



9
2/2/91

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES MOLECULARES EN
LA TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

JOSE ANDRES CEDILLO ORTIZ

1985



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE.

PRESENTACION	1
CAPITULO I. DESCRIPCION DEL MODELO	2
Introducción	2
Descripción de átomos en moléculas	3
Aproximación de campo promedio	5
Energías de interacción	6
CAPITULO II. DISCUSION DE LOS FUNCIONALES EMPLEADOS PARA EL CALCULO DE LAS DENSIDADES Y DE LAS ENERGIAS DE INTERACCION	9
A. FUNCIONALES PARA EL CALCULO DE LA DENSIDAD	10
El método de Kohn-Sham	10
Comparación de las densidades de Kohn-Sham	12
B. FUNCIONALES PARA EL CALCULO DE LA ENERGIA DE INTERACCION	14
CAPITULO III. INTERACCION ENTRE SISTEMAS DE CAPA CERRADA	17
Introducción	17
Modelo de Drude	17
Interacción entre gases nobles	21
El metano en la aproximación de un sólo centro	26
CAPITULO IV. APLICACION A CRISTALES DE HALUROS ALCALINOS	30
Cálculo de la energía reticular	30
Haluros alcalinos	33
CAPITULO V. CONCLUSIONES	40
APENDICE A. EL METODO DE GORDON Y KIM	41
BIBLIOGRAFIA	44

P R E S E N T A C I O N

Nunca se perderá, nunca se olvidará,
lo que vinieron a hacer,
lo que vinieron a asentar en las pinturas:
su renombre, su historia, su recuerdo.

Así en el porvenir
jamás perecerá, jamás se olvidará,
siempre lo guardaremos
nosotros hijos de ellos, los nietos,
hermanos, bisnietos, tataranietos, descendientes,
quienes tenemos su sangre y su color,
lo vamos a decir, lo vamos a comunicar
a quienes todavía vivirán, habrán de nacer,
los hijos de los mexicas, los hijos de los tenochcas.

Crónica Mexicayotl.

PRESENTACION.

Debido a la enorme importancia de las interacciones intra- e intermoleculares en la Química, en este trabajo se tratará de examinar este problema a la luz de la teoría de funcionales de la densidad. Los objetivos fundamentales de este trabajo consisten en construir una metodología que nos permita tratar la interacción entre los sistemas más variados y describir algunas propiedades macroscópicas de tales sistemas. Todo esto como un primer paso para lograr una descripción más completa de los sistemas químicos.

La metodología general para tratar las interacciones moleculares se describe en el primer capítulo y en el segundo se presenta una comparación entre las densidades generadas por la teoría de funcionales de la densidad y las densidades de Hartree-Fock. Las aplicaciones están restringidas a la interacción entre especies de capa cerrada y a cristales de haluros alcalinos, los cuales se tratan en los capítulos 3 y 4 respectivamente. En cuanto a las propiedades macroscópicas, se calculan el segundo coeficiente virial para los gases nobles y especies de capa cerrada, y la transición de fase cristalina de fcc a bcc para los haluros alcalinos.

CAPITULO I

Este mundo, ningún dios, ningún hombre lo ha creado, sino que fue siempre, es y será un fuego eternamente viviente, que se incendia y se extingue según ciertas leyes.

Heráclito.

CAPITULO I. DESCRIPCIÓN DEL MODELO.

Introducción.

La teoría de funcionales de la densidad nos describe el comportamiento de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo $v(\underline{r})$ y está basada en los teoremas de Hohenberg y Kohn¹. Esta teoría nos permite relacionar la energía del sistema electrónico con su densidad² $\rho(\underline{r})$ y tiene la ventaja de evitarnos el cálculo de la función de onda, que es una función de $3N$ coordenadas donde N es el número de electrones del sistema.

Uno de los teoremas establece que existe una correspondencia biunívoca entre la densidad del estado basal, $\rho(\underline{r})$, y el potencial externo, $v(\underline{r})$. Entonces podemos escribir la energía del sistema electrónico como

$$E[\rho, v] = \int \rho(\underline{r}) v(\underline{r}) d\underline{r} + F[\rho] \quad (1)$$

donde $F[\rho]$ es un funcional universal que representa la energía cinética y la energía de interacción electrónica.

El segundo teorema es un teorema variacional y establece que $E[\rho, v]$ toma su valor mínimo con $\rho(\underline{r}) = \rho_{EB}(\underline{r})$, donde $\rho_{EB}(\underline{r})$ es la densidad del estado basal, y todas las funciones $\rho(\underline{r})$ permitidas están restringidas por la condición

$$N[\rho] = \int \rho(\underline{r}) d\underline{r} = N. \quad (2)$$

La densidad del estado basal y su energía pueden encontrarse minimizando $E[\rho, v]$ sujeto a la condición (2). Esto equivale a minimizar el

funcional auxiliar

$$\Lambda[\rho, v] = E[\rho, v] - \mu \int \rho(r) dr \quad (3)$$

donde μ es un multiplicador de Lagrange. Una vez efectuado el proceso variacional, obtenemos la ecuación de Euler que nos determina la densidad del estado basal:

$$v(r) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} = \mu = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho} \right)_v \quad (4)$$

Una vez obtenida la densidad del estado basal, la energía se determina empleando la ecuación (1). El multiplicador de Lagrange, μ , es el potencial químico del sistema^{3,4}. Una buena revisión sobre los aspectos fundamentales y aplicaciones de esta teoría puede encontrarse en la obra editada por Keller y Gázquez⁵.

Descripción de átomos en moléculas.

En trabajos recientes^{3,6,7} se ha desarrollado el concepto de un átomo en una molécula dentro de la teoría de funcionales de la densidad. Siguiendo la formulación propuesta por Guse⁷, consideremos una molécula con N electrones y M núcleos. La energía del sistema electrónico en la aproximación de Born-Oppenheimer es

$$\begin{aligned} E[\rho, v] &= F[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr \\ &= G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr' dr + \int \rho(r) v(r) dr \end{aligned} \quad (5)$$

donde $G[\rho]$ contiene las contribuciones de energía cinética, de intercambio y de correlación. De la ecuación de Euler correspondiente obtenemos la si-

guiente expresión para el potencial químico

$$\mu = \frac{\delta G[\rho]}{\delta \rho} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v(r) \quad (6)$$

Así, consideremos que la densidad puede expresarse como una suma de densidades pseudoatómicas, $\rho_A(\underline{r})$,

$$\rho(r) = \sum_{A=1}^M \rho_A(r) \quad (7)$$

El potencial que actúa sobre los electrones está dado por

$$v(r) = \sum_A v_A(r) \quad (8)$$

donde $v_A(\underline{r})$ es el potencial electrostático debido al núcleo A. Haciendo uso de las ecuaciones (5) y (7) obtenemos la expresión de la energía para el conjunto de pseudoátomos en la molécula

$$E[\rho, v] = G[\rho] + \sum_A \frac{1}{2} \int \rho_A(r) \int \frac{\rho_A(r')}{|r-r'|} dr' dr + \sum_A \int \rho_A(r) v(r) dr \quad (9)$$

Si hacemos la variación de $E[\rho, v]$ con respecto a cada ρ_A con la restricción dada por la ecuación (7), equivale a minimizar el funcional auxiliar

$$\Lambda[\rho, v] = E[\rho, v] - \sum_A \int \lambda(r) \rho_A(r) dr \quad (10)$$

Las ecuaciones de Euler resultantes son

$$\frac{\delta G[\rho]}{\delta \rho_A} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v(r) = \lambda(r) \quad (11)$$

donde $\lambda(\underline{r})$ es un multiplicador de Lagrange. Este conjunto de M ecuaciones acopladas se tienen que resolver autoconsistentemente para obtener las densidades pseudoatómicas. Finalmente, la energía se obtiene evaluando la ecuación (9).

Aproximación de campo promedio.

Debido a que en la ecuación (11) se desconoce como desglosar a $G[\rho]$ en términos de las $G[\rho_A]$, puede ser deseable recurrir a ciertas aproximaciones que - eliminen este problema. Una posibilidad consiste en considerar a cada pseudoátomo A en el campo promedio generado por los pseudoátomos restantes en la molécula. El potencial externo sobre el sistema electrónico del pseudoátomo A está dado por

$$v_A^*(\underline{r}) = v_A(\underline{r}) + \sum_{A' \neq A} v_{A'}(\underline{r}) + \int \frac{\rho_{A'}(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r}' \quad (12)$$

Utilizando el funcional auxiliar dado por la ecuación (3) (reemplazando ρ por ρ_A , v por v_A^* y μ por μ_A^*) tal que ρ_A integre a un número efectivo de electrones del átomo en la molécula, N_A^* , se puede ver que la ecuación (4) toma la - forma

$$\mu_A^* = \frac{\delta G[\rho_A]}{\delta \rho_A} + \int \frac{\rho_A(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r}' + v_A^*(\underline{r}) \quad (13)$$

Es decir, μ_A^* es el potencial químico del pseudoátomo A en la aproximación de campo promedio.

