

L.L.  
Ley.



**Universidad Nacional Autónoma de México**

Facultad de Química

**CALCULO DE ATOMOS CON  
OCUPACIONES FRACCIONALES  
Y PROPIEDADES PERIODICAS**

**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 :**

**José Antonio Flores Rodríguez**

México, D. F.

1988



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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

### I. PROPIEDADES PERIODICAS

- ELECTRONEGATIVIDAD
- DUREZA
- RELACION DE ELECTRONEGATIVIDAD  
Y DUREZA CON OTROS FENOMENOS  
QUIMICOS

### II. CALCULOS ATOMICOS

- METODO DE HARTREE
- FUNCIONES DE ONDA CON DETERMINATES  
PARA VARIOS ELECTRONES

### III. FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

- INTRODUCCION
- FUNCIONALES DE LA DENSIDAD  
Y PROPIEDADES PERIODICAS

### IV. HEX, METODO DE CALCULO AUTOCONSISTENTE

### V. DISCUSION DE RESULTADOS

### VI. RESULTADO FINAL

### BIBLIOGRAFIA

## INTRODUCCION

*Ya desde mediados del siglo XIX Mendeleev había propuesto lo que hoy se conoce como comportamiento periódico de los elementos químicos, y posteriormente con la introducción de la mecánica cuántica, se ha encontrado una profunda concordancia de este comportamiento con la estructura íntima de la materia<sup>(37)</sup>.*

*El estudio y la sistematización de estas propiedades ha sido de gran importancia tanto para la medición de propiedades físicas como la afinidad electrónica y el potencial de ionización, como en la propuesta de conceptos teóricos como es la electronegatividad y la dureza<sup>(32)</sup>; los cuales han contribuido al entendimiento de una gran variedad de propiedades físicas y químicas.*

*Por otro lado, el desarrollo de la teoría de los funcionales de la densidad en las últimas dos décadas, a través de la propuesta de modelos estadísticos que permiten el estudio de sistemas de muchos cuerpos tales como los sólidos y los líquidos<sup>(8)</sup>, y en sistemas atómicos y moleculares<sup>(4,26)</sup>, han ofrecido una serie de interpretaciones ligadas a los conceptos de potencial de ionización, afinidad electrónica, dureza y electronegatividad, que han permitido su generalización a sistemas polieletrónicos.*

*El presente trabajo tiene como objetivo presentar una visión del desarrollo histórico de los conceptos teóricos de la electronegatividad y la dureza, así como las dificultades que se han presentado para su identificación y su relación con otras propiedades periódicas. También se propone hacer un estudio sistemático de los distintos modelos existentes para su cuantificación vía primeros principios, valiéndose de la teoría de los funcionales de la densidad.*

*En el primer capítulo se presenta una visión del desarrollo histórico de la electronegatividad, la dureza y sus aplicaciones a algunos problemas químicos. En el capítulo II se desarrolla una panorámica general de los modelos de cálculo autoconsistentes tipo Hartree y Hartree-Fock, enfocada al estudio de las principales aproximaciones, estructura y resultados que ofrecen este tipo de cálculos. El capítulo III ofrece una revisión de la teoría de los funcionales de la densidad y de los conceptos cuantitativos que permiten aplicarla a las propiedades periódicas. En el capítulo IV se presenta a grandes rasgos la estructura y la resolución de método del cálculo autoconsistente usado en esta tesis. Por último se presenta una discusión de las diferentes propuestas para evaluar la electronegatividad, la dureza, y los resultados obtenidos en este trabajo con sus respectivas conclusiones.*

## I. PROPIEDADES PERIODICAS

### ELECTRONEGATIVIDAD

Es uno de los conceptos teóricos más usados y discutidos en química durante este siglo.

El primero en proponer una definición formal de esta propiedad fue Pauling en 1924<sup>(5,12)</sup>, quien definió la electronegatividad ( $X$ ) como la capacidad que tiene un átomo en una molécula para atraer electrones.

El concepto cualitativo parece quedar claro desde aquel tiempo. Si tenemos una molécula cualquiera, fluoruro de hidrógeno por ejemplo, decimos que el flúor es más electronegativo que el hidrógeno debido a que el flúor tiene una polaridad negativa respecto al hidrógeno en esta molécula.<sup>(5,12,32)</sup>

Para proponer una forma para evaluar cualitativamente  $X$ , Pauling<sup>(23)</sup> sugirió que en una molécula con enlaces sencillos covalentes, los orbitales que contribúan al enlace se iban a traslapar al máximo, evitando todo traslape con el resto de la molécula, las integrales de resonancia son mínimas.

Por otro lado también supuso que la función de onda de un enlace se podía describir como:

$$\Psi_{A-B} = \gamma \Psi_{A-B} + \alpha \Psi_{A^+B^-} + \beta \Psi_{A^-B^+} \quad (1-1)$$

donde el primer término corresponde a la contribución del enlace covalente, mientras el segundo y el tercer términos corresponden a la contribución de enlace iónico, donde  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , son coeficientes que describen la contribución de cada una de las funciones de onda, es decir si  $\alpha > \beta$  quiere decir que la electronegatividad de B es mayor que la de A.

Estos postulados de Pauling los relacionó con las energías de enlace observando que si se hace una analogía de las funciones de onda con la energía por medio de un principio de aditividad, la energía se puede escribir como:

$$\Delta H_{A-B} = \frac{1}{2} [\Delta H_{A-A} + \Delta H_{B-B}] \quad (1-2)$$

Donde cada vez que se comparaba la energía calculada con la ecuación (1-2) con la energía de formación real, la primera daba siempre mayor a la segunda, a lo que él explicaba que la energía de un estado descrita por cualquier función de onda debía ser mayor o igual a la energía del estado basal: la energía existente debido a la contribución covalente del enlace entre A y B debía al menos ser tan grande como la del enlace real. Al ser esto cierto, el postulado de aditividad es correcto y la diferencia existente debe ser la contribución del enlace iónico que es siempre positiva o mayor que cero (comparar (1-1) y (1-2)).

