

***APLICACIONES DE LA TEORÍA DE  
FUNCIONALES DE LA DENSIDAD  
ESPÍN POLARIZADO A PROBLEMAS  
DE REACTIVIDAD EN QUÍMICA***

Tesis que presenta la  
M. en C. Rubicelia Vargas Fosada  
Para la obtención del grado de  
Doctora en Ciencias  
Noviembre, 1997

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ESTA TESIS SE DESARROLLÓ EN  
EL ÁREA DE FISICOQUÍMICA  
TEÓRICA DEL DEPARTAMENTO  
DE QUÍMICA BAJO LA DIRECCIÓN DEL  
DOCTOR ALBERTO VELA AMIEVA

EL EXAMEN DE GRADO SE LLEVO A CABO EL DIA 17 DE  
NOVIEMBRE DE 1997 A LAS 13:00 HORAS EN LA UNIVERSIDAD  
AUTONOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA

EL JURADO ESTUVO FORMADO POR LOS SIGUIENTES SINODALES

DR. JUVENCIO ROBLES GARCIA	PRESIDENTE
DR. ALEJANDRO RAMIREZ SOLIS	VOCAL
DR. ALBERTO M. VELA AMIEVA	VOCAL
DR. ROBIN PREENJA SAGAR	VOCAL
DR. J. ANDRES CEDILLO ORTIZ	SECRETARIO

A Jorge y Jorgito por su amor  
y su confianza  
A mis padres por su esfuerzo

## AGRADECIMIENTOS

Como cualquier producto del trabajo humano esta tesis se pudo realizar con la colaboración de muchas personas a las que quiero agradecer.

Al jurado, por el tiempo dedicado a la revisión y por sus comentarios que ayudaron a mejorar la calidad de mi trabajo.

Al Dr. Alberto Vela; asesor, maestro y amigo. Al Dr. Marcelo Galván, por ser responsable de mi gusto por estos temas y por su colaboración en parte de este trabajo. Al Dr. Andrés Cedillo que siempre tuvo tiempo para escuchar y aportar ideas, sin ningún otro interés más que el académico. A la Dra. Ana Martínez por su amistad. Un agradecimiento muy especial al Dr. Jorge Garza, gran colaborador y amigo. A todos los compañeros del Área de Fisicoquímica Teórica, por las discusiones que siempre ayudaron a encontrar alternativas. A la UAM Iztapalapa, en donde he adquirido el amor por la investigación.

Finalmente, agradezco a mis padres y hermanos por el apoyo y la comprensión de mis ausencias. Y en especial a mi hijo, por su amor y sonrisas que hacen que todos los días de mi vida sean felices.

## PRÓLOGO

A lo largo de la historia, los químicos siempre se han preocupado por saber que le pasa a una especie química cuando su entorno cambia, como responde cuando se enfrenta a otra, o cual es el mecanismo por el cual dos especies reaccionan, y para esto se han definido conceptos como electronegatividad, dureza, blandura, orbitales frontera, etc. Muchos de éstos surgieron de manera empírica y de esta manera fueron utilizados. Sin embargo, el nacimiento de la Mecánica Cuántica permitió estudiar la estructura electrónica de las especies químicas y fundamentar en ésta su comportamiento, lo que cambió radicalmente la concepción microscópica de la materia y hoy, ésta debería ser la base de cualquier estudio de reactividad química.

Actualmente el estudio de la estructura electrónica de cualquier especie química puede englobarse en dos metodologías. Una es la Química Cuántica tradicional, que está basada en la solución de la ecuación de Schroedinger y el conocimiento de la función de onda a partir de la cual se pueden conocer todas las propiedades del sistema en cuestión. Es bien sabido que no se tiene una solución analítica para muchos problemas de interés químico, aunque existe un gran número de aproximaciones que han probado ser útiles y correctas. Desgraciadamente algunas requieren un esfuerzo computacional muy grande.

La otra metodología es la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD), la cual se basa en obtener la densidad electrónica y a partir de ésta conocer la información necesaria del estado basal del sistema que se esté estudiando. Por su estructura, la TFD es computacionalmente más eficiente que algunas aproximaciones usadas en la función de onda, lo que ha permitido el estudio de sistemas más grandes, es decir, con más átomos.

Sin embargo, en opinión personal, lo más valioso de esta teoría no es el ahorro en las horas de computo, sino que dentro de la estructura matemática de TFD aparecen cantidades que resultan tener mucho sentido físico y sirven para

predecir diversos aspectos del comportamiento químico. Algunas de ellas han servido para dar sustento teórico a conceptos como electronegatividad y dureza. En este sentido, los parámetros que más se han estudiado son los que aparecen en TFD con Espín Restringido y de los cuales se hace un resumen en el Capítulo 1 de esta tesis.

En el grupo de Fisicoquímica Teórica, en donde este trabajo fue realizado, se ha desarrollado una versión espín polarizado de TFD, tomando como variables a la densidad electrónica y la densidad de espín. Este formalismo ha generado nuevos parámetros y ha permitido el estudio de la reactividad química en donde se toma en cuenta la participación del espín de una manera explícita. Por el tiempo que lleva la teoría, los nuevos parámetros no han sido suficientemente explorados, el objetivo de esta tesis es ampliar el conocimiento de éstos, aplicándolos a diversos problemas de reactividad. En la mayoría de los casos sólo se utilizan parámetros globales y sólo se presenta un ejemplo de la aplicación de parámetros locales.

En el primer capítulo se introducen los parámetros de reactividad química que aparecen en el formalismo espín polarizado y que son el fundamento teórico de las aplicaciones que se analizan en la tesis. En el Capítulo 2 se utilizan parámetros globales en la estimación de las diferencias de energía vertical cuando cambia sólo la multiplicidad en sistemas moleculares. En el Capítulo 3, se utiliza un modelo para calcular diferencias de energía asociadas a potenciales de ionización y afinidades electrónicas, en donde cambia la multiplicidad y el número de electrones, el modelo se prueba en sistemas atómicos. En el último Capítulo, se utiliza la aproximación de "core congelado" o sin relajación para estimar tanto diferencias de energía cuando cambia la multiplicidad y el número de electrones (potenciales de ionización y afinidades electrónicas), como cuando solo cambia la multiplicidad; esta aproximación también es aplicada sólo a sistemas atómicos. Es importante señalar que los capítulos son independientes, por lo que en cada uno tiene una introducción propia. Al final se relacionan en la discusión y conclusiones generales, en donde además se hace una comparación de los resultados obtenidos en éste trabajo con otras propuestas dentro de la TFD con espín

polarizado. Se han incluido tres apéndices que complementan, cuando es necesario, la información presentada en los capítulos y uno más donde se expone la aplicación de uno de los parámetros locales de la teoría a la racionalización de la estabilidad de capas semillenas.

Es necesario enfatizar que el interés principal de la tesis es resaltar el sentido físico de las cantidades que aparecen en la TFD espín polarizado y su relación con otras ya conocidas, más que los resultados numéricos que puedan obtenerse de las mismas.

# CAPITULO 1

## REACTIVIDAD QUÍMICA EN TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

### 1.1 TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD CON ESPIN RESTRINGIDO

La Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) se ha utilizado, durante más de 30 años, para estudiar la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos.<sup>1</sup> Uno de los logros más importantes de la TFD es dar sustento teórico a algunos conceptos químicos, los cuales se definieron de manera empírica como la dureza, la electronegatividad y la teoría de reactividad basada en los orbitales frontera.

La TFD es una teoría construida para estudiar estados basales, tiene como variable básica a la densidad electrónica y se ha convertido en una excelente alternativa a la Química Cuántica tradicional, que maneja como variable básica a la función de onda.

Dentro del formalismo de la TFD con espín restringido, la energía electrónica total de cualquier sistema, con densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , inmerso en un potencial externo  $v(\mathbf{r})$  se escribe como<sup>2</sup>

$$E[\rho, v] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}), \quad (1.1)$$

donde  $F[\rho]$  es llamado el funcional universal y contiene las contribuciones de la energía cinética,  $T[\rho]$ , y la repulsión electrón-electrón,  $V_{ee}[\rho]$ .

Si se minimiza el funcional de la ecuación (1.1), tomando en cuenta la restricción

$$N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

donde  $N$  es el número de electrones, y la restricción se incorpora por medio del método de multiplicadores de Lagrange, se llega a la ecuación de Euler-Lagrange

$$\mu = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (1.3)$$

donde  $\mu$  es el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción y resulta ser igual al potencial químico del sistema estudiado.

Si se considera que la energía y el potencial químico son funciones del número de electrones y funcionales del potencial externo, y se supone que son diferenciables en  $N$  y  $v$ , se pueden describir cambios de estados basales de  $(N, v]$  a  $(N+dN, v+dv]$ . De esta manera, para cualquier cambio de un estado basal a otro (dentro del ensamble gran canónico y a  $T=0$  K) sus diferenciales están dadas por

$$dE = \mu dN + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) dv(\mathbf{r}) \quad (1.4)$$

y

$$d\mu = \eta dN + \int d\mathbf{r} dv(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}). \quad (1.5)$$

donde  $dN$  es el cambio en el número de electrones y  $dv(\mathbf{r})$  es el cambio del potencial externo. En las ecuaciones (1.4) y (1.5) aparecen los tres principales parámetros que se han usado para estudiar reactividad química:  $\mu$ ,  $\eta$  y  $f(\mathbf{r})$ .

El potencial químico,  $\mu$ , es

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v, \quad (1.6)$$

y ha sido identificado como el negativo de la electronegatividad  $\chi^3$  en el sentido de Mulliken, ya que la aproximación por diferencias finitas de (1.6) lleva a

$$\chi = \frac{I + A}{2}, \quad (1.7)$$

donde  $I$  es el potencial de ionización y  $A$  la afinidad electrónica.

Por otro lado, la dureza,  $\eta$ , fue definida por Parr y Pearson<sup>4</sup> como

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v \quad (1.8)$$

De esta definición se infiere que la dureza es la curvatura en la gráfica de la energía en función del número de electrones. El factor 1/2 de la ecuación (1.8) es arbitrario en la definición original, y no se considera en este trabajo. Este parámetro puede interpretarse como la resistencia de un sistema al flujo de electrones cuando el potencial externo es constante. De manera similar a  $\mu$ , la dureza se puede aproximar por diferencias finitas como

$$\eta = I - A \quad (1.9)$$

La aplicación de este concepto a problemas de reactividad química es muy amplia. Ha sido útil, unida al concepto de electronegatividad y al principio de igualación electronegatividades, para explicar el principio de ácidos duros y blandos.<sup>5</sup> Por construcción, en TFD, la blandura global (S) es el inverso de la dureza.<sup>6</sup> En los últimos años, se han realizado muchos trabajos<sup>7</sup> alrededor del principio de máxima dureza enunciado por Pearson,<sup>8</sup> que establece que en la naturaleza los sistemas químicos se arreglan por sí mismos para ser lo más duros posibles. Este principio se ha utilizado, por ejemplo, en sistemas orgánicos para explicar la aromaticidad,<sup>9</sup> concepto que en la Química Orgánica es muy importante y se emplea de manera intuitiva.

Combinando las aproximaciones (1.7) y (1.9) con el teorema de Koopmans,<sup>10</sup> se puede llegar a

$$\chi = \frac{\epsilon_H + \epsilon_L}{2} \quad \text{y} \quad \eta = \epsilon_L - \epsilon_H \quad (1.10)$$

donde  $\epsilon_L$  y  $\epsilon_H$  son los eigenvalores de los orbitales frontera más bajo desocupado (LUMO) y más alto ocupado (HOMO), respectivamente. Estas dos relaciones se usan frecuentemente, pero no siempre son válidas dentro de la TFD. En el Capítulo 4 se hace un análisis de esta aproximación.

Los parámetros hasta aquí descritos ( $\mu$  y  $\eta$ ), son parámetros de reactividad globales, es decir no tienen una dependencia en la posición. La función de Fukui generalizada,  $f(\mathbf{r})$ ,<sup>11</sup> sí la tiene y da información de como responde la densidad del sistema cuando hay un cambio en el número de electrones, es decir

$$f(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_v \quad (1.11)$$

Este parámetro también puede relacionarse con los orbitales frontera cuando se utiliza la aproximación de *core* congelado.<sup>12</sup> Esta aproximación se refiere a considerar que cuando existe un cambio en el número de electrones solo se ve afectado uno de los orbitales de frontera. Esto es:

Para cuando  $N$  aumenta a  $N+dN$

$$f^+(\mathbf{r}) \cong \phi_L^*(\mathbf{r}) \quad \phi_L(\mathbf{r}) = \rho_L(\mathbf{r}) \quad , \quad (1.12)$$

para cuando  $N$  disminuye a  $N-dN$

$$f^-(\mathbf{r}) \cong \phi_H^*(\mathbf{r}) \quad \phi_H(\mathbf{r}) = \rho_H(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

y el promedio de ambas derivadas, para cuando no hay un cambio neto

$$f^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r})] \quad (1.14)$$

donde  $\rho_H(\mathbf{r})$  es la densidad del orbital más alto ocupado y  $\rho_L(\mathbf{r})$  es la densidad del orbital más bajo desocupado. Estos parámetros miden las preferencias de un reactivo para un sitio de reacción. La palabra *core* se utiliza dentro de la TFD para definir aquellos orbitales que no cambian durante el proceso y se usará en este trabajo porque no existe una palabra equivalente en español.

Estas aproximaciones en términos de los orbitales frontera son valiosas, pues permiten estudiar problemas de reactividad química solo con propiedades del estado basal.

Los parámetros hasta ahora descritos, son los que más se han explorado en el estudio de reactividad química dentro del marco de la TFD. Algo importante

de resaltar es que a través del formalismo Espín Restringido uno puede analizar explícitamente los cambios del sistema cuando cambia el número de electrones pero, la contribución de la polarización del espín no se puede analizar de la misma forma. Por otro lado, se sabe que la descripción de los sistemas químicos mejora notablemente cuando se toma en cuenta la polarización del espín.<sup>13</sup>

## 1.2 TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD ESPIN POLARIZADO

En el formalismo Espín Polarizado de la TFD, la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  se puede separar en sus contribuciones por espín alfa y espín beta como

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) + \rho_{\beta}(\mathbf{r}) \quad , \quad (1.15)$$

y así, la energía es un funcional de las densidades por espín. Un conjunto alternativo de variables son la densidad y la densidad de espín ( $\rho_S$ ) la cual está definida por

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) - \rho_{\beta}(\mathbf{r}) \quad . \quad (1.16)$$

Puesto que

$$\int d\mathbf{r} \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) = N_{\alpha} \quad \text{y} \quad \int d\mathbf{r} \rho_{\beta}(\mathbf{r}) = N_{\beta} \quad , \quad (1.17)$$

donde  $N_{\alpha}$  y  $N_{\beta}$  son el número de electrones de espín alfa y de espín beta, respectivamente, entonces integrando las ecuaciones (1.13) y (1.14) sobre todo el espacio, se tiene que

$$N = N_{\alpha} + N_{\beta} \quad (1.18)$$

y

$$N_S = N_{\alpha} - N_{\beta} \quad . \quad (1.19)$$

La ecuación (1.17) da el número de electrones desapareados en el sistema y se conoce como número de espín.

El estudio de reactividad química, introduciendo la polarización del espín, se ha hecho básicamente desarrollando la teoría alrededor de estos dos conjuntos  $\{\rho_\alpha, \rho_\beta\}$  y  $\{\rho, \rho_s\}$ . En la siguiente sección se hace una revisión de estos estudios, aunque se hace un énfasis sobre el segundo conjunto, ya que es la base de los parámetros de reactividad sobre los que gira esta tesis.

### Teoría con el Conjunto $\{\rho_\alpha, \rho_\beta\}$ .

Ghosh<sup>14</sup> ha utilizado el conjunto de las densidades por espín,  $\{\rho_\alpha, \rho_\beta\}$ , para analizar la reactividad química en un esquema espín polarizado. Minimizando el funcional  $E[\rho_\alpha, \rho_\beta]$  se llega a las ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\mu_\alpha = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho_\alpha, \rho_\beta]}{\delta \rho_\alpha} \quad (1.20)$$

y

$$\mu_\beta = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho_\alpha, \rho_\beta]}{\delta \rho_\beta} \quad (1.21)$$

donde  $\mu_\alpha$  y  $\mu_\beta$  son los multiplicadores de Lagrange asociados a las restricciones de la ecuación (1.17). Estos multiplicadores corresponden, por analogía, a los potenciales químicos de espín alfa y beta, respectivamente. De esta manera, Ghosh define electronegatividades por espín como

$$\chi_\alpha = -\mu_\alpha = -\left( \frac{\partial E}{\partial N_\alpha} \right)_{v, N_\beta} \quad (1.22)$$

y

$$\chi_{\beta} = -\mu_{\beta} = -\left(\frac{\partial E}{\partial N_{\beta}}\right)_{v, N_{\alpha}} \quad (1.23)$$

Además introduce durezas de espín definidas como

$$\eta_{\alpha} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N_{\alpha}^2} \right)_{v, N_{\beta}} ; \quad \eta_{\beta} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N_{\beta}^2} \right)_{v, N_{\alpha}} \quad \text{y}$$

$$\eta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N_{\alpha} \partial N_{\beta}} \right)_{v} \quad (1.24)$$

cabe hacer notar que las definiciones de dureza de Ghosh, sí llevan el factor de 1/2.

Considerando la formación de una molécula como una perturbación a los átomos aislados, la energía asociada a este cambio puede ser obtenida a través de una expansión a segundo orden en series de Taylor del funcional de la energía  $E[\rho, v]$ , en términos de  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  y  $\Delta v(\mathbf{r})$ , de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \Delta E = & \int d\mathbf{r} (\delta E / \delta \rho(\mathbf{r})) \Delta \rho(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} (\delta E / \delta v(\mathbf{r})) \Delta v(\mathbf{r}) \\ & + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' [\delta^2 E / \delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')] \Delta \rho(\mathbf{r}) \Delta \rho(\mathbf{r}') \\ & + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' [\delta^2 E / \delta v(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}')] \Delta v(\mathbf{r}) \Delta v(\mathbf{r}') \\ & + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' [\delta^2 E / \delta \rho(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}')] \Delta \rho(\mathbf{r}) \Delta v(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (1.25)$$

Esta expresión es aproximada por una descripción regional de la molécula, en los sitios de enlace (AB) y las regiones atómicas (A y B). Así para una molécula AB, se escribe  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \Delta\rho_A(\mathbf{r}) + \Delta\rho_B(\mathbf{r}) + \Delta\rho_{AB}(\mathbf{r})$  y una descomposición similar para  $\Delta v(\mathbf{r})$ . De tal manera que la expansión de Taylor de la ecuación (1.25) se reduce a

$$\begin{aligned} \Delta E_{AB} = & \mu_A \Delta N_A + \mu_B \Delta N_B + \mu_{AB} \Delta N_{AB} + \eta_A (\Delta N_A)^2 \\ & + \eta_B (\Delta N_B)^2 + \eta_{AB} (\Delta N_{AB})^2 + \eta_{A,B} \Delta N_A \Delta N_B \\ & + \eta_{A,AB} \Delta N_A \Delta N_{AB} + \eta_{B,AB} \Delta N_B \Delta N_{AB} \end{aligned} \quad (1.26)$$

donde se han utilizado las cantidades de las densidades integradas  $\Delta N_A$ ,  $\Delta N_B$  y  $\Delta N_{AB}$ . Los parámetros  $\mu_A$  y  $\eta_A$  se refieren al potencial químico y la dureza del átomo A, mientras que  $\mu_{AB}$  y  $\eta_{AB}$  representan el potencial químico y la dureza de la región de enlace. Los coeficientes cruzados  $\eta_{A,B}$  y  $\eta_{A,AB}$  denotan, respectivamente, los parámetros de dureza mutuas del átomo-átomo y átomo-enlace<sup>15</sup> e incluyen los efectos de  $\Delta v(\mathbf{r})$ .

Si se hace un desarrollo en series de Taylor similar al de la ecuación (1.25), para el funcional de la energía en términos de las densidades de espín, se tienen ecuaciones similares. Excepto que hay contribuciones de  $\Delta \rho_\alpha(\mathbf{r})$  y  $\Delta \rho_\beta(\mathbf{r})$ . Y el cambio en la energía tiene la forma

$$\begin{aligned} \Delta E_{AB} = & \mu_\alpha^A \Delta N_\alpha^A + \mu_\beta^A \Delta N_\beta^A + \mu_\alpha^B \Delta N_\alpha^B + \mu_\beta^B \Delta N_\beta^B \\ & + \eta_\alpha^A (\Delta N_\alpha^A)^2 + \eta_\beta^A (\Delta N_\beta^A)^2 + \eta_\alpha^B (\Delta N_\alpha^B)^2 + \eta_\beta^B (\Delta N_\beta^B)^2 \\ & + \eta_{\alpha\beta}^A (\Delta N_\alpha^A) (\Delta N_\beta^A) + \eta_{\alpha\beta}^B (\Delta N_\alpha^B) (\Delta N_\beta^B) \end{aligned} \quad (1.27)$$

Donde aparecen los parámetros de espín que han sido definidos previamente para cada una de las regiones moleculares.

A partir de esta ecuación, utilizando el principio de igualdad de electronegatividades por espín y las condiciones de conservación de la carga neta para cada espín; se concluye que el cambio de energía en la formación de un enlace químico de una molécula diatómica AB es

$$\Delta E_{AB} = \frac{1}{2} \left[ (\mu_\alpha^A - \mu_\alpha^B) \Delta N_\alpha^A + (\mu_\beta^A - \mu_\beta^B) \Delta N_\beta^A \right] \quad (1.28)$$

donde  $\Delta N_\alpha^A$  y  $\Delta N_\beta^A$  son el cambio en el número de electrones de espín alfa y beta del átomo A y se calculan a partir de los potenciales químicos, durezas de

espín y distancias de enlace de A y B. Por ejemplo para una molécula homonuclear  $A_2$ , el cambio en la multiplicidad está dado por

$$\Delta N_{\alpha}^A = -\Delta N_{\beta}^A = \frac{(\chi_{\alpha}^A - \chi_{\beta}^A)}{(2\eta_{\alpha}^A + 2\eta_{\beta}^A - 2\eta_{\alpha\beta}^A)} \quad (1.29)$$

Así, Ghosh puede explicar las contribuciones iónicas y covalentes al enlace químico utilizando los parámetros  $\chi_{\alpha}$ ,  $\chi_{\beta}$ ,  $\eta_{\alpha}$ ,  $\eta_{\beta}$  y  $\eta_{\alpha\beta}$ . Dentro de esta teoría estos parámetros se relacionan con el esquema Espín Restringido por medio de las expresiones

$$\chi = \frac{\chi_{\alpha} + \chi_{\beta}}{2} \quad (1.30)$$

y

$$\eta = \frac{\eta_{\alpha} + \eta_{\beta} + \eta_{\alpha\beta}}{4} \quad (1.31)$$

Ghanty y Ghosh<sup>16</sup> usaron esta teoría para calcular energías de enlace y cargas atómicas en moléculas diatómicas y poliatómicas simples. Lo más relevante de su teoría es que lograron clarificar la contribución iónica y covalente al enlace químico y dieron, por primera vez, un sustento teórico a la fórmula empírica de Pauling de la contribución covalente, cantidad en la que está basada su escala de electronegatividades.

### Teoría con el Conjunto $\{\rho, \rho_S\}$

En 1988, Galván, Vela y Gázquez<sup>17</sup> desarrollaron un formalismo espín polarizado con el conjunto  $\{\rho, \rho_S\}$ . En éste se parte de que el funcional de la energía en presencia de un campo externo,  $v(\mathbf{r})$ , y un campo magnético en la dirección z,  $B(\mathbf{r})$ , se puede escribir como<sup>18,19</sup>

$$E[\rho, \rho_S, v, B] = F[\rho, \rho_S] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) - \mu_B \int d\mathbf{r} \rho_S(\mathbf{r})B(\mathbf{r}) \quad (1.32)$$

donde  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr y se está despreciando la interacción del campo magnético  $B(\mathbf{r})$  con el campo inducido por la corriente eléctrica generada por el movimiento de los electrones. Es importante señalar que cuando  $B(\mathbf{r})=0$ , este funcional es equivalente al usado por Ghosh.

Minimizando este funcional con respecto a  $\rho$  y  $\rho_S$ , bajo las restricciones

$$N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \quad (1.33)$$

y

$$N_S = \int d\mathbf{r} \rho_S(\mathbf{r}) \quad , \quad (1.34)$$

se llega a las siguientes ecuaciones de Euler-Lagrange:

$$\mu_N = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho, \rho_S]}{\delta \rho} \quad (1.35)$$

y

$$\mu_S = -\mu_B B(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho, \rho_S]}{\delta \rho_S} \quad (1.36)$$

Esto lleva a la definición de dos nuevos parámetros: El potencial químico a número de espín fijo ( $\mu_N$ ) y el potencial de espín ( $\mu_S$ ). Se puede mostrar que estos son

$$\mu_N = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N_S, v, B} \quad (1.37)$$

y

$$\mu_S = \left( \frac{\partial E}{\partial N_S} \right)_{N, v, B} \quad (1.38)$$

Como puede verse  $\mu_N$  y  $\mu_S$  son funciones de  $N$ ,  $N_S$ ,  $v$  y  $B$ . Tomando sus diferenciales se obtiene

$$d\mu_N = \eta_{NN} dN + \eta_{NS} dN_S + \int d\mathbf{r} \delta v(\mathbf{r}) f_{NN}(\mathbf{r}) - \mu_B \int d\mathbf{r} \delta B(\mathbf{r}) f_{SN}(\mathbf{r}) \quad , (1.39)$$

y

$$d\mu_S = \eta_{SN} dN + \eta_{SS} dN_S + \int d\mathbf{r} \delta v(\mathbf{r}) f_{NS}(\mathbf{r}) - \mu_B \int d\mathbf{r} \delta B(\mathbf{r}) f_{SS}(\mathbf{r}) \quad . (1.40)$$

Donde de manera similar al caso espín restringido aparecen parámetros de reactividad: las durezas ( $\eta_{NN}$ ,  $\eta_{SS}$ ,  $\eta_{NS}$ ,  $\eta_{SN}$ ) y las funciones de Fukui generalizadas ( $f_{NN}$ ,  $f_{SS}$ ,  $f_{NS}$ ,  $f_{SN}$ ). Estas cantidades son equivalentes a las que aparecen en el caso espín restringido. Las durezas son segundas derivadas de la energía, esto es,

$$\eta_{NN} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v, N_S, B} \quad , (1.41)$$

$$\eta_{SS} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N_S^2} \right)_{v, N, B} \quad , (1.42)$$

$$\eta_{NS} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N \partial N_S} \right)_{v, B} \quad , (1.43)$$

y

$$\eta_{SN} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N_S \partial N} \right)_{v, B} \quad , (1.44)$$

La diferencia con el caso espín restringido es que las derivadas son a N o Ns fijos. La igualdad de las segundas derivadas cruzadas de la energía de las ecuaciones (1.43) y (1.44) se discutirá en el Capítulo 2. Las funciones de Fukui generalizadas son parámetros locales que miden el cambio de la densidad cuando cambia N o Ns, esto es,

$$f_{NN}(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v, N_S, B} \quad ; \quad f_{NS}(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N_S} \right)_{v, N, B} \quad ;$$

$$f_{SS}(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial \rho_S(\mathbf{r})}{\partial N_S} \right)_{v, N_S, B} \quad ; \quad f_{SN}(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial \rho_S(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v, N_S, B} \quad (1.45)$$

Como se menciona en el artículo de Galván et. al.,<sup>17</sup> las ecuaciones (1.39) y (1.40), son la clave para estudiar reactividad química, ya que  $v(\mathbf{r})$  da la interacción electrostática externa y  $dB(\mathbf{r})$  la interacción magnética de la especie con su entorno. Sin embargo para lograr este análisis es necesario estudiar y explorar la información que cada parámetro proporciona de manera independiente. Es por eso que en este trabajo se aplican algunos de estos parámetros globales para estudiar problemas relacionados con reactividad química.

### 1.3 METODOLOGÍA DE KOHN-SHAM ESPÍN POLARIZADO

La metodología más directa para el cálculo de los parámetros mencionados anteriormente es la de Kohn-Sham,<sup>20</sup> cuyo funcional interpola suavemente entre números enteros de electrones. En este esquema, el funcional de la energía en ausencia de un campo magnético tiene la siguiente forma:

$$E[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \sum_{\sigma} \sum_i n_{i\sigma} \int d\mathbf{r} \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \quad (1.46)$$

El primer término de esta ecuación corresponde a la energía cinética de partículas no interactuantes,  $T_s[\rho_\alpha, \rho_\beta]; \{n_{i\sigma}\}$  son los números de ocupación de los espín orbitales  $\{\phi_{i\sigma}\}$  con  $\sigma = \alpha, \beta$ ; el segundo término es el funcional de energía coulombica clásica,  $J[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ ; y  $E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$  es el funcional de intercambio y correlación. Las densidades de espín se expresan en este formalismo como

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i n_{i\sigma} \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (1.47)$$

Puede verse que el funcional de energía queda en términos del conjunto de espín-orbitales y los números de ocupación. La minimización del funcional (1.46),

cuando los números de ocupación son constantes y sujeta a la restricción de ortonormalidad de los espín-orbitales

$$\delta_{ij} = \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}) \quad , \quad (1.48)$$

lleva a las ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ef}}^\sigma(\mathbf{r}) \right\} \phi_{i\sigma} = \epsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma} \quad , \quad (1.49)$$

donde  $v_{\text{ef}}^\sigma$  es

$$v_{\text{ef}}^\sigma(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]}{\delta \rho_\sigma} \quad . \quad (1.50)$$

Las constantes  $\epsilon_{i\sigma}$  son los multiplicadores de Lagrange asociados a las restricciones (1.48). Estas ecuaciones son conocidas como las ecuaciones monoelectrónicas de Kohn-Sham y como  $v_{\text{ef}}^\sigma$  depende de la densidad y, por lo tanto, de los espín-orbitales se deben resolver de manera autoconsistente.

Es importante resaltar que  $E_{\text{XC}}$  no se conoce exactamente, pero existe un gran número de aproximaciones para esta contribución a la energía.<sup>1(d)</sup> Dentro de estas aproximaciones se pueden distinguir los funcionales locales, que sólo dependen de la densidad; los no locales, que dependen no sólo de la densidad sino también de sus derivadas; y recientemente se han propuesto los funcionales llamados híbridos, que son una combinación de la energía de intercambio de Hartree-Fock con los locales y no locales.