Aun cuando las ecuaciones (13) se resuelven de forma autoconsistente exigiendo que $\mu_A^* = \mu_{A'}^*$, (para toda A y A'), μ_A^* no tiene porque coincidir con el potencial químico exacto de la molécula (μ en la ecuación (4)). Esto puede verse si calculamos $\delta E / \delta \rho$ de la ecuación (1) y la evaluamos con la densidad de la ecuación (7) utilizando las ρ_A obtenidas a través de la aproximación de campo promedio

$$\left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho = \sum_A \rho_A} = \left. \frac{\delta G[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho = \sum_A \rho_A} + \int \frac{\sum_A \rho_A(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r}' + v(\underline{r}) \quad (14)$$

Haciendo uso de la ecuación (8), la ecuación (13) puede reescribirse como

$$\mu_A^* = \frac{\delta G[\rho_A]}{\delta \rho_A} + \int \frac{\sum_A \rho_A(\underline{r})}{|\underline{E}'|} d\underline{r}' + v(\underline{r}) \quad (15)$$

y restando las dos últimas ecuaciones:

$$\left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho = \sum_A \rho_A} = \left[\left. \frac{\delta G[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho = \sum_A \rho_A} - \frac{\delta G[\rho_A]}{\delta \rho_A} \right] + \mu_A^* \quad (16)$$

El primer miembro no es el potencial químico de la molécula, μ , a menos que $\sum_A \rho_A$ coincida con la densidad exacta, $\rho(\underline{r})$. Para que sí lo fuera sería necesario que

$$\mu_A^* = \mu - \left[\frac{\delta G[\rho]}{\delta \rho} - \frac{\delta G[\rho_A]}{\delta \rho_A} \right] \quad (17)$$

lo que implica que el proceso variacional debería haberse llevado a cabo imponiendo la restricción dada por la ecuación (7) de manera que μ_A^* sería una función de \underline{r} ($\lambda(\underline{r})$ en la ecuación (11)) y no una constante como se supuso en la derivación de la ecuación (13).

Sin embargo, podemos ver que la ecuación (15) no presenta el problema relacionado con $\delta G[\rho]/\delta \rho_A$ de la ecuación (11). Además, es posible que para ciertos sistemas (por ejemplo: interacciones entre especies de capa cerrada) el término entre paréntesis cuadrados de (17) sea pequeño, de manera que $\mu_A^* \cong \mu$ y que $\sum_A \rho_A$ sea prácticamente igual a la densidad exacta de la molécula. Es decir, la aproximación de campo promedio sería apropiada para describir interacciones predominantemente iónicas y de Van der Waals.

Energías de interacción.

Por simplicidad, consideremos una molécula diatómica A-B. La energía de in-

teracción está dada por

$$U(R) = E[\rho, v] - E[\rho_A^0, v_A] - E[\rho_B^0, v_B] + \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (18)$$

donde ρ es la densidad molecular, ρ_A^0 y ρ_B^0 son las densidades de los átomos aislados, Z_A y Z_B sus cargas nucleares y R la separación internuclear.

La energía total de la molécula puede escribirse como

$$E[\rho, v] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\underline{r}) \rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r}' d\underline{r} + \int \rho(\underline{r}) v(\underline{r}) d\underline{r} \quad (19)$$

La energía del átomo A dentro de la molécula usando la aproximación de campo promedio es

$$E[\rho_A, v_A^*] = G[\rho_A] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_A(\underline{r}) \rho_A(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r}' d\underline{r} + \int \rho_A(\underline{r}) v_A^*(\underline{r}) d\underline{r} \quad (20)$$

donde ρ_A es solución de la ecuación (15). Si sumamos esta ecuación con $E[\rho_B, v_B^*]$ y hacemos uso de la ecuación (12), se tiene que

$$E[\rho_A, v_A^*] + E[\rho_B, v_B^*] = G[\rho_A] + G[\rho_B] + \int [\rho_A(\underline{r}) + \rho_B(\underline{r})] v(\underline{r}) d\underline{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{[\rho_A(\underline{r}) + \rho_B(\underline{r})][\rho_A(\underline{r}') + \rho_B(\underline{r}')] }{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r}' d\underline{r} + \iint \frac{\rho_A(\underline{r}) \rho_B(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r}' d\underline{r} \quad (21)$$

Entonces, aproximando ρ por $\rho_A + \rho_B$, podemos poner la energía total en términos de las energías de los átomos dentro de la molécula:

$$E[\rho, v] = E[\rho_A, v_A^*] + E[\rho_B, v_B^*] + G[\rho_A + \rho_B] - G[\rho_A] - G[\rho_B] - \iint \frac{\rho_A(\underline{r}) \rho_B(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r}' d\underline{r} \quad (22)$$

La energía de interacción puede escribirse como

$$U(R) = G[\rho_A + \rho_B] - G[\rho_A] - G[\rho_B] + E_{CP} + \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (23)$$

donde E_{CP} es la contribución del campo promedio a la energía de interacción

$$E_{CP} = E[\rho_A, \nu_A^*] - E[\rho_A^0, \nu_A] + E[\rho_B, \nu_B^*] - E[\rho_B^0, \nu_B] - \iint \frac{\rho_A(\mathbf{r}) \rho_B(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (24)$$

que es equivalente a la relación derivada por Harris⁸ para incluir los efectos de inducción en la energía de interacción. A diferencia de Harris, aquí se ha utilizado un lenguaje de átomos en moléculas en la teoría de funcionales de la densidad.

Si en la ecuación (12) se omite el término correspondiente al campo promedio generado por los demás átomos, entonces la solución de (15) es ρ_A^0 y la ecuación (23) se reduce a

$$U(R) = E[\rho_A^0 + \rho_B^0, \nu] - E[\rho_A^0, \nu_A] - E[\rho_B^0, \nu_B] + \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (25)$$

Esta ecuación constituye el punto de partida en el método de Gordon y Kim⁹ que tanto éxito ha tenido en la descripción de las interacciones entre gases nobles⁹, cristales iónicos¹⁰ y algunos complejos de metales de transición con haluros¹¹. Este método se describe con detalle en el apéndice A.

Comparando las ecuaciones (23) y (25) puede observarse que si se resuelven las ecuaciones acopladas (13) para A y B, la evaluación de la energía de interacción (ecuación (23)) no tiene mayores problemas. Los tres primeros términos se evalúan como en el método de Gordon-Kim y E_{CP} contiene términos de tipo pseudoatómico únicamente.

CAPITULO II

Piensen en sus estirpes,
hechos no fueron para vivir como bestias
sino para seguir tras la virtud y el conocimiento.

Dante

CAPITULO II. DISCUSION DE LOS FUNCIONALES EMPLEADOS PARA EL CALCULO DE LAS DENSIDADES Y DE LAS ENERGIAS DE INTERACCION.

Para realizar el cálculo de las energías de interacción es necesario examinar dos problemas. El cálculo de las energías y el cálculo de las densidades.

La energía total de un sistema electrónico bajo la influencia de un potencial externo $v(r)$ puede escribirse como

$$E[\rho, v] = T[\rho] + E_x[\rho] + E_{COR}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \rho(r)v(r) dr \quad (1)$$

donde los cuatro primeros términos del segundo miembro corresponden a la energía cinética, de intercambio, de correlación y coulombica, respectivamente. La densidad se calcula de la ecuación de Euler resultante de minimizar $E[\rho, v]$ con respecto a ρ (manteniendo el número de electrones constante):

$$\mu = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho} \right)_v = \frac{\delta T}{\delta \rho} + \frac{\delta E_x}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{COR}}{\delta \rho} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v(r) \quad (2)$$

En la aproximación más simple para calcular energías de interacción es necesario resolver esta última ecuación para cada átomo aislado ($v=v_A$), obteniendo la densidad correspondiente ρ_A^0 y aproximar la densidad del sistema diatómico por $\rho = \rho_A^0 + \rho_B^0$.

Es de esperar que para el cálculo de las energías y de las densidades se utilice el mismo funcional. Ahora bien, una buena aproximación a $T[\rho]$ no es necesariamente una buena aproximación a $\delta T/\delta \rho$. De hecho los funcionales para $T[\rho]$ conocidos a la fecha conducen a una descripción imprecisa tanto de la densidad electrónica obtenida mediante la ecuación (2), como

de la energía cinética evaluada con esa densidad. Sin embargo se sabe que ciertas aproximaciones a $T[\rho]$ conducen a una buena descripción de la energía cinética si se utilizan buenas densidades. Por todo lo anterior, es deseable considerar como dos problemas separados los cálculos de densidades y de energías.

A. FUNCIONALES PARA EL CALCULO DE LA DENSIDAD.

El cálculo de densidades atómicas utilizando la teoría de funcionales de la densidad ha dado muy buenos resultados a través del método de Kohn-Sham (KS) ¹². Este método, en la aproximación local para el intercambio y la correlación, presenta una alternativa frente al empleo tradicional de las densidades de Hartree-Fock ¹³ (HF) al permitir el cálculo de densidades de buena calidad, con un esfuerzo computacional menor.

A continuación se describirá el método de KS y se mostrarán los resultados de la comparación entre las densidades de KS y de HF, tanto en forma local como en su comportamiento global (a través de los momentos de la densidad).

El método de Kohn-Sham.

En el método de KS, el funcional universal $G[\rho]$ se escribe en la forma

$$G[\rho] = T_s + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho] d\mathbf{r} \quad (3)$$

donde T_s es la energía cinética de los electrones suponiendo que no interactúan y $\varepsilon_{xc}[\rho]$ es la densidad de energía de intercambio y correlación por partícula e incluye la parte de la energía cinética no tomada en cuenta en T_s . Si se expresa la densidad en la forma siguiente:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\infty} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (4)$$

y como

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^{\infty} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5)$$

entonces al minimizar el funcional de la energía con respecto a cada ϕ_i^* , con la restricción de ortonormalidad llegamos a las ecuaciones

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) - \frac{z}{r} \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (6)$$

donde

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial \rho \varepsilon_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \quad (7)$$

se conoce como potencial de intercambio y correlación.

El método de KS permite el uso de una gran variedad de potenciales de intercambio y correlación^{14,21}. Gunnarsson y Lundqvist parametrizaron un potencial para el método de KS¹⁴, el cual ha sido empleado exitosamente no sólo en átomos sino también en moléculas y sólidos, además por ser un potencial de tipo local permite reducir el tiempo de cálculo con respecto al método de HF.