Pauling entonces definió  $\Delta$  como la diferencia de la energía de enlace de una molécula diatómica menos 1/2 de las energías de enlace de las moléculas diatómicas de los átomos que participan en la molécula mixta:

$$\Delta = \Delta H_{A-B} - \frac{1}{2} [\Delta H_{A-A} + \Delta H_{B-B}] \quad (1-3)$$

Esta formulación no fue satisfactoria para todos los casos y decidió usar la media geométrica quedando definitivamente como:

$$\Delta = \Delta H_{A-B} - \sqrt{\Delta H_{A-A} \Delta H_{B-B}} \quad (1-4)$$

La cual relacionó con una diferencia de electronegatividad:

$$\Delta_{A-B} = (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (1-5)$$

permitiéndole de este modo calcular solamente diferencias; las cuales ajustó a una escala de cero a cuatro, donde el flúor ocuparía el valor más alto, cuatro, y ajustando las unidades a electrones volts, la relación está descrita por:

$$\chi_A - \chi_B = k \Delta^{1/2} \quad (1-6)$$

donde  $k = \sqrt{23}$ .

El siguiente en contribuir al concepto cuantitativo de electronegatividad fue Mülliken<sup>(19)</sup> quien parte de considerar los criterios que deben tomarse en cuenta para cumplir que  $\alpha$  y  $\beta$  sean iguales en la ecuación (1-1), es decir que partiendo de  $A + B$  sea lo mismo obtener  $B^+ + A^-$  que  $A^+ + B^-$ . Dicha condición él la representa de la siguiente manera:

$$I_A - A_B = I_B - A_A \quad (1-7)$$

donde  $I$  es el potencial de ionización y  $A$  es la afinidad electrónica. La energía de ionización (potencial de ionización) de  $A$  representa la cantidad de energía que se necesita para que  $A$ , en estado gaseoso, pierda el electrón más externo, mientras que la afinidad electrónica de  $B$ , en estado gaseoso, representa el cambio en energía por obtener un electrón más, por lo tanto el lado derecho de la ecuación (1-7) describe el cambio  $A + B \rightarrow A^- + B^+$ ; mientras el otro lado de la ecuación representa el cambio  $A + B \rightarrow A^+ + B^-$ . Rearreglando la ecuación anterior se obtiene:

$$I_A + A_A = I_B + A_B \quad (1-8)$$

de donde él obtiene un criterio con el cual puede evaluar, a partir de parámetros experimentales, la tendencia de un átomo frente a otro a conservar, ganar o perder electrones. Con base a lo anterior Mülliken propone entonces representar a la electronegatividad como:

$$\chi = \frac{1}{2} (I + A) \quad (1-9)$$

El promedio lo elige ya que así le permite relacionar su escala propuesta con otras escalas.

Para afinar el concepto, Mülliken propone evaluar dichos parámetros en un determinado estado de valencia ya que da una descripción más precisa del átomo en una molécula.

En conclusión la escala de Mülliken tiene un mayor fundamento teórico y arroja algunas luces al significado físico de .

Otro punto de vista sobre el concepto cualitativo de  $X$  fue propuesto por Gordy<sup>(13,31)</sup> quien sugiere que una cantidad física que se pueda ligar al concepto de electronegatividad sería el potencial debido a la carga nuclear efectiva que se ejerce sobre el electrón de valencia expresada de la siguiente manera:

$$X = \frac{Z^*}{r_{cov.}} \quad (1-10)$$

donde  $Z^*$  es la carga nuclear efectiva y  $r_{cov.}$  es el radio covalente.

Por otro lado Allred y Rochow relacionaron el concepto de  $\chi$  con la fuerza nuclear sobre los electrones de valencia obteniendo la siguiente expresión:

$$\chi = 0.359 \frac{Z^*}{r^2} + 0.744 \quad (1-11)$$

permitiéndoles obtener valores a partir de datos experimentales para todos los átomos, superando las deficiencias que presentaban la escala de Pauling por falta de datos calorimétricos y la de Mulliken que le hacían falta afinidades electrónicas no obtenidas.

Otra aportación interesante fue la que hizo Sanderson<sup>(34,35)</sup> al proponer que la electronegatividad estaría dada por el cociente de la densidad electrónica promedio de una especie química dada dividida por la densidad electrónica promedio correspondiente a la de esa especie con la configuración del gas noble correspondiente. Dicha proposición aunque no ha tenido mucha aceptación, Sanderson la ha aplicado a una gran cantidad de problemas químicos, tal es el caso del principio de igualación de las electronegatividades.

Si se observa que la densidad electrónica es una cantidad que indica que tan compactos están los electrones en una especie química dada, entonces si al considerar el concepto de Sanderson<sup>(35)</sup> para describir la formación de una molécula veríamos que si un átomo A y otro B se aproximan para formar una molécula (considerando que la electronegatividad del átomo A es mayor que la electronegatividad del átomo B), el átomo A tendrá un grado de comparación mayor que el átomo B y conforme se vayan combinando, la especie A ganará densidad negativa, y su compactación disminuirá. Con el átomo B sucederá lo contrario (figura (1- 1)) obteniendo B una carga parcial negativa.