Los números de ocupación que están fijos en la variación se escogen de tal manera que cumplan con el principio de exclusión de Pauli. Además, deben satisfacer las relaciones

$$N = \sum_i (n_{i\alpha} + n_{i\beta}) \quad (1.51)$$

y

$$N_S = \sum_i (n_{i\alpha} - n_{i\beta}) \quad , \quad (1.52)$$

donde las sumas son sobre todos los estados ocupados.

Dentro de este esquema se tienen expresiones exactas para los potenciales químico a  $N_S$  constante y de espín. La ecuación (1.37), que es la definición del potencial químico a  $N_S$  constante, en ausencia de un campo magnético es

$$\mu_N = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N_S, v, B=0} \quad (1.53)$$

En este caso el funcional de la energía depende de los números de ocupación y de los espín-orbitales, por lo que para derivar con respecto a  $N$  se utiliza la regla de la cadena y se obtiene que

$$\begin{aligned} \mu_N = \left[ \frac{\partial E[\{n_i\}, \{\phi_i\}]}{\partial N} \right]_{N_S, v} &= \sum_{\sigma} \sum_i \left( \frac{\partial E}{\partial n_{i\sigma}} \right)_{\phi_{i\sigma}, n_{j\sigma} \neq n_{i\sigma}} \left( \frac{\partial n_{i\sigma}}{\partial N} \right)_{N_S, v} \\ &+ \sum_{\sigma} \sum_i \int \left( \frac{\partial E}{\partial \phi_i(\mathbf{r})} \right)_{\{n_i\}} \left( \frac{\partial \phi_i(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{N_S, v} \quad . \end{aligned} \quad (1.54)$$

Como el estado que interesa es el estado basal, las derivadas deben evaluarse en ese punto. Por lo que en el primer término, de acuerdo al teorema de Janak,<sup>21</sup> aparecen los  $\epsilon_{i\sigma}$ . Por otro lado, usando las ecuaciones de Kohn-Sham,

$$\frac{\partial E}{\partial \phi_{i\sigma}} = \epsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma} \quad , \quad (1.55)$$

y la relación

$$\frac{\partial}{\partial N} \left[ \int d\mathbf{r} |\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2 \right] = 2 \int d\mathbf{r} \phi_{i\sigma} \left( \frac{\partial \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{N_S, v} \quad , \quad (1.56)$$

el segundo término en (1.53) se anula. Así, la expresión para  $\mu_N$  se reduce a

$$\mu_N = \sum_{\sigma} \sum_i \epsilon_{i\sigma} \left( \frac{\partial n_{i\sigma}}{\partial N} \right)_{N_S, v} \quad (1.57)$$

Para  $\mu_S$  se tiene una expresión equivalente,

$$\mu_S = \sum_{\sigma} \sum_i \epsilon_{i\sigma} \left( \frac{\partial n_{i\sigma}}{\partial N_S} \right)_{N, v} \quad (1.58)$$

La evaluación de las derivadas respecto a los números de ocupación en las ecuaciones anteriores requiere de un análisis de los procesos que se llevan a cabo. Es decir, que orbitales cambian su número de ocupación cuando  $N$  o  $N_S$  aumentan o disminuyen. Como un ejemplo, se puede analizar un proceso donde exista un aumento en el número de electrones y los orbitales más altos ocupados de espín alfa y espín beta,  $\phi_{i\alpha}$  y  $\phi_{k\beta}$ , estén parcialmente llenos (ver Figura 1.1, para identificación de estos orbitales). Como  $N_S$  debe permanecer constante, la cantidad de electrones transferida debe ser la misma para ambas simetrías de espín. Ambos estados están en la posibilidad de aceptar electrones, porque sus ocupación no está completa, entonces los números de ocupación que están cambiando durante el proceso son  $\phi_{i\alpha}$  y  $\phi_{k\beta}$ . Una situación diferente se presenta si el orbital  $\phi_{i\alpha}$  esta parcialmente lleno y la ocupación de  $\phi_{k\beta}$  está completa: en ese caso los orbitales cuyo número de ocupación cambian son  $\phi_{i\alpha}$  y  $\phi_{l\beta}$ .

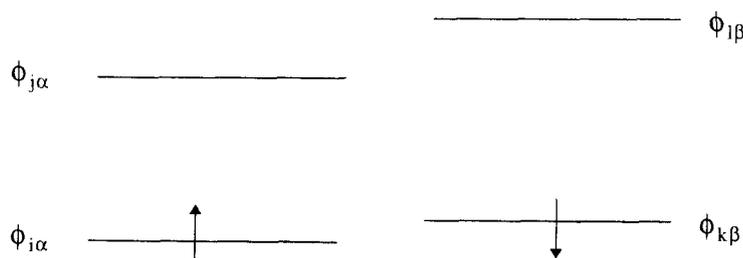


Figura 1.1 Representación esquemática de cuatro orbitales involucrados en las transferencias de carga y de espín.  $\phi_{i\alpha}$  y  $\phi_{k\beta}$  representan los estados más altos ocupados de espín alfa y beta respectivamente y  $\phi_{j\alpha}$  y  $\phi_{l\beta}$  los más bajos desocupados.

Si se analizan todos los cambios probables sin permitir “huecos” en la configuración electrónica (Tablas 1.1.a. y 1.1.b.),<sup>22</sup> se ve que siempre cambian dos orbitales, uno de espín alfa y otro de espín beta

Tabla 1.1.a. Cambios de ocupación en los procesos de transferencia de carga

	Estado de ocupación del orbital más alto ocupado		Orbitales que cambian su ocupación durante el proceso	
	Espín alfa	Espín beta	Espín alfa	Espín beta
N crece	$\phi_i^p$	$\phi_k^p$	$\phi_i$	$\phi_k$
	$\phi_i^p$	$\phi_k^f$	$\phi_i$	$\phi_l$
	$\phi_i^f$	$\phi_k^p$	$\phi_j$	$\phi_k$
	$\phi_i^f$	$\phi_k^f$	$\phi_j$	$\phi_l$
N decrece	$\phi_i^{p,f}$	$\phi_k^{p,f}$	$\phi_i$	$\phi_k$

$\phi_i^p$  significa que el orbital i-ésimo está parcialmente lleno, mientras que  $\phi_i^f$  indica ocupación completa;  $\phi_i^{p,f}$  implica ocupación parcial o completa.

Tabla 1.1.b. Cambios de ocupación en los procesos de transferencia de espín

	Estado de ocupación del orbital más alto ocupado		Orbitales que cambian su ocupación durante el proceso	
	Espín alfa	Espín beta	Espín alfa	Espín beta
$N_s$ crece	$\phi_i^p$	$\phi_k^{p,f}$	$\phi_i$	$\phi_k$
	$\phi_i^f$	$\phi_k^{p,f}$	$\phi_j$	$\phi_k$
$N_s$ decrece	$\phi_i^{p,f}$	$\phi_k^p$	$\phi_i$	$\phi_k$
	$\phi_i^{p,f}$	$\phi_k^f$	$\phi_i$	$\phi_l$

$\phi_i^p$  significa que el orbital i-ésimo está parcialmente lleno, mientras que  $\phi_i^f$  indica ocupación completa;  $\phi_i^{p,f}$  implica ocupación parcial o completa.

De acuerdo a lo anterior,

$$\mu_N = \epsilon_{i\alpha} \left( \frac{\partial n_{i\alpha}}{\partial N} \right)_{N_S, v} + \epsilon_{j\beta} \left( \frac{\partial n_{j\beta}}{\partial N} \right)_{N_S, v} \quad (1.59)$$

y

$$\mu_S = \epsilon_{i\alpha} \left( \frac{\partial n_{i\alpha}}{\partial N_S} \right)_{N, v} + \epsilon_{j\beta} \left( \frac{\partial n_{j\beta}}{\partial N_S} \right)_{N, v} \quad (1.60)$$

A partir de las ecuaciones (1.51) y (1.22), se pueden definir dos funciones auxiliares que permitan evaluar las derivadas en  $\mu_N$  y  $\mu_S$ . Estas relaciones son

$$A[N, \{n_{i\sigma}\}] = N - \sum_i [n_{i\alpha} + n_{i\beta}] = 0 \quad , \quad (1.61)$$

y

$$B[N_S, \{n_{i\sigma}\}] = N_S - \sum_i [n_{i\alpha} - n_{i\beta}] = 0 \quad . \quad (1.62)$$

Tomando las diferenciales totales de estas funciones cuando sólo cambia un orbital de cada simetría de espín, se tiene que

$$dA = \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{n_{i\alpha}, n_{j\beta}} dN + \left( \frac{\partial A}{\partial n_{i\alpha}} \right)_{n_{j\beta}, N} dn_{i\alpha} + \left( \frac{\partial A}{\partial n_{j\beta}} \right)_{n_{i\alpha}, N} dn_{j\beta} \quad , \quad (1.63)$$

$$dB = \left( \frac{\partial B}{\partial N_S} \right)_{n_{i\alpha}, n_{j\beta}} dN_S + \left( \frac{\partial B}{\partial n_{i\alpha}} \right)_{n_{j\beta}, N_S} dn_{i\alpha} + \left( \frac{\partial B}{\partial n_{j\beta}} \right)_{n_{i\alpha}, N_S} dn_{j\beta} \quad . \quad (1.64)$$

Cuando se derivan las ecuaciones (1.63) y (1.64) con respecto a N con  $N_S$  fijo, se obtienen un par de ecuaciones de las cuales se puede deducir que

$$\left( \frac{\partial n_{i\alpha}}{\partial N} \right)_{N_S} = \left( \frac{\partial n_{j\beta}}{\partial N} \right)_{N_S} = \frac{1}{2} \quad . \quad (1.65)$$

Así, se llega a

$$\mu_N = \frac{1}{2} [\epsilon_{i\alpha} + \epsilon_{j\beta}] \quad . \quad (1.66)$$

Procediendo de manera similar para la ecuación (1.64),

$$\mu_S = \frac{1}{2} [\epsilon_{i\alpha} - \epsilon_{j\beta}] \quad . \quad (1.67)$$

Estas ecuaciones relacionan  $\mu_N$  y  $\mu_S$  con los eigenvalores de los orbitales cuyos números de ocupación están cambiando en el proceso. Cuando estos orbitales corresponden al HOMO y LUMO, y se aplican las ecuaciones a los diferentes procesos, se encuentran tres posibilidades para la transferencia de electrones:

(1) cuando aumenta el número de electrones (derivada en dirección de los aniones)

$$\mu_N^+ = \frac{1}{2} [\epsilon_{L\alpha} + \epsilon_{L\beta}] \quad ; \quad (1.68)$$

(2) cuando disminuye (derivada en dirección de los cationes)

$$\mu_N^- = \frac{1}{2} [\epsilon_{H\alpha} + \epsilon_{H\beta}] \quad ; \quad (1.69)$$

y

(3) cuando no hay cambio neto en el número de electrones (derivada promedio)

$$\mu_N^0 = \frac{1}{2} [\mu_N^+ + \mu_N^-] \quad . \quad (1.70)$$

Para  $\mu_S$  se tienen tres ecuaciones equivalentes.

(1) cuando aumenta la multiplicidad

$$\mu_S^+ = \frac{1}{2} [\epsilon_{L\alpha} - \epsilon_{H\beta}] \quad ; \quad (1.71)$$

(2) cuando disminuye

$$\mu_S^- = \frac{1}{2} [\epsilon_{H\alpha} - \epsilon_{L\beta}] \quad ; \quad (1.72)$$

y

(3) cuando no hay cambio neto en ella

$$\mu_S^0 = \frac{1}{2} [\mu_S^+ + \mu_S^-] \quad . \quad (1.73)$$

Es importante notar que, cuando se tienen capas semillenas, el LUMO y el HOMO coinciden. También cabe resaltar que, los potenciales químico y de espín pueden ser evaluados utilizando solamente la información del estado basal.

La derivación de estas ecuaciones sigue la presentación de Galván y Vargas.<sup>22</sup> En el mismo trabajo, los autores presentan un análisis del potencial de espín en átomos y encuentran que éste tiene un comportamiento periódico en el mismo sentido que la electronegatividad. Otra conclusión importante es la referente a la curva de  $E$  como función de  $N_s$ , la cual presenta una discontinuidad en la primera derivada alrededor del estado basal. Así la derivada hacia multiplicidades mayores es diferente a la de hacia menores, y a la del promedio. Esto trae como consecuencia que la segunda derivada de la energía con respecto a  $N_s$  (dureza de espín), no está definida en el estado basal.

En este mismo trabajo, se usa el potencial de espín para estimar energías de apareamiento en cationes de metales de transición, lo que muestra su utilidad para analizar cambios químicos en donde la polarización de espín es importante, ya que en este caso no existe un cambio en el número de electrones. Esto es lo que se ha hecho dentro de este formalismo en cuanto a parámetros de reactividad globales.

En cuanto a parámetros locales, recientemente Vargas y Galván<sup>23</sup> relacionaron una de las funciones de Fukui a la racionalización de la estabilidad de capas semillenas, apoyándose en una nueva explicación a la regla de máxima multiplicidad de Hund dada por Boyd.<sup>24</sup> El resumen de esta aplicación se presenta en el Apéndice 4.

Estos trabajos son una evidencia de que el formalismo de TFD presentado sirve para analizar problemas químicos en donde la polarización de espín es importante, lo que no puede hacerse dentro de una teoría donde la dependencia en el espín no aparece de manera explícita.

## CAPITULO 2

### CAMBIOS DE ENERGIA PROPICIADOS POR DIFERENTES MULTIPLICIDADES

#### INTRODUCCION

Una de las áreas de investigación más importantes en Química Orgánica y Organometálica es la que involucra el estudio de carbenos,<sup>25-27</sup> pues estas especies participan en un gran número de reacciones. Por su naturaleza, el estado basal de estos sistemas puede ser un singulete o un triplete, y su reactividad dependerá de esta multiplicidad. En particular, los halocarbenos sustituidos CHX, CXY en el estado triplete (con X,Y=H, F, Cl, Br, I), reaccionan como radicales libres en dos etapas, mientras que los singuletes lo hacen en una sola, por inserciones de enlace en muchas reacciones orgánicas y organometálicas.<sup>25,26</sup>

Para esta clase de halocarbenos existe poca información experimental.<sup>28-33</sup> En general, la diferencia de energía entre el estado basal y el primer excitado ( $\Delta E_{ST}$ ), es un parámetro difícil de medir, al igual que las geometrías, y las frecuencias vibracionales, e incluso en algunos casos la multiplicidad del estado basal del carbeno no esta bien caracterizada. Es por esta razón que en los últimos años ha aparecido un gran número de estudios teóricos<sup>34-47</sup> sobre este tipo de moléculas, basados algunos en la función de onda y otros en la TFD-SP. Aquellos basados en función de onda,<sup>37-47</sup> muestran que se debe hacer un gran esfuerzo computacional para determinar la diferencia de energía S-T de estas especies, tanto, que algunas ( $CH_2$  y  $CF_2$ ) son consideradas como pruebas de la viabilidad del método utilizado. Los trabajos realizados con TFD,<sup>34-36</sup> que son cálculos menos costosos, proveen una buena descripción de  $\Delta E_{ST}$ . En estos trabajos se hacen optimizaciones de geometría utilizando un funcional de intercambio y correlación local y posteriormente se calcula la energía con un funcional no local, este procedimiento ha demostrado ser eficiente para mejorar los resultados de la

diferencia de energía singulete-triplete. En ambos tipos de cálculos (los de Función de onda y los de TFD) el procedimiento es calcular la energía en cada estado con su geometría optimizada y tomar la diferencia. Este procedimiento da como resultado la diferencia de energías llamada adiabática.

En este tema, existe una parte de la TFD que no ha sido explorada ampliamente: el uso de los parámetros de reactividad globales y locales que se mencionaron en el Capítulo 1. Estos parámetros dan cuenta de la respuesta de un sistema cuando se cambia su número de electrones o su número de espín.

En el problema de diferencias de energía singulete-triplete, se tiene sólo un cambio en la multiplicidad, es decir el número de electrones permanece fijo. Esto hace pensar que, de los parámetros globales de reactividad introducidos en el Capítulo I, los potenciales de espín se pueden relacionar con estos cambios. Por lo que, el objetivo de este capítulo es mostrar la relación existente entre los parámetros mencionados y la diferencia de energía singulete-triplete utilizando como sistema de prueba a los halocarbenos.

Es importante mencionar que, por su definición, los potenciales de espín están relacionados con cambios de la energía a potencial externo fijo. Esto implica que en este análisis, al estudiar moléculas, la geometría no debe cambiar cuando se va a un estado de diferente multiplicidad. Al cambio de energía en este tipo de procesos se le denomina cambio de energía vertical.

En la siguiente sección de este capítulo se hace el planteamiento de la teoría que relaciona los eigenvalores frontera y los parámetros globales de TFD espín polarizado, con la diferencia de energía singulete-triplete. Después, en la última sección, se muestran los resultados de esta teoría aplicada a las moléculas CHX y CXY (con X,Y=F, Cl, Br, I), en donde se utilizó el paquete Gaussian 94<sup>48</sup> para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, utilizando tres funcionales de intercambio y correlación: local (VWN)<sup>49</sup>, no-local (BPW91)<sup>50</sup> e híbrido (B3PW91)<sup>51</sup>. En el Apéndice 1 de la tesis, se dan más detalles computacionales de éstos cálculos, se muestran las geometrías obtenidas, así como las diferencias adiabáticas de energía y las diferencias verticales. Esto se hace con la finalidad

de mostrar la calidad de los cálculos hechos y el análisis del uso de diferentes funcionales de intercambio y correlación.

## 2.1 Cambios de Energía con Número de Electrones Constante.

Entre las conclusiones más importantes de la referencia (22) se encuentra la discontinuidad de la curva  $E$  vs  $N_s$  en el estado basal de átomos. En moléculas, desgraciadamente, no podemos tener una descripción completa de esta curva, pues no existe una forma de calcular las energías entre números enteros de  $N_s$ . Sin embargo, para darse una idea de la forma de la curva se puede hacer una interpolación utilizando una función polinomial.<sup>52</sup> Para esto se necesitan dos puntos de la función y sus primeras derivadas en esos puntos si el polinomio de interpolación es cúbico, o dos puntos y la primera derivada en uno de ellos, si es cuadrático. Para hacer la interpolación con un polinomio cúbico se requiere la energía en el estado basal y en el primer excitado y las primeras derivadas de la energía con respecto a  $N_s$  en esos puntos. Estas derivadas direccionales de la energía hacia la izquierda y hacia la derecha, pueden ser calculadas como

$$\mu_S^+ = \left( \frac{\partial E}{\partial N_S} \right)_{N,v}^+ \quad \text{y} \quad \mu_S^- = \left( \frac{\partial E}{\partial N_S} \right)_{N,v}^- , \quad (2.1)$$

donde se han identificado las derivadas direccionales con los potenciales de espín hacia mayor (+) o menor (-) multiplicidad. Como se recordará, estos potenciales pueden ser calculados con los eigenvalores frontera, esto es

$$\mu_S^+ = \frac{1}{2} [\epsilon_{L\alpha} - \epsilon_{H\beta}] \quad \text{y} \quad \mu_S^- = \frac{1}{2} [\epsilon_{H\alpha} - \epsilon_{L\beta}] \quad (2.2)$$

En la Tabla 2.1, se muestran los valores de las pendientes en el singulete y en el triplete calculados con el funcional de intercambio y correlación local (VWN),

para los halocarbenos aquí estudiados. En el estado basal, debido a la simetría del singlete,  $\mu_S^+$  y  $\mu_S^-$  tienen el mismo valor pero signo diferente, esto implica una discontinuidad en ese punto. Si se hace el mismo cálculo para el primer estado excitado se observa nuevamente la discontinuidad en la curva E vs Ns ya que la pendiente muestra valores diferentes y, por lo tanto, la segunda derivada de E con respecto a Ns no existe en este punto y por lo tanto ahí las segundas derivadas cruzadas de las ecuaciones (1.43) y (1.44) no pueden ser iguales.

Tabla 2.1. Derivadas direccionales para halocarbenos obtenidas con las ecuaciones (2.2) y el potencial de intercambio y correlación local (VWN).

CXY	SINGULETE		TRIPLETE	
	$\mu_S^-$	$\mu_S^+$	$\mu_S^-$	$\mu_S^+$
CHF	-0.02499	0.02499	0.00283	0.22186
CHCl	-0.01802	0.01802	-0.00034	0.16041
CHBr	-0.01781	0.01781	0.00081	0.13112
CF <sub>2</sub>	-0.06152	0.06152	0.03385	0.21893
CFCI	-0.04463	0.04463	0.02296	0.14512
CFBr	-0.04155	0.04155	0.02240	0.11363
CFI	-0.03556	0.03556	0.02007	0.08646
CCl <sub>2</sub>	-0.03124	0.03124	0.01353	0.12642
CCIBr	-0.02949	0.02949	0.01310	0.10537
CCII	-0.02558	0.02558	0.01118	0.08123
CBr <sub>2</sub>	-0.02804	0.02804	0.01281	0.09608
CBrI	-0.02446	0.02446	0.01103	0.07771
Cl <sub>2</sub>	-0.02152	0.02152	0.00944	0.06812

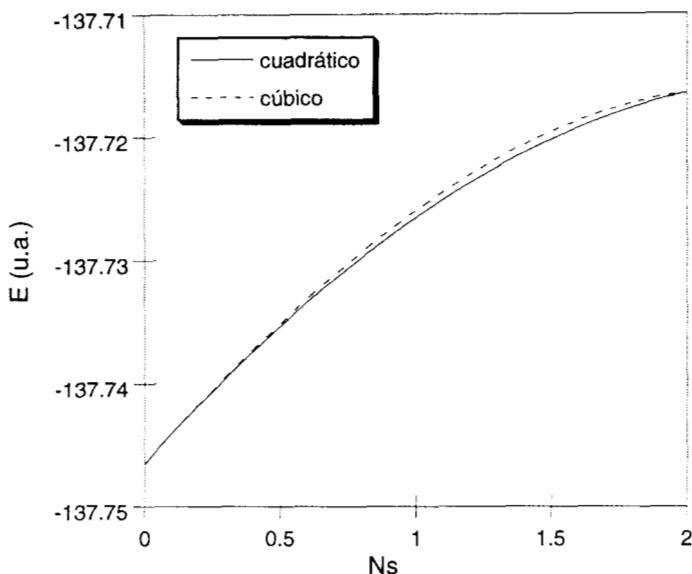


Figura 2.1. Interpolación polinomial con un polinomio cuadrático y un cúbico para el CHF.

En la Figura 2.1, se muestra la interpolación polinomial cúbica y cuadrática de la curva  $E$  vs  $N_s$  para el CHF, en ella es claro que una interpolación cuadrática es suficiente para la descripción de la curva, ya que ambas dan una descripción similar. Para los demás halocarbonos se observa el mismo comportamiento.

Resumiendo, los signos de las derivadas por la derecha y por la izquierda de la tabla 2.1 indican que en el estado basal (singulete) existe una discontinuidad y un cambio de signo en la pendiente. En el triplete, también existe una discontinuidad, pero las pendientes por la derecha e izquierda no cambian de signo, además entre un estado y otro el comportamiento se puede aproximar a una parábola. En consecuencia se puede intuir que el comportamiento general de la curva es el mostrado en la Figura 2.2 donde  $x_0$  y  $x_1$  representan valores enteros de  $N_s$ .

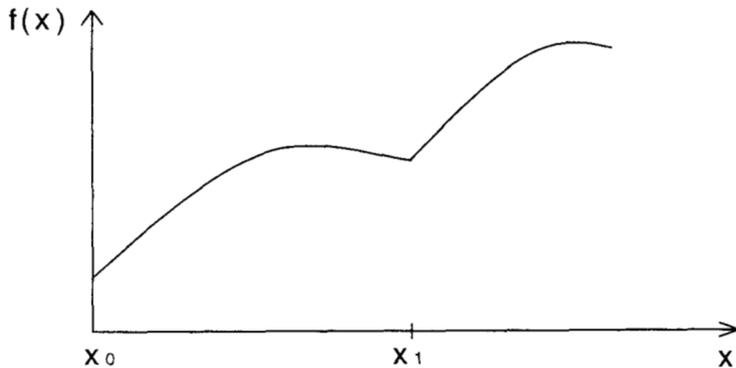


Figura 2.2. Representación esquemática de una función de  $x$  que tiene el mismo comportamiento de la curva  $E$  vs  $N_s$

De lo hasta aquí expuesto, resulta que alrededor del estado basal no se puede hacer un desarrollo en series de Taylor (por la discontinuidad en este punto). A continuación se presenta un procedimiento algebraico general para expresar la diferencia entre  $f(x_0)$  y  $f(x_1)$  en términos de las derivadas de la función en esos puntos. Aunque es un tratamiento matemático simple, por claridad, se hace de manera detallada.

En general, dentro del intervalo  $x_0$  y  $x_1$ , la función puede aproximarse por un desarrollo en series de Taylor en el punto  $\bar{x}$ , que está dentro de este intervalo, como

$$f(x) \cong f(\bar{x}) + f'(\bar{x})(x - \bar{x}) + \frac{1}{2} f''(\bar{x})(x - \bar{x})^2 + \frac{1}{6} f'''(\bar{x})(x - \bar{x})^3 + \dots \quad (2.3)$$

Su primera derivada es

$$f'(x) \cong f'(\bar{x}) + f''(\bar{x})(x - \bar{x}) + \frac{1}{2} f'''(\bar{x})(x - \bar{x})^2 + \dots \quad (2.4)$$

Como la función es discontinua en  $x_0$  y  $x_1$ , la ecuación anterior se puede evaluar en esos puntos de la siguiente manera:

$$\lim_{x \rightarrow x_0} f'(x) \cong f'(\bar{x}) + f''(\bar{x})(x_0 - \bar{x}) + \frac{1}{2} f'''(\bar{x})(x_0 - \bar{x})^2 + \dots \quad (2.5)$$

$$\text{y } \lim_{x \rightarrow x_1} f'(x) \cong f'(\bar{x}) + f''(\bar{x})(x_1 - \bar{x}) + \frac{1}{2} f'''(\bar{x})(x_1 - \bar{x})^2 + \dots \quad (2.6)$$

restando las ecuaciones (2.5) y (2.6) se llega a

$$f''(\bar{x}) \cong \frac{f'(x_1) - f'(x_0)}{x_1 - x_0} - \frac{1}{2} f'''(\bar{x})(x_1 + x_0 - 2\bar{x}) + \dots \quad (2.7)$$

Donde se ha considerado que el  $\lim_{x \rightarrow x_0} f'(x) \cong f'(x_0)$  y lo mismo para la derivada evaluada  $x_1$ . Si en las ecuaciones (2.5) y (2.6) solo se toman en cuenta los términos hasta segundo orden, la segunda derivada de la función alrededor de  $\bar{x}$  puede calcularse a partir de las primeras derivadas evaluadas en  $x_0$  y  $x_1$ .

Por otro lado, sumando (2.5) y (2.6), se obtiene

$$f'(x_1) + f'(x_0) = 2f'(\bar{x}) + f''(\bar{x})(x_1 - 2\bar{x} + x_0) + \frac{1}{2} f'''(\bar{x})((x_1 - \bar{x})^2 + (x_0 - \bar{x})^2) + \dots \quad (2.8)$$

Nuevamente, quedándose con los términos hasta segundo y escogiendo  $\bar{x}$  tal que el segundo término de la ecuación (2.8) se haga cero, es decir

$$x_1 - 2\bar{x} + x_0 = 0; \quad (2.9)$$

se tiene que,

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_0}{2} \quad (2.10)$$

Así la ecuación (2.8) queda como

$$f'(\bar{x}) = \frac{f'_1 + f'_0}{2}, \quad (2.11)$$

donde  $f'_1$  es la notación para  $\lim_{x \rightarrow x_1} f'(x) \cong f'(x_1)$  y  $f'_0$  para  $\lim_{x \rightarrow x_0} f'(x) \cong f'(x_0)$ .

Evaluando la función de la ecuación (2.3) en  $x_0$  y  $x_1$  se tiene, a segundo orden, que:

$$f_0 \cong f(\bar{x}) + f'(\bar{x})(x_0 - \bar{x}) + \frac{1}{2} f''(\bar{x})(x_0 - \bar{x})^2 \quad (2.12)$$

y

$$f_1 \cong f(\bar{x}) + f'(\bar{x})(x_1 - \bar{x}) + \frac{1}{2} f''(\bar{x})(x_1 - \bar{x})^2 \quad (2.13)$$

Si se hacen las diferencias entre estas dos ecuaciones, se llega a

$$f_1 - f_0 \cong f'(\bar{x})(x_1 - x_0) + \frac{1}{2}f''(\bar{x})[(x_1 - \bar{x})^2 - (x_0 - \bar{x})^2], \quad (2.14)$$

para  $\bar{x} = \frac{x_1 + x_0}{2}$  el segundo término se anula y la primera derivada está dada por

$$f_1 - f_0 \cong \frac{f'_1 + f'_0}{2}(x_1 - x_0). \quad (2.15)$$

Se ha descrito de manera general el comportamiento de esta curva, asumiendo que muestra un comportamiento parabólico. Si se aplica este análisis cuando la curva es  $E$  en función de  $N_s$ , se tiene una ecuación que describe la diferencia de energías entre estados que tienen diferente  $N_s$  (diferente multiplicidad).

En particular, el interés de este trabajo es analizar el cambio de energía cuando el sistema cambia de singulete a triplete entonces  $x_0=0$  y  $x_1=2$ , con lo que

$$E_T - E_S \cong \left( \frac{\partial E}{\partial N_S} \right)_{N,v} \Big|_{N_s=2} + \left( \frac{\partial E}{\partial N_S} \right)_{N,v} \Big|_{N_s=0}, \quad (2.16)$$

Recuérdese que en esos puntos la curva tiene discontinuidades, por lo que debemos tomar la primera derivada del triplete por la izquierda y la del singulete por la derecha. Esto lleva a

$$E_T - E_S \cong \mu_S^-(T) + \mu_S^+(S). \quad (2.17)$$

En esta ecuación se han identificado las derivadas direccionales con los potenciales de espín correspondientes. Con esta aproximación se calcularon desdoblamientos de energía singulete-triplete para una muestra de 13 halocarbonos cuyo estado basal es el singulete, los resultados y el análisis de ellos se muestran en la siguiente sección.