Debido a las ventajas que posee el potencial de intercambio y correlación de Gunnarsson y Lundqvist será utilizado para el cálculo de las densidades. Este potencial (en el caso espín restringido) tiene la forma

$$U_{xc}^{GL}[\rho] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} - 0.0333 \ln \left[1 + 11.4 \left(\frac{4\pi}{3} \rho(r)\right)^{1/3} \right] \quad (8)$$

y la energía de intercambio y correlación es

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_{cor}[\rho] \quad (9)$$

con

$$E_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (10)$$

y

$$E_{cor}[\rho] = -0.0333 \int \rho(r) \left[(1+x^3) \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] dr \quad (11)$$

donde $x = \left[\frac{3}{4\pi\rho(r)} \right]^{1/3}$. El término de intercambio del funcional de Gunnarsson y Lundqvist coincide con el funcional de Dirac²² para el gas de electrones.

Comparación de las densidades de Kohn-Sham.

La forma más simple de comparación consiste en graficar las densidades juntas, así en la figura I se puede observar la función de distribución radial, $4\pi r^2 \rho(r)$, para HF, KS y para una densidad generada por un cálculo de interacción de configuraciones con 320 determinantes²³ (CI).

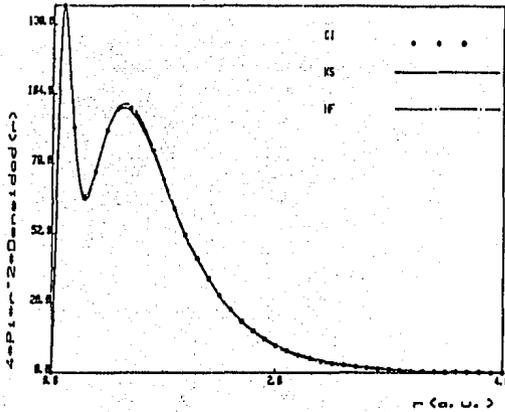


TABLA I. Comparación de densidades.

Una forma de hacer la comparación global consiste en tabular los momentos de la densidad $\langle r^n \rangle$, los cuales se muestran en la tabla I para los gases nobles.

TABLA I. Momentos de la densidad para los gases nobles (en unidades atómicas)^a.

Atomo	$\langle r^{-1} \rangle$		$\langle r \rangle$		$\langle r^2 \rangle$	
	KS	HF	KS	HF	KS	HF
He	3.37	3.32	1.86	1.91	2.37	2.55
Ne	31.11	31.01	7.89	8.00	9.37	9.80
Ar	69.72	69.63	16.07	16.07	26.03	26.16
Kr	182.80	182.70	26.24	26.20	39.53	39.40
Xe	317.90	317.80	39.06	38.90	62.65	61.88

^a Los valores de HF fueron tomados de la referencia 16.

A partir de los resultados mostrados puede observarse que prácticamente no hay diferencia entre las densidades de HF y las de KS, lo cual demuestra la precisión del método de KS ya que se sabe que las densidades de HF son de muy buena calidad²³.

B. FUNCIONALES PARA EL CALCULO DE LA ENERGIA DE INTERACCION.

Dado que el funcional de intercambio y correlación de Gunnarsson y Lundqvist ha demostrado ser útil para muchos casos y es un funcional explícito de la densidad, entonces una buena opción es utilizarlo para el cálculo de esa contribución a la energía de interacción

Para proceder en una forma completamente autoconsistente sería deseable que la contribución a la energía cinética de interacción también se calculara a través del método de KS, sin embargo T_s no es un funcional explícito de la densidad y sería muy complicado calcular el término $T[\rho_A^0 + \rho_B^0]$ de la energía de interacción.

Como el término correspondiente al intercambio es el funcional del gas de electrones, una posible elección consistiría en utilizar el funcional del gas de electrones o de Thomas-Fermi (TF) para la energía cinética

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(r)^{5/3} dr \quad (12)$$

Hasta la fecha se han propuesto varios métodos para mejorar la energía cinética (principalmente para átomos) tomando como base el funcional

de TF²⁴. Estos métodos pueden clasificarse en dos grupos. El primero consiste en expresar la energía cinética como el funcional de TF multiplicado por una función del número de electrones: $T[\rho] = C(N) T_{TF}[\rho]$. El segundo método consiste en utilizar el desarrollo en gradientes para la energía cinética, donde el primer término corresponde al funcional de TF:

$T[\rho] = T_{TF}[\rho] + \dots$. Sin embargo, ambos métodos presentan problemas en el cálculo de las energías de interacción.

El primer método presenta el problema de que el número de electrones para átomos aislados está bien definido, no así para átomos en moléculas. En el segundo método se tienen varios problemas, en la expansión en gradientes hay algunos términos que divergen, tanto ellos mismos como sus derivadas funcionales y el cálculo de gradientes en forma numérica hace mucho más lentos los programas, además se ha visto que tienen una influencia muy pequeña en la energía de interacción¹⁵. De aquí que el empleo del funcional de TF pudiera ser adecuado para el cálculo de las energías de interacción.

Esta forma de calcular la energía de interacción es muy similar al método original de Gordon-Kim⁹. Las diferencias entre ambos métodos son el uso de densidades de HF y el empleo de un potencial de correlación que proviene de una interpolación logarítmica entre las expresiones correspondientes a altas y bajas densidades para un gas de electrones, por parte del método de Gordon-Kim.

Como se ha visto en este capítulo, se ha seleccionado un funcional para el cálculo de densidades que corresponde en parte con el funcional seleccionado para el cálculo de energías de interacción con el fin de que la metodología sea lo más autocontenida posible, sin perder precisión en el cálculo de la densidad.

CAPITULO III

Como arquitecto original la ciencia no sólo dibuja castillos en el aire; también construye algunos pisos habitables, antes de haber puesto la primera piedra:

K. Marx.

CAPITULO III. INTERACCION ENTRE SISTEMAS DE CAPA CERRADA.

Introducción.

Al hacer uso de la aproximación más simple para calcular la energía de interacción entre dos especies de capa cerrada (método de Gordon-Kim) no se está permitiendo la distorsión de las densidades de cada especie. En este caso, como las contribuciones de inducción y dispersión a la energía de interacción se deben principalmente a las interacciones entre dipolos inducidos, es de esperar que al usar densidades de átomos aislados de capa cerrada (densidades esféricamente simétricas) estas contribuciones no estén contenidas en la energía de interacción calculada con el método de Gordon-Kim , ecuación (I.25).

Una forma simple de incluir los efectos de dispersión e inducción en la energía de interacción consiste en desplazar las densidades de sus núcleos y considerar que los electrones se comportan como osciladores armónicos y calcular la interacción entre ambas especies (modelo de Drude).

En este capítulo se describirá el modelo de Drude y se mostrarán los resultados obtenidos al emplear el método de Gordon-Kim junto con el modelo de Drude para la interacción entre gases nobles y para el metano en la aproximación de un sólo centro.

Considerese un átomo con N electrones que oscilan alrededor del núcleo.

Si se desplaza la densidad en una distancia δ del núcleo, entonces la fuerza restauradora será igual a la fuerza electrostática:

$$-k\delta = NE \quad (1)$$

donde E es el campo eléctrico del dipolo generado y el momento dipolar será

$$d = -N\delta = \frac{N^2}{k}E = \alpha E \quad (2)$$

donde α es la polarizabilidad y la constante de fuerza será $k = N^2/\alpha$.

Por simplicidad sólo se considerarán las oscilaciones en el eje internuclear. Al desplazar cada densidad una distancia δ_i , la energía de interacción está dada por

$$U(R + \delta_A + \delta_B) = \frac{1}{2} k_A \delta_A^2 + \frac{1}{2} k_B \delta_B^2 + U_0(R + \delta_A + \delta_B) + V_{\text{cou}} \quad (3)$$

donde U_0 es la energía de interacción que no incluye las contribuciones de inducción y dispersión (corto alcance) y V_{cou} es la interacción coulombica debida al desplazamiento de la densidades pero no de los núcleos. En el caso en que las densidades prácticamente no traslapan, V_{cou} puede escribirse como

$$V_{\text{cou}} \approx \frac{N_A N_B}{R + \delta_A + \delta_B} - \frac{N_A Z_B}{R + \delta_A} - \frac{N_B Z_A}{R + \delta_B} + \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (4)$$

Al desarrollar en series de potencias alrededor de R , con $R \gg \delta_i$ y con $N_i = Z_i$

V_{cou} toma la forma siguiente

$$V_{\text{cou}} \approx \frac{N_A N_B}{R} \left(\frac{2}{R^2} \delta_A \delta_B \right) \quad (5)$$

Haciendo lo mismo en la ecuación (3) se tiene que

$$U(R + \delta_A \delta_B) = \frac{1}{2} k_A \delta_A^2 + \frac{1}{2} k_B \delta_B^2 + U_0(R) + (\delta_A + \delta_B) U_0'(R) + \frac{(\delta_A + \delta_B)^2}{2} U_0''(R) + \frac{N_A N_B}{R} \frac{2 \delta_A \delta_B}{R^2} \quad (6)$$

En la posición de equilibrio, $\delta_A = \delta_A^0$ y $\delta_B = \delta_B^0$,

$$\left. \frac{\partial U(R + \delta_A + \delta_B)}{\partial \delta_A} \right|_{\delta_A^0, \delta_B^0} = \left. \frac{\partial U(R + \delta_A + \delta_B)}{\partial \delta_B} \right|_{\delta_A^0, \delta_B^0} = 0 \quad (7)$$

esto es

$$\delta_A^0 (k_A + U_0''(R)) + \delta_B^0 (U_0''(R) + \frac{2N_A N_B}{R^3}) = -U_0'(R) \quad (8)$$

$$\delta_A^0 (U_0''(R) + \frac{2N_A N_B}{R^3}) + \delta_B^0 (k_B + U_0''(R)) = -U_0'(R)$$

De este par de ecuaciones simultáneas se pueden calcular δ_A^0 y δ_B^0 .