Hasta aquí lo que se ha revisado sobre este concepto, plantea el siguiente problema<sup>(14,31)</sup>; aunque el concepto cualitativo de la electronegatividad es claro, la forma de medirlo es confusa, ya que las escalas que miden una misma propiedad presentan incongruencia en las unidades, por lo que se puede concluir que conceptualmente son diferentes y que no se pueden comparar.

Este problema lo enfrentó Iczkowski<sup>(14)</sup>, quien propone un concepto alternativo. Propone la construcción de una curva de energía (E) contra ocupación (N) desarrollada en potencias de N, para la cual se usan las energías del estado de valencia adecuado<sup>(12)</sup> para el potencial de ionización, la afinidad electrónica obtenida experimentalmente interpolando puntos intermedios. Teniendo como base la curva anterior, Iczkowski define la electronegatividad como la derivada de la energía respecto a la ocupación:

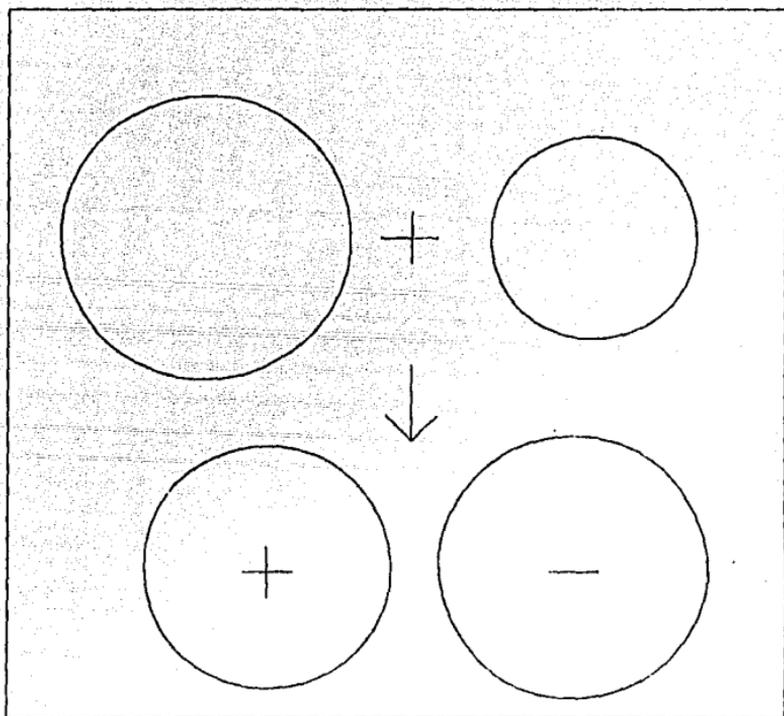


FIGURA (1-1)  
PRINCIPIO DE IGUALACION  
DE ELECTRONEGATIVIDADES  
DE SANDERSON

$$\chi = \left( - \frac{\partial E}{\partial N} \right)_V \quad (1-12)$$

Para analizar la ecuación anterior es conveniente recurrir a la a la figura (1-2); donde se muestra la curva de energía contra ocupación del flúor, construida con los resultados obtenidos en este trabajo; ahí se puede observar que para valores negativos de la ocupación, la pendiente tiene valores grandes y negativos; a medida que se aproxima al estado neutro, la pendiente tiende a ser positiva. De lo cual se deduce que entre más negativa sea la pendiente, la tendencia a ganar electrones dará mayor estabilidad a la especie química.

Al formular la electronegatividad de esta manera se ha ganado claridad en el concepto, tanto cuantitativa como cualitativamente ya que al hacer el análisis dimensional obtenemos unidades de energía entre unidades de ocupación que describen claramente el concepto cualitativo. " La tendencia de un átomo en una molécula para atraer electrones ".

Por otro lado hay que hacer notar que si se desarrolla en series de potencias a segundo orden la descripción de la curva de  $E$  vs.  $N$  es:

$$E(N) = a + bN + cN^2 + \dots \quad (1-13)$$

si la derivamos respecto a la ocupación se obtiene:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_V = b + cN + \dots \quad (1-14)$$

La ecuación (1-12) se puede aproximar usando un método por diferencias finitas por medio de la siguiente relación:

$$\left. \frac{dY(x)}{dx} \right|_{x_0} \approx \frac{Y_1 - Y_0}{(X_1 - X_0)} \quad (1-15)$$

Aplicando la fórmula anterior a la curva de la figura (1-2) se tiene:

$$\chi = - \frac{dE}{dN} \approx - \frac{(E_{-1} - E_{+1})}{-1 - 1} = \frac{1}{2} [(E_{-1} - E_0) + (E_0 - E_{+1})] \quad (1-16)$$

Se puede concluir que  $E_{-1} - E_0$  es el potencial de ionización, mientras  $E_0 - E_{+1}$  es la afinidad electrónica, se recupera la expresión de Mulliken para la electronegatividad:

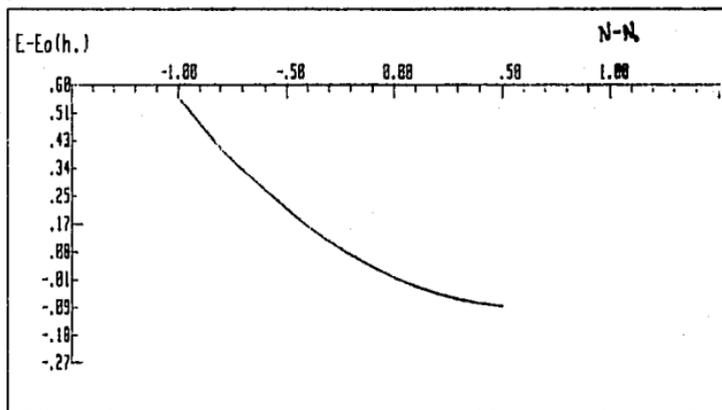


FIGURA (1-2)

