) y, por lo tanto, será una especie que reacciona preferentemente formando enlaces covalentes. Esta predicción se encuentra ampliamente demostrada en la literatura química.

La aplicación al problema de la interacción metal-soporte lleva a un resultado universal que apoya fuertemente al modelo de vacancias de oxígeno y muestra el papel relevante de estas en la interacción de un átomo que se encuentra en la presencia de una superficie de un cristal iónico.

Globalmente, se puede concluir que la reducción de la función de respuesta lineal estática en la aproximación local proporciona interpretaciones muy interesantes y es una guía excelente para justificar teóricamente una serie de modelos o relaciones empíricas. Sin embargo, es necesario ir más allá de esta aproximación para disponer de una teoría cuyos resultados sean de una calidad cuantitativa aceptable.

3) La implementación de una metodología que permite el cálculo sistemático de parámetros atómicos para el método de Hückel extendido y todas

sus variantes, es el aspecto más importante del trabajo presentado en el capítulo IV. La comparación de los resultados de este capítulo con los valores que tradicionalmente se han utilizado en la literatura para describir a los átomos en las moléculas deja ver que el método propuesto es bastante confiable. Su empleo evitará la generación empírica, y en ocasiones aberrante, de parámetros atómicos. Sin embargo, el mejor juez de esta propuesta será su uso sistemático.

4) Respecto al material del capítulo V se puede concluir que la hipótesis de existencia de un mínimo en la curva de energía de amarre de un átomo como función del número de electrones tiene las siguientes consecuencias:

- a) permite demostrar que el potencial químico de átomos neutros en el límite de carga nuclear infinita decae como $Z^{-1/3}$ y presenta una periodicidad en $Z^{1/3}$. La dureza de átomos neutros en este límite tiene el mismo comportamiento que el potencial químico.
- b) La dependencia en Z de los coeficientes C_3 y C_4 , cuyo origen físico es la cuantización del momento angular en el modelo de Thomas-Fermi, no afecta al decaimiento del potencial químico, pero aparece un término periódico adicional el cual modifica ligeramente la periodicidad, particularmente para valores grandes del número atómico.
- c) Del análisis de la dependencia en Z de δ , que representa el valor en el cual se encuentra localizado el mínimo de la curva E contra N , se desprende que, como se había conjeturado, δ es una función acotada que varía entre 0 y 1, y tiene un comportamiento oscilatorio que puede repercutir notablemente en mejorar la calidad de los resultados numéricos.

La existencia de las oscilaciones es una prueba más que apoya la validez de la teoría.

e) La aplicación a iones es también muy satisfactoria, particularmente para grados de ionicidad que se encuentran en la vecindad del átomo neutro. Los resultados se deterioran en la medida que se aumenta el grado de ionicidad, y las discrepancias más notables se encuentran, aproximadamente, en la región de 60 electrones.

La perspectiva global de este último capítulo permite concluir que las formas analíticas aproximadas para los tres primeros coeficientes del desarrollo Z^{-1} son muy útiles para estudiar los cambios de algunos valores esperados respecto a cambios en el número de electrones o el número atómico.

Y DESPUES...

Concluyo esta tesis señalando algunos de los "problemas abiertos" que pueden ser abordados en el futuro. Entrecomillar "problemas abiertos" tiene por objeto enfatizar que la selección de éstos es no solamente arbitraria, sino además subjetiva, pues obedece a las preferencias, conocimientos y deformaciones intelectuales del autor.

Con apego estricto al orden de presentación, y por lo tanto sin ninguna implicación jerárquica de interés, importancia, grado de dificultad o cualquier otro posible esquema de ordenamiento, podemos señalar que el primer problema a resolver es analizar con más detalle el origen, a nivel del funcional de HK, de lo que hemos llamado *aproximación local*. Resulta más o menos claro que hacer esta suposición de localidad implica a su vez que todo el funcional de HK es local, lo cual suena muy mal. Basta pensar en la contribución coulombica interelectrónica al funcional de la energía para aceptar esta última afirmación. Sin embargo, esto tiene su lado positivo pues nos proporciona un elemento para entender el origen de las deficiencias en los resultados numéricos.