Es importante insistir en la observación de que estas derivadas son llevadas a cabo a  $N$  y  $v$  fijos. Si se analiza la Figura 2.3, se ve que la diferencia adiabática de energía S-T puede partirse en dos contribuciones, la primera a potencial externo fijo ( $\Delta E_v$ ) y la segunda a número de espín constante ( $\Delta E_{N_s}$ ). Los

parámetros de la TFD-SP están relacionados con  $\Delta E_v$ . Si se quisiera predecir la diferencia adiabática de energía tiene que incluirse también la otra contribución.

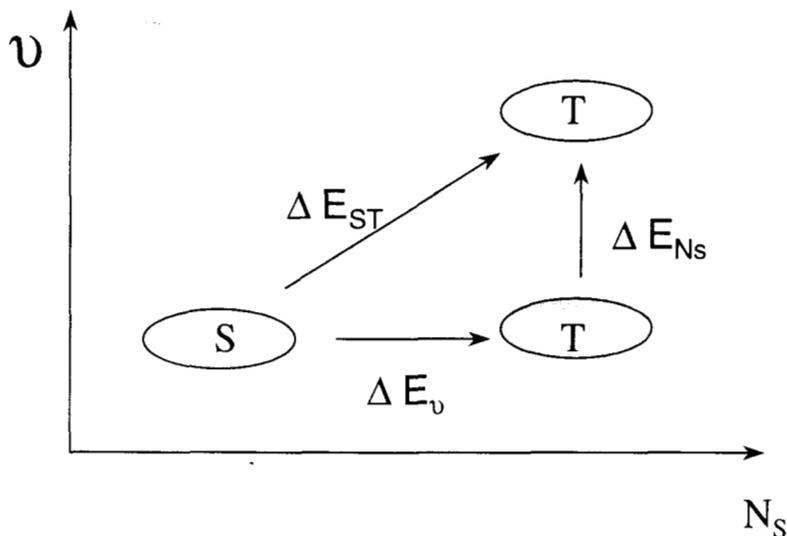


Figura 2.3. Trayectorias posibles en el cambio de energía entre estados singulete y triplete.

Con el fin de analizar la contribución del potencial externo, se puede suponer que el funcional de la energía admite un desarrollo en series de Taylor en  $v$ , alrededor de un estado de referencia. Este desarrollo a segundo orden toma la siguiente forma

$$E[v; N, N_s] \cong E[v^0; N, N_s] + \int \left. \frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right|_{v^0} \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \left. \frac{\delta^2 E}{\delta v(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}')} \right|_{v^0} \delta v(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.19)$$

En la expresión anterior se identifica a

$$\left. \frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right|_{v^0} = \rho^0(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

y

$$\left. \frac{\delta^2 E}{\delta v(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}')} \right|_{v^0} = \chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.21)$$

en donde la densidad electrónica ( $\rho(\mathbf{r})$ ) y la función de respuesta lineal ( $\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ ) están evaluadas en el estado de referencia. La función de respuesta lineal es una cantidad no local, es decir mide el cambio de la densidad en un punto cuando cambia el potencial externo en otro; además se sabe que está relacionada con otras cantidades de la siguiente manera:<sup>53</sup>

$$\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -s(\mathbf{r},\mathbf{r}') + \frac{s(\mathbf{r})s(\mathbf{r}')}{S}, \quad (2.22)$$

donde la  $s(\mathbf{r})$  es la blandura local,  $S$  la blandura global y  $s(\mathbf{r},\mathbf{r}')$  es el kernel de la blandura.  $s(\mathbf{r},\mathbf{r}')$  también es un parámetro no local de la TFD y cumple con la relación de inversos

$$\int d\mathbf{r}' s(\mathbf{r},\mathbf{r}') \eta(\mathbf{r}',\mathbf{r}'') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \quad (2.23)$$

En esta ecuación aparece otra cantidad no local importante que es el kernel de la dureza y se identifica como

$$\eta(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{\delta^2 F}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \quad (2.24)$$

Todas estas cantidades son importantes dentro de la teoría, pero han sido poco exploradas.<sup>54,55</sup>

Finalmente, el cambio de la energía cuando varía el potencial externo está dado como

$$\Delta E_{N_s} \equiv \int \rho^0 \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \chi^0(\mathbf{r},\mathbf{r}') \delta v(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.25)$$

De esta manera se podría calcular la otra contribución de la diferencia adiabática y, como puede verse, también queda en función de parámetros de reactividad locales y no locales de la TFD. En el caso que se describe en el trabajo, el estado de referencia sería el triplete con la geometría del singulete, por lo que las cantidades que aparecen en la ecuación (2.25) tendrían que evaluarse en ese punto. Este término no es fácil de calcular, ya que no se tienen una forma explícita para la función de respuesta lineal.

## 2.2 Resultados y Discusión

Para estimar que tan importante es la contribución del potencial externo en los sistemas aquí tratados, en la Figura 2.4 se comparan las diferencias de energía adiabáticas con las verticales, utilizando diferentes funcionales de intercambio y correlación. Se ve que en este tipo de moléculas la contribución del potencial externo es constante, pues se sigue un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación de 0.99, para todos los funcionales de intercambio y correlación probados. La ordenada al origen (-6.3 kcal/mol) de esta recta, indica que la contribución del potencial externo es negativa, como se esperaba. La importancia de esta contribución depende del tamaño de la diferencia adiabática de energías, es decir, en el caso de los halocarbenos estudiados, la contribución en el potencial externo es importante en aquellas diferencias menores a 13 kcal/mol, en donde la contribución es al menos del 50 %. Para los otros, la diferencia vertical es una buena estimación de la adiabática. Otra cosa interesante de resaltar es que esta conclusión es independiente del potencial de intercambio y correlación usado, ya que las pendientes y ordenadas al origen son aproximadamente iguales.

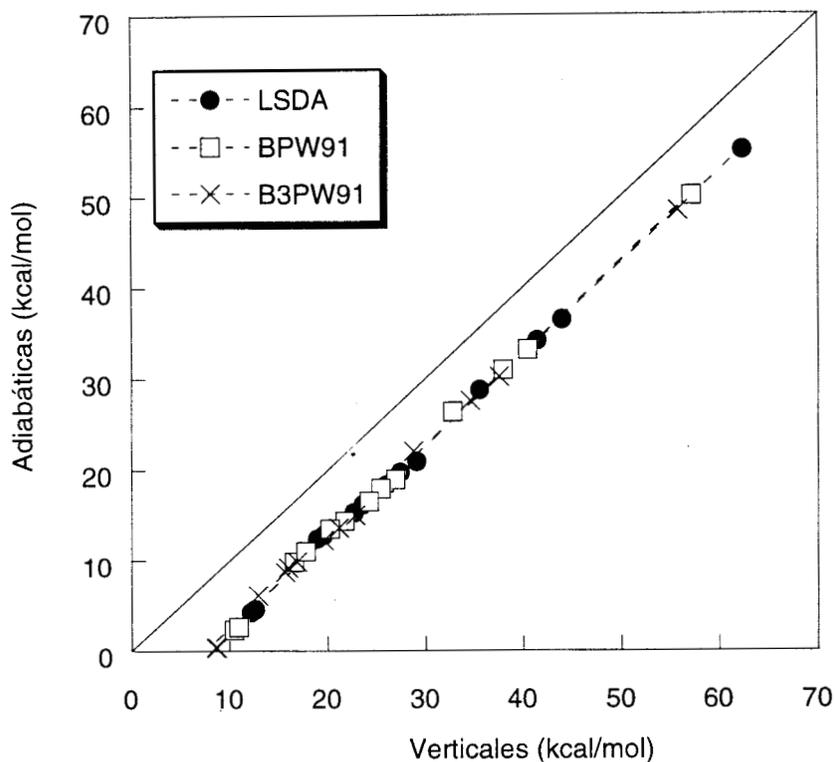


Figura 2.4. Comparación de diferencias de energía vertical y adiabática para halocarbonos, calculadas con un funcional de intercambio local, un no-local y un híbrido. Las líneas punteadas corresponden al ajuste lineal entre las variables con coeficiente de correlación de 0.995 para todas.

Los valores de diferencias de energía adiabáticas calculadas son una buena aproximación de los valores experimentales existentes (ver Apéndice 1).

Como ya se ha mencionado, con la teoría aquí propuesta se pueden estimar aquellas diferencias donde el potencial externo es constante, por lo tanto los resultados de las diferencias obtenidas con la ecuación (2.17) se deben comparar con las diferencias de la energía calculada en el estado basal y la del primer estado excitado con la geometría del estado basal.

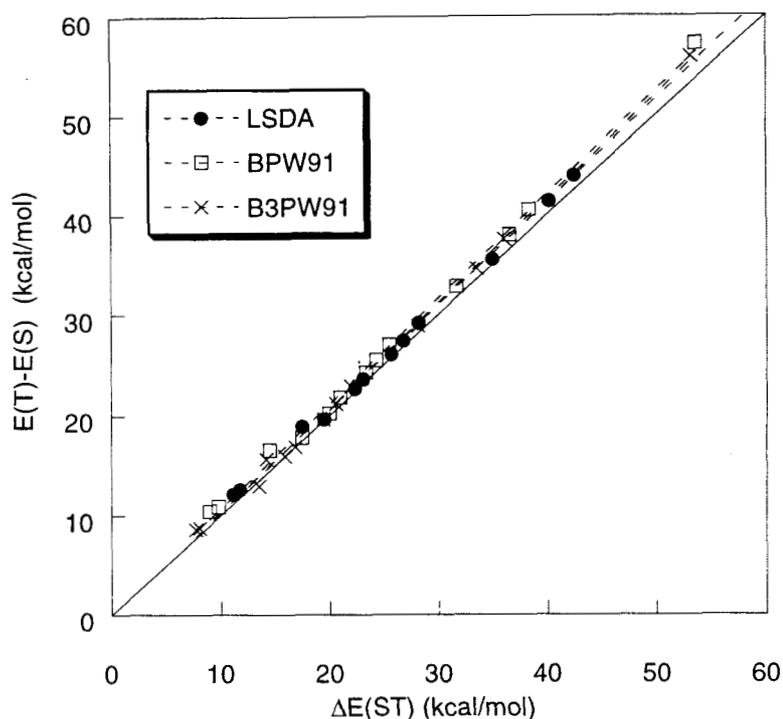


Figura 2.5 Diferencias de energía verticales en halocarbonos calculadas con un funcional de intercambio y correlación local, con un no-local y un híbrido. Las líneas punteadas corresponden al ajuste lineal con coeficiente de correlación de 0.9995.

En la Figura 2.5 se observa una tendencia lineal entre los cálculos realizados con la ecuación (2.17) y la diferencia de energías obtenida al hacer la resta. Esto quiere decir que con la teoría propuesta se pueden calcular correctamente las diferencias verticales de energía, independientemente del potencial de intercambio y correlación que se use.

En esta aproximación se necesita el cálculo de eigenvalores de los dos estados, aunque en el estado excitado no se haga una optimización de geometría. En el Capítulo 4 se mostrará una aproximación para calcular la diferencia entre estados de diferente multiplicidad, basándonos solamente en propiedades del estado basal y para esto es necesario tomar en cuenta parámetros locales y no solamente globales como en este caso.

Si se quiere estimar la diferencia vertical usando solamente el  $\mu_S^+$  del estado singlete, se ve que cualitativamente siguen la misma tendencia, pero

cuantitativamente la diferencia está subestimada para la mayoría de los casos (Fig. 2.6).

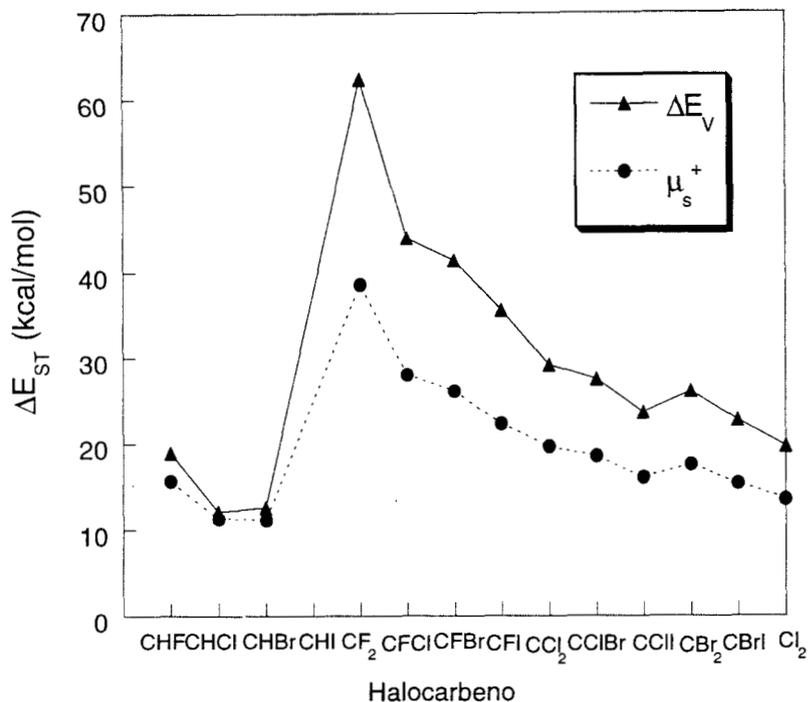


Figura 2.6. Diferencias de energía y el parámetro  $\mu_s^+$  calculados con un funcional de intercambio y correlación local.

### 2.3 Conclusiones

Aunque se han discutido dentro del texto, es importante resaltar algunos resultados.

La aproximación presentada describe correctamente las diferencias de energía verticales, utilizando la información del estado basal y la del primer estado excitado con la geometría del basal. Sin embargo, si se comparan las diferencias verticales con  $\mu_s^+$ , se ve que cualitativamente el potencial de espín puede indicar en que especie existe una mayor separación entre el estado basal y el excitado. Es decir, aquellas especies donde la diferencia de energías es mayor, también tienen un  $\mu_s^+$  mayor, pero si se quiere una descripción cuantitativa de estas cantidades sí se requiere de la información del otro punto.

En general, la contribución del potencial externo es prácticamente constante para la serie de carbenos estudiados, y es más importante en aquellos halocarbenos con diferencias de energía S-T pequeñas.

Finalmente la descripción cualitativa que se logra de las diferencias de energía adiabáticas y verticales es independiente del potencial de intercambio y correlación usado.

## CAPITULO 3

### ELECTRONEGATIVIDAD Y DUREZA EN LA TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD ESPÍN POLARIZADO

#### INTRODUCCION

La electronegatividad es uno de los conceptos más útiles en el estudio de reactividad química en átomos y moléculas. Esta cantidad fue definida empíricamente por Pauling<sup>56</sup> en 1932 como “el poder de un átomo de atraer electrones en una molécula”. Desde que Pauling la definió, se han hecho muchos esfuerzos para encontrar una manera adecuada de medirla. Esto ha originado la aparición de un gran número de escalas. Entre las más importantes están, la del mismo Pauling, la de Mulliken,<sup>57</sup> la de Sanderson<sup>58</sup> y la de Allred-Rochow.<sup>59</sup> De éstas, se puede distinguir que la de Mulliken y la de Allred-Rochow están más enfocadas a entender el significado de la electronegatividad, y que las otras dos son correlaciones con datos experimentales para cuantificarla. Obviamente, estas escalas, no son homogéneas desde el punto de vista dimensional y tienen que reescalarsse para poder compararlas. Pero esto no es lo más importante, sino que este hecho refleja que no hay un acuerdo en el sentido físico de la electronegatividad.

En 1978 la Teoría de Funcionales de la Densidad<sup>3</sup> hace una contribución muy importante sobre este concepto. Se relaciona con el negativo de una cantidad definida en la teoría como el potencial químico,  $\mu$ , de una nube electrónica inmersa en un potencial externo  $v(r)$ :

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v \quad (3.1)$$

Por su definición,  $\mu$  es la pendiente en la curva  $E$  vs  $N$ . Al relacionar  $\mu$  con la electronegatividad, ésta adquiere el sentido de una fuerza directora de la transferencia de electrones. Normalmente esta expresión es aproximada por diferencias finitas como

$$\chi \cong \frac{E(N-1) - E(N+1)}{\Delta N} = \frac{I + A}{2} \quad (3.2)$$

donde  $E(N-1)$  es la energía del catión y  $E(N+1)$  la del anión,  $I$  es el potencial de ionización y  $A$  es la afinidad electrónica.

De esta manera se recupera la definición de electronegatividad de Mulliken, la cual tiene un mayor soporte teórico y da una representación mejor del concepto de electronegatividad, pues está relacionada con  $I$  y  $A$  que tienen información sobre como compiten los átomos por los electrones en el proceso de formación de un enlace químico. Debido a su relación con  $\mu$ , a ésta también se le ha llamado electronegatividad absoluta y esta misma relación le da una justificación teórica que otras definiciones no tienen. Como bien apunta Pearson,<sup>60</sup> la electronegatividad de Mulliken tiene un sentido diferente a la de Pauling, porque ahora no es una propiedad de un átomo en una molécula si no una propiedad del sistema químico. Para una especie química, su valor mide la capacidad de atraer electrones; cuando dos especies interaccionan, la  $\Delta\chi$  indica hacia donde "fluirán" los electrones.

La dureza es otro concepto muy importante para los químicos. Tiene una historia similar a la de la electronegatividad en el sentido de que su primera definición fue empírica. Este concepto lo introdujo Pearson<sup>5</sup> en 1966 junto con el principio de ácidos duros y blandos (HSAB, por sus siglas en

ingles), para explicar la estabilidad relativa de los aductos ácido-base. La dureza mide la resistencia al cambio o deformación de la nube electrónica en un sistema químico o dicho de otra manera mide el cambio en el potencial químico cuando hay un flujo de electrones. El HSAB fue usado durante mucho tiempo como una regla empírica en Química Orgánica e Inorgánica hasta que Parr y Pearson<sup>4</sup> propusieron una definición formal de la dureza como

$$\eta = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v \quad (3.3)$$

como se comentó, en este trabajo no se considera el 1/2. En la aproximación de diferencias finitas la ecuación (3.3) se reduce a

$$\eta \cong \frac{E(N+1) - E(N) - (E(N) - E(N-1))}{\Delta N} = I - A \quad (3.4)$$

$E(N)$  es la energía del átomo neutro,  $E(N+1)$  es la del anión y  $E(N-1)$  la del catión. Por otro lado, en Hartree-Fock (HF),<sup>10</sup> utilizando el teorema de Koopmans,

$$I \cong -\epsilon_H \quad \text{y} \quad A \cong -\epsilon_L \quad (3.5)$$

se tiene que la electronegatividad y la dureza se pueden escribir como:

$$\chi = \frac{\epsilon_H + \epsilon_L}{2} \quad (3.6)$$

y

$$\eta = \epsilon_L - \epsilon_H \quad (3.7)$$

Estas dos aproximaciones tienen gran importancia, pues la dureza y la electronegatividad pueden ser estimadas con los eigenvalores de los orbitales frontera HOMO y LUMO del estado basal. Cuando estos eigenvalores provienen de un cálculo diferente a HF, por ejemplo de TFD, esto no es estrictamente válido como se analizará en el Capítulo 4.

Como se puede ver en la aproximación por diferencias finitas, el potencial de ionización y la afinidad electrónica son cantidades claves en el estudio del enlace químico. Por su definición el potencial de ionización mide la facilidad con que un átomo neutro cede un electrón ( $I = E(N+1) - E(N)$ ) y la afinidad electrónica con la que lo acepta ( $A = E(N) - E(N-1)$ ). Lo que miden estos conceptos son las diferencias de energía entre las especies cargadas (anión o catión) y las neutras.

Está claro que, en el proceso de pérdida o ganancia de electrones, el número de electrones cambia, pero es importante tomar en cuenta que también cambia la multiplicidad (o el número de espín). Existen pocos trabajos dentro de la Teoría de Funcionales de la Densidad que incluyan el efecto de la polarización del espín de **manera explícita** en estas cantidades.

En este capítulo se presenta un planteamiento que considera los cambios en  $N$  y  $N_s$ , utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad con Espín Polarizado, dentro del esquema de Kohn-Sham. Se muestra que las diferencias de energía que representan a  $I$  y  $A$  están relacionadas con parámetros de reactividad globales, los cuales son parte de la TFD (definidos en el Capítulo 1) y, por lo tanto, con los eigenvalores frontera de KS. Esto permite además calcular electronegatividades y durezas para cualquier especie química. En la Sección 3.2 se presenta el desarrollo teórico y se aplica, por simplicidad, en átomos. En la última sección se discuten los resultados.

### 3.1 Cambios de Energía en Función de N y N<sub>s</sub>.

Como se mencionó anteriormente, en las diferencias de energía que se pretenden estudiar hay cambios en el número de electrones y en el número de espín, entonces debemos considerar que la energía del sistema es una función de N y N<sub>s</sub>, y sus cambios con  $\nu$  fijo, se pueden escribir como

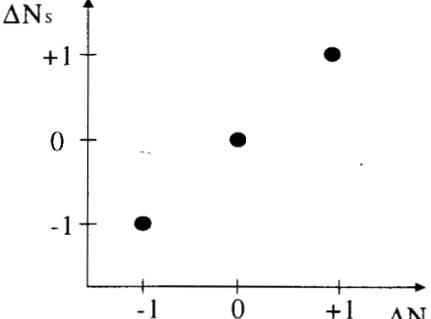
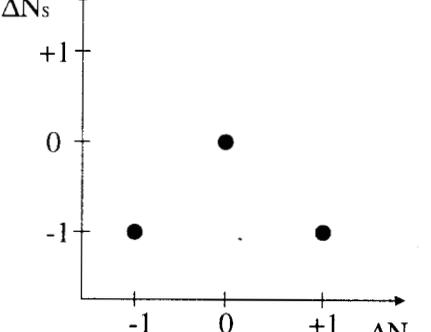
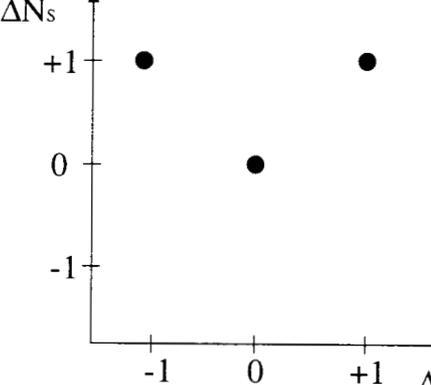
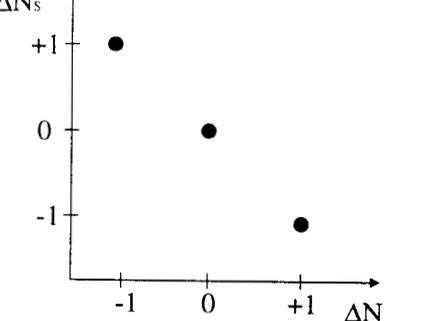
$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N_s, \nu} dN + \left( \frac{\partial E}{\partial N_s} \right)_{N, \nu} dN_s \quad (3.8)$$

Las derivadas en esta ecuación son los parámetros globales  $\mu_N$  y  $\mu_s$  definidos en el Capítulo I, por lo que

$$dE = \mu_N dN + \mu_s dN_s \quad (3.9)$$

Esta ecuación es la clave para analizar la respuesta del sistema cuando el número de electrones, la multiplicidad o ambos cambian. Esto es, cuando aumenta el número de electrones del sistema,  $dE^+$  tendrá asociados ciertos potenciales dependiendo de los cambios en N y N<sub>s</sub>. De la misma manera ocurre con  $dE^-$  cuando disminuye N. Para átomos, cada caso se analiza de acuerdo a la configuración electrónica. Así podemos agrupar a todos los elementos de la tabla periódica en cuatro casos resumidos en la Figura 3.1.

Figura 3.1. Casos posibles en los cambios de N y Ns.

	<p><b>a) CASO 1. Configuración <math>ns^2np^1, ns^2np^2</math></b></p> $I = -(\mu_N^- + \mu_S^-)$ $A = -(\mu_N^+ + \mu_S^+)$ $\eta = \epsilon_{L\beta} - \epsilon_{H\beta}$ $\mu = \frac{1}{2}[\epsilon_{H\alpha} + \epsilon_{L\alpha}]$
	<p><b>b) CASO 2. Configuración <math>ns^1, ns^2np^3</math></b></p> $I = -(\mu_N^- + \mu_S^-)$ $A = -(\mu_N^+ - \mu_S^-)$ $\eta = \frac{1}{2}[\epsilon_{L\alpha} - \epsilon_{H\beta}] - \frac{3}{2}[\epsilon_{H\alpha} - \epsilon_{L\beta}]$ $\mu = \frac{1}{4}[\epsilon_{L\alpha} + \epsilon_{L\beta} + \epsilon_{H\alpha} + \epsilon_{H\beta}]$
	<p><b>c) CASO 3. Configuración <math>ns^2, ns^2np^5</math></b></p> $I = -(\mu_N^- - \mu_S^+)$ $A = -(\mu_N^+ + \mu_S^+)$ $\eta = \frac{3}{2}[\epsilon_{L\alpha} - \epsilon_{H\beta}] - \frac{1}{2}[\epsilon_{H\alpha} - \epsilon_{L\beta}]$ $\mu = \frac{1}{4}[\epsilon_{L\alpha} + \epsilon_{L\beta} + \epsilon_{H\alpha} + \epsilon_{H\beta}]$
	<p><b>d) CASO 4. Configuración <math>ns^2np^4, ns^2np^5</math></b></p> $I = -(\mu_N^- - \mu_S^+)$ $A = -(\mu_N^+ - \mu_S^-)$ $\eta = \epsilon_{L\alpha} - \epsilon_{H\alpha}$ $\mu = \frac{1}{2}[\epsilon_{H\beta} + \epsilon_{L\beta}]$

**CASO 1: Cambios en Ns proporcionales a cambios en N.**

Este caso esta representado en la Figura 3.1a. y como puede verse el número de electrones y la multiplicidad cambian en la misma dirección. Un ejemplo es el átomo del carbono, el cual se analiza en la Tabla 3.1

Tabla 3.1. Análisis para el átomo de carbono.

	Configuración Electrónica	$\Delta N$	$\Delta N_s$
C <sup>-</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	+1	+1
C	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	0	0
C <sup>+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	-1	-1

En el ejemplo se observa que cuando N crece, Ns también aumenta, por lo que el cambio en la energía dado por la ecuación (3.9), se transforma en

$$dE^+ = \mu_N^+ dN + \mu_S^+ dN_s \quad , \quad (3.10)$$

donde se ha identificado el aumento del número de electrones y la multiplicidad con los potenciales químico y de espín correspondientes.

Truncando la serie de Taylor a primer orden, la ecuación (3.10) es

$$\Delta E^+ \cong \mu_N^+ \Delta N + \mu_S^+ \Delta N_s \quad , \quad (3.11)$$

la cual permite calcular cambios de energía cuando hay cambios finitos en N y Ns. En el caso que se está analizando  $\Delta N = \Delta N_s$ , entonces

$$\Delta E^+ \cong (\mu_N^+ + \mu_S^+) \Delta N \quad , \quad (3.12)$$

donde  $\Delta E^+$  es la diferencia entre la energía del anión y la energía del neutro. De acuerdo a la definición de afinidad electrónica esta ecuación representa su negativo.

Si dividimos (3.12) entre  $\Delta N$ , obtenemos una aproximación a  $\mu^+$ ,

$$\mu^+ = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v^+ \cong (\mu_N^+ + \mu_S^+) \quad , \quad (3.13)$$

donde se define  $\mu^+$  como un potencial químico en la dirección de incremento en el número de electrones.

Para calcular el cambio hacia cationes (o disminución de carga), se tiene

$$\Delta E^- \cong (\mu_N^- + \mu_S^-) \Delta N \quad , \quad (3.14)$$

y esta diferencia de energías entre el catión y el neutro es directamente el potencial de ionización.

De manera similar a como se procedió en (3.13)

$$\mu^- \cong (\mu_N^- + \mu_S^-) \quad . \quad (3.15)$$

Las ecuaciones (3.13) y (3.15) son derivadas direccionales de la energía con respecto al número de electrones. Si no se tiene una dirección preferida, el promedio de éstas es el potencial químico  $\mu$ , el cual se identifica con la electronegatividad, esto es

$$\mu = \frac{1}{2} (\mu^+ + \mu^-) \quad , \quad (3.16)$$

que para este caso toma la forma

$$\chi = -\mu = -(\mu_N^0 + \mu_S^0) \quad . \quad (3.17)$$

En término de los eigenvalores frontera  $\mu$  se puede escribir como

$$\mu \cong \frac{1}{2} [\epsilon_{H\alpha} + \epsilon_{L\alpha}] \quad . \quad (3.18)$$

En estos casos, como el carbono, sólo se necesitan los eigenvalores de los orbitales frontera alfa para calcular el potencial químico y por lo tanto la electronegatividad.

Para calcular la dureza se recurre a la aproximación por diferencias finitas de la ecuación (3.4). Así, por la ecuación (3.14), el potencial de ionización está dado por

$$I = -\mu_N^- - \mu_S^- \quad , \quad (3.19)$$

donde ya se ha tomado en cuenta que el cambio en el número de electrones es -1. Similarmente, la afinidad electrónica tiene la forma

$$A = -\mu_N^+ - \mu_S^+ \quad . \quad (3.20)$$

Al hacer la resta de las ecuaciones anteriores se tiene que la dureza es

$$\eta = (\mu_N^+ - \mu_N^-) + (\mu_S^+ - \mu_S^-) \quad . \quad (3.21)$$

Si se substituye cada uno de los potenciales en término de los eigenvalores frontera((ecs. (1.66)-(1.71)) y se simplifica, se obtiene

$$\eta = (\epsilon_{L\alpha} + \epsilon_{L\beta}) - (\epsilon_{H\alpha} + \epsilon_{H\beta}) \quad . \quad (3.22)$$

Nuevamente, de acuerdo a la definición de los potenciales químicos, esto puede escribirse como

$$\eta = 2 (\mu_N^+ - \mu_N^-) \quad (3.23)$$

La ecuación (3.22), también se puede reorganizar para expresar a la dureza en función de los potenciales de espín:

$$\eta = 2 (\mu_S^+ - \mu_S^-) \quad . \quad (3.24)$$

Para la electronegatividad este procedimiento no es posible, ya que participan tanto el potencial químico como el de espín.