Al definir $r_A = \delta_A - \delta_A^0$, $r_B = \delta_B - \delta_B^0$ y $R_0 = R + \delta_A^0 + \delta_B^0$, se puede desarrollar U_0 alrededor de R_0 y se obtiene que

$$U(R + \delta_A + \delta_B) = U(R_0 + r_A + r_B) = \frac{1}{2} k_A (r_A + \delta_A^0)^2 + \frac{1}{2} k_B (r_B + \delta_B^0)^2 + U_0(R_0) + (r_A + r_B) U_0'(R_0) + \frac{(r_A + r_B)^2}{2} U_0''(R_0) + \frac{N_A N_B}{R^3} 2 \delta_A \delta_B \quad (9)$$

Las frecuencias normales de oscilación, ω_A y ω_B , se obtienen al resolver la ecuación secular de un par de osciladores armónicos acoplados:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U(R_0 + r_A + r_B)}{\partial r_A \partial r_A} - m_A \omega^2 & \frac{\partial^2 U(R_0 + r_A + r_B)}{\partial r_A \partial r_B} \\ \frac{\partial^2 U(R_0 + r_A + r_B)}{\partial r_B \partial r_A} & \frac{\partial^2 U(R_0 + r_A + r_B)}{\partial r_B \partial r_B} - m_B \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (10)$$

La energía total para el estado basal del sistema está dada por

$$E = \frac{1}{2} k_A \delta_A^{\circ 2} + \frac{1}{2} k_B \delta_B^{\circ 2} + 2 \frac{N_A N_B}{R^3} \delta_A^{\circ} \delta_B^{\circ} + U_0(R_0) + \frac{1}{2} (\omega_A + \omega_B) \quad (11)$$

Si se restan las energías de los osciladores aislados en su estado basal, se tiene que la energía de interacción puede escribirse como

$$U(R) = \frac{1}{2} k_A \delta_A^{\circ 2} + \frac{1}{2} k_B \delta_B^{\circ 2} + 2 \frac{N_A N_B}{R^3} \delta_A^{\circ} \delta_B^{\circ} + U_0(R_0) + \frac{1}{2} (\omega_A + \omega_B) - \frac{3}{2} (\omega_A^{\circ} + \omega_B^{\circ}) \quad (12)$$

donde $\omega_i^{\circ 2} = k_i / N_i$. Reagrupando

$$U(R) = U_0(R) + U_{ind}(R) + U_{disp}(R) \quad (13)$$

con

$$U_{ind}(R) = U_0(R_0) - U_0(R) + \frac{1}{2} k_A \delta_A^{\circ 2} + \frac{1}{2} k_B \delta_B^{\circ 2} + 2 \frac{N_A N_B}{R^3} \delta_A^{\circ} \delta_B^{\circ} \quad (14)$$

$$U_{disp}(R) = \frac{1}{2} (\omega_A + \omega_B) - \frac{3}{2} (\omega_A^{\circ} + \omega_B^{\circ})$$

Para el caso tridimensional, la contribución de dispersión toma la forma

$$U_{disp}(R) = \frac{1}{2} (\omega_{Ax} + \omega_{Ay} + \omega_{Az} + \omega_{Bx} + \omega_{By} + \omega_{Bz}) - \frac{3}{2} (\omega_A^{\circ} + \omega_B^{\circ}) \quad (15)$$

donde ω_{iw} es la frecuencia normal de oscilación del átomo i en la dirección del eje w (con $i = A, B$ y $w = x, y, z$).

En el límite en que $R \rightarrow \infty$, $U_0(R)$ es despreciable frente a la energía de dispersión que se reduce a la forma

$$U_{disp}(R) \sim -\frac{3}{4} \alpha^2 \omega^2 \frac{1}{R^6} \quad (16)$$

lo cual concuerda con el resultado de London.

Así, suponiendo que $U_0(R)$ puede calcularse a través del método de Gordon-Kim, la ecuación (13) permite incorporar el comportamiento asintótico correcto.

Interacción entre gases nobles.

La energía de interacción para un par de átomos de gases nobles puede calcularse usando las ecuaciones (13), (14) y (15), donde $U_0(R)$ se calcula con el método de Gordon-Kim (ecuación (I.25)) con las densidades de Kohn-Sham para los átomos aislados. En la figura II se muestra la curva de interacción entre dos átomos de argón. En la curva calculada con el método de Gordon-Kim-Drude se utilizó la polarizabilidad experimental y el número de electrones oscilantes, N_i , se determinó a partir del coeficiente de dispersión experimental, C_6 , según la ecuación (16).

En la tabla II se muestran los parámetros característicos para las curvas de interacción. Estos parámetros se definen en la forma siguiente:

σ es la posición en donde $U(R)$ corta el eje R , $U(\sigma) = 0$, r_m es la posición del mínimo, $U'(r_m) = 0$ y \mathcal{E} es la profundidad del mínimo, $\mathcal{E} = U(r_m)$.

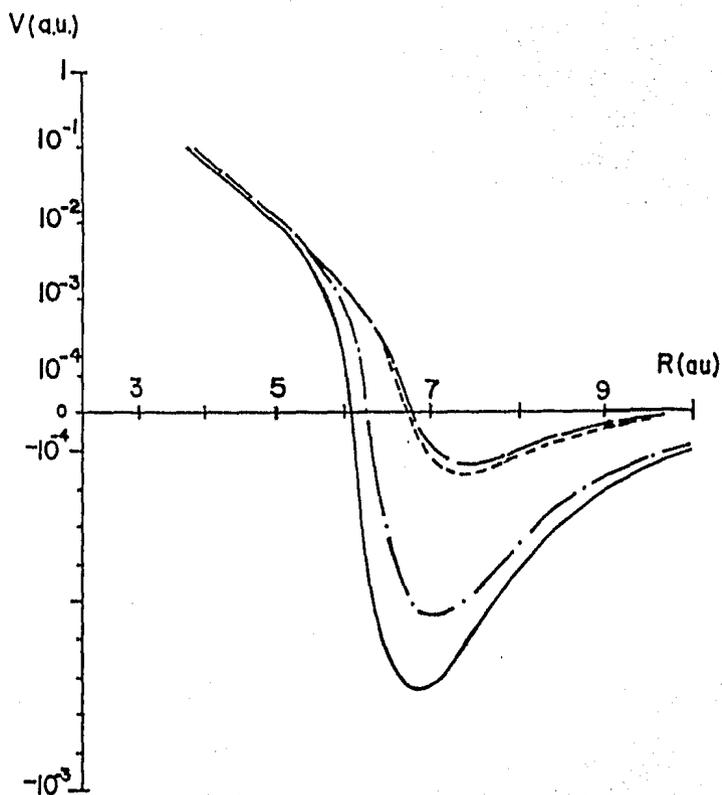


FIGURA II. Energía de interacción para el argón.

Gordon-Kim: — — ρ_{HF} , - - - ρ_{KS}
 Gordon-Kim-Drude: — — — ρ_{KS} , - · - · - ρ_{HF}

TABLA II. Resultados de la interacción para gases nobles^a.

Par	x	Exp.	GK		GKD	
			KS	HF	KS	HF
He-He	σ	2.65	2.20	2.20	2.63	2.55
	r_m	2.96	2.51	2.49	2.95	2.85
	$-c^m$	23.5	81.8	62.5	36.0	36.3

TABLA II. Continuación.

Par	x	Exp.	GK		GKD	
			KS	HF	KS	HF
Ne-Ne	σ	2.73	2.73	2.71	2.88	2.78
	r	3.03	3.04	2.99	3.22	3.09
	$-\xi^m$	63.0	76.8	56.0	67.7	73.0
Ar-Ar	σ	3.32	3.23	3.28	3.32	3.32
	r	3.70	3.61	3.63	3.74	3.71
	$-\xi^m$	195	211	175	243	235
Kr-Kr	σ	3.48-3.59	3.42	3.48	3.49	3.51
	r	3.87-4.08	3.83	3.89	3.97	3.94
	$-\xi^m$	270-340	304	248	327	327
Xe-Xe	σ	3.85	3.59	3.70	3.61	3.69
	r	4.50	4.07	4.15	4.15	4.18
	$-\xi^m$	342-360	410	417	566	532
He-Ne	σ	2.64	2.47	2.46	2.78	2.69
	r	2.97-3.05	2.78	2.73	3.11	2.99
	$-\xi^m$	23-32	78.6	59.0	46.0	48.0
He-Ar	σ	2.98	2.75	2.78	3.05	3.02
	r	3.37-3.56	3.10	3.11	3.43	3.36
	$-\xi^m$	34-54	112	92.0	75.5	74.0
Ne-Ar	σ	3.08-3.16	3.05	3.09	3.20	3.16
	r	3.38-3.58	3.40	3.42	3.58	3.51
	$-\xi^m$	80-111	107	79.0	105	103
Ne-Kr	σ	3.16-3.26	3.21	3.27	3.35	3.34
	r	3.53-3.67	3.56	3.60	3.74	3.71
	$-\xi^m$	80-121	113	81.0	110	102
Ar-Kr	σ	3.41	3.33	3.40	3.41	3.42
	r	3.80-3.96	3.74	3.78	3.82	3.84
	$-\xi^m$	214-238	249	203	285	271
Ar-Xe	σ	3.60-3.70	3.45	3.53	3.53	3.56
	r	4.01-4.29	3.90	3.92	4.01	4.00
	$-\xi^m$	236-262	304	245	330	318
Kr-Xe	σ	3.82-3.88	3.53	3.60	3.57	3.63
	r	4.21-4.60	3.99	4.03	4.08	4.09
	$-\xi^m$	223-276	362	313	418	400

TABLA II. Continuación.