Una alternativa, que me parece viable e interesante, para tratar de resolver este problema es recurrir al formalismo de la función de Green que, junto con la reducción exacta de la función de respuesta lineal estática, puede proporcionar información acerca de la estructura del kernel de la blandura, del cual no se sabe mucho hasta la fecha. En el momento que se tenga una imagen física más clara de las contribuciones relevantes a este kernel, entonces será factible realizar aproximaciones razonables y se tendrá una de las llaves para abrir la puerta a una multitud de posibles aplicaciones de la teoría. Digo "una de las llaves" pues, para muchos

problemas, la puerta puede tener muchas chapas.

Otro camino posible para abordar este problema puede ser el recurrir al lenguaje del parámetro de acoplamiento como se describió en el capítulo I. Para ello, es necesario recurrir a la función de correlación de pares y proponer un desarrollo perturbativo en el parámetro de acoplamiento. En esta dirección hay mucho trabajo previo, y la idea es usar los resultados de estas teorías para rescatar información sobre la estructura del kernel de la blandura.

Sobre el tema de la parametrización del método de Hückel extendido por medio de la TFD, los caminos a seguir son mucho más claros. En primer lugar, implementar un método numérico que permita obtener los coeficientes y exponentes de los orbitales tipo Slater que se emplean en los cálculos de EH, usando los orbitales de Kohn-Sham. Lograr esto, lo cual se hace para la versión relativista del método, permitirá la generación no empírica de todos los parámetros del mismo. Otro aspecto es implementar el esquema propuesto en este trabajo, pero usando el método de Dirac-Slater, con el objeto de obtener parámetros atómicos relativistas que, evidentemente, son los que se requieren en el EH relativista. Y, por supuesto, efectuar muchos cálculos de EH para validar, o invalidar, esta manera de parametrizar.

Finalmente, en el terreno del desarrollo Z^{-1} y las correcciones líderes al modelo de Thomas-Fermi, sólo menciono el siguiente problema. Es deseable obtener una expresión analítica para el desarrollo asintótico de ϵ_0 usando, no el ordenamiento hidrogenoide, sino el de la regla $n+l$ o de Madelung. Pensamos que la incorporación de este desarrollo en la teoría del capítulo V mejorará los resultados para átomos en la tabla periódica.

REFERENCIAS.

1. a) S. Lundqvist y N.H. March, eds., *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, Plenum, New York (1983);
- b) R. Erdahl y V.H. Smith Jr., eds., *Density Matrices and Density Functionals. Proceedings of the A. John Coleman Symposium*, Reidel, Dordrecht (1987),
- c) N.H. March, *Self-Consistent Field for Atoms and Molecules*, Pergamon Press, Oxford (1975);
- d) J. Keller y J.L. Gázquez, eds., *Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Berlin (1983);
- e) J.P. Dahl y J. Avery, eds., *Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics*, Plenum, New York (1984);
- f) R. Dreizler y J. da Providencia, eds., *Proceeding of the NATO Advanced Study Summer School in Density Functional Methods in Physics*, Plenum, New York (1985);
- g) A.S. Bamzai y B.M. Deb, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 95 (1981);
- h) R.G. Parr, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **34**, 631 (1983);
- i) J. Callaway y N.H. March, *Solid State Phys.* **38**, 135 (1984);
- j) A.K. Rajagopal, *Adv. Chem. Phys.* **41**, 59 (1980).
2. E. Zaremba, pag. 339 de la ref. 1b.
3. L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1926).
4. E. Fermi, *Rend. Acad. Naz. Lincei* **6**, 602 (1927).
5. P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
6. N.H. March, pag. 1 de la ref. 1a.