## **CASO 2. $N_s$ disminuye para cualquier cambio en $N$ .**

La Figura 3.1b es la representación de este caso, y como ejemplo en la Tabla 3.2 se analiza el átomo de Nitrógeno.

Tabla 3.2. Análisis para el átomo de Nitrógeno.

	Configuración Electrónica	$\Delta N$	$\Delta N_s$
$N^-$	$1s^2 2s^2 2p^4$	+1	-1
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	0	0
$N^+$	$1s^2 2s^2 2p^2$	-1	-1

Para cualquier cambio  $N_s$  disminuye. Así la ecuación (3.9) en dirección de los aniones es

$$\Delta E^+ \cong \mu_N^+ \Delta N + \mu_S^- \Delta N_s \quad (3.25)$$

El número de electrones aumenta y por eso aparece  $\mu_N^+$ , pero la multiplicidad disminuye y, por lo tanto, se tiene que usar  $\mu_S^-$ . Como  $\Delta N = -\Delta N_s$  se tiene que

$$\Delta E^+ \cong (\mu_N^+ - \mu_S^-) \Delta N \quad (3.26)$$

En este caso  $\mu^+$  es

$$\mu^+ \cong (\mu_N^+ - \mu_S^-) \quad (3.27)$$

Cuando  $N$  disminuye (esto es, para el cambio hacia cationes)

$$\Delta E^- = \mu_N^- \Delta N + \mu_S^- \Delta N_s \quad (3.28)$$

y puesto que aquí  $\Delta N = \Delta N_s$ , entonces

$$\Delta E^- \cong (\mu_N^- + \mu_S^-) \Delta N \quad (3.29)$$

Para  $\mu^-$  se tiene,

$$\mu^- \cong \mu_N^- + \mu_S^- \quad (3.30)$$

De esta manera, el potencial químico,  $\mu$ , promedio es

$$\mu = \mu_N^0 \quad . \quad (3.31)$$

En estos casos son necesarios todos los orbitales frontera para calcular la electronegatividad. Cabe señalar que sólo en estos casos el potencial químico es igual tanto en el caso espín restringido como con espín polarizado.

Para la dureza se sigue el mismo procedimiento que en el caso I y se obtiene que

$$\eta = (\mu_N^+ - \mu_N^-) - 2\mu_S^- \quad . \quad (3.32)$$

En término de los eigenvalores frontera la expresión se reduce a

$$\eta = \frac{1}{2}(\epsilon_{L\alpha} - \epsilon_{H\beta}) - \frac{3}{2}(\epsilon_{H\alpha} - \epsilon_{L\beta}) \quad , \quad (3.33)$$

de donde se ve claramente que substituyendo los potenciales de espín, la dureza se puede escribir sólo en función de éstos:

$$\eta = \mu_S^+ - 3\mu_S^- \quad . \quad (3.34)$$

El análisis para los casos 3 y 4 son similares y las expresiones finales se muestran en la Figura 3.1.

Se puede demostrar fácilmente que, para todos los casos, la dureza puede ser escrita como

$$\eta = \mu^+ - \mu^- = \Delta\mu \quad , \quad (3.35)$$

que es consistente con el sentido físico de la misma.

En la siguiente sección, la teoría aquí planteada se aplica en átomos, pero cabe señalar que es válida para medir afinidades electrónicas y potenciales de ionización verticales en cualquier sistema.

### 3.2 RESULTADOS Y DISCUSION

En esta sección se muestra la aplicación numérica del planteamiento teórico en átomos de los elementos representativos de la Tabla Periódica y algunos metales de transición con valores entre  $Z= 3$  y  $Z= 53$ . Para obtener los eigenvalores frontera necesarios en el cálculo de potenciales de ionización, afinidades electrónicas, electronegatividades y durezas, se resolvieron las ecuaciones de KS Espín polarizado, usando como funcional de intercambio y correlación la parametrización de Gunnarsson y Lundqvist.<sup>61</sup>

En la Figura 3.2 se muestra la comparación entre potenciales de ionización experimentales y los estimados utilizando las ecuaciones de la Figura 3.1, según el caso. Se observa que, en general, la correlación es buena, pero hay cuatro puntos que claramente tienen una desviación. Estos átomos son los metales alcalinos. Según la configuración electrónica de estos deben seguir las ecuaciones correspondientes al caso 2, pero existe un problema para el cálculo de  $\Delta E^-$ , razón por la cual serán considerados como un caso especial.

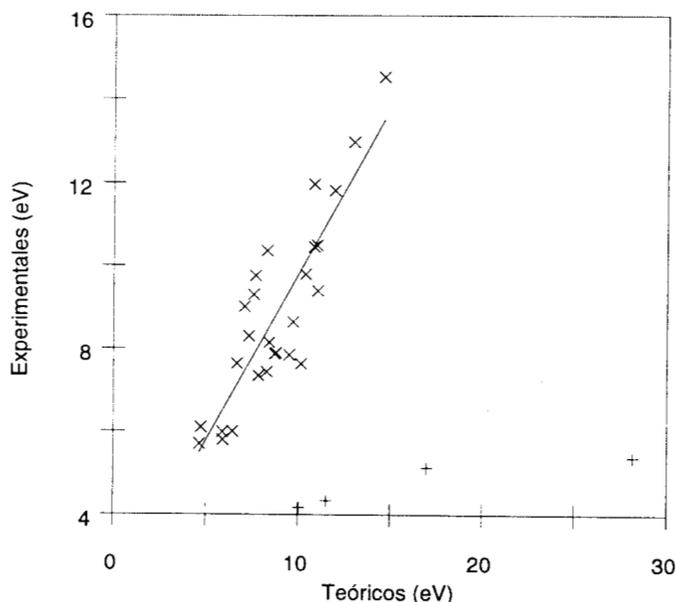


Figura 3.2 Comparación de los potenciales de ionización atómicos experimentales<sup>62</sup> y los calculados con las ecuaciones de la Figura 3.1 según la configuración electrónica.

### Metales Alcalinos. Un caso Especial

Como se mencionó anteriormente el problema con este grupo radica en el cálculo de los potenciales de ionización ( $\Delta E^-$ ), pero el cálculo de la afinidad electrónica si puede hacerse según la ecuación (3.26).

Para explicar este caso especial usaremos al átomo del hidrógeno como ejemplo. Si se escribe la configuración electrónica de este átomo es claro que el homo beta no existe, así que el  $\mu_N^-$  no se puede calcular y, por lo tanto,  $\Delta E^-$  de la ecuación (3.27) tampoco. Para resolver este problema, los cambios de energía se pueden escribir como

$$dE = \sum_{i\sigma} \left( \frac{\partial E}{\partial n_{i\sigma}} \right)_v dn_{i\sigma} \quad , \quad (3.36)$$

donde  $n_{i\sigma}$  son los números de ocupación de espín  $\sigma$ . Invocando el teorema de Janak la ecuación se transforma en

$$dE = \sum_{i\alpha} \epsilon_{i\alpha} dn_{i\alpha} + \sum_{i\beta} \epsilon_{i\beta} dn_{i\beta} \quad . \quad (3.37)$$

Haciendo la derivada de esta ecuación con respecto a  $N$ , se obtiene

$$\left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = \sum_{i\alpha} \epsilon_{i\alpha} \left( \frac{\partial n_{i\alpha}}{\partial N} \right)_v + \sum_{i\beta} \epsilon_{i\beta} \left( \frac{\partial n_{i\beta}}{\partial N} \right)_v \quad . \quad (3.38)$$

Esta ecuación puede identificarse con  $\mu$ . Si se analiza esta ecuación para cuando el número de electrones disminuye, el segundo término se hace cero debido a que el orbital beta no existe, y entonces,

$$\mu^- = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v^- = \sum_{i\alpha} \epsilon_{i\alpha} \left( \frac{\partial n_{i\alpha}}{\partial N} \right)_v \quad . \quad (3.39)$$

Ahora, como

$$N = \sum_{i\alpha} n_{i\alpha} + \sum_{i\beta} n_{i\beta} \quad , \quad (3.40)$$

y por los mismos argumentos anteriores, se concluye que

$$\left( \frac{\partial n_{i\alpha}}{\partial N} \right) = 1 \quad . \quad (3.41)$$

Substituyendo este resultado en la ecuación (3.38) finalmente se llega a

$$\mu^- = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v^- = \epsilon_{i\alpha} \quad . \quad (3.42)$$

Así, en este caso especial, el proceso de donación de carga sólo involucra un orbital.

Para los metales alcalinos se usa el mismo análisis. En estos átomos el HOMO beta existe, pero es un orbital de core y es difícil que tome parte en el proceso. Los resultados anteriores claramente muestran que la inclusión del  $\epsilon_{H\beta}$  tiene un alto costo de energía.

Si se toma en consideración lo expuesto arriba y se calculan nuevamente los potenciales de ionización para el los metales alcalinos, obtenemos valores que correlacionan muy bien con los experimentales (Figura 3.3).

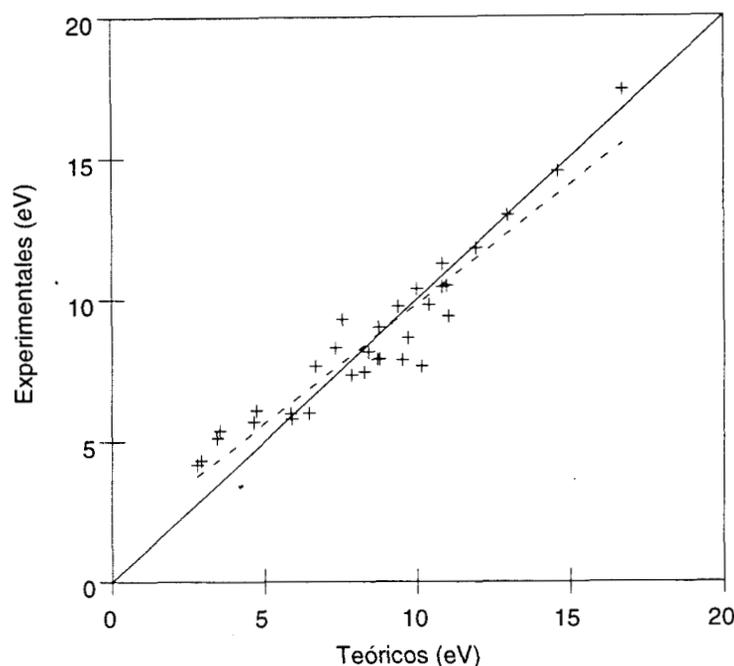


Figura 3.3. Comparación de los potenciales de ionización atómicos experimentales<sup>62</sup> y los calculados considerando a los metales alcalinos como un caso especial (ver texto). La línea punteada corresponde a la línea de tendencia con coeficiente de correlación 0.95.

En la Figura 3.4 comparamos las afinidades electrónicas experimentales con las calculadas con el planteamiento teórico aquí expuesto. La correlación no es tan buena como para los potenciales de ionización, pero debemos tomar en cuenta que la afinidad electrónica es una propiedad difícil de determinar, incluso de manera experimental. Aún así podemos decir que con este planteamiento se tiene una buena aproximación a ella, con la ventaja adicional, sobre otros métodos, que no se tiene que calcular el anión, que para muchos átomos es difícil de convergir especialmente en la aproximación local de la TFD, los dos puntos que claramente se desvían del comportamiento de la mayoría corresponden al boro y al carbono.

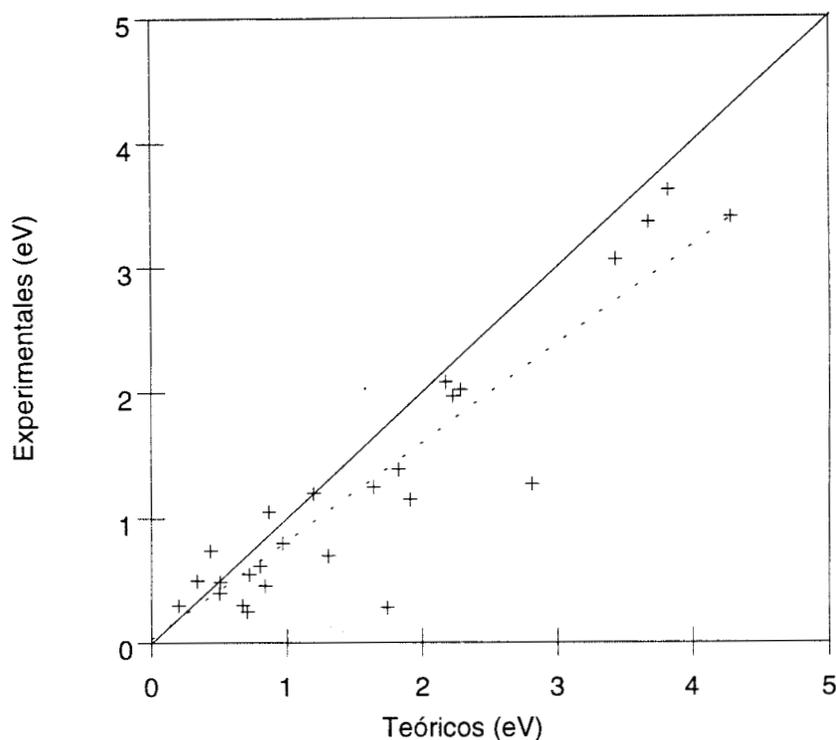


Figura 3.4. Comparación de afinidades electrónicas atómicas experimentales<sup>62</sup> y las calculadas con las ecuaciones de la Figura 3.1 según la configuración electrónica. La línea punteada corresponde al ajuste lineal con coeficiente de correlación de 0.93.

Es interesante hacer notar, que los átomos que siguen el comportamiento descrito por la ecuación (3.25) (caso 1) para la electronegatividad, como el boro y el carbono, son átomos donde la capa "p" comienza a abrirse. Por lo tanto, el HOMO alfa y el LUMO alfa son los mismos, y la ecuación para  $\chi$  se reduce a

$$\chi = -\varepsilon_{H\alpha} \quad (3.42)$$

Bajo las mismas consideraciones la dureza queda expresada como

$$\eta = \varepsilon_{L\beta} - \varepsilon_{H\beta} \quad (3.43)$$

Ocurre algo similar para los átomos que caen en el caso IV, donde la capa "p" está a punto de llenarse, y  $\chi$  se puede calcular usando solamente el eigenvalor del homo beta y la dureza con la diferencia de eigenvalores  $\alpha$ . En los otros casos requerimos conocer todos los eigenvalores frontera  $\alpha$  y  $\beta$ .

En la Figura 3.5 se muestra que la electronegatividad aquí calculada, para elementos representativos, tiene el mismo comportamiento que la de Mulliken (experimental) a lo largo de la Tabla Periódica.

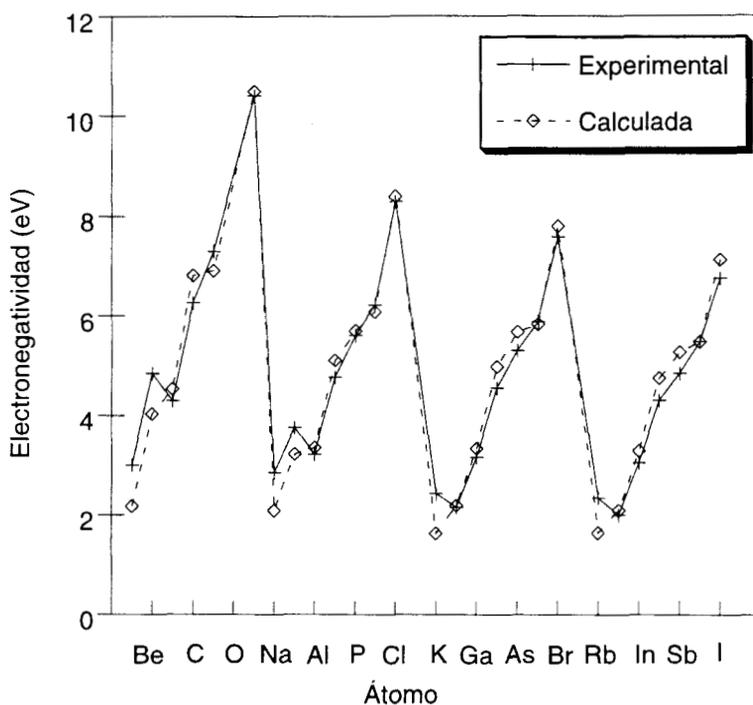


Figura 3.5 Comportamiento periódico de la electronegatividad de Mulliken experimental (promedio entre I y A experimentales<sup>62</sup>) y las calculadas de acuerdo a las ecuaciones de la Figura 3.1.

Si se compara esta electronegatividad con la de Pauling, se ve que la discrepancia principal se presenta en los Grupos 13 y 14, donde la electronegatividad de Pauling tiene variaciones muy suaves y la electronegatividad no disminuye de arriba hacia abajo (Fig. 3.6). Sin embargo

esto no debe ser importante, pues se ha dejado claro que hacer una comparación de estas dos escalas es comparar dos cosas con sentido diferente.

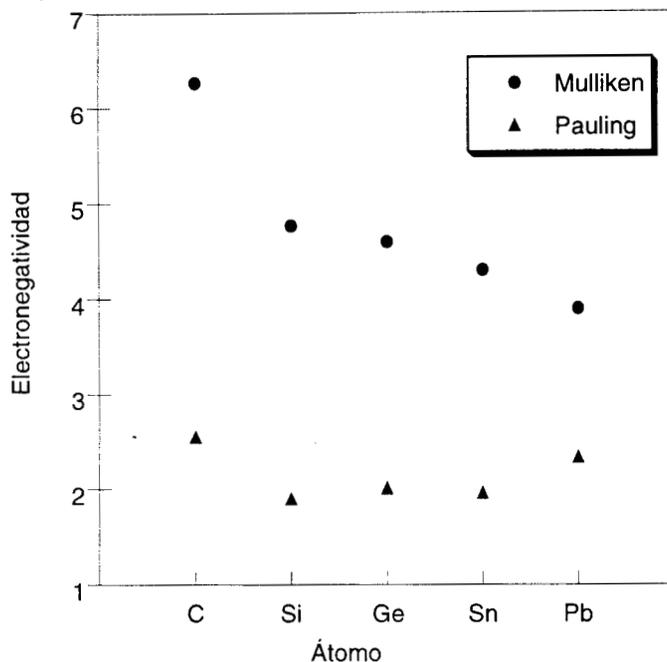


Figura 3.6. Comparación entre las electronegatividades de Mulliken y Pauling para el Grupo 14 con datos experimentales.<sup>62</sup>

Con respecto a esto último, en algunos trabajos<sup>63,64</sup> se ha sugerido que la electronegatividad de Pauling está relacionada con la polarizabilidad. Y sabiendo que esta última se relaciona con la dureza, uno podría hacer una conexión directa entre la electronegatividad de Pauling y la dureza. Efectivamente existe una relación, pero esta no es lineal, ni tampoco simple, esto se analiza con más detalle en el Apéndice 2.

Para algunos grupos de la Tabla Periódica, como los Grupos 13 y 14, mencionados arriba, la dureza sigue la tendencia de la electronegatividad de Pauling, pero esto no puede generalizarse. En este momento, sólo se hace una comparación del comportamiento de la dureza experimental en elementos

representativos de la Tabla Periódica con la calculada con el modelo. Esto se muestra en la Figura 3.7, y se ve que la dureza calculada con el planteamiento teórico, tiene la misma tendencia en la Tabla Periódica que la experimental.

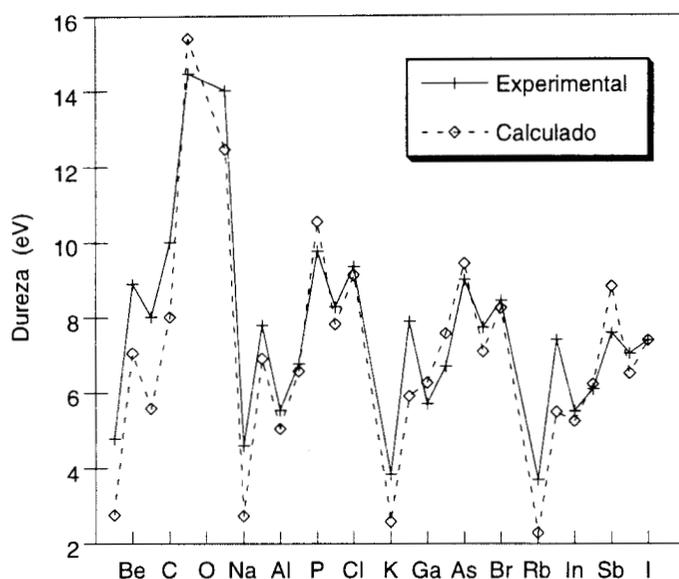


Figura 3.7. Comportamiento periódico de la dureza experimental (haciendo la diferencia entre I y A experimentales<sup>62</sup>) y la calculada con las ecuaciones de la Figura 3.1.

### 3.3 CONCLUSIONES.

En este capítulo se ha mostrado como los parámetros de reactividad globales que aparecen en el esquema de Kohn-Sham espín polarizado se relacionan con cantidades importantes como los potenciales de ionización, las afinidades electrónicas, las electronegatividades y las durezas. Además se encuentra una clara diferencia en la naturaleza de las definiciones de Mulliken y Pauling para la electronegatividad. La ventaja del método presentado es que, las cantidades antes mencionadas se pueden calcular fácilmente con propiedades del estado basal. Otra cosa importante de resaltar es que la dureza se puede expresar exclusivamente en función de los potenciales

químicos o potenciales de espín, pero que la electronegatividad de Mulliken queda escrita en función de ambos potenciales.

## CAPÍTULO 4

### EIGENVALORES Y ENERGÍAS DE REMOCIÓN EN LA APROXIMACIÓN DE *CORE* CONGELADO

#### INTRODUCCIÓN

La importancia del potencial de ionización ( $I$ ) y la afinidad electrónica ( $A$ ) en el estudio de reactividad química quedó justificada en el capítulo anterior. En la teoría de Hartree-Fock (HF), estas cantidades pueden ser aproximadas por los eigenvalores frontera (HOMO y LUMO), a través del Teorema de Koopmans,

$$I = E_{\text{HF}}(N-1) - E_{\text{HF}}(N) \cong -\varepsilon_{\text{H}} \quad \text{y} \quad A = E_{\text{HF}}(N) - E_{\text{HF}}(N+1) \cong -\varepsilon_{\text{L}} \quad (4.1)$$

donde  $E(N)$  se refiere a la energía del átomo neutro,  $E(N-1)$  a la del catión y  $E(N+1)$  a la del anión.

De esta manera se tiene una forma práctica de estimar estas cantidades. En esta aproximación se supone que las energías orbitales en el estado  $N+1$  o  $N-1$  son iguales que en el estado  $N$ , en otras palabras, se desprecia la relajación de los espín-orbitales por añadir o quitar un electrón.

En general, el teorema de Koopmans provee buenas aproximaciones al potencial de ionización, pero muy malas a la afinidad electrónica.<sup>10</sup> En general, esto se debe a que casi siempre los cálculos HF en moléculas neutras dan eigenvalores virtuales positivos, y por lo tanto, afinidades electrónicas negativas. A pesar de esto, la ventaja de contar con el Teorema de Koopmans es que con el simple cálculo del estado basal se tiene una aproximación a  $I$  y  $A$ . Sin embargo, dentro de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) en la aproximación de Kohn-Sham, este teorema no se cumple, es decir los eigenvalores obtenidos no tienen el mismo significado que en HF.

En la siguiente sección se describe la forma que toman el potencial de

ionización y la afinidad electrónica en función de los eigenvalores de Kohn-Sham, sin tomar en cuenta la relajación de los espín-orbitales, cuando se remueve un electrón. A esta aproximación en TFD se le conoce como la Aproximación de *Core*-Congelado. Posteriormente, esta misma aproximación se aplica a cambios de energía cuando se cambia la multiplicidad y el número de electrones permanece constante. Ambos desarrollos se prueban en átomos.

#### 4.1 Potenciales de Ionización y Afinidades Electrónicas.

El Funcional de Energía de Kohn-Sham (KS) para un sistema de  $N$  electrones en ausencia de un campo magnético puede escribirse como

$$E_{KS}(N) = \sum_{i=1}^N \langle i|h|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle ii|jj \rangle + E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad , \quad (4.2)$$

donde las integrales, sumadas sobre el espín, están definidas de la siguiente manera:

$$\langle i|h|i \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_1 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(\mathbf{r}_1) \right] \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad , \quad (4.3)$$

$$\langle ii|jj \rangle = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) \quad , \quad (4.4)$$

donde los  $\psi_i$  son los orbitales de Kohn-Sham, el último término de la ecuación (4.2) corresponde al funcional de intercambio y correlación. Y las densidades por espín,  $\rho_\alpha$  y  $\rho_\beta$ , están dadas por  $\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})$  y  $\rho_\beta(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\beta} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})$

respectivamente. La densidad total es la suma de las densidades por espín.

Esta no es una forma habitual de escribir el funcional de KS, pues generalmente se expresa en términos de las densidades por espín, pero como se

verá a continuación es la forma más conveniente en cuanto al tratamiento que se presenta a continuación.

Si se separan las sumatorias de la ecuación (4.2) en electrones con espín alfa y beta se obtiene que

$$E_{KS}(N) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} (i|h|i) + \sum_{i=1}^{N_\beta} (i|h|i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\alpha} (ii|jj) + \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} (ii|jj) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\beta} \sum_{j=1}^{N_\beta} (ii|jj) + E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (4.5)$$

Esta ecuación también puede escribirse como:

$$E_{KS}(N) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq a}}^{N_\alpha-1} (i|h|i) + (a_\alpha|h|a_\alpha) + \sum_{i=1}^{N_\beta} (i|h|i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq a}}^{N_\alpha-1} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq a}}^{N_\alpha-1} (ii|jj) + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq a}}^{N_\alpha-1} \sum_{j=1}^{N_\beta} (ii|jj) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\beta} \sum_{j=1}^{N_\beta} (ii|jj) + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq a}}^{N_\alpha-1} (ii|a_\alpha a_\alpha) + \sum_{i=1}^{N_\beta} (ii|a_\alpha a_\alpha) + \frac{1}{2} (a_\alpha a_\alpha|a_\alpha a_\alpha) + E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (4.6)$$

en donde "a<sub>α</sub>" representa el estado a-ésimo de los espín-orbitales alfa, ψ<sub>α,a</sub>. Las sumatorias de la ecuación anterior que involucran integrales bielectrónicas, se pueden agrupar en sumas en N-1 electrones, de tal forma que

$$E_{KS}(N) = \sum_{i=1}^{N-1} (i|h|i) + (a_\alpha|h|a_\alpha) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} (ii|jj) + \sum_{i=1}^{N-1} (ii|a_\alpha a_\alpha) + \frac{1}{2} (a_\alpha a_\alpha|a_\alpha a_\alpha) + E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (4.7)$$

Por otro lado, se quiere analizar el cambio de energía en un proceso en el

cual se remueve un electrón y se supone que este electrón pertenece al espín-orbital  $a$  de los estados alfa, la energía toma la forma

$$E_{\text{KS}}(N-1) = \sum_{i=1}^{N-1} (i|h|i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} (ii|jj) + E_{\text{XC}}[\rho'_\alpha, \rho_\beta] \quad , \quad (4.8)$$

donde  $\rho'_\alpha = \rho_\alpha - \rho_{\alpha,a}$ , es decir se considera que la densidad cambia solamente por remover la densidad del orbital  $a_\alpha$ , de donde se extrajo el electrón, ya que los demás permanecen igual.