Par	x	Exp.	GK		GKD	
			KS	HF	KS	HF
Xe-Ne	σ	3.44-3.52	3.41	3.52	3.55	3.59
	r_m	3.70-4.05	3.80	3.87	4.00	3.99
	$-\epsilon$	79-116	121	74.0	109	98.0

^a Los valores experimentales y HF fueron tomados de la referencia 17. GK corresponde al modelo de Gordon-Kim y GKD al modelo de Gordon-Kim-Drude con polarizabilidad experimental y número de electrones oscilantes determinado a partir del coeficiente de dispersión experimental C_6 . σ y r_m están en Å y ϵ en $\text{erg} \times 10^{16}$. Las polarizabilidades y los números de electrones oscilantes (en unidades atómicas) son:

Atomo	He	Ne	Ar	Kr	Xe
N'	1.4327	3.9396	5.5058	6.2091	7.6340
α	1.384	2.666	11.07	16.74	27.26

También se ha graficado σ calculado vs. σ experimental para mostrar la dispersión de los valores calculados alrededor del valor experimental. En la figura III se muestran estos resultados y puede observarse una buena correlación.

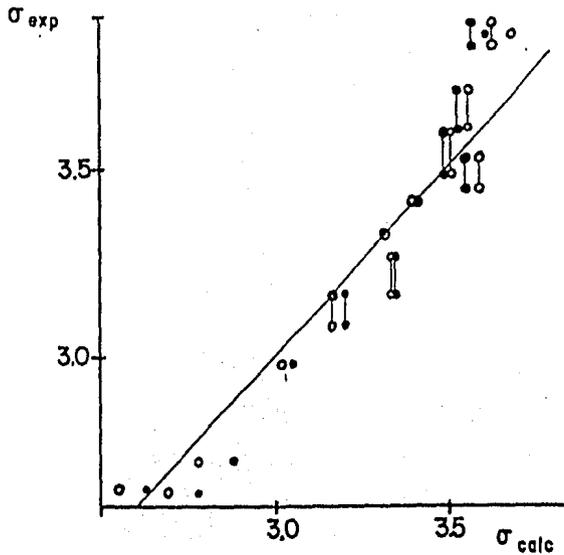


FIGURA III. Comparación entre la σ calculada y el valor experimental.
 • KS, o HF, en Å.

Como una prueba adicional, se ha calculado el segundo coeficiente virial¹⁸, $B(T)$,

$$B(T) = -2\pi \int_0^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{U(R)}{kT}\right) - 1 \right] R^2 dR \quad (17)$$

donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. En la figura IV, donde se muestran los resultados para el argón, puede verse que la descripción para un intervalo amplio de temperaturas es bastante buena. Para los otros sistemas se obtuvieron resultados similares.

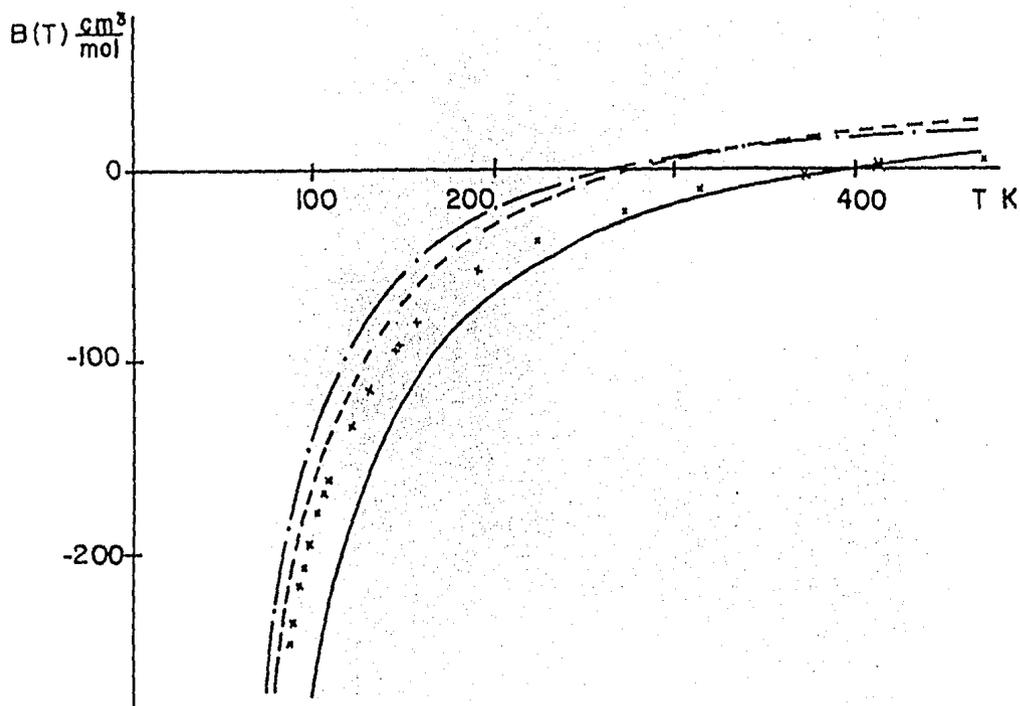


FIGURA IV. Segundo coeficiente virial para el argón.

x x x Experimental; -.-.- Gordon-Kim.
 Gordon-Kim-Drude: — α_{exp} , - - - α_{AT} ²⁷.

El metano en la aproximación de un sólo centro.

Esta aproximación consiste en remplazar a los núcleos de hidrógeno que rodean al átomo central por una superficie esférica que contenga toda la carga de los protones y de radio igual a la distancia entre el núcleo central y un núcleo de hidrógeno.

Dentro de esta aproximación, el potencial que actúa sobre los electrones tiene la forma

$$V^*(r) = -\frac{Z}{r} + V_E(r) \quad (18)$$

donde Z es la carga nuclear del átomo central y V_E es el potencial debido a la esfera. Este potencial está dado por

$$V_E(r) = \begin{cases} -Q/R_E & \text{si } r \leq R_E \\ -Q/r & \text{si } r > R_E \end{cases} \quad (19)$$

donde R_E es el radio de la superficie cargada y Q su carga.

Al tomar la repulsión entre los protones de la molécula en forma exacta, la energía total para el metano queda expresada como

$$E_T(R_E) = E[P, V^*] + \frac{4q}{R_E} + V_{HH}(R_E) \quad (20)$$

donde el segundo término del miembro derecho corresponde a la repulsión entre el núcleo central y los protones y el tercer término es la repulsión entre los núcleos de hidrógeno. Este término depende del ángulo \hat{HCH} , que tiene el valor de $\theta_{\text{equilibrio}} = 109.5^\circ$, y de la distancia C-H (R_E)

$$V_{HH}(R_E) = \frac{3}{R_E \cos \frac{\pi - \theta}{2}} \quad (21)$$

La densidad del metano se obtiene mediante el método de KS reemplazando $-Z/r$ por $v^*(r)$ en la ecuación (II.6). Esta densidad dependerá del valor de R_E utilizado en $v^*(r)$, la distancia de equilibrio C-H es aquella en que $E_T(R_E)$ toma su valor mínimo. Para encontrarlo es necesario calcular varios puntos de la curva E_T contra R_E e interpolar. El mínimo se encontró en $R_E = 1.103 \text{ \AA}$ y este valor es muy cercano al valor experimental de la distancia C-H en el metano, 1.091 \AA .

La energía de interacción se calcula de la misma forma que en el caso de los gases nobles, usando la densidad generada con la superficie cargada de radio $R_E = 1.103 \text{ \AA}$ para el método de Gordon-Kim-Drude, más las contribuciones esfera-densidad y esfera-esfera. Los parámetros de la curva de la energía de interacción que se obtuvieron para el metano son:

$$\sigma = 3.95 \text{ \AA}, \quad -\mathcal{E}/k = 166 \text{ K}^{-1}, \quad r_m = 4.49 \text{ \AA}.$$

Si se comparan con los valores experimentales:

$$\sigma = 3.82 \text{ \AA}, \quad -\mathcal{E}/k = 148 \text{ K}^{-1},$$

puede verse una buena concordancia para esta aproximación.

En este caso también se calcula el segundo coeficiente virial para el metano en la aproximación de un solo centro, el cual se muestra en la figura V.

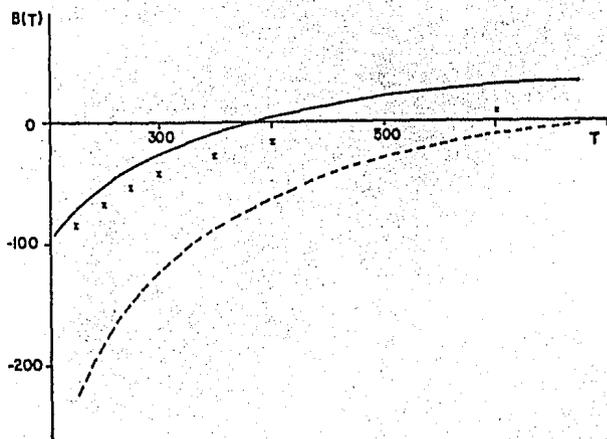


FIGURA V. Segundo coeficiente virial para el metano.

x x x Experimental, - - - Gordon-Kim,

— Gordon-Kim-Drude.

Con base en los valores mostrados puede observarse que la aproximación de un sólo centro da buenos resultados, tanto en las energías de interacción como en el segundo coeficiente virial, lo cual demuestra que esta aproximación es válida para simular moléculas de este tipo.