CURVA DE ENERGIA CONTRA OCUPACION, QUE ILUSTR  
LA DEFINICION PROPUESTA POR ICZKONSKI

$$\chi = \frac{1}{2} (I + A) \quad (1-17)$$

En 1978<sup>(40)</sup> se propone ver a la electronegatividad como el potencial químico ( $\mu$ ):

$$\mu = -\chi = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_V \quad (1-18)$$

La ecuación (1-18) encierra mucho más información de la ya expuesta, ya que si evaluamos dicha derivada en  $n=N-N_0=0.5$ , donde  $N_0$  es el número de electrones del estado basal del sistema, dando lugar a la siguiente expresión usando segmentos finitos:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{n=N_0+0.5} = - \frac{(E_{n+1} - E_{n-1})}{(0-1)} = (E_{n+1} - E_{n-1}) = A \quad (1-19)$$

mientras que si se aplica al valor de  $n=-0.5$ , se obtiene:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{n=N_0-0.5} = - \frac{(E_{n-1} - E_{n+1})}{(1-0)} = I \quad (1-20)$$

Ambas ecuaciones, (1-19) y (1-20), dan lugar al método de estado de transición propuesto por Slater<sup>(37)</sup>, que posteriormente se aplicará en este trabajo.

Para estudiar este concepto con mayor amplitud primero se tendrá que dar paso a la teoría de las funcionales de la densidad que ha contribuido a la cuantificación de esta propiedad.

## DUREZA

El concepto de dureza nació en la teoría de las reacciones ácido-base para completar los parámetros de estabilidad de los complejos

Se había estado manejando el criterio de estabilidad de ácidos y bases fuertes y débiles, pero este criterio no alcanzaba a manejar una escala universal de todas las bases frente a cualquier ácido, sino de ácido a ácido variaba la estabilidad de las bases<sup>(24,25)</sup>.

En respuesta a este problema se planteó definir a las bases duras como especies donadoras de alta  $X$ , baja polarizabilidad y difícil oxidación, este término se usó para subrayar la fuerza con que sujetan a sus electrones; mientras que las bases débiles se caracterizan por perder electrones de valencia (se oxidan con facilidad), como especies de baja electronegatividad.

Para definir un ácido duro se parte de que tienen una alta afinidad a las bases duras, además que son de pequeño tamaño, alta carga positiva y no contiene electrones de valencia, por lo tanto son de alta electronegatividad y baja polaridad, mientras que un ácido débil es de gran tamaño, baja carga positiva y contiene varios electrones en su capa de valencia, teniendo baja electronegatividad.

El principal problema para hacer práctico el concepto, es su dificultad para cuantificarlo, frente a este problema surge una propuesta por Parr en 1983<sup>(22,26)</sup>, quien sugiere definir cuantitativamente la dureza( $\eta$ ) como:

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \quad (1-21)$$

Una definición operacional sería usar el método de diferencias finitas semejante al usado en la ecuación (1-15) de la siguiente manera: tomando los resultados del método del estado de transición:

$$\frac{d^2 E}{dN^2} \cong (I-A) \quad (1-22)$$

Regresando a la definición de dureza se llega a:

$$\eta = \frac{1}{2} (I-A) \quad (1-23)$$

Esta definición cuantitativa corresponde perfectamente con la definición cualitativa. Para mostrar esto partamos de las siguientes ecuaciones:



donde la energía en función de la ocupación de  $A$  y  $B$  se puede expresar como:

$$E_A = E_A^0 + \mu(N_A - N_A^0) + \eta(N_A - N_A^0)^2 \quad (1-25)$$

$$E_B = E_B^0 + \mu(N_B - N_B^0) + \eta(N_B - N_B^0)^2 \quad (1-26)$$

$E$  es la energía;  $N$  es el número de ocupación;  $\mu$  es el potencial químico;  $\eta$  es la dureza;  $A^0$  y  $B^0$  representan los subíndices para el estado basal. Comparando con las ecuación (1-25) y (1-26), se observa que las ecuaciones (1-25) y (1-26) son simplemente un desarrollo en series de Taylor del tipo de:

$$E(N) = E^0 + \frac{dE}{dN} \Delta N + \frac{1}{2} \frac{d^2E}{dN^2} \Delta N^2 \quad (1-27)$$

donde  $N$  se puede definir como:

$$\Delta N = N_A - N_A^0 \quad (1-28)$$

$$\Delta N = N_B^0 - N_B$$

y si se hace un desarrollo en series de Taylor para el potencial químico se obtiene:

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^0 + 2\eta_A \Delta N \\ \mu_B &= \mu_B^0 - 2\eta_B \Delta N \end{aligned} \quad (1-29)$$

Combinando las ecuaciones (1-25), (1-26), (1-29), y sabiendo que:  $\mu_A = \mu_B$  en el equilibrio, se tiene que:

$$\Delta N = \frac{(\chi_A^0 - \chi_B^0)}{2(\eta_A + \eta_B)} \quad (1-30)$$

y tomando las expresiones (1-24) y (1-25) se obtiene que:

$$\begin{aligned} \Delta E &= (E_A - E_A^0) + (E_B - E_B^0) = -\frac{1}{2} (\mu_B^0 - \mu_A^0) \Delta N \\ &= -\frac{1}{4} \frac{(\chi_A^0 - \chi_B^0)}{(\eta_A + \eta_B)} \end{aligned} \quad (1-31)$$

De la ecuación (1-27) podemos observar que el cambio de energía se favorece por la diferencia de electronegatividad o por valores pequeños de la dureza, para este caso claramente la estabilidad de la interacción ácido-base blandos, también se puede hacer ver que en el caso de equilibrio:

$$I_B - I_A = \chi_B - \chi_A \quad (1-32)$$

donde los valores de dureza son parecidos. En el caso que sean blandos, la energía de ionización de los átomos se iguala, por lo tanto se favorece la deslocalización de los electrones y el enlace covalente.