7. P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
8. M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 6062 (1979).
9. J.E. Harriman, *Phys. Rev. A* **24**, 680 (1981).
10. W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1596 (1983).
11. W. Kohn y L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
12. J.R. Sabin y S.B. Trickey, pag. 333 de la ref. 1e.
13. O. Gunnarsson y B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
14. U. von Barth, *Phys. Rev. A* **20**, 1693 (1979).
15. J. Harris, *Phys. Rev. A* **29**, 1648 (1984).
16. P.K. Chattaraj y B.M. Deb, *J. Scient. Ind. Res.* **43**, 238 (1984).
17. J.P. Perdew y M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1884 (1983).
18. S.B. Trickey, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 881 (1986).
19. M.E. McHenry, R.C. O'Handley y K.H. Jonhson, *Phys. Rev. B* **35**, 3555 (1987).
20. C.F. von Weizsäcker, *Z. Phys.* **96**, 431 (1935).
21. D.A. Kirzhnits, *Sov. Phys. JETP* **5**, 64 (1957).
22. C.H. Hodges, *Can. J. Phys.* **51**, 1428 (1973).
23. D.R. Murphy, *Phys. Rev. A* **24**, 1682 (1981).
24. D.R. Murphy y W.P. Wang, *J. Chem. Phys.* **72**, 429 (1980).
25. W. Stich, E.K.U. Gross, P. Malzacher y R.M. Dreizler, *Z. Phys. A* **309**, 5 (1982).
26. J.L. Gázquez, pag. 229 en la ref. 1d.
27. J.L. Gázquez y E.V. Ludeña, *Chem. Phys. Lett.* **83**, 145 (1981).
28. Y. Tal y R.F.W. Bader, *Int. J. Quantum Chem.* **S12**, 153 (1978).
29. P.K. Acharya, L.J. Bartolotti, S.B. Sears y R.G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **77**, 6978 (1980).
30. J.L. Gázquez y J. Robles, *J. Chem. Phys.* **76**, 1467 (1982).
31. W. Yang, R.G. Parr y C. Lee, *Phys. Rev. A* **34**, 4586 (1986).

32. R.P. Feynman y A.R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals* , McGraw-Hill, New York (1965).
33. W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1569 (1987).
34. W. Yang, *Phys. Rev. A.* **34**, 4575 (1986).
35. D.C. Langreth y M.J. Mehl, *Phys. Rev. B.* **28**, 1809 (1983).
36. D.C. Langreth, pag. 375 de la ref. 1b.
37. J.P. Perdew y A. Zunger, *Phys. Rev. B.* **23**, 5048 (1981).
38. C.O. Almbladh y U. von Barth, *Phys. Rev. B.* **31**, 3231 (1985).
39. N.D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 842 (1981); N.D. Lang y J.K. Norskov, *Phys. Rev. B.* **27**, 4612 (1983).
40. E. Zaremba y W. Kohn, *Phys. Rev. B.* **13**, 2270 (1976); B.N.J. Persson y E. Zaremba, *Phys. Rev. B.* **30**, 5669 (1984).
41. E. Zaremba y W. Kohn, *Phys. Rev. B.* **15**, 1769 (1977).
42. A.K. Theophilou, *J. Phys. C.* **12**, 5419 (1979).
43. W. Kohn, *Phys. Rev. A.* **34**, 737 (1986).
44. E.K.U. Gross, L.N. Oliveira y W. Kohn, *Phys. Rev. A.* **37**, 2805 (1988); 2809 (1988); 2821 (1988).
45. A.L. Fetter y J.D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems* , McGraw-Hill, New York (1971).
46. M.J. Stott y E. Zaremba, *Phys. Rev. A.* **21**, 12 (1980).
47. A. Zangwill y P. Soven, *Phys. Rev. A.* **21**, 1561 (1980).
48. K. Nuroh, M.J. Stott y E. Zaremba, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 862 (1982).
49. V. Peuckert, *J. Phys. C.* **11**, 4945 (1978).
50. E. Runge y E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
51. E.K.U. Gross y W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2850 (1985).