En general, puede observarse que la aproximación de la densidad del sistema como suma de las densidades de los átomos aislados proporciona una representación adecuada y computacionalmente simple para el cálculo de energías de interacción de especies neutras de capa cerrada. Un aspecto que debe destacarse es que este camino permite incluir a la energía de correlación, que juega un papel fundamental en este tipo de interacciones.

CAPITULO IV

El deber de informar a los otros hombres es principalísimo, pero la responsabilidad por el uso que se hace de los descubrimientos no puede ser adjudicada honestamente a los científicos. Estos carecen del poder para determinar de que manera se ha de utilizar lo que se descubra.

E. Segrè.

CAPITULO IV. APLICACION A CRISTALES DE HALUROS ALCALINOS.

La metodología del cálculo de energías de interacción utilizada en el capítulo III que demostró ser útil para describir las interacciones entre especies de capa cerrada, también podría serlo para describir cristales altamente iónicos, ya que se sabe que una buena representación de estos consiste en suponer que están formados por iones de capa cerrada²⁵. Es decir, no se toman en cuenta las contribuciones de tipo covalente. Entre estos cristales, los más simples son los correspondientes a los haluros alcalinos y estos serán estudiados en este capítulo.

A diferencia de la interacción entre átomos de capa cerrada, en el caso de los iones las contribuciones de inducción y dispersión no son tan importantes debido a que a distancias grandes domina la interacción de tipo electrostático que decae como $1/R$, mientras que la inducción lo hace como R^{-4} y la dispersión como R^{-6} . Por lo cual no es necesario utilizar el modelo de Drude en el cálculo de la energía de interacción.

En este capítulo se presenta el cálculo de la energía reticular y la presión de transición de fase cristalina a 0 K.

Cálculo de la energía reticular.

La energía de la red cristalina o energía reticular se define como la energía necesaria para convertir una mol de cristal en un gas de sus iones correspondientes, en el cero absoluto, separados a una distancia infinita.

Para realizar el cálculo es necesario, antes que nada, tener una densidad de los iones dentro del cristal. Si se hace uso de la ecuación (I.13), es posible simular a los iones dentro del cristal aproximando el potencial que siente el ion A, v_A^* , por

$$V_A^*(\rho) = V_A(\rho) + V_E(\rho) \quad (1)$$

donde v_E es el potencial debido a una superficie esférica con carga opuesta a la del ion A ²⁰, que esta dado por la ecuación (III.19), de radio igual a la distancia a los primeros vecinos. Este potencial puede verse como el promedio esférico del potencial electrostático de los primeros vecinos, a una distancia R, y con una carga opuesta a la del ion A debido a la estequiometría del cristal. De aquí que las densidades se generen con el método de KS con el potencial externo dado por la ecuación (1). La energía del ion A en el cristal puede aproximarse como la suma de las interacciones por pares y debido a que la periodicidad del cristal origina la presencia de capas de iones a distancias definidas, entonces podemos escribir la energía del ion A como

$$E_A(R) = \sum_i n_i u_i(R_i) \quad (2)$$

donde n_i es el número de vecinos en la capa i y $u_i(R_i)$ es la energía de interacción entre el ion A y el ion de la capa i, separados por una distancia R_i . La energía de interacción, u_i , se calcula utilizando el método de Gordon-Kim, ecuación (I.25).

Puesto que a distancias grandes la interacción entre dos iones es igual a la interacción entre dos cargas puntuales y como las distancias R_i se pueden expresar en términos de la distancia a los primeros vecinos,

R, entonces la ecuación anterior puede escribirse como

$$E_A(R) = \sum_i n_i \left(u_i(\alpha_i R) - \frac{Q_i Q_A}{\alpha_i R} \right) + \sum_i \frac{n_i Q_i Q_A}{\epsilon_i} \frac{1}{R} \quad (3)$$

donde Q_i es la carga de los iones A_i de la capa i . Si definimos a $W_{A A_i}(R_i)$ como la interacción entre los iones A y A_i separados una distancia $R_i = \alpha_i R$ menos la interacción entre los iones si se representan como cargas puntuales entonces

$$E_A(R) = \sum_i n_i W_{AA_i}(\alpha_i R) + \frac{A}{R} \quad (4)$$

donde A es la constante de Madelung y depende de la estructura cristalina.

Como a distancias grandes $W_{A A_i}$ se vuelve despreciable frente al segundo término, entonces en la ecuación anterior sólo contribuirán en forma apreciable los primeros términos de la suma, es decir la ecuación (4) se puede aproximar por

$$E_A(R) = \sum_{i=1}^{i_{\max}} n_i W_{AA_i}(\alpha_i R) + \frac{A}{R} \quad (7)$$

donde i_{\max} es la última capa de vecinos que contribuye a la interacción de corto alcance.

En esta última ecuación se puede ver que si R se hace muy grande entonces se tendría un sistema de iones muy separados. Por tanto E_A es la energía reticular para el ion A y la energía reticular del cristal será la suma para un mol de iones. Si tenemos un cristal con fórmula mínima $M_a Y_b$, entonces la energía reticular estará dada por

$$E(R) = \frac{a}{a+b} N_0 E_M(R) + \frac{b}{a+b} N_0 E_Y(R) \quad (6)$$

donde N_0 es el número de Avogadro y la energía reticular por ion será simplemente $E(R)/N_0$.

Haluros alcalinos.

Los haluros alcalinos (M^+X^- con $M = \text{Li, Na}$ y $X = \text{F, Cl}$) tiene una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) y sufren una transición a altas presiones a la estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

Para un cristal de un haluro alcalino, la energía reticular por ion puede escribirse como

$$E(R) = \frac{VA}{R} + \eta_1 W_{M^+X^-}(R) + \eta_2 \left(\frac{1}{2} W_{M^+M^+}(R) + \frac{1}{2} W_{X^-X^-}(R) \right) + \dots \quad (7)$$

donde los W_{A_i} se calculan mediante el método de Gordon-Kim. Para cada punto de la curva $E(R)$ se evalúa la ecuación (7), utilizando las densidades de los iones generadas con una superficie esférica de radio R . Una vez obtenida la curva se busca el mínimo, su posición corresponde a la distancia de equilibrio del cristal, R_e , y es la distancia calculada a los primeros vecinos, mientras que la profundidad, $-D_e = E(R_e)$, corresponde a la energía reticular por ion. Estos resultados se muestran en la tabla III.

TABLA III. Distancias de equilibrio y energías de disociación para haluros alcalinos en estructura fcc^a.

Cristal	R _e ⁰ (Å)			-D _e (kcal/mol)		
	HF	KS	Exp	HF	KS	Exp
LiF	2.13	2.04	2.014	240.5	250.8	246.8
LiCl	2.60	2.48	2.570	202.0	216.3	201.8
NaF	2.44	2.41	2.317	211.9	216.2	217.9
NaCl	2.93	2.82	2.820	179.9	189.5	185.3

^a Los valores experimentales y HF se tomaron de la referencia 10.

Los parámetros α_1 , n_1 y A característicos de cada estructura cristalina están tabulados en la tabla IV.

TABLA IV. Parámetros de las fases cristalinas.

Estructura	-A	n ₁	n ₂	n ₃	α_1	α_2	α_3	V
fcc	1.747558	6	12	8	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$\frac{8}{3} 2R^3$
bcc	1.76268	8	6	12	1	$\frac{2}{3}\sqrt{3}$	$\frac{2}{3}\sqrt{6}$	$\frac{8}{3\sqrt{3}} R^3$

La influencia de i_{\max} en $E(R)$ puede observarse en la figura VI donde se grafica $E(R)$ con $i_{\max} = 1, 2, 3$ y se puede ver que prácticamente no hay diferencia para $i_{\max} = 2$ e $i_{\max} = 3$.

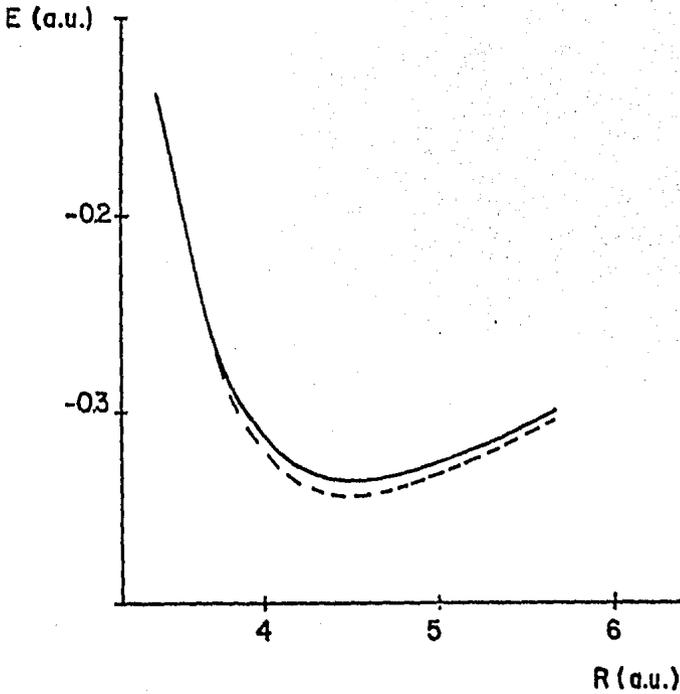


FIGURA VI. Energía reticular para el NaF con estructura fcc.

— $i_{\max} = 1$, - - - $i_{\max} = 2, 3$. i_{\max} representa la última capa de vecinos que interviene en el cálculo de la interacción de corto alcance.

En la figura VII se muestran las curvas de energía reticular para los haluros alcalinos en estructura fcc y puede verse que a distancias grandes todas tienden a d/R , ecuación (5).