Por otro lado, si se considera la interacción de ácido-base dura a partir de la ecuación (1-31), aparentemente no lleva a ningún lado, y con razón, ya que dichas especies tienden al enlace iónico que es fundamentalmente una interacción electrostática, y dicha ecuación no contiene ningún término de esta naturaleza.

#### RELACION DE LA ELECTRONEGATIVIDAD Y LA DUREZA CON OTROS FENOMENOS QUIMICOS

Uno de los modelos más usados para el enlace químico es la teoría de orbitales moleculares<sup>(13,26)</sup> que predice una gran cantidad de fenómenos, postulando la interacción entre el HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de una molécula simple que pueden ser definidos como:

$$\begin{aligned} I &= -E_{HOMO} \\ A &= -E_{LUMO} \end{aligned} \quad (1-33)$$

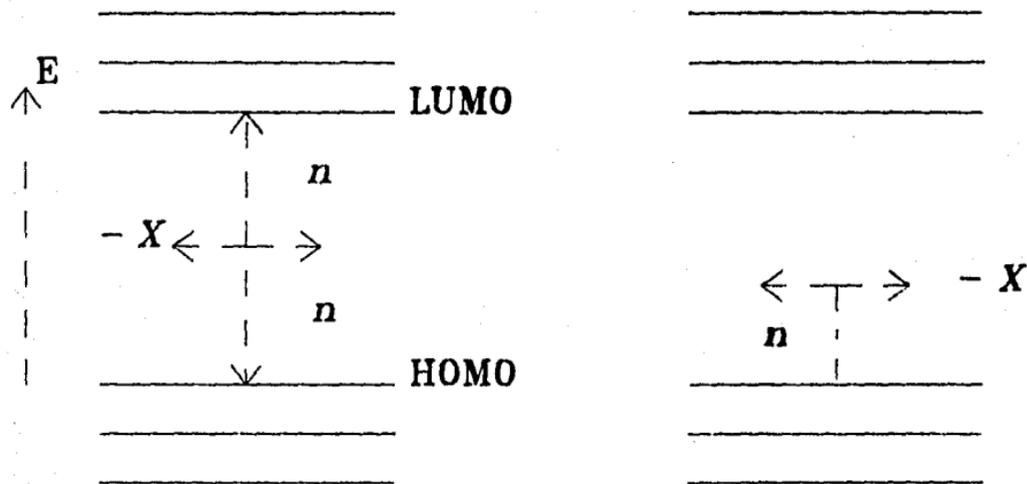
combinando las ecuaciones (1-17) y (1-22) se obtiene:

$$-E_{HOMO} = I = \chi + \eta \quad (1-34)$$

$$-E_{LUMO} = A = \chi - \eta \quad (1-35)$$

Las ecuaciones anteriores abren el camino para poder relacionar la teoría ácidos-bases duros y blandos (HSAB) con la teoría de orbitales moleculares, dando lugar a explicaciones complementarias; por ejemplo, si se ilustran las ecuaciones anteriores a través de un diagrama de orbitales frontera de una especie dada (figura (1-3)), se observa que la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO es de  $2\eta$  mientras X se encuentra exactamente a la mitad de esa distancia.

El problema de la polarizabilidad puede ser interpretado considerando que las especies tienen un gap pequeño y una pequeña excitación da lugar a un gran efecto.



**FIGURA (1-3)**  
**DIAGRAMA DE ENERGIA ORBITAL**  
**MOSTRANDO X Y n**

Otro fenómeno relacionado con la HSAB es la excitación luminosa; a medida que en una familia de compuestos disminuye la dureza, disminuye la energía de excitación, un ejemplo de ello es la serie  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ , cuyas energías de excitación tienen la siguiente longitud de onda respectivamente: 1655, 1950, 1970, 2000 Å. Al igual sucede con grupos cromóforos donde las insaturaciones incrementan su suavidad.

La serie anteriormente presentada ilustra también la reactividad química y la estabilidad, ya que entre mayor sea el gap habrá mayor dificultad de promover un electrón dado, explicando así la estabilidad de la serie:  $H_2O > H_2S > H_2Se > H_2Te$ .

Dicha estabilidad también está ligada a la geometría de los complejos. El bis-tetrametil fosfín paladio (II)  $(Pd(CH_3)_3)_2$  puede existir en forma lineal y angular en donde la primera es más estable que la segunda, ya que su gap es mayor, es decir, la estabilidad nuevamente está marcada por la dureza de la especie.

En conclusión la HSAB proporciona una herramienta tanto explicativa como predictiva para abordar una gran variedad de problemas en química de ahí la necesidad de formular modelos cuantitativos que permitan evaluar la dureza y la electronegatividad en diferentes sistemas; concretamente la teoría de los funcionales de la densidad proporciona una herramienta bastante potente para tal objetivo, como se muestra en los siguientes capítulos.