52. R. G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy y W.E. Palke, *J. Chem. Phys.* **68**, 3801 (1978).
53. R.G. Parr y L.J. Bartolotti, *J. Phys. Chem.* **87**, 2810 (1983).
54. R.G. Parr y R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7512 (1983).
55. W. Yang y R.G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **82**, 6723 (1985).
56. R.T. Sanderson, *Science* **121**, 207 (1955); *Chemical Bonds and Bond Energy*, Academic Press, New York (1976).
57. R.G. Parr y W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4049 (1984).
58. K. Fukui, *Science* **218**, 747 (1982).
59. R.G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudenburg, PA (1978).
60. R.F. Nalewajski, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 944 (1984).
61. H.B. Callen, *Thermodynamics: An Introduction to the Physical Theories of Equilibrium Thermostatistics and Irreversible Thermodynamics*, Wiley, New York (1960).
62. R.F. Nalewajski y R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **77**, 399 (1982).
63. R.F. Nalewajski y J.F. Capitani, *J. Chem. Phys.* **77**, 2514 (1982).
64. R.F. Nalewajski, *J. Chem. Phys.* **78**, 6112 (1983).
65. R.F. Nalewajski, *Z. Naturforsch.* **43a**, 65 (1988).
66. S.K. Gosh y M. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **83**, 2976 (1985).
67. M. Berkowitz y R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* **88**, 2554 (1988).
68. R. Evans, *Adv. Phys.* **28**, 143 (1979).
69. E.H. Lieb, *Int. J. Quantum Chem.* **24**, 243 (1983).
70. Para la deducción de la Ec. (9), ver el Capítulo III.
71. R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*,

Wiley, New York (1975).

72. R.P. Iczkowski y J.L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3547 (1961).
73. M. Galván, Tesis de Doctorado, UAM-Iztapalapa, México (1988).
74. R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **2**, 782 (1934).
75. J.A. Pople y D.L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York (1970).
76. W. Yang, C. Lee y S.K. Ghosh, *J. Phys. Chem.* **89**, 5412 (1985).
77. W. Yang, R.G. Parr y R. Pucci, *J. Chem. Phys.* **81**, 2862 (1984).
78. M. Berkowitz, S.K. Ghosh y R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6811 (1985).
79. A. Vela y J.L. Gázquez, enviado a publicación.
80. R. Lovett, C.V. Mou y F.P. Buff, *J. Chem. Phys.* **65**, 570 (1976).
81. R.F.W. Bader y T.T. Nguyen-Dang, *Adv. Quantum Chem.* **14**, 63 (1981) y las referencias citadas en este trabajo.
82. J.L. Gázquez y A. Vela, *Int. J. Quantum Chem.* **S22**, en prensa (1988).
83. M.G. Sánchez y J.L. Gázquez, *J. of Catalysis* **104**, 120 (1987).
84. J.L. Gázquez, A. Vela y M.G. Sánchez, *ACTAS del XI Simp. Iberoamericano Cat. Guanajuato, México* (1988).
85. J.L. Gázquez, A. Vela y M. Galván, *Structure and Bonding* **66**, 80 (1987).
86. C.K. Jorgensen, pag. 135 y 150 de la referencia 59.
87. P. Politzer, *J. Chem. Phys.* **86**, 1072 (1987).
88. E. Clementi y C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974).
89. T.M. Miller y B. Bederson, *Adv. At. Mol. Phys.* **14**, 1 (1978).
90. S. Fraga y G. Malli, *Many-Electron Systems: Properties and Interactions*, W.B. Saunders, Philadelphia, pag. 98 (1968).
91. L.J. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (1968).

92. F.L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York (1968), pag. 261.
93. M.G. Sánchez, J.M. Maselli y J.R. Graham, *U.S.Pat.* 3,830,756, August 20, 1974.
94. F.J. Sergeys, J.M. Maselli y M.V. Ernest, *U.S.Pat.* 3,903,020, Sept. 2, 1975.
95. S.J. Tauster, S.C. Fung y R.L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 170 (1978).
96. J.A. Horsley, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2870 (1979).
97. A. Vela y J.L. Gázquez, *J. Phys. Chem.* **92**, 5688 (1988).
98. S.P. McGlynn, L.G. Vanquickenborne, M. Konoshita y D.G. Carroll, *Introduction to Applied Quantum Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston, New York (1972).
99. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
100. S.S. Sung y R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 578 (1985).
101. C. Zheng y R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3078 (1986).
102. A. Gavezzotti y M. Simonetta, *Quantum Theory of Chemical Reactions*, R. Daudel, A. Pullman, L. Salem y A. Veillard, Eds., Reidel, Dordrecht (1980), pag. 145-159.
103. a) M. Grodzicki, *J. Phys. B.* **13**, 2683 (1980);
b) M. Grodzicki, pag. 785 de la ref. 1e;
c) M. Grodzicki, H. Walter y S. Elbel, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **39B**, 1319 (1984).
104. a) S. Larsson y P. Pyykkö, *Chem. Phys.* **101**, 355 (1986);
b) N. Rösch y P. Pyykkö, *Mol. Phys.* **57**, 193 (1986).
- Los parámetros del estado de transición para F, S, Se, Te y Xe

utilizados en este trabajo están reportados en :