Si se substituye la expresión anterior en la ecuación (4.7) se obtiene

$$E_{\text{KS}}(N) = (a_\alpha|h|a_\alpha) + \sum_{i=1}^{N-1} (ii|a_\alpha a_\alpha) + \frac{1}{2} (a_\alpha a_\alpha|a_\alpha a_\alpha) + E_{\text{KS}}(N-1) - E_{\text{XC}}[\rho'_\alpha, \rho_\beta] + E_{\text{XC}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad . \quad (4.9)$$

Para encontrar los valores esperados que aparecen en esta ecuación, se recurre a las ecuaciones monoeléctricas de KS, las cuales pueden ser escritas de la siguiente manera

$$\left\{ h + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})} \right\} \Psi_{\sigma,i} = \varepsilon_{\sigma,i} \Psi_{\sigma,i} \quad ; \quad (4.10)$$

multiplicando por la izquierda por  $\Psi_{\sigma,i}^*$  e integrando sobre todo el espacio se tiene, para el  $a$ -ésimo espín-orbital  $\alpha$ ,

$$\varepsilon_{\alpha,a} = (a_\alpha|h|a_\alpha) + \left( a_\alpha \left| \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right| a_\alpha \right) + \left( a_\alpha \left| \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})} \right| a_\alpha \right) \quad , \quad (4.11)$$

El segundo término de esta ecuación se puede escribir como

$$\left( a_\alpha \left| \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} \right| a_\alpha \right) = \sum_{i=1}^N (ii|a_\alpha a_\alpha) = \sum_{i=1}^{N-1} (ii|a_\alpha a_\alpha) + (a_\alpha a_\alpha | a_\alpha a_\alpha) \quad , \quad (4.12)$$

de tal manera que el eigenvalor  $\varepsilon_{\alpha,a}$  de la ecuación (4.11) toma la forma

$$\varepsilon_{\alpha,a} = (a_\alpha | h | a_\alpha) + \sum_{i=1}^{N-1} (ii|a_\alpha a_\alpha) + (a_\alpha a_\alpha | a_\alpha a_\alpha) + \left( a_\alpha \left| \frac{\delta E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta]}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})} \right| a_\alpha \right) . \quad (4.13)$$

Comparando las ecuaciones (4.13) y (4.9), se obtiene que

$$E_{KS}(N-1) - E_{KS}(N) = -\varepsilon_{\alpha,a} + \frac{1}{2} (a_\alpha a_\alpha | a_\alpha a_\alpha) + \left( a_\alpha \left| \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho_\sigma} \right| a_\alpha \right) + \quad (4.14)$$

$$+ E_{XC}[\rho'_\alpha, \rho_\beta] - E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad .$$

La diferencia entre los funcionales de energía de intercambio y correlación en el estado prima y el de N electrones, puede desarrollarse en series de Taylor-Volterra hasta segundo orden, como

$$E_{XC}[\rho'_\alpha, \rho_\beta] - E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \approx \int d\mathbf{r} \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho_\alpha(\mathbf{r})} \Delta \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \quad (4.15)$$

$$+ \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho_\alpha(\mathbf{r}) \delta \rho_\alpha(\mathbf{r}')} \Delta \rho_\alpha(\mathbf{r}) \Delta \rho_\alpha(\mathbf{r}') \quad ,$$

donde el cambio en  $\rho_\alpha$  esta dado por

$$\Delta \rho_\alpha = \sum_{i=1}^{N_\alpha-1} \rho_{\alpha,i} - \sum_{i=1}^{N_\alpha} \rho_{\alpha,i} = -\rho_{\alpha,a} \quad . \quad (4.16)$$

Substituyendo el desarrollo en series de la ecuación (4.15) en (4.14), el cambio en la energía cuando se remueve un electrón del espín-orbital  $a_\alpha$  está dado por.

$$E_{KS}(N-1) - E_{KS}(N) = -\varepsilon_{\alpha,a} + \frac{1}{2} (a_{\alpha} a_{\alpha} | a_{\alpha} a_{\alpha}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) \delta \rho_{\alpha}(\mathbf{r}')} \rho_{\alpha,a}(\mathbf{r}) \Delta \rho_{\alpha,a}(\mathbf{r}') \quad (4.17)$$

Como se mencionó anteriormente, esta ecuación representa el proceso de extraer un electrón de espín alfa. Si el orbital que está involucrado es el más alto ocupado (HOMO) de espín  $\sigma$  se tendrá que

$$I = E_{KS}(N-1) - E_{KS}(N) = -\varepsilon_{\sigma,H} + \frac{1}{2} (\psi_{\sigma,H} \psi_{\sigma,H} | \psi_{\sigma,H} \psi_{\sigma,H}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}')} \rho_{\sigma,H}(\mathbf{r}) \Delta \rho_{\sigma,H}(\mathbf{r}') \quad (4.18)$$

La diferencia de energía resultante es el potencial de ionización en la Teoría de Kohn-Sham. El segundo término de la ecuación (4.18) proviene de la auto-interacción, que en HF se cancela por el intercambio y en adelante se llamará la contribución coulombica a las diferencias de energía ( $\Delta J$ ). De la misma manera Gopinathan,<sup>65</sup> derivó esta ecuación para el método  $X\alpha$  y estudió la relación de los eigenvalores del estado de transición de Slater<sup>13</sup> con los potenciales de ionización. Sin embargo, este autor desprecia el término de segundo orden con respecto al intercambio y el tercer término de la ecuación (4.18) no aparece en sus ecuaciones. Sin presentar una demostración detallada, Perdew y Zunger<sup>66</sup> llegaron a los mismos resultados para LSD. En ninguno de los dos casos se hace el análisis de la ecuación para la afinidad electrónica en esta aproximación, que es lo que se muestra a continuación.

Para la afinidad electrónica se tiene que analizar el proceso donde el sistema acepta un electrón. Así, cuando el sistema tiene  $N+1$  electrones la energía es

$$\begin{aligned}
 E_{KS}(N+1) &= \sum_{i=1}^{N+1} (i|h|i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N+1} \sum_{j=1}^{N+1} (ii|jj) + E_{XC}[\rho'_\alpha, \rho_\beta] = \\
 &= \sum_{i=1}^N (i|h|i) + (a_\sigma|h|a_\sigma) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (ii|jj) + \sum_{i=1}^N (ii|a_\sigma a_\sigma) + \\
 &+ \frac{1}{2} (a_\sigma a_\sigma|a_\sigma a_\sigma) + E_{XC}[\rho'_\alpha, \rho_\beta] .
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

En este caso  $\rho'_\alpha$  es la densidad de espín alfa del sistema con un electrón más. Comparando ésta con la energía del sistema de N electrones (ecuación (4.6)) se tiene que

$$\begin{aligned}
 E_{KS}(N+1) &= E_{KS}(N) + (a_\sigma|h|a_\sigma) + \sum_{i=1}^N (ii|a_\sigma a_\sigma) + \frac{1}{2} (a_\sigma a_\sigma|a_\sigma a_\sigma) + \\
 &+ E_{XC}[\rho'_\alpha, \rho_\beta] - E_{XC}[\rho'_\alpha, \rho_\beta] .
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

A partir de la ecuación (4.13) se pueden identificar términos y entonces resulta que

$$\begin{aligned}
 E_{KS}(N+1) &= E_{KS}(N) + \varepsilon_{\sigma,a} - \left( a_\sigma \left| \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho_\sigma} \right| a_\sigma \right) + \frac{1}{2} (a_\sigma a_\sigma|a_\sigma a_\sigma) + \\
 &+ E_{XC}[\rho'_\alpha, \rho_\beta] - E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] .
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

Si se hace un desarrollo en series para la parte de intercambio y correlación, como se hizo anteriormente, se llega a

$$\begin{aligned}
 A &= E_{KS}(N) - E_{KS}(N-1) = -\varepsilon_{\sigma,L} - \frac{1}{2} (\psi_{\sigma,L} \psi_{\sigma,L} | \psi_{\sigma,L} \psi_{\sigma,L}) + \\
 &+ \frac{1}{2} \iint \mathbf{dr} \mathbf{dr}' \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r}) \delta \rho_\sigma(\mathbf{r}')} \rho_{\sigma,L}(\mathbf{r}) \rho_{\sigma,L}(\mathbf{r}') .
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

Esta es la expresión para la afinidad electrónica dentro de Kohn-Sham en la aproximación *core*-congelado. Como puede verse, también aparece el término de auto-interacción ( $\Delta J$ ), pero aquí se resta del eigenvalor y no se suma como para el potencial de ionización.

Para átomos, las ecuaciones (4.18) y (4.22) son fáciles de evaluar, por lo que se probaron en una muestra de átomos de elementos representativos y algunos metales de transición de la Tabla Periódica, los resultados se muestran a continuación.

#### 4.1.a) Resultados y Discusión.

En el cálculo de los potenciales de ionización se despreció el tercer término, que corresponde a la contribución de la energía de intercambio y correlación a segundo orden. Este término además de que se considera pequeño, tiene problemas de convergencia en ciertas condiciones que se discutirán en el Apéndice 3.

Los potenciales de ionización para átomos obtenidos con la ecuación (4.18), se muestran en la Figura 4.1, donde se comparan con las diferencias de energía del catión menos el neutro, utilizando la misma metodología en la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham. La muestra consiste de átomos con valores entre  $Z=4$  y  $Z=36$ , ino se incluyen metales de transición. En este caso se realizaron cálculos con funcionales de intercambio, uno local (Dirac)<sup>67</sup> y otro no-local (Becke<sup>50(a)</sup>,B88) y también se usó el funcional de intercambio y correlación de Gunnarson y Lundqvist (GL)<sup>61</sup>, el cual contiene correlación a nivel local.

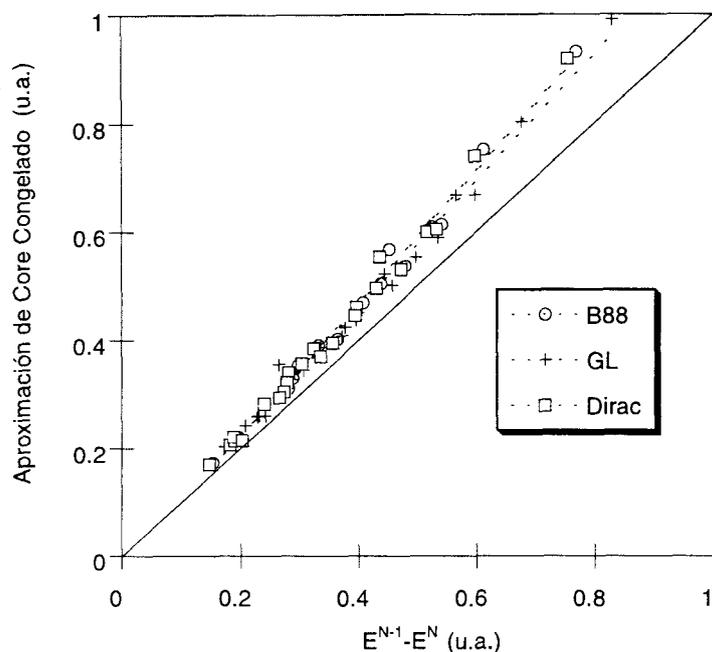


Figura 4.1. Potenciales de ionización de átomos, calculados por las diferencias de energía entre catión y neutro, y los estimados con la aproximación *core* congelado (ec. (4.18)). Las líneas punteadas son las correspondientes a los ajustes lineales para cada funcional de intercambio y correlación.

Para todos los funcionales utilizados se observa una tendencia lineal. El coeficiente de correlación para B88 y Dirac es de 0.996 y de 0.995 para GL. En todos los casos se sobrestiman los potenciales de ionización, aunque con GL ocurre en mayor proporción. Las desviaciones estándar de las diferencias entre las calculadas y las exactas ( $E^{N-1} - E^N$ ) son 0.0386 para Dirac, 0.0348 para GL y 0.0409 para B88. Las diferencias más grandes se observan en los átomos con potenciales de ionización mayores en donde la relajación es más importante.

Por otro lado, en la Figura 4.2 se puede observar la comparación de los potenciales de ionización calculados usando la aproximación *Core* Congelado y los experimentales para el mismo conjunto de potenciales de intercambio y correlación.

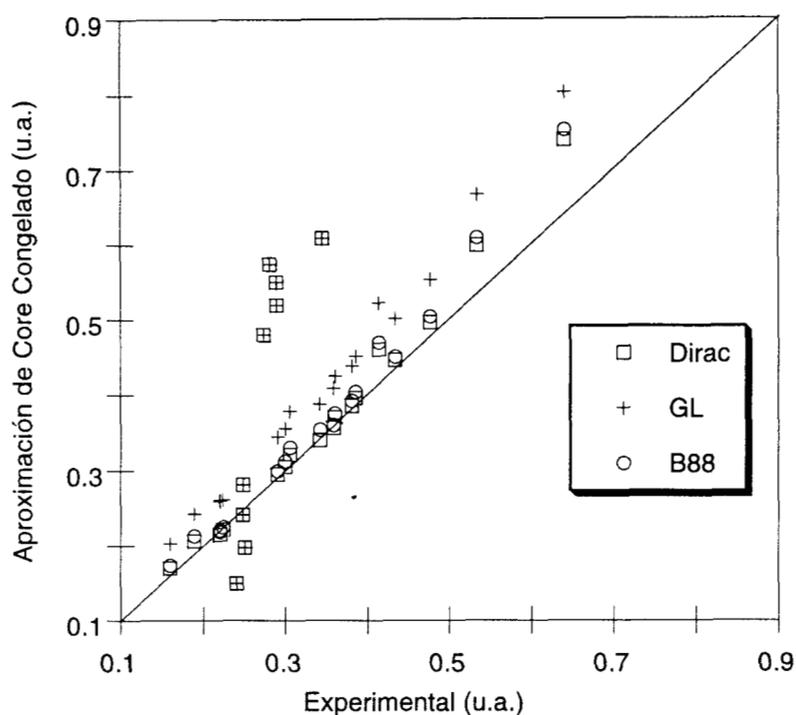


Figura 4.2. Comparación entre los potenciales de ionización experimentales<sup>62</sup> y los calculados con la aproximación *core* congelado. Las líneas punteadas son los ajustes lineales para cada funcional de intercambio y correlación.

En la figura 4.2 se comparan los potenciales de ionización obtenidos con la aproximación de core congelado y los valores experimentales. En esta comparación si se han incluido los metales de transición y se ve que sus potenciales de ionización están muy sobreestimados en los dos funcionales de intercambio y correlación probados para ellos (GL y Dirac).

Para los otros átomos se sigue una tendencia lineal para todos los funcionales de intercambio y correlación probados. Aquí la mejor correlación se obtiene con GL (0.994), pero no hay mucha diferencia con las otras dos (Dirac-0.993, B88-0.992). Las desviaciones estándar de las diferencias con respecto a los experimentales son 0.0268 para Dirac, 0.0335 para GL y 0.0618 para B88. También se observa una mayor diferencia en aquellos átomos con potenciales de ionización grandes y una sobrestimación de los valores experimentales.

En ambas figuras se observa que los resultados con potenciales de intercambio local y no-local llevan a las mismas conclusiones, teniendo una mayor

diferencia con el funcional que contiene correlación, lo que quiere decir que incluir este término puede ser más importante que la no-localidad. Además los resultados de las desviaciones estándar muestran que, el funcional de GL mantiene casi la misma desviación cuando se compara con valores experimentales y exactos.

En cuanto al comportamiento periódico del potencial de ionización calculado, en general, sigue el comportamiento de los datos experimentales con todos los funcionales de intercambio y correlación probados (Figura 4.3). Para los metales de transición, la aproximación de *core* congelado predice potenciales de ionización muy grandes con respecto a los experimentales, sobre todo en aquellos donde existen más electrones en la capa "d". Para elementos representativos, las discrepancias más grandes se encuentran en la primera fila, lo cual se debe a que estos átomos presentan los potenciales de ionización más grandes, y el término de relajación en ellos es más importante.

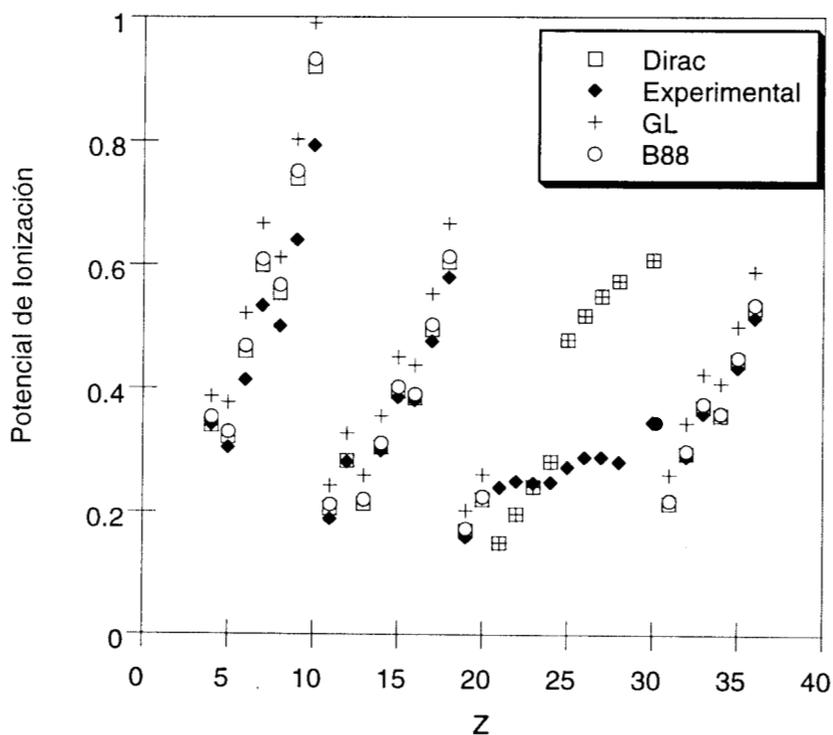


Figura 4.3 Comportamiento periódico de los potenciales de ionización experimentales<sup>62</sup> y los calculados con la aproximación *core* congelado.

En la Tabla 4.1 se muestran los eigenvalores del HOMO y la contribución coulombica de la ecuación (4.18). En todos los casos,  $-\epsilon_H$  y  $\Delta J$  son importantes en la diferencia total. Incluso la  $\Delta J$  es a veces mayor que la contribución del eigenvalor y siempre es positiva. Por otro lado, también se ve que la contribución coulombica siempre se incrementa a medida que se aumenta el número atómico en un periodo y disminuye conforme se aumenta en un grupo, lo cual no sucede con el eigenvalor. El valor absoluto del eigenvalor, como se esperaba, sigue un orden de llenado de capas, es decir que se incrementa conforme se va llenando la capa y disminuye cuando se cambia a la siguiente. En el caso de metales de transición ( $Z=21$  a  $Z=30$ ), se observa el comportamiento comentado para  $-\epsilon_H$  y  $\Delta J$ , aunque el potencial de ionización no sigue la tendencia del experimental. Estas observaciones son válidas para cualquier potencial de intercambio y correlación utilizado.

Tabla 4.1 Eigenvalores del HOMO ( $\epsilon_H$ ) y contribución coulombica ( $\Delta J$ ) para los potenciales de ionización. Todas las cantidades en unidades atómicas.

Z	Dirac		B88		GL		$I_{Exp.}^{58}$
	$-\epsilon_H$	$\Delta J^*$	$-\epsilon_H$	$\Delta J$	$-\epsilon_H$	$\Delta J$	
4.0	0.17000	0.16980	0.18140	0.17250	0.21280	0.17460	0.34177
5.0	0.12010	0.20130	0.12740	0.20300	0.16640	0.21130	0.30502
6.0	0.19600	0.26380	0.20380	0.26540	0.25040	0.27180	0.4138
7.0	0.27630	0.32310	0.28460	0.32470	0.33760	0.32990	0.53398
8.0	0.20970	0.34440	0.22150	0.34620	0.26270	0.34900	0.50074
9.0	0.32600	0.41330	0.33750	0.41500	0.38590	0.41720	0.64018
10.0	0.44300	0.47680	0.45460	0.47850	0.51050	0.48070	0.79303
11.0	0.09670	0.10950	0.10250	0.11020	0.12650	0.11630	0.18889
12.0	0.14210	0.14090	**	**	0.18180	0.14540	0.28114
13.0	0.086200	0.12790	0.091700	0.12910	0.12310	0.13630	0.22013
14.0	0.14360	0.16150	0.14970	0.16270	0.18790	0.16760	0.29951
15.0	0.20330	0.19210	0.21000	0.19320	0.25390	0.19710	0.38551
16.0	0.17430	0.21060	0.18070	0.21080	0.22340	0.21430	0.38073
17.0	0.25420	0.24170	0.26130	0.24230	0.30830	0.24490	0.47665
18.0	0.33380	0.27100	0.34180	0.27180	0.39310	0.27390	0.57924

\*La  $\Delta J$  se refiere al segundo término de la ecuación (4.18)

\*\*En estos cálculos no se alcanzó la convergencia en la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham.

Tabla 4.1. Continuación

19.0	0.08050	0.08940	0.08420	0.08930	0.10710	0.09560	0.15949
20.0	0.11140	0.10990	0.11570	0.10980	0.14680	0.11410	0.22417
21.0	0.048720	0.10108	**	**	0.048720	0.10108	0.24034
22.0	0.073240	0.12452	**	**	0.073240	0.12452	0.25062
23.0	0.096999	0.14404	**	**	0.096999	0.14404	0.24757
24.0	0.12000	0.16145	**	**	0.12000	0.16145	0.24864
25.0	0.28193	0.19732	**	**	0.28193	0.19732	0.27324
26.0	0.30691	0.21183	**	**	0.30691	0.21183	0.28924
27.0	0.32418	0.22501	**	**	0.32418	0.22501	0.28871
28.0	0.33611	0.23736	**	**	0.33611	0.23736	0.28059
30.0	0.34822	0.26025	**	**	0.34822	0.26025	0.34523
31.0	0.08520	0.12970	0.089100	0.12970	0.12220	0.13860	0.2205
32.0	0.13940	0.15550	0.14360	0.15570	0.18300	0.16160	0.29032
33.0	0.19290	0.17740	0.19750	0.17770	0.24190	0.18220	0.36015
34.0	0.16590	0.19060	0.17000	0.19000	0.21410	0.19410	0.35831
35.0	0.23410	0.21130	0.23880	0.21120	0.28650	0.21430	0.43402
36.0	0.29990	0.23040	0.30530	0.23060	0.35650	0.23310	0.51446

\*La  $\Delta J$  se refiere al segundo término de la ecuación (4.18)

\*\*En estos cálculos no se alcanzó la convergencia en la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham.

Si se comparan las contribuciones con los datos experimentales, se puede ver que el eigenvalor del HOMO sigue la tendencia periódica del valor experimental, aunque no siempre es el término más importante. Esto también hace ver que en KS el eigenvalor por sí sólo no es una buena aproximación cuantitativa al potencial de ionización, sobre todo en los metales alcalinos, donde el eigenvalor del HOMO es pequeño.

Para el caso de las afinidades electrónicas, el considerar sólo el eigenvalor del LUMO y la contribución coulombica de la ecuación (4.22) no es una buena aproximación. Esto se puede observar en la Tabla 4.2. Los potenciales de intercambio local y no-local dan como resultado eigenvalores del LUMO pequeños y siempre son menores a la contribución coulombica lo que da como resultado afinidades electrónicas negativas en todos los casos. Para el potencial que incluye correlación (GL), se obtienen  $\epsilon_L$  menores que para los otros casos y para algunos átomos de la muestra se obtienen afinidades electrónicas positivas pero que no

comparan bien con las experimentales. Es decir, el éxito de esta aproximación depende de la buena descripción de la energía de los orbitales virtuales, lo cual es un problema dentro de TFD, como en HF, por el comportamiento incorrecto a largo alcance del potencial de intercambio y correlación.

Tabla 4.2 Eigenvalores del LUMO ( $\epsilon_L$ ) y contribuciones coulómbicas ( $\Delta J$ ) para la afinidad electrónica. Todas las cantidades están en unidades atómicas.

Z	Dirac			GL		
	$-\epsilon_L$	$-\Delta J^*$	A	$-\epsilon_L$	$-\Delta J$	A
4.0	0.045700	-0.13350	-0.087800	0.083200	-0.14760	-0.06440
5.0	0.12010	-0.20130	-0.081200	0.16640	-0.21130	-0.04490
6.0	0.19600	-0.26380	-0.067900	0.25040	-0.27180	-0.02150
7.0	0.087300	-0.26650	-0.17920	0.13740	-0.27390	-0.13660
8.0	0.20970	-0.34440	-0.13470	0.26270	-0.34900	-0.08640
9.0	0.32600	-0.41330	-0.087300	0.38590	-0.41720	-0.03130
11.0	0.014100	-0.089100	-0.075000	0.068700	-0.10290	-0.03420
12.0	0.025400	-0.089900	-0.064500	0.054900	-0.10290	-0.04800
13.0	0.086200	-0.12790	-0.041700	0.12310	-0.13630	-0.01310
14.0	0.14360	-0.16150	-0.017900	0.18790	-0.16760	0.02020
15.0	0.086800	-0.17810	-0.091200	0.13500	-0.18150	-0.04650
16.0	0.17430	-0.21060	-0.036400	0.22340	-0.21430	0.00900
17.0	0.25420	-0.24170	0.012400	0.30830	-0.24490	0.06330
18.0	**	**	**	0.010400	-0.064600	-0.05420
19.0	**	**	**	0.063800	-0.087600	-0.02380
20.0	0.042800	-0.19580	-0.15310	0.091600	-0.21340	-0.12180
31.0	0.085200	-0.12970	-0.044500	0.12220	-0.13860	-0.01640
32.0	0.13940	-0.15550	-0.016000	0.18300	-0.16160	0.02140
33.0	0.086900	-0.16930	-0.082400	0.13540	-0.17190	-0.03650
34.0	0.16590	-0.19060	-0.024700	0.21410	-0.19410	0.02000
35.0	0.23410	-0.21130	0.022800	0.28650	-0.21430	0.07220
36.0	**	**	**	0.014900	-0.067600	-0.05260

\*La  $\Delta J$  se refiere al segundo término de la ecuación (2.18)

\*\*En estos cálculos no se alcanzó la convergencia para los orbitales virtuales, en la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham.

El promedio de las ecuaciones (4.18) y (4.22) dan como resultado la electronegatividad de Mulliken dentro de la aproximación *core* congelado, la cual toma la siguiente forma:

$$\chi_M = \frac{1}{2}(-\varepsilon_{\sigma,H} - \varepsilon_{\sigma,L}) + \frac{1}{4} \left[ (\psi_{\sigma,H} \psi_{\sigma,H} | \psi_{\sigma,H} \psi_{\sigma,H}) - (\psi'_{\sigma,L} \psi'_{\sigma,L} | \psi'_{\sigma,L} \psi'_{\sigma,L}) \right] + \frac{1}{4} \left[ \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}')} \rho_{\sigma,H}(\mathbf{r}) \rho_{\sigma,H}(\mathbf{r}') + \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}')} \rho'_{\sigma,L}(\mathbf{r}) \rho'_{\sigma,L}(\mathbf{r}') \right] \quad (4.23)$$

Como puede verse en las Tablas 4.1 y 4.3, las contribuciones coulombicas son aproximadamente iguales o incluso idénticas, en aquellos átomos donde el HOMO y el LUMO coinciden. Con esta observación y despreciando la contribución por las variaciones en la energía de intercambio y correlación en la ecuación (4.23), se concluye que la electronegatividad puede ser evaluada por el promedio de los eigenvalores HOMO y LUMO que participan en el proceso de aceptación y donación de carga. Esto se muestra en la Figura 4.4 para el potencial de intercambio y correlación de GL. Cuando se toma el promedio de los eigenvalores y la contribución coulombica la pendiente es 1.003 y el coeficiente de correlación es 0.99, mientras que si solo se toma el promedio de eigenvalores, la pendiente es 0.95 y el coeficiente de correlación cambia a 0.98, lo cual no es considerable. Esto quiere decir que la diferencia de eigenvalores entre HOMO y LUMO es una buena aproximación para las electronegatividades atómicas.

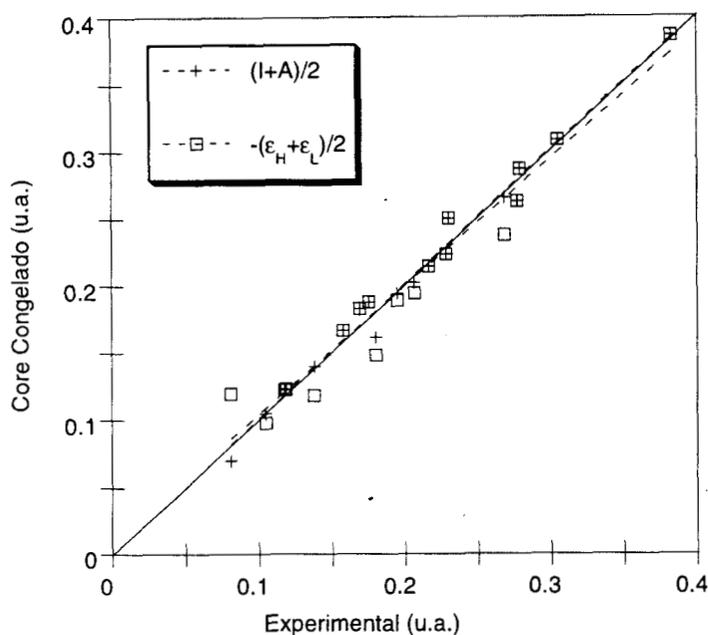


Figura 4.4. Comparación entre electronegatividades experimentales<sup>62</sup> y las calculadas solo con la diferencia de eigenvalores y la que considera  $\Delta J$ , con el funcional de intercambio y correlación de GL. Las líneas punteadas corresponden a los ajustes lineales.

Por otro lado, con la diferencia de las ecuaciones (4.15) y (4.19) puede estimarse la dureza, la cual puede expresarse como

$$\eta = (-\varepsilon_{\sigma,H} + \varepsilon_{\sigma,H}) + \frac{1}{2} \left[ (\psi_{\sigma,H} \psi_{\sigma,H} | \psi_{\sigma,H} \psi_{\sigma,H}) + (\psi'_{\sigma,L} \psi'_{\sigma,L} | \psi'_{\sigma,L} \psi'_{\sigma,L}) \right] + \frac{1}{2} \left[ \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}')} \rho_{\sigma,H}(\mathbf{r}) \delta \rho_{\sigma,H}(\mathbf{r}') - \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}')} \rho'_{\sigma,L}(\mathbf{r}) \rho'_{\sigma,L}(\mathbf{r}') \right] \quad , (4.24)$$

En este caso el segundo término no sólo dista mucho de anularse, sino que resulta ser el más importante, pues hay casos donde la resta de eigenvalores es cero. La comparación de las durezas experimentales y las calculadas con *core* congelado, usando GL y Dirac, se muestran en la Figura 4.5. En ambas la correlación es buena (0.98) pero la pendiente es de 1.6. Esto quiere decir que la tendencia experimental de las durezas está bien representada pero, cuantitativamente se sobrestima, sobre todo en aquellos casos donde la dureza es

grande.

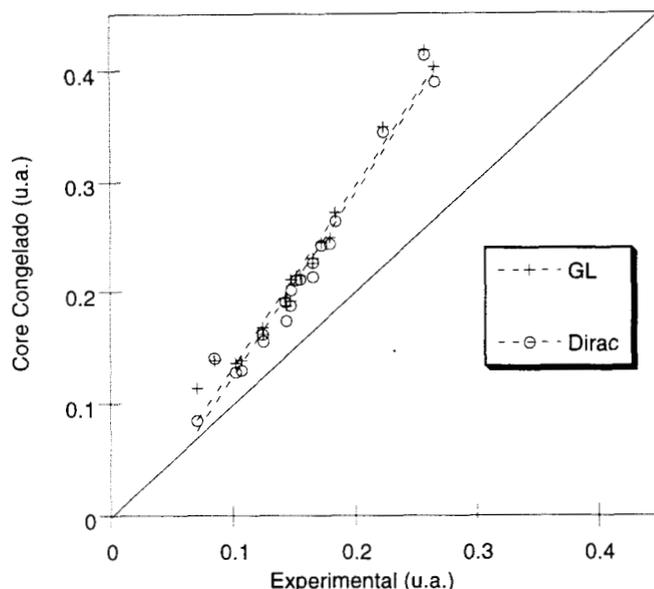


Figura 4.5. Comparación de la dureza calculada con la aproximación *core* congelado y la experimental<sup>62</sup> en Átomos, utilizando un potencial de intercambio local (Dirac) y otro que contiene correlación local (GL). Las líneas punteadas corresponden a los ajustes lineales.

Por último, es importante resaltar el valor computacional de la aproximación de *core* congelado, ya que con el cálculo de un solo punto se puede tener información sobre parámetros de reactividad tan importantes como durezas, electronegatividades y potenciales de ionización de cualquier sistema químico. Por otro lado, también se podría utilizar como criterio adicional en el diseño de nuevos funcionales.