## II. CALCULOS EN ATOMOS POLIELECTRONICOS

A partir de la postulación de la ecuación de Schrodinger en 1926, se pudo contar con un modelo matemático exacto para resolución de un átomo monoeléctrico, dicho modelo propone describir al sistema usando la mecánica de Hamilton de la siguiente forma:

$$\mathcal{H} \Psi(\vec{r}) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (2-1)$$

Es una ecuación de valor propio ( $E$ ) tomando como referencia unidades atómicas. El primer término es el operador que representa a la energía cinética,  $V(r)$  es el potencial que en este caso depende únicamente la distancia electrón-núcleo,  $E$  es el valor de la energía total,  $\Psi(\vec{r})$  es la función propia que su cuadrado representa la densidad de probabilidad del electrón en dicho sistema.

Al plantear la ecuación (2-1) para un sistema de dos electrones se puede llegar todavía a una solución analítica aunque compleja. Pero para un sistema de más de dos electrones solamente se puede resolver por medio de aproximaciones; el origen de esta imposibilidad es el siguiente: considerese la siguiente expresión para un átomo polieletrónico:

$$\left[ \sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \Psi(\vec{r}) = \left[ \sum_i^N \epsilon_i \right] \Psi(\vec{r}) \quad (2-2)$$

Donde los dos primeros términos del Halmiltoneano ya han sido referidos y el tercero representa la interacción electrón-electrón que como se observa la distancia interelectrónica está dada en términos de dos variables que no se pueden separar.

### METODO DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE DE HARTREE.

El primero en proponer un método general para el tratamiento de átomos polieletrónicos fue Hartree en 1928 siguiendo un tratamiento intuitivo descrito a continuación.

Considerese el Halmiltoneano monoeléctrico:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (2-3)$$

Tomando el caso de un átomo polieletrónico sin considerar la repulsión electrostática se tiene:

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i^{(0)} \quad (2-4)$$

pero si la tomamos en forma correcta se tiene:

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i^{(0)} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2-5)$$

donde  $(i)$  representa las coordenadas del electrón  $i$ -ésimo, Hartree al desconocer la función de onda exacta para el sistema propone que orbitales  $\{\phi_j(i)\}$  arbitrarios se usen para obtener un potencial electrónico efectivo de la siguiente manera:

$$V_i^{\text{eff}} = \sum_{j=1}^N \langle \phi_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_j(i) \rangle \quad (2-6)$$

Esto potencial es una adaptación clásica al potencial que experimenta una esfera como producto otras. Entonces el operador de interacción es reemplazado ahora por uno más sencillo:

$$V(\vec{r}) \approx \sum_i V_i^{\text{eff}} \quad (2-7)$$

Esto permite entonces escribir al hamiltoniano como un conjunto de ecuaciones monoeléctricas del tipo:

$$\left( \mathcal{H}_i^{(0)} + V_i^{\text{eff}} \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon \phi_i(\vec{r}) \quad (2-8)$$

Si se define el operador coulombico como:

$$J_j(j) = \langle \phi_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_j(j) \rangle \quad (2-9)$$

entonces el potencial efectivo queda de la siguiente forma:

$$V_i^{\text{eff}} = \sum_{i \neq j} J_j(i) \quad (2-10)$$

Debido a que  $\mathcal{X}^{(i)}$  es diferencial mientras  $J(i)$  es un operador integral entonces se obtiene una ecuación del tipo integro-diferencial.

$V_{\text{eff}}$  es interpretado como una fuente de potencial promedio debido a una distribución de  $i$  electrones. Para el caso de capas cerradas de  $j$  electrones el potencial es simétricamente esférico pero en general no es el caso; Hartree supuso que se podría hacer la aproximación de un potencial esféricamente simétrico, esto es equivalente a asumir que cada  $\phi_i$  es de la forma:

$$\phi_i(i) = R_i(r_i) \quad (2-11)$$

y no de la forma:

$$\phi_i(i) = R_i(r_i) Y_{l_i, m_i}(\theta_i, \phi_i) \quad (2-12)$$

donde  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  son los esféricos armónicos. El problema ahora es que en la solución de  $N$  ecuaciones  $V_{\text{eff}}$  depende de  $\phi_i(i)$  desconocidas. Hartree propone la siguiente forma de resolverlo: usando un método relativo por medio de aproximaciones sucesivas considerando los operadores coulombicos siguientes como primera aproximación:

$$J_i^{(i)} = \langle \phi_i^{(i)} | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_j^{(i)} \rangle \quad (2-13)$$

donde  $\phi_i^{(i)}$  es un conjunto aproximado de orbitales. Entonces se define como la primera aproximación del Hamiltoniano efectivo (2-5):

$$\mathcal{X}_i^{(i)} = \mathcal{X}_i^{(i)} + \sum_{j=i}^n J_j^{(i)} \quad (2-14)$$

y se resuelven  $n$  ecuaciones del tipo:

$$\mathcal{X}_i^{(i)} \phi_i^{(i)}(i) = \epsilon_i \phi_i^{(i)}(i) \quad (2-15)$$

Dicha ecuación se tiene que valer de métodos numéricos para obtener las soluciones. La ecuación (2-15) es conocida como ecuaciones del tipo de pseudo valores propios.