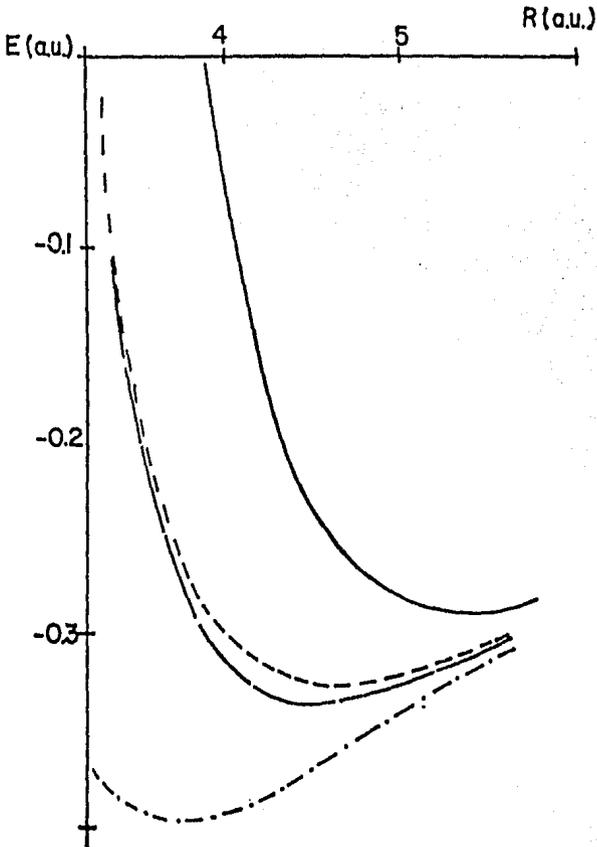


FIGURA VII. Energía reticular para haluros alcalinos con estructura fcc.
 — NaCl, - - - LiCl, - - - NaF, -.-.- LiF.

La energía reticular puede verse como la energía interna del cristal y la energía libre de Helmholtz por ion esta dada por

$$F = E + pV - TS \quad (8)$$

donde V es el volumen por ion en el cristal y sus valores pueden verse en

la tabla IV. A cero Kelvin, el término entrópico no tiene contribución y es posible calcular la energía libre para ambas estructuras y determinar su estabilidad. A la presión en que la energía libre de ambas estructuras es igual (coexistencia) se tiene una transición de fase. En la figura VIII se observa la variación de la energía libre con la presión para el fluoruro de sodio.

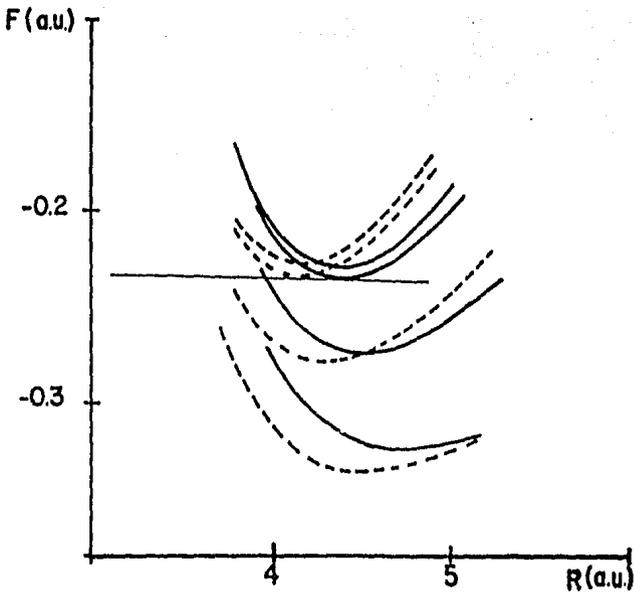


FIGURA VIII. Energía libre para el NaF a diferentes presiones.

Las presiones son, de la parte inferior a la superior:

0, 100, 187, 200 kbar. — bcc, - - - - fcc.

A partir de los datos que proporciona la figura VIII es posible construir un diagrama p-V para cada sólido y en la figura IX se muestra este diagrama para el cloruro de sodio donde se observa claramente la transición de fase.

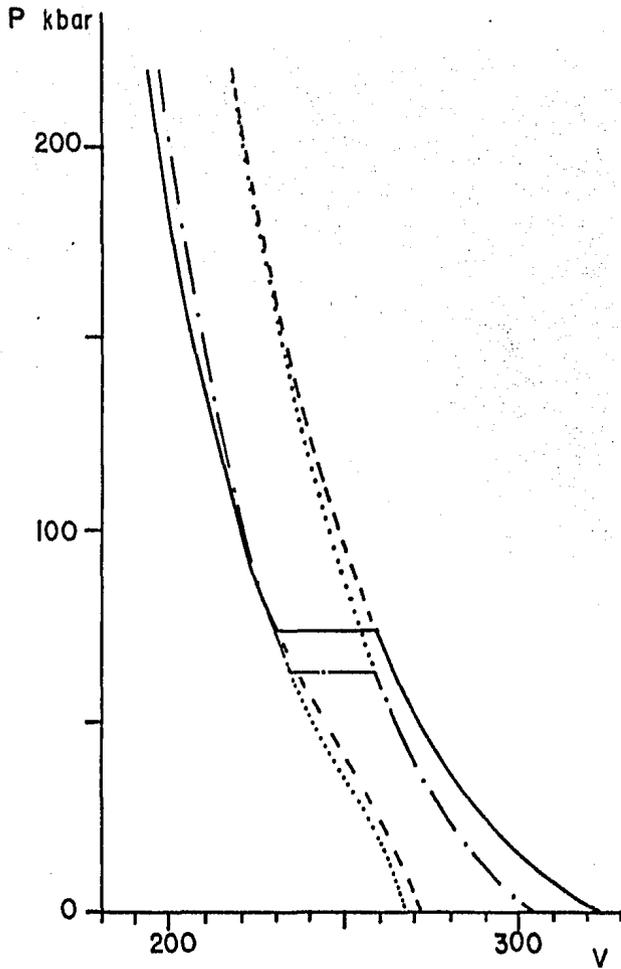


FIGURA IX. Diagrama p-V para el cristal de NaCl.

$i_{\max} = 1$: —, - - - .

$i_{\max} = 3$: - . - . - ,

Ver pie de la figura VI.

La presión de transición de fase para los otros cristales se reporta en la tabla V, junto con los valores experimentales y los calculados por Cohen y Gordon¹⁰.

TABLA V. Presiones de transición de fase (kbar)^a.

Cristal	HF	KS	Exp
LiCl	980	389.8	>100
NaF	326	248.7	>100
NaCl	107	63.8	>20

^a Los valores experimentales y HF fueron tomados de la de la referencia 10.

La comparación con estos últimos es altamente satisfactoria pues debe recordarse que en el método de Cohen y Gordon se introducen factores de corrección a la contribuciones cinética y de intercambio (utilizadas en el método de Gordon-Kim) que se determinan a partir del número total de electrones en el sistema. La arbitrariedad radica en que el factor es el mismo para los átomos aislados que obviamente poseen un número menor de electrones. También puede verse que el orden de magnitud coincide con los valores experimentales, aún cuando estos son bastante imprecisos dado que provienen de una extrapolación a 0 K.

En general, puede verse que este método permite analizar de forma sistemática propiedades de cristales muy iónicos.

CAPITULO V

El que cae luchando por la libertad no perece.

C. Botev.

CAPITULO V. CONCLUSIONES.

La teoría de funcionales de la densidad permite jerarquizar las diferentes aproximaciones existentes para el estudio de las interacciones intra- e intermoleculares haciendo uso de aproximaciones sucesivas al modelo de átomos en moléculas y ofrece una visión más clara en el tratamiento del enlace químico y de las interacciones entre especies de un sistema.

La aproximación de campo promedio permite modelar el medio que rodea a un átomo para obtener una densidad del átomo en la molécula o en algún ambiente químico, dependiendo los resultados de la buena descripción del medio.

En este trabajo, al utilizar átomos o iones de capa cerrada se ha hecho uso de las densidades de KS, las cuales mostraron ser de muy buena calidad dando resultados similares a los calculados con densidades de HF, en comparación con los valores experimentales.

Se ha logrado obtener una buena descripción de algunas propiedades macroscópicas de los sistemas analizados, la cual mejorará al lograr una descripción más realista del átomo dentro del medio en que se encuentra.

Es importante recalcar que los métodos aquí descritos constituyen una alternativa atractiva desde el punto de vista computacional y se espera que con este tipo de descripción sea posible estudiar las interacciones y calcular propiedades macroscópicas de sistemas más variados.

Apéndice A

El marxismo es el sucesor natural de lo mejor que la humanidad creó en el siglo XIX: la filosofía alemana, la economía política inglesa y el socialismo francés.

Lenin.

APENDICE A. EL METODO DE GORDON Y KIM⁹.

Debido a la gran importancia práctica que tiene el método de Gordon-Kim para el cálculo de las energías de interacción, en el presente apéndice se describe en detalle.

De acuerdo con la ecuación (I.25), la energía de interacción entre dos átomos interactuantes puede escribirse como

$$U(R) = G[\rho_A^0 + \rho_B^0] - G[\rho_A^0] - G[\rho_B^0] + E_{\text{coul}}(R) \quad (1)$$

donde ρ_A^0 y ρ_B^0 son las densidades de los átomos aislados.