- c) P. Pyykkö, *Report HuKI 1-86*, University of Helsinki (1986);
- d) P. Pyykkö, *Methods in Computational Chemistry* ; S. Wilson, Ed.; Plenum, London y New York, 2 (en prensa).
- 105. K. Tatsumi y A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3195 (1987).
- 106. A.B. Anderson y R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **60**, 4271 (1974).
- 107. E. Canadell y O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **22**, 3856 (1983).
- 108. N. Trong Anh, M. Elian y R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 110 (1978).
- 109. R.H. Summerville y R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7240 (1976).
- 110. M.M.L Chen y R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1647 (1976).
- 111. J. Hinze y H.H. Jaffé, *J. Chem. Phys.* **67**, 1501 (1963).
- 112. E. Canadell, O. Eisenstein y J. Rubio, *Organometallics*, **3**, 759 (1984).
- 113. D.L. Thorn y R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **17**, 126 (1978).
- 114. R. Hoffmann, S. Shaik, J.C. Scott, M.H. Whangbo y M.J. Foshee, *J. Solid State Chem.* **34**, 263 (1980).
- 115. T. Hughbanks, R. Hoffmann, M.H. Whangbo, K.R. Stewart, O. Eisenstein y E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3876 (1982).
- 116. M.H. Whangbo y P. Gressier, *Inorg. Chem.* **23**, 1228, (1984).
- 117. E. Canadell y O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **22**, 2398 (1983).
- 118. O.P. Charkin, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **19**, 1590 (1974).
- 119. E. Canadell, O. Eisenstein y T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **23**, 2435 (1984).
- 120. L.L. Lohr y P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **62**, 333 (1979).
- 121. R. Munita y J.R. Letelier, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **58**, 167 (1981).
- 122. Ajuste por mínimos cuadrados a los datos de la referencia 115.
- 123. J.Y. Saillard y R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2006 (1984).

124. J.W. Lauher y R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1729 (1976).
125. P. Kubáček, R. Hoffmann y Z. Havlas, *Organometallics* **1**, 180 (1982).
126. M. Elian y R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **14**, 1058 (1975).
127. J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville y R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3219 (1976).
128. P.J. Hay, J.C. Theibeault y R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4884 (1975).
129. J. Silvestre y T.A. Albright, *Isr. J. Chem.* **23**, 139 (1983).
130. C.J. Ballhausen y H.B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, Benjamin, New York, (1964), pag. 120.
131. K. Tatsumi y R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3340 (1981).
132. R. Hoffmann, C. Minot y H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2001 (1984).
133. K. Tatsumi, R. Hoffmann, A. Yamamoto y J.K. Stille, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 1857 (1981).
134. D.M. Hoffmann, R. Hoffmann y C.R. Fiesel, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3858 (1982).
135. A. Dedieu, T.A. Albright y R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3141 (1979).
136. D.L. Dubois y R. Hoffmann, *Nouv. J. Chim.* **1**, 479 (1977).
137. S. Komiya, T.A. Albright, R. Hoffmann y J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8440 (1977).
138. D.A. Brown y A. Owens, *Inorg. Chim. Acta* **5**, 675 (1971).
139. J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids* ; McGraw-Hill, New York (1974); Vol. 4.
140. J. Janak, *Phys. Rev. B.* **18**, 7165 (1978).