Ahora con  $\{\phi_i^{(0)}\}$  se obtiene el nuevo operador coulombico:

$$J_i^{(0)} = \langle \phi_i^{(0)} | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i^{(0)} \rangle \quad (2-16)$$

el cual nos lleva al segundo operador de Hartree mejorado:

$$\mathcal{H}_i^{(2)} = \mathcal{H}_i^{(0)} + \sum_{j=i} J_j^{(0)} \quad (2-17)$$

Y se vuelven a resolver N ecuaciones integro-diferenciales:

$$\mathcal{H}_i^{(2)} \phi_i^{(2)} = \epsilon_i^{(2)} \phi_i^{(2)} \quad (2-18)$$

Obteniendose  $\{\phi_i^{(2)}\}$  mejorando a  $\{\phi_i^{(0)}\}$ . Dicho procedimiento se repite hasta que se cumpla:

$$\mathcal{H}_i^{(m)} \simeq \mathcal{H}_i^{(m+1)} \equiv \mathcal{H}_i^{SCF} \quad (2-19)$$

$$\{\phi_i^{(m)}\} \simeq \{\phi_i^{(m+1)}\} \approx \{\phi_i^{SCF}\} \quad (2-20)$$

Aquí se explica el nombre del método ya que  $\{\phi_i\}$  lleva a producir el mismo campo, es decir, el producido por la ecuación (2-17) en el caso n-ésimo, de ahí el nombre de "Campo Autoconsistente"; al conjunto final de orbitales se le conoce como SCF AO (orbitales atómicos de campo autoconsistente).

Como se recuerda el correcto valor de la energía del sistema es:

$$\langle \mathcal{H}_{\text{total}} \rangle = \langle \mathcal{H}^{(0)} \rangle + \sum_{i < j} \langle \frac{1}{r_{ij}} \rangle \quad (2-21)$$

Si SCF AO's son normalizadas se puede entonces escribir:

$$\langle \mathcal{H}^{(0)} \rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_i^{(0)} \quad (2-22)$$

$$\epsilon_i^{(0)} = \langle \phi_i | \mathcal{H}^{(0)} | \phi_i \rangle \quad (2-23)$$

La cantidad  $\epsilon_i^{(0)}$  es asociada a la energía del  $i$ ésimo electrón descrita por SCF AO  $\phi_i^{(0)}$ , aclarando que  $\epsilon_i^{(0)}$  no es un valor propio de  $\mathcal{H}^{(0)}$  sino una abreviatura de la ecuación (2-21)

Ahora la segunda parte de la ecuación (2-21) viene dada por:

$$\begin{aligned} \sum_{i < j} \left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle &= \left\langle \phi_i^{(0)} \phi_j^{(0)} \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_j^{(0)} \phi_i^{(0)} \right\rangle \\ &= \sum_{i < j} \left\langle \phi_i^{(0)} \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_j^{(0)} \right\rangle = \sum_{i < j} J_{ij} \end{aligned} \quad (2-24)$$

donde  $J_{ij}$  es la integral coulombica, la cual representa la energía debido a la interacción de las nubes descritas por  $(\phi_i^{(0)})^2$  y  $(\phi_j^{(0)})^2$  dando entonces la expresión para la energía de campo autoconsistente:

$$E = \sum_i \epsilon_i^{(0)} + \sum_{i < j} J_{ij} \quad (2-25)$$

El método de Hartree aplicado al helio se obtiene -2.86 a.u. en el cálculo de la energía total, que está 0.04 arriba del valor experimental, mientras la predicción al potencial de ionización de 0.86 a.u. frente a 0.904. Además cumple con el teorema de Virial.

El método SCF AO ofrece una forma de calcular la energía de ionización, evitando la comparación de dos cantidades grandes eliminando errores relativos al comparar la energía del estado basal con el estado ionizado ( $E_A - E_A^*$ ).

La primera suposición de este método es asumir que el reacomodo en los orbitales (SCF AO) es mínimo al eliminar un electrón (suposición válida para sistemas grandes). Pensando así la expresión para la energía del ión se describe como:

$$E = \sum_{i \neq k} \epsilon_i^{(0)} + \sum_{\substack{i < j \\ i, j \neq k}} J_{ij} \quad (2-26)$$

mientras la energía para el átomo neutro es:

$$E = \epsilon_k^{(0)} + \sum_{i \neq k} \epsilon_i^{(0)} + \sum_{\substack{i < j \\ i, j \neq k}} J_{ij} + \sum_{i \neq k} J_{ik} \quad (2-27)$$

Restando la ecuación (2-26) de la (2-27) se tiene

$$E' - E = -\epsilon_k^{(0)} - \sum_{i \neq k} J_{ik} \quad (2-28)$$

En donde se observa que la ecuación monoeléctrica de Hartree del  $k$ -ésimo orbital es de la forma:

$$\epsilon_k = \epsilon_k^{(0)} + \sum_{j \neq k} J_{jk} \quad (2-29)$$

Por lo tanto  $-\epsilon_k$  representa el primer potencial de ionización del átomo.

Es importante aclarar entonces el significado físico de  $\epsilon_k^{(0)}$  y  $\epsilon_k$ .  $\epsilon_k^{(0)}$  es la energía de un electrón independiente de la interacción electrónica.  $\epsilon_k$  energía del orbital de Hartree considerando un Hamiltoniano efectivo.

#### FUNCIONES DE ONDA CON DETERMINANTES PARA VARIOS ELECTRONES METODO HARTREE-FOCK

En el inciso anterior se planteó el desarrollo fundamental de un cálculo autoconsistente, pero no se consideró la antisimetría al intercambio de partículas de la función de onda. En este capítulo se presenta el desarrollo del hamiltoniano para una función de onda conforme al principio de Pauli y su incorporación al cálculo del campo autoconsistente.