#### 4.2 Diferencias de Energía entre Estados de Diferente Multiplicidad.

En la aproximación propuesta en el Capítulo 2, el cálculo del desdoblamiento de energía singlete-triplete se hace con información del estado basal y el excitado. Lo que se propone aquí, es una aproximación en donde no se toma en cuenta la relajación de los orbitales por el cambio de multiplicidad y a partir de las propiedades del estado basal se calculan las diferencias de energía entre estados de diferente multiplicidad. Una descripción esquemática de ésta, se

muestra en la Figura 4.6, donde los estados primados son aquellos en los cuales se ha aumentado la multiplicidad.

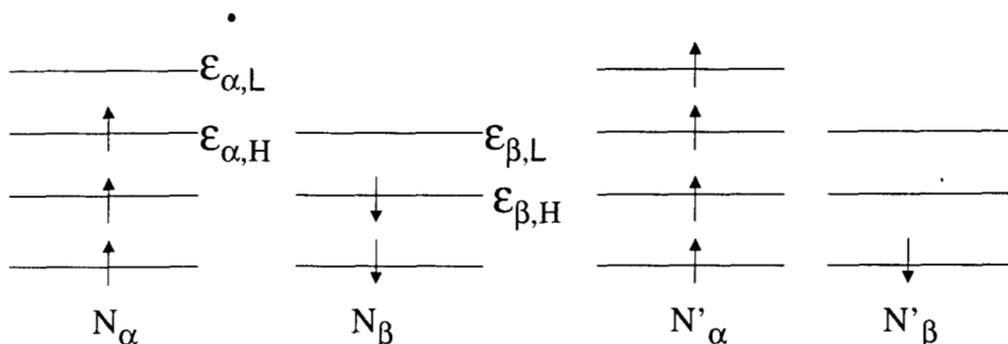


Figura 4.6 Representación esquemática del cambio de multiplicidad en la aproximación de core congelado

El número de electrones y las densidades por espín de este estado se pueden representar como

$$N'_\alpha = N_\alpha + 1 \quad ; \quad N'_\beta = N_\beta - 1 \quad (4.25)$$

y

$$\rho'_\alpha = \sum_{i=1}^{oc'_\alpha} \rho'_{\alpha,i} \quad ; \quad \rho'_\beta = \sum_{i=1}^{oc'_\beta} \rho'_{\beta,i} \quad (4.26)$$

donde la sumatoria se hace sobre todos los orbitales alfa y beta ocupados del estado con mayor multiplicidad. Si consideramos que cuando cambia la multiplicidad sólo cambia el orbital más alto ocupado beta y el más bajo desocupado alfa, estas sumas se convierten en

$$\rho'_\alpha = \sum_{i=1}^{oc_\alpha} \rho_{\alpha,i} + \rho_{\alpha,L} \quad y \quad \rho'_\beta = \sum_{i=1}^{oc_\beta} \rho_{\beta,i} - \rho_{\beta,H} \quad (4.27)$$

donde las sumatorias son las densidades totales por espín. Entonces se tiene que

$$\rho'_\alpha = \rho_\alpha + \rho_{\alpha,L} \quad y \quad \rho'_\beta = \rho_\beta - \rho_{\beta,H} \quad (4.28)$$

Si analizamos los cambios en la densidad alfa y beta cuando cambia la

multiplicidad, vemos que éstos están dados por las densidades de los orbitales que se modificaron en el proceso, es decir,

$$\Delta\rho_\alpha = \rho'_\alpha - \rho_\alpha = \rho_{\alpha,L} \quad \text{y} \quad \Delta\rho_\beta = \rho'_\beta - \rho_\beta = -\rho_{\beta,H} \quad , \quad (4.29)$$

y, por lo tanto, el cambio en la densidad total está dado por

$$\Delta\rho = \rho' - \rho = \rho_{\alpha,L} - \rho_{\beta,H} \quad . \quad (4.30)$$

Para encontrar el cambio de energía cuando se tiene un proceso donde se modifica la multiplicidad, podemos partir del funcional de energía de Kohn-Sham para el estado basal

$$\begin{aligned} E_{KS}^0 = & \sum_{i=1}^{N_\alpha} (i|h|i) + \sum_{i=1}^{N_\beta} (i|h|i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\alpha} (ii|jj) + \\ & + \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} (ii|jj) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\beta} \sum_{j=1}^{N_\beta} (ii|jj) + E_{XC} [\rho_\alpha^0, \rho_\beta^0] \quad . \end{aligned} \quad (4.31)$$

El superíndice cero, indica condiciones del estado basal.

Como se había mencionado, el cambio que se quiere analizar es cuando un electrón beta se desaparea y la energía en este estado es

$$\begin{aligned} E'_{KS} = & \sum_{i=1}^{N_\alpha+1} (i|h|i) + \sum_{i=1}^{N_\beta-1} (i|h|i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\alpha+1} \sum_{j=1}^{N_\alpha+1} (ii|jj) + \\ & + \sum_{i=1}^{N_\alpha+1} \sum_{j=1}^{N_\beta-1} (ii|jj) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\beta-1} \sum_{j=1}^{N_\beta-1} (ii|jj) + E_{XC} [\rho'_\alpha, \rho'_\beta] \quad . \end{aligned} \quad (4.32)$$

Esta ecuación también se puede escribir como

$$\begin{aligned}
 E'_{KS} = & \sum_{i=1}^{N_\alpha} (i|h|i) + (\psi_{\alpha,L}|h|\psi_{\alpha,L}) + \sum_{i=1}^{N_\beta} (i|h|i) - (\psi_{\beta,H}|h|\psi_{\beta,H}) + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\alpha+1} \left[ \sum_{j=1}^{N_\alpha} (ii|jj) + (ii|\psi_{\alpha,L}\psi_{\alpha,L}) \right] + \sum_{i=1}^{N_\alpha+1} \left[ \sum_{j=1}^{N_\beta} (ii|jj) - (ii|\psi_{\beta,H}\psi_{\beta,H}) \right] \quad (4.33) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\beta-1} \left[ \sum_{j=1}^{N_\beta} (ii|jj) - (ii|\psi_{\beta,H}\psi_{\beta,H}) \right] + E_{XC} [\rho'_\alpha, \rho'_\beta] .
 \end{aligned}$$

Si se desarrollan todas las sumatorias y se agrupan términos se puede identificar la energía del estado basal dentro de esta ecuación, por lo que

$$\begin{aligned}
 E'_{KS} = & E_{KS}^0 + (\psi_{\alpha,L}|h|\psi_{\alpha,L}) - (\psi_{\beta,H}|h|\psi_{\beta,H}) + \sum_{i=1}^{N_\alpha} (ii|\psi_{\alpha,L}\psi_{\alpha,L}) - \\
 & - \sum_{i=1}^{N_\beta} (ii|\psi_{\beta,H}\psi_{\beta,H}) - \sum_{i=1}^{N_\alpha} (ii|\psi_{\beta,H}\psi_{\beta,H}) + \sum_{i=1}^{N_\beta} (ii|\psi_{\alpha,L}\psi_{\alpha,L}) + \quad (4.34) \\
 & + \frac{1}{2} (\psi_{\alpha,L}\psi_{\alpha,L}|\psi_{\alpha,L}\psi_{\alpha,L}) + \frac{1}{2} (\psi_{\beta,H}\psi_{\beta,H}|\psi_{\beta,H}\psi_{\beta,H}) - \\
 & - (\psi_{\alpha,L}\psi_{\alpha,L}|\psi_{\beta,H}\psi_{\beta,H}) + E_{XC} [\rho'_\alpha, \rho'_\beta] - E_{XC} [\rho_\alpha^0, \rho_\beta^0] .
 \end{aligned}$$

Para encontrar los valores esperados, recurrimos nuevamente a las ecuaciones monoeléctricas de KS, como se hizo para el potencial de ionización, y se obtiene una expresión similar para cada espín:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{\alpha,L} - \left( \psi_{\alpha,L} \left| \frac{\delta E_{XC}[\rho_\sigma]}{\delta \rho_\alpha(\mathbf{r})} \right| \psi_{\alpha,L} \right) = & (\psi_{\alpha,L}|h|\psi_{\alpha,L}) + \\
 & + \sum_{i=1}^{N_\alpha} (ii|\psi_{\alpha,L}\psi_{\alpha,L}) + \sum_{i=1}^{N_\beta} (ii|\psi_{\alpha,L}\psi_{\alpha,L}) \quad ; \quad (4.35)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\beta,H} - \left( \Psi_{\beta,H} \left| \frac{\delta E_{XC}[\rho_\sigma]}{\delta \rho_\beta(\mathbf{r})} \right| \Psi_{\beta,H} \right) &= (\Psi_{\beta,H} | h | \Psi_{\beta,H}) + \\ &+ \sum_{i=1}^{N_\alpha} (ii | \Psi_{\beta,H} \Psi_{\beta,H}) + \sum_{i=1}^{N_\beta} (ii | \Psi_{\beta,H} \Psi_{\beta,H}) \end{aligned} \quad (4.36)$$

Substituyendo estas expresiones en la ecuación (4.34) se obtiene que

$$\begin{aligned} E'_{KS} &= E_{KS}^0 + \varepsilon_{\alpha,L} - \varepsilon_{\alpha,L} - \left( \Psi_{\alpha,L} \left| \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho_\alpha} \right| \Psi_{\alpha,L} \right) + \\ &+ \left( \Psi_{\beta,H} \left| \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho_\beta} \right| \Psi_{\beta,H} \right) + E_{XC}[\rho'_\alpha, \rho'_\beta] - E_{XC}[\rho_\alpha^0, \rho_\beta^0] + \\ &+ \frac{1}{2} (\Psi_{\alpha,L} \Psi_{\alpha,L} | \Psi_{\alpha,L} \Psi_{\alpha,L}) + \frac{1}{2} (\Psi_{\beta,H} \Psi_{\beta,H} | \Psi_{\beta,H} \Psi_{\beta,H}) \\ &- (\Psi_{\alpha,L} \Psi_{\alpha,L} | \Psi_{\beta,H} \Psi_{\beta,H}) ; \end{aligned} \quad (4.37)$$

los tres últimos términos pueden ser rearrreglados de tal forma que esta ecuación se reduce a

$$\begin{aligned} E'_{KS} &= E_{KS}^0 + \varepsilon_{\alpha,L} - \varepsilon_{\beta,H} - \left( \Psi_{\alpha,L} \left| \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho_\alpha} \right| \Psi_{\alpha,L} \right) + \left( \Psi_{\beta,H} \left| \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho_\beta} \right| \Psi_{\beta,H} \right) + \\ &+ E_{XC}[\rho'_\alpha, \rho'_\beta] - E_{XC}[\rho_\alpha^0, \rho_\beta^0] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\Delta\rho(\mathbf{r})\Delta\rho(\mathbf{r}')}{r_{12}} , \end{aligned} \quad (4.38)$$

en donde se ha hecho uso de la ecuación (4.31) que define a  $\Delta\rho$ . Para el análisis de la contribución del intercambio y la correlación se recurre nuevamente al desarrollo en series a primer orden, como se ha hecho previamente y se toma en cuenta que los cambios en la densidad alfa y beta están dados por las ecuaciones (4.40). Así

$$E'_{KS} - E_{KS}^0 \equiv \varepsilon_{\alpha,L} - \varepsilon_{\beta,H} + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\Delta\rho(\mathbf{r}')\Delta\rho(\mathbf{r})}{r_{12}} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 E_{XC}[\rho_{\sigma}]}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \delta \rho_{\lambda}(\mathbf{r}')} \Delta \rho_{\lambda}(\mathbf{r}') \Delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad . \quad (4.39)$$

En esta ecuación se pueden distinguir tres contribuciones. La primera está dada por la diferencia de eigenvalores, que puede ser identificada con el doble del potencial de espín,  $\mu_s^+$ , la segunda es la debida a la autointeracción y se identificará, de manera similar a la sección 4.1, contribución coulombica ( $\Delta J$ ) al cambio de energía, y la última es la de intercambio y correlación a primer orden. De esta manera se puede estudiar, para cualquier sistema químico, como responden estas contribuciones cuando la multiplicidad aumenta. Si se quisiera analizar la disminución en la múltiplicidad aparecería  $\mu_s^-$  y los otros dos términos serían iguales pero con la  $\Delta \rho$  asociada a cada cambio.

Otra cosa a destacar en la ecuación (4.39), es que en el término de autointeracción aparecen los cambios de la densidad  $\Delta \rho(\mathbf{r})$  y  $\Delta \rho(\mathbf{r}')$ . En esta aproximación este cambio de la densidad está dado por la diferencia de las densidades de los orbitales frontera que participan en el proceso (ecuación (4.30), que en la aproximación de *Core Congelado* de TFD se puede identificar como

$$f_{NS}^+(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{2} [\rho_{\alpha,L} - \rho_{\beta,H}] \quad , \quad (4.41)$$

ésta es una de las funciones de Fukui definidas en el Capítulo I y como se recordará, mide como cambia la densidad electrónica cuando cambia la multiplicidad; para este caso la multiplicidad aumenta y el signo más se refiere a este proceso.

#### 4.2.a) Resultados Y Discusión.

Para probar lo propuesto, se aplica el modelo a una muestra de 23 átomos, entre valores de  $Z=3$  a  $Z=38$ . En la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham se utilizó el funcional Dirac<sup>67</sup> para modelar el intercambio y el potencial local de Perdew y Wang (PW91)<sup>50(b)</sup> para la correlación y se comparan con el funcional de intercambio y correlación de GL. En la Figura 4.7 se muestra la comparación de las diferencias de energía verticales calculadas en la aproximación de *core* congelado y las calculadas de la resta directa de energías entre los dos estados,

para los dos funcionales probados. En las diferencias calculadas con la aproximación *core* congelado (ecuación (4.39)) sólo se toma en cuenta la diferencia de eigenvalores y la contribución coulombica, se desprecia el término de la segunda derivada del funcional de intercambio y correlación por las razones que se explican en el Apéndice 3.

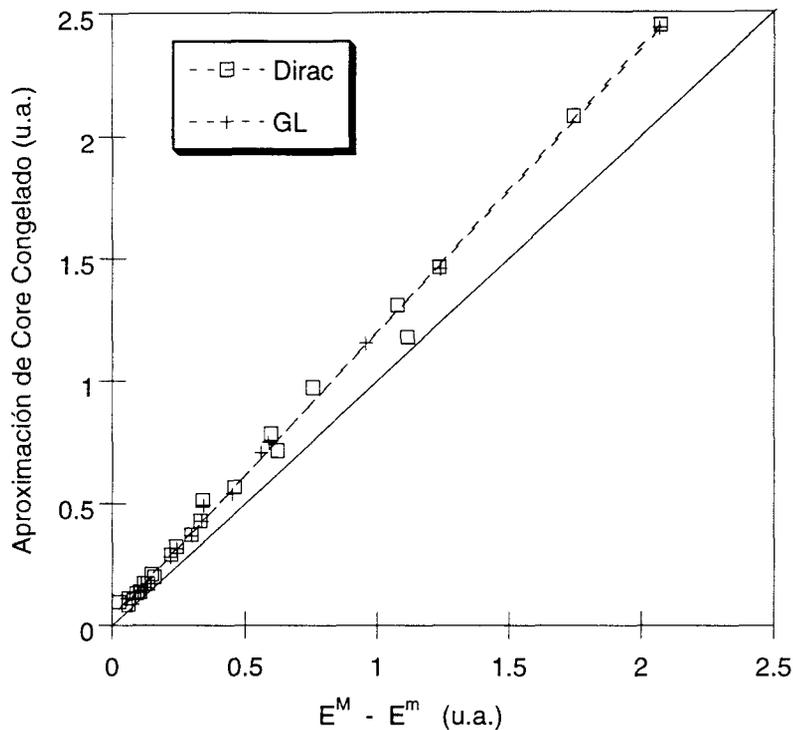


Figura 4.7. Diferencias de energía entre estados de diferente multiplicidad calculados con la aproximación *core* congelado y la resta directa entre la energía del de mayor menos el de menor multiplicidad. La línea punteada corresponde al ajuste lineal con coeficiente de correlación de 0.998.

Lo que puede observarse es que existe una buena correlación (0.998, para los dos funcionales de intercambio y correlación usados) entre las diferencias de energía *core* congelado y la resta directa. Así, el modelo predice aceptablemente bien las diferencias verticales entre estados de diferente multiplicidad. Por otro lado, si se analizan las contribuciones por separado, puede verse de la Tabla 4.3 que, en la mayoría de los casos, la contribución más importante es la debida a la

diferencia de eigenvalores, puesto que ambos funcionales siguen las mismas tendencias. También se ve que en este tipo de cambios la contribución coulombica es más pequeña que cuando hay un cambio en el número de electrones, puesto que en este tipo de procesos este término está dado por diferencias de densidades orbitales. Otra cosa que se observa es que el comportamiento periódico de las diferencias de energías entre estados de diferente multiplicidad sigue la tendencia de la diferencia de los eigenvalores, la cual también está relacionada con el potencial de espín  $\mu_s^+$ , esta es una de las conclusiones a la que se llegó en el Capítulo 2, donde se estudiaron estos cambios en moléculas y con otra aproximación. La concordancia entre  $2\mu_s^+$  y la resta directa de energía es mejor en aquellos átomos cuya diferencia de energías es pequeña.

Tabla 4.3 Diferencias de energía entre estados de diferente multiplicidad y sus contribuciones calculadas con el funcional de intercambio de Dirac. Todas las diferencias están en unidades atómicas

Z	$2\mu_s^+$	$\Delta J$	$\Delta E_{Mm}$	$E^M - E^m$
3.0	1.81760	0.63092	2.4486	2.07305
4.0	0.12855	0.00316	0.13171	0.09077
5.0	0.16836	0.00170	0.17006	0.11844
6.0	0.20819	0.00159	0.20977	0.14834
7.0	0.55630	0.22890	0.78520	0.59896
8.0	0.26690	0.24630	0.51330	0.34050
11.0	1.02006	0.44343	1.46349	1.23583
12.0	0.12471	0.01136	0.13608	0.10297
13.0	0.16124	0.00894	0.17019	0.13267
14.0	0.19205	0.00684	0.19890	0.15774
15.0	0.43580	0.13260	0.56840	0.45976
16.0	0.21440	0.10960	0.32400	0.24071
17.0	0.29270	0.13600	0.42870	0.33234
20.0	0.05849	0.05345	0.11193	0.06266
21.0	0.01013	0.08617	0.09630	0.02461
22.0	1.14355	0.03542	1.17897	1.11596
31.0	0.62237	0.35067	0.97304	0.75475

Tabla 4.3 Continuación

32.0	0.94158	0.36840	1.30998	1.07802
33.0	1.50710	0.57360	2.08070	1.74582
34.0	0.20050	0.08960	0.290100	0.22096
35.0	0.26660	0.10610	0.37270	0.29775
37.0	0.58200	0.13540	0.71740	0.62129
38.0	0.07020	0.01440	0.08470	0.06058

Por último, como se mencionó en la sección anterior, esta aproximación tiene la gran ventaja de que con el cálculo de un solo punto (el estado basal) pueden predecirse las diferencias de energía verticales y, además, es válida para cualquier sistema químico, ya sea un átomo o molécula.

### 4.3 Conclusiones

La aproximación *core* congelado aplicada a Kohn-Sham sirve para aclarar el sentido físico que tienen los eigenvalores en este método. Dentro de esta aproximación los potenciales de ionización se pueden calcular correctamente, independientemente del potencial de intercambio y correlación. Con la ventaja de que sólo se usa información del estado basal. En el caso de afinidades electrónicas, depende de la descripción que da el funcional de intercambio y correlación a los orbitales virtuales.

Calcular la electronegatividad mediante el promedio de los orbitales HOMO y LUMO da buenos resultados, pero la diferencia de estos eigenvalores no es una buena aproximación a la dureza.

Por otro lado la aproximación *core* congelado es aceptable para describir diferencias de energía entre estados de diferente multiplicidad. En aquellos átomos donde esta diferencia es pequeña, se debe a que la densidad HOMO beta y LUMO alfa pertenecen a la misma capa (como es el caso del B y C). En estos átomos  $2\mu_s^+$  es una buena aproximación a la diferencia de energía entre estados de diferente multiplicidad, para los otros la contribución coulombica resulta ser más importante.

## CAPITULO 5

### DISCUSION Y CONCLUSIONES GENERALES

#### 5.1. Potenciales de Ionización y Afinidades Electrónicas

En esta tesis, se han presentado dos alternativas para estimar potenciales de ionización y afinidades electrónicas por medio de los parámetros de TFD espín polarizado. Una es la aproximación presentada en el Capítulo 3 (ecuaciones resumidas en la figura 3.1) y la otra haciendo uso de la aproximación de *core* congelado (ecuaciones 4.18 y 4.22). Para potenciales de ionización, ambas aproximaciones muestran la misma tendencia que los valores experimentales en átomos y una buena correlación con los mismos. En la figura 5.1 se muestra una comparación de las dos aproximaciones, usando el funcional de GL, con la experimental.

Las desviaciones estándar de las diferencias con respecto a los valores experimentales son: 0.0295 para la aproximación del Capítulo 3 y 0.0268 para la de *core* congelado, esto significa que prácticamente no existe diferencia entre usar una u otra para calcular potenciales de ionización. Con respecto a las afinidades electrónicas atómicas la correlación para la primera aproximación (Capítulo 3) no es tan buena como para los potenciales de ionización y su desviación estándar con respecto a las afinidades electrónicas experimentales de 0.0167. La aproximación de *core* congelado no permite calcular afinidades electrónicas correctamente pues la descripción del orbital virtual es mala para todos los funcionales de intercambio y correlación que se probaron. En consecuencia las electronegatividades y durezas estimadas en el capítulo 3 son mejores que las de la aproximación *core* congelado.

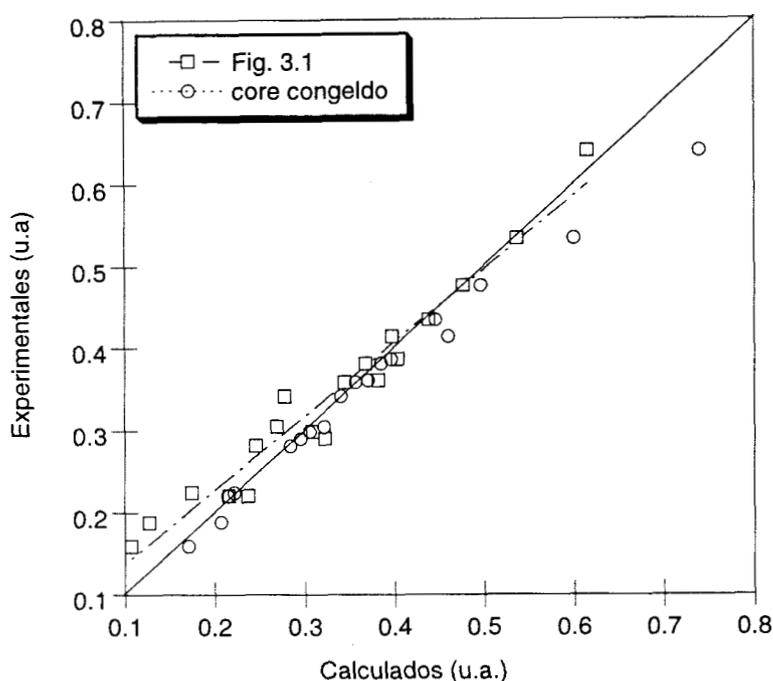


Figura 5.1. Comparación de potenciales de ionización atómicos con la aproximación usada en el Capítulo 3 (ecuaciones de la Fig. 3.1) y la aproximación de *core congelado* (Capítulo 4) con los valores experimentales<sup>62</sup>. Las líneas punteadas corresponden al ajuste lineal con coeficientes de correlación 0.978 y 0.994 respectivamente. El funcional de intercambio y correlación es GL.

## 5.2. Diferencias de Energía Singulete-Triplete.

Para estimar estas diferencias de energía se presentaron también, dos aproximaciones, la del Capítulo 2 que se aplicó en moléculas y la de *core congelado* que se aplicó en átomos; por lo que no son directamente comparables. Para poder hacer esta comparación se presentan a continuación diferencias de energía singulete-triplete para átomos usando la ecuación (2.17). En la Figura 5.2 se muestra la comparación de éstas y las calculadas en el capítulo 4 con la diferencia exacta (la resta entre el estado basal y el primer excitado de mayor multiplicidad) para una muestra de 8 átomos (Be, Mg, Ca, Sr, Ar, Kr, Zn y Cd).

El coeficiente de correlación es mejor para la aproximación presentada en el Capítulo 2 (0.999), pero las desviaciones estándar de las diferencias con las experimentales son similares (0.116 para la de *core* congelado y 0.146 para la otra). Se nota una mejor concordancia en los átomos que tienen diferencias de energía singlete-triplete pequeñas para ambas aproximaciones. En los halocarbonos analizadas en el Capítulo 2, las diferencias de energía singlete-triplete están dentro de este rango de valores en donde la aproximación es buena, por lo que se podría pensar que la aproximación de *core* congelado predeciría correctamente las diferencias de energía verticales de esos sistemas, que es algo que se tratará de probar en el futuro.

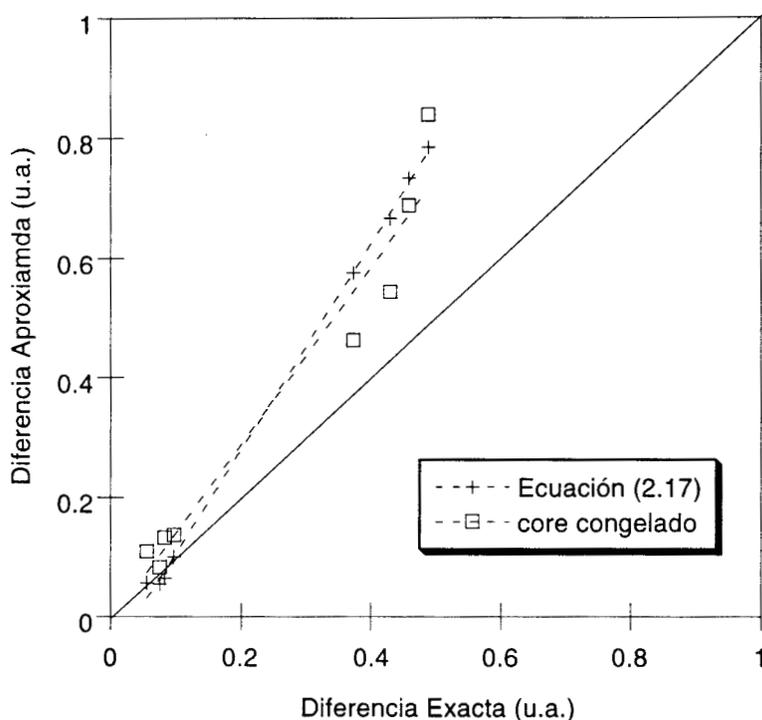


Figura 5.2. Diferencias de energía singlete-triplete en átomos utilizando la ecuación (2.17) y la aproximación de *core* congelado (ec. 4.39) con el funcional de GL. Las líneas punteadas corresponden a los ajustes lineales con coeficientes de correlación 0.999 y 0.974 respectivamente.

### 5.3 Electronegatividades, Durezas, Potenciales de Ionización y Afinidades Electrónicas dentro de la Teoría de Funcionales de la Densidad Espín Polarizado.

A continuación se presenta la comparación de los resultados obtenidos en el Capítulo 3 de esta tesis para calcular potenciales de ionización, afinidades electrónicas, durezas y electronegatividades, con dos aproximaciones que se han propuesto dentro de la TFD espín polarizado para estimar estas mismas cantidades.

Una es la teoría de Ghosh usando los parámetros de reactividad que aparecen en la TFD espín polarizado con el conjunto de densidades por espín alfa y beta y que se ha sido revisada en el Capítulo 1.

La otra metodología, es la usada por Robles y Bartoloti,<sup>68</sup> en la que para calcular la electronegatividad emplean un estado de transición que involucra cambios de  $N-\delta$  a  $N+\delta$  con valores de  $\delta$  entre 0 y 1. De esta manera para sus cálculos hacen distinciones entre que orbitales están cambiando en el proceso y por medio de éstos se aproximan las electronegatividades. El potencial de ionización lo calculan utilizando el estado de transición de Slater<sup>13</sup> ( $I = -\epsilon_H$ , con ocupación 1/2) y la afinidad electrónica a partir de la definición de electronegatividad de Mulliken.

En los cálculos de esta tesis se utilizó el funcional de GL, al igual que en el de Robles y Bartoloti. Pero en el caso de Ghosh, se usa una aproximación local corregida por la autointeracción (SIC).<sup>16(g)</sup>

En la Figura 5.3 se puede observar que la aproximación propuesta en la tesis, al igual que la de Robles y Bartoloti, en general, siguen las tendencias de las cantidades experimentales y en algunos casos se acercan de manera satisfactoria al valor numérico. Con respecto a la aproximación de Ghosh, la afinidad electrónica no tiene estructura y siempre predice valores muy pequeños de ésta. Pero al sumar para la electronegatividad, o restar para la dureza, sus valores llevan las tendencias correctas.