141. K. Schwarz, *J. Phys. B.* **11**, 1339 (1978).
142. K.D. Sen, *J. Chem. Phys.* **71**, 1035 (1979); **73**, 4704 (1980); **75**, 5971 (1981).
143. L.J. Bartolotti, S.R. Gadre y R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2945 (1980).
144. J. Robles y L.J. Bartolotti, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3723 (1984).
145. J.L. Gázquez y E. Ortiz, *J. Chem. Phys.* **81**, 2741 (1984).
146. S. Manoli y M.A. Whitehead, *J. Chem. Phys.* **81**, 841 (1984).
147. J.L. Gázquez, E. Ortiz y J. Robles, *Chem. Phys. Lett.* **109**, 394 (1984).
148. N.H. Beebe, *Chem. Phys. Lett.* **19**, 290 (1973).
149. J.M. Fernández, M.J. Rosales, M.J. Rubio, R. Salcedo, R.A. Toscano y A. Vela, *Inorg. Chem.* **26**, 349 (1987).
150. D. Liberman, J.T. Waber y D.T. Cromer, *Phys. Rev.* **137**, A27 (1965).
151. M. Levy, *J. Chem. Phys.* **68**, 5298 (1978).
152. M. Levy y Y. Tal, *J. Chem. Phys.* **72**, 3416 (1980).
153. Y. Tal y M. Levy, *Phys. Rev. A.* **25**, 1838 (1982).
154. M. Levy, Y. Tal y S.C. Clement, *J. Chem. Phys.* **77**, 3140 (1982).
155. N.H. March y R.G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **77**, 6285 (1980).
156. Y. Tal y M. Levy, *Phys. Rev. A.* **23**, 408 (1981).
157. J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy y J.L. Balduz Jr., *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
158. E.H. Lieb y B. Simon, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 681 (1973).
159. E.H. Lieb, *Rev. Mod. Phys.* **48**, 553 (1976); **53**, 603 (1981).
160. J. Schwinger, *Phys. Rev. A.* **22**, 1827 (1980).
161. J. Schwinger, *Phys. Rev. A.* **24**, 2353 (1981).

162. P.K. Chattaraj, A. Mukherjee, M.P. Das y B.M. Deb, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **86**, 231 (1986).
163. B.G. Englert y J. Schwinger, *Phys. Rev. A.* **32**, 26 (1985); **32**, 36 (1985); **32**, 47 (1985).
164. J.K. Dmitrieva y G.I. Plindov, *J. Physique* **43**, 1599 (1982); **45**, 85 (1984).
165. Las expresiones para ϕ_k y c_k utilizadas en los cálculos de este trabajo corresponden a las Ecs. (92)-(93) de B.G. Englert y J. Schwinger, *Phys. Rev. A.* **32**, 47 (1985).
166. J.L. Gázquez, A. Vela y M. Galván, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2606 (1986).
167. J.L. Gázquez y E. Ortiz, *J. Chem. Phys.* **82**, 5565 (1985).
168. N.H. March, *J. Chem. Phys.* **76**, 1430 (1982).
169. H. Hotop y W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **14**, 731 (1985).
170. Y. Tal y L.J. Bartolotti, *J. Chem. Phys.* **76**, 2558 (1982).
171. J.L. Gázquez, M. Galván, E. Ortiz y A. Vela, pag. 643 de la ref. 1b.
172. J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper and Row, New York (1972).
173. R.F. Nalewajski y M. Koninski, *J. Phys. Chem.* **88**, 6234 (1984).
174. R. Shakeshaft y L. Spruch, *Phys. Rev. A.* **23**, 2118 (1981).
175. Y. Tal y L.J. Bartolotti, *J. Chem. Phys.* **76**, 4056 (1982).
176. A. Vela, M. Galván y J.L. Gázquez, *Int. J. Quantum Chem.* **S22**, (en prensa).
177. J.L. Gázquez y A. Vela, *Phys. Rev. A.* **38**, 3264 (1988).
178. I.K. Dmitrieva y G.I. Plindov, *Phys. Lett. A* **55**, 3 (1975).
179. N.H. March, *J. Phys. B.* **9**, L73 (1976).
180. E.B. Baker, *Phys. Rev.* **36**, 630 (1930).
181. Y. Tal y M. Levy, *J. Chem. Phys.* **72**, 4009 (1980).