La contribución coulombica está dada por

$$E_{\text{coul}}(R) = \frac{z_A z_B}{R} + \iint \frac{\rho_A^0(\underline{r}) \rho_B^0(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r}' d\underline{r} - z_A \int \frac{\rho_B^0(\underline{r}')}{|\underline{r}' - \underline{r}_A|} d\underline{r}' - z_B \int \frac{\rho_A^0(\underline{r})}{|\underline{r} - \underline{r}_B|} d\underline{r} \quad (2)$$

donde z_A y z_B son las cargas nucleares. Si se hace uso de las igualdades

$$\int \rho_A^0(\underline{r}) d\underline{r} = z_A + n_A, \quad \int \rho_B^0(\underline{r}') d\underline{r}' = z_B + n_B \quad (3)$$

entonces la ecuación (2) toma la forma

$$E_{\text{coul}}(R) = \iint \left[\frac{z_A z_B}{(z_A + n_A)(z_B + n_B) R} + \frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - \frac{z_A}{z_A + n_A} \frac{1}{|\underline{r}' - \underline{r}_A|} - \frac{z_B}{z_B + n_B} \frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}_B|} \right] \times \rho_A^0(\underline{r}) \rho_B^0(\underline{r}') d\underline{r}' d\underline{r} \quad (4)$$

Puesto que a medida que R aumenta, el término que representa la interacción electrostática entre cargas puntuales, $n_A n_B / R$, es mucho mayor que los demás términos, entonces es deseable separarlo del integrando y sumarlo por sepa-

rado. Este término puede reescribirse como

$$\frac{\eta_A \eta_B}{R} = \iint \frac{\rho_A^0(\underline{r}) \rho_B^0(\underline{r}')}{(z_A + \eta_A)(z_B + \eta_B)} \frac{\eta_A \eta_B}{R} d\underline{r}' d\underline{r} \quad (5)$$

Así, la ecuación (4) se puede escribir en la forma

$$E_{\text{COU}}(R) = \iint \left[\frac{z_A z_B - \eta_A \eta_B}{(z_A + \eta_A)(z_B + \eta_B) R} + \frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - \frac{z_A}{z_A + \eta_A} \frac{1}{|\underline{r}' - \underline{r}_A|} - \frac{z_B}{z_B + \eta_B} \frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}_B|} \right] \times \\ \times \rho_A^0(\underline{r}) \rho_B^0(\underline{r}') d\underline{r}' d\underline{r} + \frac{\eta_A \eta_B}{R} \quad (6)$$

Utilizando coordenadas esféricas y suponiendo que las densidades son esféricamente simétricas

$$E_{\text{COU}}(R) = \frac{\eta_A \eta_B}{R} + \int_{r=0}^{\infty} \rho_A^0(r) r^2 \int_{r'=0}^{\infty} \rho_B^0(r') r'^2 \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\varphi'=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\theta'=0}^{\pi} \text{sen } \theta \int_{\theta'=0}^{\pi} \text{sen } \theta' \times \\ \times \left[\frac{z_A z_B - \eta_A \eta_B}{(z_A + \eta_A)(z_B + \eta_B) R} + \frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - \frac{z_A}{z_A + \eta_A} \frac{1}{|\underline{r}' - \underline{r}_A|} - \frac{z_B}{z_B + \eta_B} \frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}_B|} \right] \times \\ \times d\theta' d\theta d\varphi' d\varphi dr' dr \quad (7)$$

Si definimos

$$I(r, r', R) = \frac{1}{(4\pi)^2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\varphi'=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\theta'=0}^{\pi} \text{sen } \theta \int_{\theta'=0}^{\pi} \text{sen } \theta' \left[\frac{z_A z_B - \eta_A \eta_B}{(z_A + \eta_A)(z_B + \eta_B) R} + \frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}'|} - \frac{z_A}{z_A + \eta_A} \frac{1}{|\underline{r}' - \underline{r}_A|} - \frac{z_B}{z_B + \eta_B} \frac{1}{|\underline{r} - \underline{r}_B|} \right] d\theta' d\theta d\varphi' d\varphi \quad (8)$$

entonces

$$E_{\text{COU}}(R) = \int_{r=0}^{\infty} 4\pi r^2 \rho_A^0(r) \int_{r'=0}^{\infty} 4\pi r'^2 \rho_B^0(r') I(r, r', R) dr' dr \quad (9)$$

La función $I(r, r', R)$ puede evaluarse analíticamente²⁶:

$$I(r, r', R) = \frac{z_A z_B - \eta_A \eta_B}{(z_A + \eta_A)(z_B + \eta_B) R} + F(r, r', R) - \frac{z_A}{z_A + \eta_A} \frac{z}{R + r' + |R - r'|} - \\ - \frac{z_B}{z_B + \eta_B} \frac{z}{R + r + |R - r|} \quad (10)$$

con

$$F(r, r', R) = \begin{cases} \frac{2}{R+r+|R-r|} & , r' \leq |R-r| \\ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right) - \frac{R}{4rr'} - \frac{(r-r')^2}{4rr'R} & , |R+r| < r' < R+r \\ \frac{1}{r'} & , r' \geq R+r \end{cases} \quad (11)$$

La integral de la ecuación (9) se evalúa numéricamente utilizando una regla de Simpson extendida para la malla de Herman-Skillman.

Para determinar las contribuciones cinética, de intercambio y correlación, se escribe $G[\rho]$ en la forma

$$G[\rho] = \int g[\rho] d\epsilon \quad (12)$$

entonces

$$G[\rho_A^0 + \rho_B^0] - G[\rho_A^0] - G[\rho_B^0] = \int \{ g[\rho_A^0 + \rho_B^0] - g[\rho_A^0] - g[\rho_B^0] \} d\epsilon \quad (13)$$

Esta integral se evalúa numéricamente en coordenadas elípticas utilizando las cuadraturas de Gauss-Legendre de 24x24.

Es importante mencionar el hecho de que la precisión numérica del método radica en efectuar las sumas y diferencias en el integrando (ecuaciones (13) y (9)), pues si se quisiera hacer el cálculo de cada término por separado, sería necesario que cada integral numérica se determinara con diez cifras significativas.

BIBLIOGRAFIA.

1. Hohenberg, P. and Kohn, W., Phys. Rev. B 136 |3| 864 (1964).
2. Keller, J. "Introduction". Density Functional Theory. Lecture Notes in Physics 187. Keller, J. and Gázquez, J. L. (Eds.). Springer Verlag, Berlin (1983).
3. Parr, R. G., Donnelly, R. A., Levy, M. and Palke, W. E., J. Chem. Phys. 68 |8| 3801 (1978).
4. Parr, R. G. and Bartolotti, L. J., J. Phys. Chem. 87 |15| 2810 (1983).
5. Keller, J. and Gázquez, J. L. (Eds.), Density Functional Theory. Lecture Notes in Physics 187. Springer Verlag, Berlin (1983).
6. Palke, W. E., J. Chem. Phys. 72 2511 (1980).
7. Guse, M. P., J. Chem. Phys. 75 |2| 828 (1981).
8. Harris, R. A., J. Chem. Phys. 81 |5| 2505 (1984).
9. Gordon, R. G. and Kim, Y. S., J. Chem. Phys. 56 |6| 3122 (1972).
10. Cohen, A. J. and Gordon, R. G., Phys. Rev. B 12 |8| 3228 (1975).
11. Clugston, M. J. and Gordon, R. G., J. Chem. Phys. 67 |9| 3965 (1977).
12. Kohn, W. and Sham, L. J., Phys. Rev. A 140 |4| 1133 (1965).
13. Bethe, H. A. and Jackiw, R. Intermediate Quantum Mechanics. Benjamin-Cummings Pub. Co. 2nd. edition, p. 51-61. Reading (1980).
14. Gunnarsson, O. and Lundqvist, B. I., Phys. Rev. B 13 4247 (1976).
15. Pearson, E. W. and Gordon, R. G., J. Chem. Phys. 82 |2| 881 (1985).
16. Froese-Fisher, C. The Hartree-Fock Method for Atoms. John Wiley and Sons. New York (1977).

17. Kim, Y. S. and Gordon, R. G., J. Chem. Phys. **61** |1| 1 (1974).
18. McQuarrie, D. A. Statistical Mechanics. Harper and Row, p. 222-237. New York (1976).
19. Dymond, J. H. and Smith, E. B. The virial coefficients of pure gases and mixtures. Clarendon Press. Oxford (1980).
20. Mackrodt, W. C. and Stewart, R. F., J. Phys. C **12** 431 (1979).
21. Gázquez, J. L. and Keller, J., Phys. Rev. A **16** |4| 1358 (1977).
Keller, J. and Gázquez, J. L., Phys. Rev. A **20** |3| 1289 (1979).
Gázquez, J. L., Ortiz, E. and Keller, J., Int. J. Quant. Chem. **13** 377 (1979).
22. Dirac, P. A. M., Proc. Cambridge Philos. Soc. **26** 376 (1930).
23. Vivier, A. B. and Esquivel, R. O., Phys. Rev. A
(en prensa).
24. Parr, R. G., Ann. Rev. Phys. Chem. **34** 631 (1983).
25. Tosi, M. P., Sol. State Phys. **16** 1 (1964).
26. Fukui, K. and Yamabe, T., Int. J. Quant. Chem. **2** 356 (1968).
27. La polarizabilidad α_{AT} se calculó utilizando la ecuación
 $\alpha \approx 2/3 \langle r^2 \rangle / I$, donde I es potencial de ionización.
Eyring, H., Walter, J. and Kimball, G. E. Quantum Chemistry. John Wiley and Sons, Inc. p. 354. New York (1944).

El espíritu de las masas que "toman por asalto el cielo" y de los hombres que supieron colocarse no sólo contra la reacción, sino también contra la conciliación y el pseudo-revolucionarismo, volverán a germinar en la clase obrera mexicana. En realidad, ella es la única capaz de rescatarlo del Pantheon en donde la burguesía lo ha glorificado . . . para sepultarlo.

E. Semo.