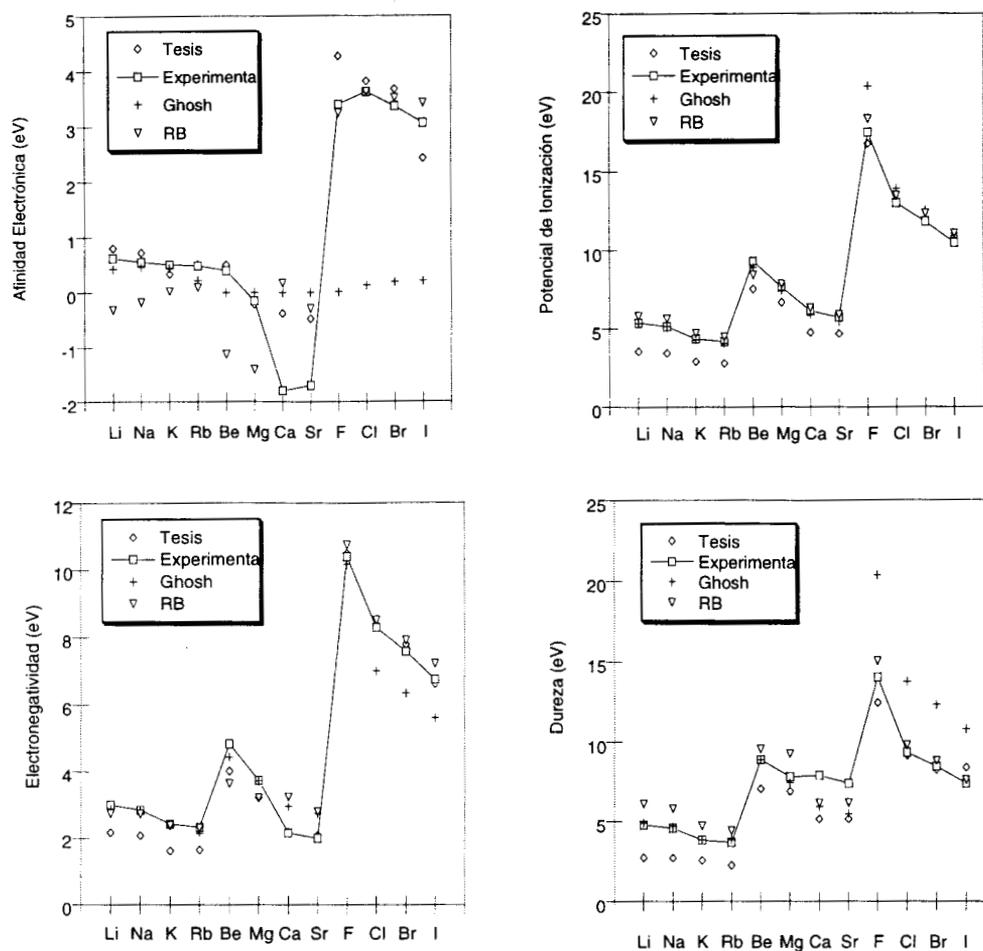


Figura 5.3. Comparación de la aproximación propuesta en esta tesis, para el cálculo de potenciales de ionización afinidades electrónicas, durezas y electronegatividades (Capítulo 3) con otras de la TFD espín polarizado (Ghosh<sup>16(g)</sup> y Robles y Bartolotti(RB)<sup>68</sup>)

## 5. 4. CONCLUSIONES GENERALES

Aunque a lo largo de los capítulos los resultados se discutieron de manera amplia es necesario enfatizar algunos puntos, además de comentar el futuro del trabajo desarrollado:

- ✓ Es posible, mediante el uso de parámetros globales de la Teoría de Funcionales de la Densidad Espín Polarizado, predecir diferencias verticales de energía entre estados de diferente multiplicidad, independientemente del funcional de intercambio y correlación que se use en la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham. Para calcular diferencias adiabáticas es necesario introducir la contribución del potencial externo. En esta última aparecen cantidades no-locales de la misma teoría, que serían interesantes de explorar.
- ✓ La aproximación presentada en el Capítulo 3 resultó adecuada para el cálculo de potenciales de ionización, afinidades electrónicas, electronegatividades y durezas de átomos. Con la ventaja de que sólo depende de los eigenvalores de los orbitales frontera del estado basal. Aunque en este trabajo se aplicó en parámetros atómicos, es una aproximación general que puede servir para analizar estas cantidades en cualquier sistema químico.
- ✓ En cuanto a la aproximación de *core* congelado en Kohn-Sham, se puede concluir que, la electronegatividad puede ser estimada correctamente mediante el promedio de los orbitales frontera HOMO y LUMO, como se hace usando el Teorema de Koopmans. Sin embargo esta aproximación no es correcta para la dureza. Para el cálculo de afinidades electrónicas se debe usar un funcional de intercambio y correlación que calcule adecuadamente los eigenvalores de los orbitales virtuales.
- ✓ Las diferencias verticales de energía entre estados de diferente multiplicidad se reproducen bien con la aproximación de *core* congelado en Kohn-Sham. En las

diferencias pequeñas el término que predomina es la diferencia entre los eigenvalores de los orbitales que participan en el proceso, para los otros, la contribución debida a la autointeracción también es importante. Este término es pequeño si el LUMO alfa y el HOMO beta son de la misma capa.

- ✓ Es importante señalar que con la aproximación de *core* congelado solo se necesita la información del estado basal para poder calcular cualquier proceso que implique un cambio de energía. Se planea implementar esta aproximación en moléculas, donde la ventaja señalada anteriormente puede ser muy importante.
- ✓ En la comparación numérica con otras aproximaciones, la propuesta de la tesis es buena. Sin embargo lo interesante de la propuesta es resaltar el sentido físico de los parámetros globales generados por la Teoría de Funcionales de la Densidad Espín Polarizado y su relación con los problemas de reactividad química.
- ✓ En cuanto a parámetros locales, en el Apéndice 4 se presenta el análisis de la estabilidad de capas semillenas usando una de las funciones de Fukui. Los resultados apoyan la explicación, propuesta por Boyd, de que los sistemas prefieren la multiplicidad más alta porque en ella se incrementa la energía de atracción electrón núcleo. El efecto del funcional de intercambio y correlación usado no altera las conclusiones, pero muestra que el efecto más importante es la inclusión de la correlación más que la no localidad. Estos resultados muestran, también, como este tipo de parámetros pueden ser útiles en el estudio de reactividad química.

# APÉNDICE 1

## DETALLES COMPUTACIONALES

Se hicieron optimizaciones de geometría en los estados singulete y triplete de todos los halocarbonos utilizando el programa Gaussian 94.<sup>48</sup> Los conjuntos de bases utilizadas para cada átomo se muestran en la Tabla A1.1 y se tomaron del paquete deMon,<sup>69</sup> buscando siempre tener la misma calidad de la base en todos los átomos para tratar de avalar que las tendencias que se muestran sean significativas.

Tabla A1.1. Conjuntos de base utilizados en los cálculos de propiedades electrónicas en halocarbonos.

ÁTOMO	CALIDAD	CONTRACCIÓN
C	DZVP	(621/41/1*)
F	DZVP	(621/41/1*)
Cl	DZVP	(6321/521/1*)
Br	DZVP	(63321/5321/41+)
I	DZVP	(633321/53321/531*)
H	DZVPP	(41/1*)

Con el fin de analizar el papel de las inhomogeneidades de la densidad y el comportamiento asintótico del potencial efectivo en estos sistemas, se probaron los siguientes funcionales de intercambio y correlación: local (VWN)<sup>49</sup>, no-local (BPW91)<sup>50</sup> e híbrido (B3PW91)<sup>51</sup>. Las geometrías optimizadas para cada potencial de intercambio y correlación probados se muestran en las Tablas A1.2. En donde se han separado, por claridad, los resultados de ángulos y distancias de enlace.

Tabla A1.2.a. Distancias de enlace ( $\text{\AA}$ ) en halocarbonos con diferentes funcionales de intercambio y correlación.<sup>a</sup>

	C-X	LSDA		BPW91		B3PW91	
		<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	<sup>3</sup> B <sub>1</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	<sup>3</sup> B <sub>1</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	<sup>3</sup> B <sub>1</sub>
CHF	C-H	1.142 (1.138)	1.104	1.139	1.099	1.126	1.091
	C-F	1.314 (1.305)	1.312	1.338	1.335	1.319	1.322
CHCl	C-H	1.129	1.099	1.127	1.095	1.115	1.088
	C-Cl	1.699	1.656	1.729	1.683	1.709	1.673
CHBr	C-H	1.128	1.099	1.127	1.096	1.114	1.088
	C-Br	1.858	1.807	1.893	1.838	1.872	1.827
CHI	C-H	1.128	1.099	1.127	1.096	1.115	1.089
	C-I	2.064	1.998	2.102	2.035	2.083	2.025
CF <sub>2</sub>	C-F	1.311 (1.304)	1.318	1.334	1.339	1.313	1.323
	C-Cl	1.307	1.317	1.329	1.338	1.308	1.323
CFCl	C-F	1.307	1.317	1.329	1.338	1.308	1.323
	C-Cl	1.750	1.680	1.784	1.706	1.757	1.693
CFBr	C-F	1.302	1.314	1.322	1.335	1.303	1.320
	C-Br	1.933	1.841	1.975	1.874	1.944	1.857
CFI	C-F	1.299	1.312	1.319	1.333	1.300	1.318
	C-I	2.168	2.051	2.219	2.092	2.186	2.076
CCl <sub>2</sub>	C-Cl	1.732 (1.716)	1.674	1.762	1.700	1.735	1.686
	C-Cl	1.721	1.670	1.750	1.696	1.725	1.683
CClBr	C-Cl	1.721	1.670	1.750	1.696	1.725	1.683
	C-Br	1.905	1.831	1.946	1.864	1.914	1.848
CClI	C-Cl	1.717	1.668	1.743	1.695	1.720	1.681
	C-I	2.133	2.033	2.182	2.072	2.147	2.057
CBr <sub>2</sub>	C-Br	1.895 (1.740)	1.827 (1.74)	1.932	1.860	1.903	1.844
	C-Br	1.889	1.825	1.924	1.856	1.896	1.842
CBrI	C-Br	1.889	1.825	1.924	1.856	1.896	1.842
	C-I	2.119	2.027	2.158	2.070	2.130	2.053
Cl <sub>2</sub>	C-I	2.111	2.023	2.147	2.062	2.121	2.047

<sup>a</sup> Los valores entre paréntesis son experimentales (CHF, CCl<sub>2</sub>: Ref. 28; CF<sub>2</sub>: Ref. 30; CBr<sub>2</sub>: Ref. 33 )

Tabla A1.2.b. Ángulos de enlace (Grados) en halocarbonos con diferentes funcionales de intercambio y correlación.<sup>a</sup>

	LSDA		BPW91		B3PW91	
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	<sup>3</sup> B <sub>1</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	<sup>3</sup> B <sub>1</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	<sup>3</sup> B <sub>1</sub>
CHF	101.3	120.7	101.1	120.6	101.6	120.9
	(104.1)					
CHCl	101.6	126.1	101.1	125.5	101.9	125.8
CHBr	101.2	126.2	99.7	125.9	100.6	126.2
CHI	99.6	128.2	99.4	127.8	100.2	128.4
CF <sub>2</sub>	104.1	119.3	104.1	119.8	104.3	119.5
	(104.8)					
CFCI	105.9	122.9	106.1	123.1	106.2	122.9
CFBr	106.1	123.7	106.4	124.0	106.4	123.7
CFI	107.2	125.1	107.4	125.2	107.4	124.9
CCl <sub>2</sub>	109.2	128.2	109.4	128.1	109.6	130.5
	(109.2)					
CClBr	109.4	128.9	109.7	128.8	109.8	129.3
CClI	110.6	130.7	110.9	130.7	111.0	130.9
CBr <sub>2</sub>	109.4	129.2	109.9	129.4	110.0	129.3
	(~114)	(~150)				
CBrI	110.6	130.9	111.3	131.1	111.2	130.9
Cl <sub>2</sub>	111.6	132.7	112.1	132.7	112.2	132.9

<sup>a</sup> Los valores entre paréntesis son experimentales (CHF, CCl<sub>2</sub>: Ref. 28; CF<sub>2</sub>: Ref. 30; CBr<sub>2</sub>: Ref. 33 )

En los halocarbonos CHX, la distancia C-H es mayor para el funcional local, mientras que la distancia C-X es más larga en el no-local. Este comportamiento se observa tanto en el singulete como en el triplete. En los CXY (X,Y=F,Cl,Br,I) el potencial no-local predice distancias más largas y el local las más pequeñas. En general, las distancias calculadas con el potencial de intercambio y correlación local son las más cercanas a los valores experimentales, las diferencias son en promedio de 0.038 Å.

Por otra parte, en estas tablas se puede observar que, en los halocarbenos CHX, donde X=Cl, Br, I, la distancia C-H permanece prácticamente constante para cada potencial de intercambio y correlación usado, tanto en el triplete como en el singulete. Mientras que la distancia con el halógeno (C-X) aumenta a medida que se incrementa el número atómico y, como se ha observado en trabajos previos para el  $\text{CHCl}^{32}$ , las distancias de enlace para todos los halocarbenos CHX son más largas en el singulete que en el triplete. También, se puede generalizar que para halocarbenos con átomos más pesados (a partir de  $\text{CCl}_2$ ) las distancias de singulete a triplete siempre disminuyen.

El efecto del funcional de intercambio y correlación en los ángulos de enlace, es menos importante, que en las distancias. Las variaciones, en promedio, son de 0.4 grados, lo que indica que sobre este parámetro el cálculo con diferentes potenciales de intercambio y correlación no tiene un efecto importante.

En general, se puede decir que la diferencia en las geometrías del singulete y el triplete se da principalmente en el ángulo de enlace, el cual es siempre más pequeño en el singulete. Las distancias también cambian, pero en menor proporción y además no siempre en el mismo sentido, es decir, en algunos halocarbenos aumenta del singulete al triplete y en otros disminuye.

Con las energías de las geometrías optimizadas, se calcularon las diferencias de energía adiabáticas. Los resultados se encuentran en la tabla A1.3, en la que aparecen también los datos experimentales disponibles en la literatura y algunos otros que se han calculado mediante otros métodos teóricos.

Tabla A1.3. Diferencias de energía adiabáticas en halocarbenos. Todas las cantidades están en kcal/mol.

CXY	$\Delta E_{ST}(LSDA)$	$\Delta E_{ST}(BPW91)$	$\Delta E_{ST}(B3PW91)$	$\Delta E_{ST}(Exp.)$
CH <sub>2</sub>	-13.77	-16.33	-16.49	-9.11 <sup>a</sup> -12.22 <sup>b</sup> -9.0 <sup>c</sup>
CHF	12.41	9.80	8.64	11.3 <sup>a</sup> 11.5 <sup>d</sup> 12.9 <sup>e</sup>
CHCl	4.25	2.30	0.31	
CHBr	4.60	2.60	0.31	
CHI	3.37	1.53	-1.53	
CF <sub>2</sub>	55.15	50.12	48.45	56.6 <sup>a</sup> 55.8 <sup>b</sup> 57.5 <sup>c</sup>
CFCI	36.46	33.17	30.14	42.83 <sup>b</sup> 39.4 <sup>c</sup>
CFBr	34.16	30.95	27.58	
CFI	28.80	26.35	22.06	
CCl <sub>2</sub>	20.95	19.00	15.05	21.91 <sup>b</sup> 25.9 <sup>c</sup>
CClBr	19.76	17.92	13.63	
CClI	16.24	14.40	9.81	
CBr <sub>2</sub>	18.38	16.55	12.26	20.89 <sup>b</sup> 23.4 <sup>d</sup>
CBrI	15.32	13.48	9.19	
Cl <sub>2</sub>	12.87	11.03	6.13	15.73 <sup>b</sup> 15.3 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Experimental(CHF: Ref. 28; CH<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>: Ref. 30)

<sup>b</sup> LCGTO-LSD-VWN(Ref. 34), <sup>c</sup> Ref. 41,42 <sup>d</sup> Ref. 35

En todos los casos las diferencias de energía adiabáticas están mejor descritas por el potencial local, que es el que predice las diferencias más grandes. El potencial de intercambio y correlación híbrido siempre la subestima. Cuando la diferencia es pequeña, el funcional híbrido lo reduce en un orden de magnitud y en el CHI, incluso cambia la predicción del estado basal, esto es, predice que el más estable es el triplete. En esta tabla nos damos cuenta, que la mayoría de los halocarbenos, tienen como estado basal el singulete, excepto el CH<sub>2</sub> y el CHI con

el potencial híbrido. Por lo anterior, en el análisis presentado el Capítulo 2 se eliminaron estas dos moléculas.

Las diferencias de energía verticales se calculan a partir de la energía del estado basal, con la geometría optimizada y la energía del triplete con la geometría del singulete. Estas diferencias están reportadas en la Tabla A1.4.

Tabla A1.4. Diferencias de energía verticales para halocarbenos en kcal/mol.

CXY	$\Delta E_{ST}(\text{LSDA})$	$\Delta E_{ST}(\text{BPW91})$	$\Delta E_{ST}(\text{B3PW91})$
CH <sub>2</sub>	-2.31	-4.72	-5.41
CHF	18.88	16.56	15.63
CHCl	12.10	10.44	8.58
CHBr	12.56	10.88	8.73
CHI	11.64	9.79	7.35
CF <sub>2</sub>	62.36	57.20	55.84
CFCI	43.93	40.48	37.53
CFBr	41.36	37.99	34.62
CFI	35.54	32.79	28.80
CCl <sub>2</sub>	29.11	26.93	22.87
CClBr	27.42	25.43	21.14
CClI	23.59	21.76	16.85
CBr <sub>2</sub>	26.04	24.21	19.61
CBrI	22.67	20.22	15.93
Cl <sub>2</sub>	19.61	17.77	12.87

Las diferencias verticales siempre son mayores que las adiabáticas, ya que la contribución del cambio en el potencial externo debe ser negativa. Como se mencionó en el Capítulo 2, la diferencia es aproximadamente constante lo que da una relación lineal entre ambas.

En datos termoquímicos se ha mostrado que hacer la corrección a la energía de punto cero es importante, sobre todo si se quiere comparar con

resultados experimentales. Esta corrección toma en cuenta los efectos de las vibraciones moleculares que hay a 0 K. En la Tabla A1.5 se muestran las diferencias de energías adiabáticas tomando en cuenta esta corrección.

Tabla A1.5. Diferencias de energía adiabáticas tomando en cuenta la corrección de la energía del punto cero en halocarbonos (kcal/mol)

CXY	$\Delta E_{ST}(LSDA)$	$\Delta E_{ST}(BPW91)$	$\Delta E_{ST}(B3PW91)$
CHF	12.55	9.97	8.72
CHCl	4.41	2.50	0.43
CHBr	4.81	2.80	0.35
CF <sub>2</sub>	55.14	50.14	48.41
CFCI	36.62	33.35	30.24
CFBr	34.40	31.12	27.72
CFI	29.04	26.65	22.08
CCl <sub>2</sub>	21.30	19.28	15.25
CClBr	19.97	18.12	13.84
CClI	16.89	14.75	10.21
CBr <sub>2</sub>	18.58	16.80	12.50
CBrI	15.59	13.70	9.13
Cl <sub>2</sub>	12.96	11.11	6.07

Para el CH<sub>2</sub>, Gutsev y Ziegler<sup>34</sup> mostraron que la corrección del punto cero no es importante, pues corrige la diferencia por sólo 0.25 kcal/mol. De las Tablas A1.3 y A1.5 se puede ver que la máxima diferencia corresponde al CClI y es de 0.65 kcal/mol, con el potencial de intercambio y correlación local, por lo que se puede decir que esta corrección no es importante en toda la muestra de halocarbonos estudiada.

## APÉNDICE 2

### ELECTRONEGATIVIDAD DE PAULING.

La importancia de la escala de electronegatividades de Pauling es histórica, ya que fue la primera que se propuso para cuantificar este concepto. Es por esto, que aunque las demás escalas no son comparables directamente, pues tratan de cuantificar este concepto en forma diferente, siempre se tratan de relacionar con ella. Tales relaciones son empíricas, pues se busca únicamente a la función que escale de una electronegatividad a otra. En éste apéndice se relaciona la electronegatividad de Pauling con la de Mulliken, de la cual se habló en el Capítulo 3, de una manera menos empírica y se muestra que esta relación incluye la dureza.

La escala de Pauling se establece sobre el postulado de que el enlace covalente de la molécula A-B es similar en carácter a los enlaces de las moléculas A-A y B-B, y se espera que el valor de la energía de enlace sea intermedio entre los valores de las moléculas diatómicas  $A_2$  y  $B_2$ . Si se asume que el promedio aritmético de los dos valores de energía de enlace  $D(A_2)$  y  $D(B_2)$  es la energía del enlace covalente normal entre los átomos A y B, entonces el valor de la energía de enlace  $D_{AB}$  debe ser más grande o igual al promedio aritmético de las correspondientes energías de enlace de  $A_2$  y  $B_2$ . Esta energía adicional es debida al carácter iónico adicional del enlace y está definida como<sup>70</sup>:

$$\Delta = D_{AB} - \frac{1}{2} \{ D_{A_2} + D_{B_2} \} , \quad (\text{A2.1})$$

donde  $\Delta$  es lo que Pauling llamó la energía de resonancia iónica. Esta cantidad da información del carácter iónico del enlace y, por su definición, deber ser mayor o igual a cero. Pauling probó su postulado con éxito para una gran cantidad de

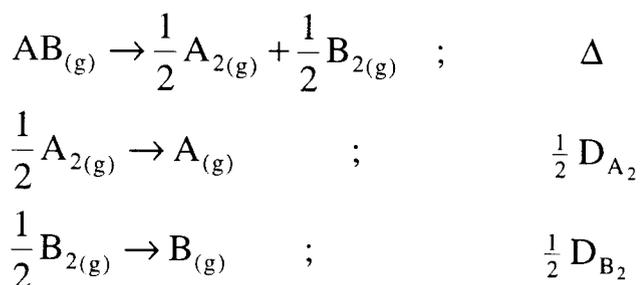
moléculas, pero cuando lo aplicó a los hidruros alcalinos (A-H; A = Li, Na, K, Rb, Cs)  $\Delta$  resultó ser negativa, por esta razón dio un nuevo postulado que se basa en el promedio geométrico y definió una nueva cantidad

$$\Delta' = D_{AB} - \left\{ D_{A_2} D_{B_2} \right\}^{1/2} \quad . \quad (A2.2)$$

La diferencia entre (A2.1) y (A2.2) es la manera en como se calcula el promedio entre las energías de disociación de enlace de las moléculas diatómicas, pero conceptualmente  $\Delta$  y  $\Delta'$  son iguales. Esto es, ambas dan cuenta del carácter iónico del enlace, por lo que  $\Delta'$  también debe ser mayor o igual a cero. Delta es una cantidad importante, ya que mediante ésta, Pauling definió su escala de electronegatividades. Algo interesante es que Pauling relacionó la energía de resonancia iónica con el calor de formación de la reacción



Esta relación puede demostrarse fácilmente por la Ley de Hess:



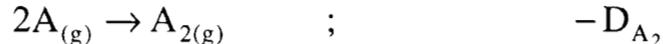
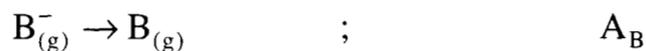
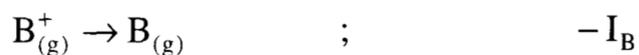
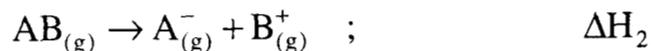
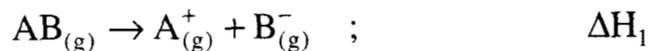
La combinación de estas reacciones dan como resultado la disociación de la molécula A-B y por lo tanto su energía de disociación es

$$D_{AB} = \Delta + \frac{1}{2} \left\{ D_{A_2} + D_{B_2} \right\} \quad , \quad (A2.4)$$

recuperando así la ecuación (A2.1). Además como  $\Delta > 0$ , quiere decir que la reacción (A2.3) debe ser exotérmica. Pero, ¿qué tiene que ver esta reacción con el carácter iónico de un enlace?

Para tratar de responder esta pregunta, se recurre nuevamente a la Ley de Hess para ver que parámetros adicionales están involucrados en el calor de la reacción mencionada, en donde se tenga mayor información del carácter iónico.

Si se combinan las reacciones



Se obtiene la reacción (A2.3), con

$$\Delta = \frac{1}{2}(\Delta H_1 + \Delta H_2) - \frac{1}{2}(\eta_A + \eta_B) - \frac{1}{2}(D_{A_2} + D_{B_2}), \quad (A2.5)$$

en donde  $\Delta H_1$  y  $\Delta H_2$  son los calores asociados a las reacciones de disociación heterolíticas, que en algunos casos pueden determinarse experimentalmente. De la ecuación (A2.5) se puede ver que el parámetro  $\Delta$  está determinado por el balance entre la formación de las especies iónicas, el rompimiento del enlace covalente y las durezas de cada especie. Es importante hacer notar que  $\Delta$  no sólo contiene términos que involucran especies cargadas, sino también tiene información de la parte covalente, con las energías de disociación de las diatómicas. La condición de que debe ser mayor o igual a cero, implica que

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 \geq (\eta_A + \eta_B) + (D_{A_2} + D_{B_2}) \quad , \quad (A2.6)$$

donde se ve que los calores de heterólisis están relacionadas con la dureza, como ya fue demostrado por Chatarraj.<sup>71</sup>

Por otro lado la diferencia de calores de heterólisis está dado por<sup>71</sup>

$$\Delta H_1 - \Delta H_2 = 2(\chi_A^M - \chi_B^M) \quad , \quad (A2.7)$$

donde  $\chi_A^M$  y  $\chi_B^M$  son las electronegatividades de A y B en la escala de Mulliken.

Entonces

$$\Delta H_1 = 2(\chi_A^M - \chi_B^M) + \Delta H_2 \quad , \quad (A2.8)$$

y substituyendo en la ecuación (A2.5)

$$\Delta = \Delta H_2 + (\chi_A^M - \chi_B^M) - \frac{1}{2}(\eta_A + \eta_B) - \frac{1}{2}(D_{A_2} + D_{B_2}) \quad . \quad (A2.9)$$

Pauling introduce su escala de electronegatividades a través de la relación

$$\Delta = k(\chi_A^P - \chi_B^P)^2 \quad . \quad (A2.10)$$

Aquí k puede escogerse de tal manera que la escala sea la misma con  $\Delta$  o  $\Delta'$ . Si combinamos esta ecuación con (A2.9) se tiene

$$k(\chi_A^P - \chi_B^P) = \sqrt{\Delta H_2 + (\chi_A^M - \chi_B^M) - \frac{1}{2}(\eta_A + \eta_B) - \frac{1}{2}(D_{A_2} + D_{B_2})} \quad . \quad (A2.11)$$

Con esta ecuación se muestra que la relación entre la electronegatividad de Pauling y la de Mulliken no es lineal y tiene involucrados otros parámetros de reactividad, lo que fortalece el argumento de que son totalmente diferentes. También se puede ver, como se había comentado en el Capítulo 3, que la relación con la dureza no es directa ni simple.

## APÉNDICE 3

### SEGUNDAS DERIVADAS FUNCIONALES EN EL GAS DE ELECTRONES

Las segundas derivadas de la energía de intercambio y correlación que aparece en las ecuaciones (4.19), (4.23) y (4.40) del Capítulo 4 tienen problemas al ser evaluadas pues el integrando se vuelve infinito en ciertas condiciones. En este apéndice se deducirán esas condiciones para la aproximación local, Dirac<sup>67</sup> para el intercambio y la parametrización de Perdew y Wang<sup>50(b)</sup> para la correlación.

#### A3.1 Intercambio de Dirac<sup>67</sup>

En la aproximación local al intercambio la energía se escribe como

$$E_X[\rho_\sigma] = 2^{1/3} C_X \int d\mathbf{r} \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) \quad , \quad (\text{A3.1})$$

donde  $C_X$  es una constante y  $\rho_{\sigma}$  es la densidad del espín  $\sigma$ . Definiendo  $e_x$  como

$$e_x(\rho_{\sigma}) = 2^{1/3} C_X \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) \quad , \quad (\text{A3.2})$$

en general, cuando  $e_x$  depende de la densidad y de las derivadas de la densidad, la derivada funcional de  $E_x$  está dada por:

$$\frac{\delta E_X}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} = \frac{\partial e_x}{\partial \rho_i(\mathbf{r})} - \nabla \cdot \left( \frac{\partial e_x}{\partial \nabla \rho_i(\mathbf{r})} \right) + \nabla^2 \left( \frac{\partial e_x}{\partial \nabla^2 \rho_i(\mathbf{r})} \right) \quad . \quad (\text{A3.3})$$

Como  $e_x$  no tiene contribuciones por gradientes y laplacianos de la densidad, entonces el segundo y tercer término de la ecuación anterior es cero y, así,

$$\frac{\delta E_x}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} = 2^{1/3} C_x \frac{\partial}{\partial \rho_i} \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) = 2^{1/3} \frac{4}{3} C_x \rho_i^{1/3}(\mathbf{r}) \quad , \quad (\text{A3.5})$$

que también puede escribirse como

$$\frac{\delta E_x}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} = 2^{1/3} \frac{4}{3} C_x \int d\mathbf{r}' \rho_i^{1/3}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad , \quad (\text{A3.6})$$

donde  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  es la función delta de Dirac. Ahora, la segunda derivada está dada por la siguiente expresión

$$\frac{\delta^2 E_x}{\delta \rho_j(\mathbf{r}') \delta \rho_i(\mathbf{r})} = 2^{1/3} \frac{4}{9} C_x \rho_i^{-2/3}(\mathbf{r}') \delta_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad , \quad (\text{A3.7})$$

donde  $\delta_{ij}$  es la delta de Kronecker.

La integral en donde aparece la contribución de intercambio tiene la forma

$$\sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 E_x[\rho_{\sigma}]}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \delta \rho_{\lambda}(\mathbf{r}')} \Delta \rho_{\lambda}(\mathbf{r}') \Delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad . \quad (\text{A3.8})$$

Si se sustituye la ecuación (A3.7) para la segunda derivada de la energía de intercambio se tiene:

$$\sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{4}{9} 2^{1/3} C_x \rho_{\sigma}^{-2/3}(\mathbf{r}') \delta_{\lambda\sigma} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Delta \rho_{\lambda}(\mathbf{r}') \Delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad . \quad (\text{A3.9})$$

Si se hace uso de las propiedades de la delta de Kronecker en esta expresión se obtiene que

$$\sum_{\lambda} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{4}{9} 2^{1/3} C_X \rho_{\lambda}^{-2/3}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Delta\rho_{\lambda}(\mathbf{r}') \Delta\rho_{\lambda}(\mathbf{r}) \quad , \quad (\text{A3.10})$$

la cual al ser integrada sobre  $\mathbf{r}'$  se transforma en

$$\sum_{\lambda} \frac{4}{9} 2^{1/3} C_X \int d\mathbf{r} \frac{|\Delta\rho_{\lambda}(\mathbf{r})|^2}{\rho_{\lambda}^{2/3}(\mathbf{r})} \quad . \quad (\text{A3.11})$$

La sumatoria que queda en esta ecuación es sobre el espín alfa y beta. En el cambio que se esta analizando  $\Delta\rho$  está dada por la densidad del LUMO alfa y la del HOMO beta, que son los que intervienen en el proceso. Así la ecuación (A3.11) toma la forma

$$\frac{4}{9} 2^{1/3} C_X \left[ \int d\mathbf{r} \frac{|\rho_{L_{\alpha}}(\mathbf{r})|^2}{\rho_{\alpha}^{2/3}(\mathbf{r})} + \int d\mathbf{r} \frac{|\rho_{H_{\beta}}(\mathbf{r})|^2}{\rho_{\beta}^{2/3}(\mathbf{r})} \right] \quad (\text{A3.13})$$

Por otro lado, al tomar el límite cuando  $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$  en las ecuaciones de KS,

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[\rho_{\sigma}]}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \right\} \psi_i^{\sigma} = \varepsilon_i \psi_i^{\sigma} \quad , \quad (\text{A3.14})$$

se obtiene que

$$\nabla^2 \psi_i^{\sigma} = -2\varepsilon_i \psi_i^{\sigma} \quad , \quad (\text{A3.15})$$

cuya solución es<sup>1(d)</sup>

$$\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) \approx e^{-\sqrt{2|\varepsilon_i|}r} \quad (\text{A3.16})$$

o, en términos de la densidad

$$\rho_i^{\sigma}(\mathbf{r}) \approx e^{-2\sqrt{2|\varepsilon_i|}r} \quad (\text{A3.17})$$

Si se sustituye esta solución en el primer integrando de la ecuación (A3.13), en el límite cuando  $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ , se llega a

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{|\rho_{L\alpha}(\mathbf{r})|}{\rho_{\alpha}^{2/3}(\mathbf{r})} \approx \frac{\left| e^{-2\sqrt{2}|\epsilon_{L\alpha}|r} \right|^2}{\left( e^{-2\sqrt{2}|\epsilon_{H\alpha}|r} \right)^{2/3}} = e^{4r\sqrt{2}\left(\frac{1}{3}\sqrt{|\epsilon_{H\alpha}|} - \sqrt{|\epsilon_{L\alpha}|}\right)}, \quad (\text{A3.18})$$

donde se ha considerado que el comportamiento asintótico de la densidad de espín alfa va como la densidad del HOMO alfa. Para que este término se cancele en este límite, esto es, para que la primera integral de la ecuación (A3.13) no diverja se debe cumplir que

$$\frac{1}{3}\sqrt{|\epsilon_{H\alpha}|} - \sqrt{|\epsilon_{L\alpha}|} < 0, \quad (\text{A3.19})$$

o también

$$|\epsilon_{H\alpha}| < 9|\epsilon_{L\alpha}|. \quad (\text{A3.20})$$

De manera análoga para la segunda integral, los eigenvalores de los orbitales frontera beta, deben de guardar la siguiente relación

$$|\epsilon_{H\beta}| < 9|\epsilon_{L\beta}|. \quad (\text{A3.21})$$

Siempre que las ecuaciones (A3.20) y (A3.21) se cumplan se garantiza que la contribución del intercambio al cambio de energía tiene un valor finito. Por lo tanto estas condiciones deben incorporarse para poder calcular los cambios descritos en el capítulo 4.

### A3.2 Correlación de Perdew y Wang<sup>50(b)</sup>

En general, la aproximación local al funcional de correlación tiene la forma

$$E_C[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_C(r_s, \xi) \quad (\text{A3.22})$$

donde

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (\text{A3.23})$$

es el parámetro de densidad con

$$\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta \quad (\text{A3.24})$$

y

$$\xi = \left( \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \right) = \frac{\rho_s}{\rho} \quad (\text{A3.25})$$

es la polarización de espín relativa.

La primera derivada funcional de la energía de correlación de la ecuación (A3.22) es

$$v_\sigma^C = \frac{\delta E_C}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})} = \varepsilon_C(r_s, \xi) - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \varepsilon_C}{\partial r_s} + (\text{sgn } \sigma - \xi) \frac{\partial \varepsilon_C}{\partial \xi}, \quad (\text{A3.26})$$

donde

$$\frac{\partial(\rho_\alpha - \rho_\beta)}{\partial \rho_\sigma} = \text{sgn } \sigma = \begin{cases} 1 & \text{si } \sigma = \alpha \\ -1 & \text{si } \sigma = \beta \end{cases} \quad (\text{A3.27})$$

Lo que nos interesa es la segunda derivada del funcional de la energía de correlación para evaluar las integrales que aparecen en las ecuaciones (4.19), (4.23) y (4.40) del Capítulo 4. Esta segunda derivada se ve como

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_{\sigma}^C}{\partial \rho_{\lambda}} = \frac{\delta^2 E_C}{\delta \rho_{\lambda}(\mathbf{r}') \delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 \left[ -\frac{2r_s}{9} \frac{\partial \epsilon_C}{\partial r_s} - \frac{r_s^2}{9} \frac{\partial^2 \epsilon_C}{\partial r_s^2} + \right. \\ \left. + \frac{r_s}{3} \frac{\partial^2 \epsilon_C}{\partial r_s \partial \xi} (2\xi - \{\text{sgn} \lambda + \text{sgn} \sigma\}) + (\text{sgn} \sigma - \xi)(\text{sgn} \lambda - \xi) \frac{\partial^2 \epsilon_C}{\partial \xi^2} \right] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (\text{A3.28})$$

En particular para la parametrización de Perdew y Wang

$$\begin{aligned} \epsilon_C(r_s, \xi) = \epsilon_C(r_s, 0) + \alpha_C(r_s) \frac{f(\xi)}{f''(0)} (1 - \xi^4) + \\ + [\epsilon_C(r_s, 1) - \epsilon_C(r_s, 0)] f(\xi) \xi^4 \end{aligned} \quad (\text{A3.29})$$

donde  $r_s$  y  $\xi$  están definidos en la ecuación (A3.23) y (A3.25),

$$\alpha_C(r_s) = \left. \frac{\partial^2 \epsilon_C(r_s, \xi)}{\partial \xi^2} \right|_{\xi=0} \quad (\text{A3.30})$$

y

$$f(\xi) = \frac{\left[ (1+\xi)^{\frac{4}{3}} + (1-\xi)^{\frac{4}{3}} - 2 \right]}{\left( 2^{\frac{4}{3}} - 2 \right)} \quad (\text{A3.31})$$

que cumple con  $f(0)=1$  y  $f(1)=1$ .

De acuerdo a estas definiciones, las derivadas de  $\epsilon_C$  necesarias para evaluar la ecuación (A3.28) son

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon_C}{\partial r_S} = & \left. \frac{\partial \epsilon_C(r_S, \xi)}{\partial r_S} \right|_{\xi=0} + \frac{f(\xi)}{f''(0)} (1-\xi^4) \frac{\partial \alpha_C}{\partial r_S} + \\ & + f(\xi) \xi^4 \left[ \left. \frac{\partial \epsilon_C(r_S, \xi)}{\partial r_S} \right|_{\xi=1} - \left. \frac{\partial \epsilon_C(r_S, \xi)}{\partial r_S} \right|_{\xi=0} \right], \end{aligned} \quad (A3.32)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \epsilon_C}{\partial r_S^2} = & \left. \frac{\partial^2 \epsilon_C(r_S, \xi)}{\partial r_S^2} \right|_{\xi=0} + \frac{f(\xi)}{f''(0)} (1-\xi^4) \frac{\partial^2 \alpha_C}{\partial r_S^2} + \\ & + f(\xi) \xi^4 \left[ \left. \frac{\partial^2 \epsilon_C(r_S, \xi)}{\partial r_S^2} \right|_{\xi=1} - \left. \frac{\partial^2 \epsilon_C(r_S, \xi)}{\partial r_S^2} \right|_{\xi=0} \right], \end{aligned} \quad (A3.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \epsilon_C}{\partial \xi^2} = & \frac{\alpha_C(r_S)}{f''(0)} \left[ (1-\xi^4) \frac{\partial^2 f(\xi)}{\partial \xi^2} - 12 \xi^2 f(\xi) - 8 \xi^3 \frac{\partial f(\xi)}{\partial \xi} \right] + \\ & + [\epsilon_C(r_S, 1) - \epsilon_C(r_S, 0)] \left[ \xi^4 \frac{\partial^2 f(\xi)}{\partial \xi^2} + 12 \xi^2 f(\xi) + 8 \xi^3 \frac{\partial f(\xi)}{\partial \xi} \right], \end{aligned} \quad (A3.34)$$

y

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \epsilon_C}{\partial \xi \partial r_S} = & \frac{1}{f''(0)} \frac{\partial \alpha_C(r_S)}{\partial r_S} \left[ (1-\xi^4) \frac{\partial f(\xi)}{\partial \xi} - 4 \xi^3 f(\xi) \right] + \\ & + \left[ \left. \frac{\partial \epsilon_C(r_S, \xi)}{\partial r_S} \right|_{\xi=1} - \left. \frac{\partial \epsilon_C(r_S, \xi)}{\partial r_S} \right|_{\xi=0} \right] \left[ \xi^4 \frac{\partial f(\xi)}{\partial \xi} + 4 \xi^3 f(\xi) \right]. \end{aligned} \quad (A3.35)$$

Como puede verse, en la ecuación (A3.34) aparece la segunda derivada de  $f$  con respecto a  $\xi$ . Esta es la derivada que causa problemas de convergencia, ya que cuando  $\xi = \pm 1$ , la derivada

$$\frac{\partial^2 f(\xi)}{\partial \xi^2} = \frac{2}{9\left(2^{\frac{1}{3}} - 1\right)} \left[ (1 + \xi)^{-\frac{2}{3}} - (1 - \xi)^{-\frac{2}{3}} \right] , \quad (\text{A3.36})$$

está indeterminada. De acuerdo a la ecuación (A3.25), lo anterior se cumple cuando

$$\rho_\alpha \gg \rho_\beta \quad . \quad (\text{A3.34})$$

Esto se da en los átomos de capa abierta como el C y el N, donde existe un mayor número de electrones alfa que beta, así que en esta clase de átomos se tendrán problemas en la evaluación de la segunda derivada del funcional de correlación que se tiene que evaluar en la aproximación core congelado.

### A3.3 Derivadas en Funcionales Locales Espín Polarizado

En esta sección se muestran relaciones matemáticas que pueden ser útiles para obtener la derivada de cualquier funcional de correlación de la forma,  $F = \int d\mathbf{r} f(r_s, \xi)$ , donde  $r_s$  y  $\xi$  están dadas por la ecuación A3.23 y A3.25 respectivamente.

Por la regla de la cadena, la derivada funcional de  $F$  con respecto a  $\rho_\sigma$  esta dada por

$$\begin{aligned} \frac{\delta f(r_s, \xi)}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})} = & \left( \frac{\delta f}{\delta r_s} \right)_{\xi} \left( \frac{\partial r_s}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right) \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \rho_\sigma(\mathbf{r})} \right) + \\ & + \left( \frac{\delta f}{\delta \xi} \right)_{r_s} \left( \left( \frac{\partial \xi}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right)_{\rho_s} \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \rho_\sigma(\mathbf{r})} \right) + \left( \frac{\partial \xi}{\partial \rho_s(\mathbf{r})} \right)_{\rho} \left( \frac{\partial \rho_s(\mathbf{r})}{\partial \rho_\sigma(\mathbf{r})} \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{A3.35})$$

donde  $\sigma$  representa el espín alfa o beta. Las derivadas que aparecen en la ecuación (A3.35) son

$$\left( \frac{\partial r_s}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right) = -\frac{r_s}{3\rho(\mathbf{r})} \quad , \quad (\text{A3.36})$$

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right)_{\rho_s} = -\frac{\xi}{\rho(\mathbf{r})} \quad , \quad (\text{A3.37})$$

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial \rho_s(\mathbf{r})} \right)_{\rho} = \frac{\xi}{\rho_s(\mathbf{r})} \quad , \quad (\text{A3.38})$$

$$\text{como } \rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma'} \rho_{\sigma'} \quad ,$$

$$\left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \rho_\sigma(\mathbf{r})} \right) = 1 \quad (\text{A3.39})$$

y la  $\rho_s$  es la diferencia de las densidades por espín, entonces

$$\left( \frac{\partial \rho_s(\mathbf{r})}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right) = \text{sgn } \sigma = \begin{cases} 1 & \text{si } \sigma = \alpha \\ -1 & \text{si } \sigma = \beta \end{cases} \quad (\text{A3.40})$$

Así la ecuación (A3.35) se reduce a

$$\frac{\delta f(\mathbf{r}_s, \xi)}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})} = \frac{1}{\rho(\mathbf{r})} + \left[ -\frac{r_s}{3} \left( \frac{\delta f}{\delta r_s} \right)_\xi + (\text{sgn } \sigma - \xi) \left( \frac{\delta f}{\delta \xi} \right)_{r_s} \right] \quad (\text{A3.41})$$

## APÉNDICE 4

### FUNCIONES DE FUKUI Y LA ESTABILIDAD DE CAPAS SEMILLENAS.

La multiplicidad es un concepto utilizado en química muy frecuentemente y tiene un origen experimental. Lo mismo que la Regla de Hund, que establece que el estado basal de un átomo es aquel que tiene la mayor multiplicidad, es decir el mayor número de electrones desapareados. Esta regla empírica, se trató de racionalizar con la idea de que el estado de mayor multiplicidad era el más estable debido a que tenía una menor repulsión electrón-electrón.<sup>13</sup> Sin embargo cálculos precisos han demostrado que esto no se cumple en muchos casos.<sup>72</sup>

Boyd<sup>24</sup> propuso una nueva explicación a la regla de Hund. Ésta se basa en que la clave para entender las diferencias entre el estado basal y el primer estado excitado de menor multiplicidad es la diferencia en la energía de atracción electrón-núcleo. El sentido físico detrás de esta nueva explicación es la correlación entre electrones de espín paralelo: esta correlación aparta los electrones del mismo espín y hace que el apantallamiento sea menor en el estado de mayor multiplicidad y por lo tanto exista una mayor energía de atracción electrón-núcleo.

Recientemente, Vargas y Galván<sup>23</sup>, probaron que una función de Fukui generalizada,  $f_{NS}(\mathbf{r})$  (ec. 1.39), resultó ser útil en el análisis de la estabilidad de capas semillenas a la luz de la explicación de Boyd para la regla de Hund. Este análisis se resume enseguida.

A número de electrones constante, el cambio en la densidad a primer orden en  $N_s$  es

$$\delta\rho(\mathbf{r}) \equiv \left( \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial N_s} \right)_{N, v(\mathbf{r})} dN_s \quad (\text{A4.1})$$

En donde el punto de referencia para la expansión en series de Taylor es el estado basal. Si se usa la aproximación de diferencias finitas en la ecuación (A4.1) y se identifica la derivada con la  $f_{NS}(\mathbf{r})$  (ec. (1.45)), que es un parámetro local de la TFD espín polarizado, se llega a

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = (\rho^l(\mathbf{r}) - \rho^h(\mathbf{r})) \cong f_{NS}(\mathbf{r})(N_S^l - N_S^h) \quad (\text{A4.2})$$

Donde  $N_S^l$  es el número de espín de multiplicidad baja y  $N_S^h$  es el número de espín de alta multiplicidad. Como se había mencionado anteriormente la curva de la Energía en función de  $N_S$  es discontinua en el estado basal, esta discontinuidad es mapeada a propiedades como la densidad de carga. Consecuentemente la derivada de la ecuación se toma en la dirección hacia menores multiplicidades. En la figura (A4.1) se muestra las funciones generalizadas de Fukui ( $f_{NS}(\mathbf{r})$ ) para B, C, N, O y F en el estado basal para dos funcionales de intercambio; un local (Dirac<sup>67</sup>), un no local (B88<sup>50(a)</sup>) y uno de intercambio y correlación (Gunnarsson y Lundqvist, GL<sup>61</sup>), en ellas se muestra una descripción de las redistribuciones de carga cuando cambia la multiplicidad. Se calcularon por una derivación numérica de cinco puntos con un paso de 0.02. En este tipo de procesos de la ecuación (A4.2),  $N_S^l - N_S^h$  es negativo: entonces las regiones positivas en la Figura (A4.1) están relacionadas con la disminución de carga en el estado de menor multiplicidad con respecto al de mayor multiplicidad.

En la misma figura se puede observar, para todos los funcionales probados, que esto ocurre en las regiones cercanas al núcleo, de aquí se concluye que en el estado de mayor multiplicidad hay una acumulación de carga en ésta región. Por otra parte también se observa que esta acumulación de carga es mayor entre mayor sea el número de electrones desapareados. Estas observaciones están de acuerdo con la nueva explicación de la Regla de Hund establecida por Boyd.

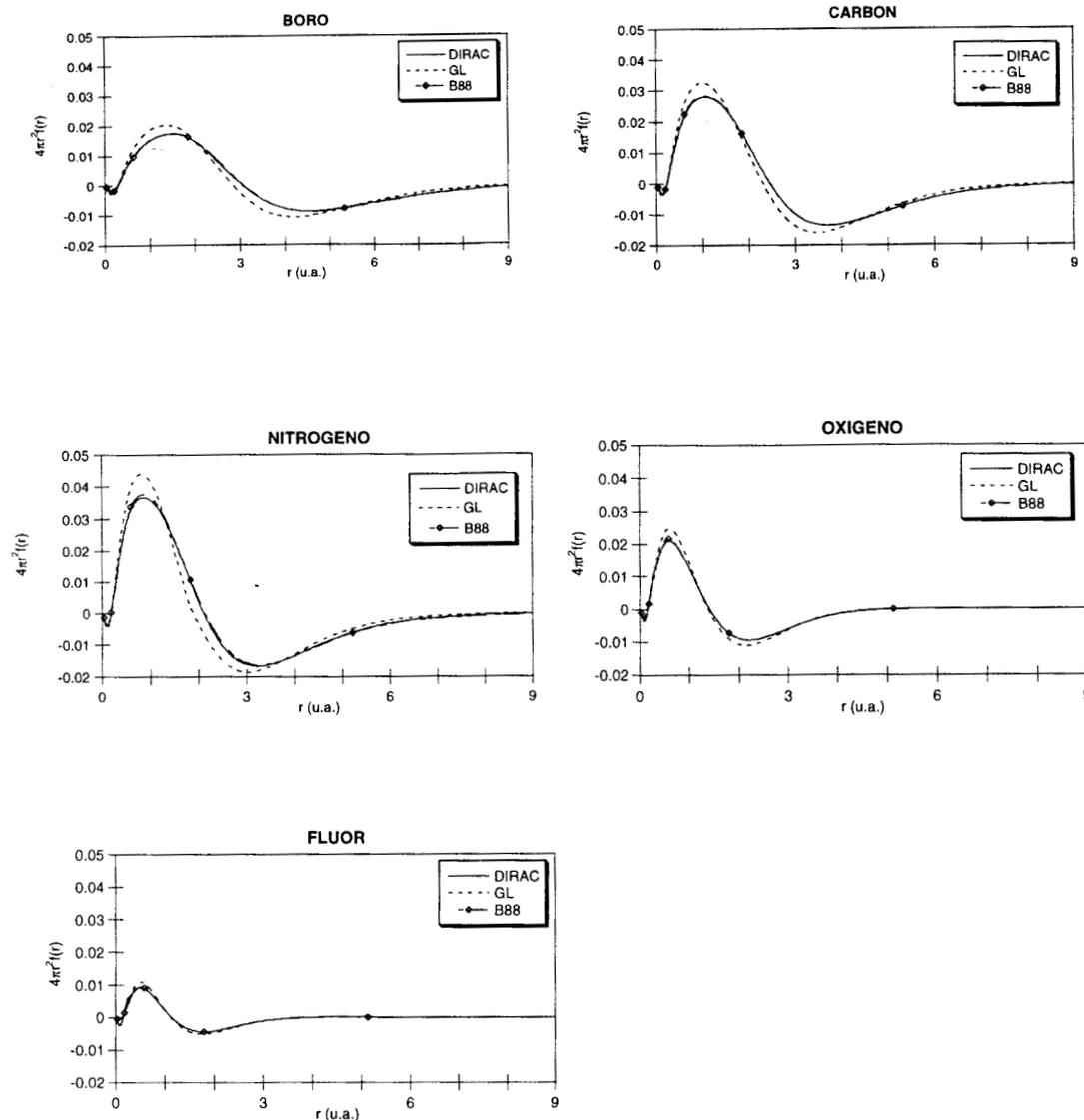


Figura A4.1. Funciones de distribución radial del coeficiente de respuesta local  $f_{NS}$  para átomos de  $Z=5$  a  $Z=9$ , con diferentes funcionales de intercambio y correlación.

La acumulación de carga cerca del núcleo es mayor cuando se incluye un funcional de intercambio y correlación en el cálculo, esta diferencia es más importante para el nitrógeno y menos para el fluor. Entre las funciones de Fukui

calculadas con un funcional local y un funcional no local no existe ninguna diferencia que altere las tendencias observadas.

Se encontró que esta acumulación de carga cerca del núcleo en el estado de mayor multiplicidad tiene su origen en que las densidades de espín alfa y beta no tienen una respuesta simétrica a los cambios del número de espín. Esto es, cuando  $N_s$  aumenta la densidad electrónica alfa se contrae hacia el núcleo; el resultado final es un incremento en la energía de atracción electrón núcleo. Además de éstas evidencias se encuentra una relación directa del cambio en la energía de atracción electrón núcleo ( $\Delta V_{ne}$ ) y la función de Fukui  $f_{NS}(\mathbf{r})$  por la ecuación

$$\Delta V_{ne} \cong \left[ \int v(\mathbf{r}) f_{NS}(\mathbf{r}) \right] \Delta N_S \quad (\text{A4.3})$$

La cual es obtenida al escribir la diferencial de  $V_{ne}$  usando la regla de la cadena. Los resultados numéricos de la ecuación (A4.3) se muestran en la tabla A4.1, en ellos se observa que en el nitrógeno, que tiene capa semillena, el cambio en la energía de atracción electrón-núcleo es mayor y que éste disminuye conforme la capa se va llenando.

Tabla A4.1 Diferencias de energía electrón-núcleo entre el estado basal y el primer excitado de más baja multiplicidad con diferentes funcionales de intercambio y correlación para algunos átomos con valores de  $Z=5$  a  $Z=9$

Átomo	Dirac <sup>67</sup> (ec. A4.3)	B88 <sup>50(a)</sup> (ec. A4.3)	GL <sup>61</sup> (ec. A4.3)	SCF(ref. 73)
B	0.07882	0.07779	0.08683	
C	0.16117	0.15976	0.17541	0.14592
N	0.25462	0.26068	0.27863	0.24885
O	0.12573	0.13700	0.15806	0.18887
F	0.04968	0.06425	0.07330	

La observación de la figura A4.1, con respecto a los funcionales de intercambio y correlación probados, se mapea en las cantidades mostradas en la tabla. Esto es, cuando se incluye correlación en los cálculos el cambio en la

energía de atracción electrón-núcleo es mayor, incluir no localidad parece no afectar esta cantidad, ni la topología de la función de Fukui.

Las tendencias discutidas para la Figura A4.1 y la Tabla A4.1 están de acuerdo con la idea de la estabilidad de capas semillenas como una consecuencia de las redistribuciones de carga inducidas por la correlación de Fermi.

**REFERENCIAS**

- (1) (a) Kohn, W., Becke, A. D., Parr, R. G., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974 (b) Parr, R. G. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1983**, *34*, 631 (c) Parr, R. G. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 701 (d) Parr, R. G.; Yang W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, **1989**
- (2) Hohenberg, P., Kohn, W., *Phys Rev. B*, **1964**, *136*, 864.
- (3) Parr, R. G., Donnelly, R. A., Levy, M., Palke, W. E. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3801.
- (4) Parr, R. G., Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512
- (5) Pearson, R. G. *Science*, **1966**, *151*, 172
- (6) Yang, W., Parr, R. G. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1985**, *82*, 6723
- (7) (a) Datta, D. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2409 (b) Gázquez, J. L., Martínez, A., Méndez, F. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *34*, 4059 (c) Harbola, M. K. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1992**, *89*, 1036 (d) Pearson, R. G. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 403 (e) Pearson, R. G. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 734 (f) Pearson, R. G. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1423 (g) Pearson, R. G. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1423 (h) Pearson, R. G. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1989 (i) Pearson, R. G., Palke, W. E. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3283
- (8) Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1987**, *69*, 561
- (9) Zhou, Z., Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7371
- (10) Szabo, A., Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, New York, **1989**
- (11) Parr, R. G., Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *105*, 4049
- (12) Yang, W., Parr, R. G., Pucci, R. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 2862

- (13) Slater, J. C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*; McGraw-Hill: New York, **1974**, Vol. 4
- (14) Gosh, S. K., *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *49*, 239
- (15) Nalewajski, R. F., Korchowicz, J., Zhou, Z. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1988**, *22*, 349
- (16) (a) Ghanty, T. K.; Ghosh, S. K. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1951 (b) Ghanty, T. K.; Ghosh, S. K. *J. A. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8801 (c) Ghanty, T. K.; Ghosh, S. K. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6512 (d) Ghanty, T. K.; Ghosh, S. K. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1840 (e) Ghanty, T. K.; Ghosh, S. K. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9197 (f) Ghanty, T. K.; Ghosh, S. K. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9197 (g) Ghanty, T. K.; Ghosh, S. K. *J. A. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3943
- (17) Galván, M.; Vela, A.; Gázquez, J. L. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6470
- (18) von Barth, U., Hedin, L. *J. Phys. Chem.* **1972**, *5*, 1629
- (19) Vosko, J. H., Perdew J. P. *Can. J. Phys.* **1975**, *53*, 1385
- (20) Kohn, W., Sham, L. *J. Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133
- (21) Janak, J. F. *J. Phys. Rev. B.* **1978**, *18*, 7165
- (22) Galván, M.; Vargas, R. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1625
- (23) Vargas, R., Galván, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14651
- (24) Boyd, R. J. *Nature* **1984**, *310*, 480
- (25) *Reactive Intermediates*; editado por M. Jones y R. A. Moss; Wiley: New York, **1981**
- (26) Kirmse, W. *Carbene Chemistry*; Academic: New York, **1971**
- (27) Davidson, E. R. in *Diradicals*; editado por W. T. Barden, Wiley: New York, **1982**
- (28) Suzuki, T., Saita, S., Hirota, E. *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, *90*, 447
- (29) Kirchoff, W. H., Lide, D. R., Powell, F. X. *J. Mol. Spectrosc.* **1973**, *47*, 491

- (30) Koda, S. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *55*, 353
- (31) Koda, S. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *66*, 383
- (32) Mujitake, M., Hirota, E. *J. Chem. Phys.* **1982**, *66*, 383
- (33) Ivery, R. C., Schultze, P. D., Leggett, T. L., Kohl, D. A. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 3174
- (34) Gutzev, G. L.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7220
- (35) Russo, N.; Sicilia, E.; Toscano, M. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5031.
- (36) Russo, N.; Sicilia, E.; Toscano, M. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 245.
- (37) Irikura, K. K.; Goddard, W. A., III; Beauchamp, J. L. *J. A. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 48
- (38) Khodabandeh, S.; Carter, E. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4360.
- (39) García, V. M.; Castell, O.; Reguero, M.; Caballol, R. *Mol. Phys.* **1996**, *87*, 1395
- (40) Matzinger, S.; Fulscher, M. P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10747
- (41) Shin, K.; Hamilton, T. P.; Schaefer, H. F., III. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2063
- (42) Carter, E. A.; Goddard, W. A., III. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 998
- (43) Carter, E. A.; Goddard, W. A., III. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4651
- (44) Carter, E. A.; Goddard, W. A., III. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1752
- (45) Bauschlicher, C. W.; Schaefer, H. F., III; Bagus, P. S. *J. A. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7106
- (46) Clauberg, H.; Minsek, D. W.; Chen, P. *J. A. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 99
- (47) Nash, J. J.; Dowd, P.; Jordan, K. D. *J. A. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10072
- (48) Gaussian 94, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Keith, T. A., Petersson, G. A., Montgomery, J. A., Raghavachari, K., Al-Laham, M. A., Zakrzewski, V. G., Ortiz, J.

V., Foresman, J. B., Ciolowski, J., Stefanov, B. B., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Peng, C. Y., Ayala, P. Y., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Replogle, E. S., Gomperts, R., Martin R. L., Fox, D. J., Binkley, J. S., Defrees, D. J., Baker, J., Stewart, J. P., Head-Gordon, M., Gonzalez, C., and Pople, J. A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

(49) Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M. *Canadian J. Phys.* **1980**, *58*, 1200

(50) (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 (b) Perdew, J. P., Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244

(51) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648

(52) Reddy, J. N. *An Introduction to the Finite Element Method*, McGraww-Hill: New York, **1993**

(53) Berkowitz, M., Parr, R. G. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2554

(54) Garza, J., Robles, J. *Phys. Rev A* **1993**, *47*, 2680

(55) Fuentealba, P. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6571

(56) Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570

(57) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 782

(58) Sanderson, R. T. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 989

(59) Allred, A. L., Rochow, E. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264

(60) Pearson, R. G. *Coordination Chem. Rev.* **1990**, *100*, 403

(61) Gunnarsson, O.; Jones, M.; Lundqvist, B. I. *Phys. Rev.* **1979**, *B20*, 3136

(62) Huhhey, J. E. *Química Inorgánica*, HARLA: México D. F., **1981**

(63) Nagle, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4741

(64) Roy, R., Chandra, A. K., Pal, S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10447

(65) Gopinathan, M. S. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **1979**, *12*, 521

(66) Perdew, J. P., Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048

- (67) Dirac, P. A. M., *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1930**, *26*, 376
- (68) Robles, J., Bartolotti, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3723
- (69) deMon-KS, Salahub, D. R., Castro, M. E., Proynov, E. I. *In Relativistic and Electron Correlation Effects in Molecules and Solids*; NATO ASI Series B: Physics, Vol 318; Malli, G. L., Plenum Press: New York, **1994**. St-Amant, A., Salahub, D. R. *Chem Phys. Lett.* **1990**, *169*, 387. St-Amant, A. Ph.D. Thesis Université de Montréal, **1992**
- (70) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University Press: New York, **1960**
- (71) Chattaraj, P. K., Cedillo, A., Parr, R. G. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4707
- (72) Referencias 4 - 9 de la ref. 23
- (73) Colpa, J. P., Thakkar, A. J., Smith, V. H.; Randle, P. *Mol Phys.* **1975**, *29*, 6