Si se construye una función de onda para un sistema dado como el producto de varios spin - orbitales (monoeléctricos) se tendrá:

$$\phi = \prod_{i=1}^N \psi_i(i) \quad (2-30)$$

y auxiliándose de un determinante para que cumpla el principio de Pauli como una función de onda antisimetrizada del tipo:

$$\det \phi = (N!)^{1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(i_1) \psi_1(i_2) \dots \psi_1(i_N) \\ \psi_2(i_1) \psi_2(i_2) \dots \psi_2(i_N) \\ \vdots \\ \psi_N(i_1) \psi_N(i_2) \dots \psi_N(i_N) \end{vmatrix} \quad (2-31)$$

Donde  $N$  es el número de spin - orbitales y es introducido como el factor de normalización de tal manera que se podría definir un operador de simetría  $a^b = \det$  que cumple con las características de un operador de proyección, es decir:

$$\begin{aligned} \hat{O}_A &= \hat{O} \\ \hat{O}_A \hat{O}_A &= \hat{O}_A \end{aligned} \quad (2-32)$$

Supongamos ahora que queremos obtener el valor esperado de un operador  $\hat{G}$ , que conmuta con el operador  $\hat{O}_A$  en el sistema definido como  $\hat{O}_A \hat{\Phi}$ , de tal manera que:

$$\langle \hat{G} \rangle = N! \langle \hat{\Phi} | \hat{G} | \hat{O}_A \hat{\Phi} \rangle \quad (2-33)$$

y usando la regla de "inversión de operadores" (29):

$$\langle \hat{G} \rangle = N! \langle \hat{\Phi} | \hat{G} \hat{O}_A^2 \hat{\Phi} \rangle = \sum (-1)^P \langle \hat{\Phi} | \hat{G} P \hat{\Phi} \rangle \quad (2-34)$$

Ahora en el sistema descrito por  $\hat{\Phi}$  para  $2N$  electrones consideremos su hamiltoniano total:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mu=1}^{2N} h_{\mu} + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (2-35)$$

donde  $h_{\mu}$  equivale a la ecuación (2-1), es decir, el hamiltoniano monoeléctrico correspondiente al electrón  $\mu$ -ésimo. Mientras que el término  $\sum \frac{1}{r_{\mu\nu}}$  representa la repulsión electrónica. Supongamos que las funciones estén normalizadas, es decir:

$$\langle \phi_i(\mu) | \phi_j(\mu) \rangle = \delta_{ij} \quad (2-36)$$

donde los índices griegos se refieren a los electrones y los romanos a los orbitales. Haciendo  $\mathcal{X}$  para la ecuación (2-35), se tiene:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{X} \rangle &= \sum (-1)^P \langle S_1(1) S_2(2) \dots S_{2n}(2n) | \\ &\quad \sum h_{\mu} + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} | P(S_1(1) S_2(2) \dots S_{2n}(2n)) \rangle \end{aligned} \quad (2-37)$$

Para investigar la parte monoeléctrica del hamiltoniano se puede escribir:

$$\sum_{\mu}^{2N} \langle S_{\mu}(\mu) | h_{\mu} | S_{\mu}(\mu) \rangle \quad (2-38)$$

debido a que cada  $\phi_i$  tiene capacidad para dos electrones  $\mu_i, \mu_i'$ ; después de integrar la parte del spin, se obtiene:

$$2 \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(\mu) | h | \phi_i(\mu) \rangle \quad (2-39)$$

por cuestiones prácticas se define:

$$\begin{aligned} \epsilon_i^{(h)} &\equiv \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle \\ \sum_{\mu} \langle h \rangle &= 2 \sum_{i=1}^N \epsilon_i^{(h)} \end{aligned} \quad (2-40)$$

Por otro lado, el término de repulsión electrónica queda descrito por:

$$\sum_{\mu < \nu} \langle S_{\mu}(\mu) S_{\nu}(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | S_{\mu}(\mu) S_{\nu}(\nu) \rangle \quad (2-41)$$

observándose ahora que cuando  $\mu$  sea non, y  $\nu = \mu + 1$ , se obtendrá después de haber integrado el spin:

$$\sum_{i=1}^N \langle \phi_i(\mu) \phi_i(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \phi_i(\mu) \phi_i(\nu) \rangle = \sum_{i=1}^N J_{ii} \quad (2-42)$$

donde se obtienen de nuevo las integrales de Coulumb descritas por la ecuación (2-24). Mientras para los otros valores de  $\mu > \nu$  hay cuatro formas de obtener una integral de tipo de la ecuación (2-25); para lo cual se pueden obtener las siguientes combinaciones

$$S_{\mu}(\mu) = \begin{cases} \phi_i(\mu) \alpha(\mu) \\ \phi_i(\mu) \beta(\mu) \end{cases}; \quad S_{\nu}(\nu) = \begin{cases} \phi_j(\nu) \alpha(\nu) \\ \phi_j(\nu) \beta(\nu) \end{cases} \quad (2-43)$$

donde una expresión que describa la interacción electrostática electrón-electrón es:

$$\sum_{i=1}^N J_{ii} + 4 \sum_{i < j} J_{ij} \quad (2-44)$$

En caso de que se efectúen un número non de permutaciones electrónicas, se obtiene:

$$-\sum_{\mu < \nu} \langle S_{\mu}(\nu) S_{\nu}(\mu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | S_{\nu}(\mu) S_{\mu}(\nu) \rangle \quad (2-45)$$

donde si  $\mu$  es non y  $\nu = \mu + 1$ , al integrar sobre el spin se obtiene un valor de cero.

Para otros valores de  $\mu < \nu$  se define:

$$K_{ij} \equiv \langle \phi_i(\mu) \phi_j(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \phi_j(\mu) \phi_i(\nu) \rangle \quad (2-46)$$

donde  $K_{ij}$  se conoce como la integral de intercambio, y su contribución a la energía es:

$$2 \sum_{i < j} K_{ij} \quad (2-47)$$

Entonces, combinando las ecuaciones (2-36), (2-38), (2-43), (2-45) y (2-47), se tiene que el valor esperado de la energía esta descrito por:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = 2 \sum_i \epsilon_i^{(0)} + \sum_{i < j} (4 J_{ij} - 2 K_{ij}) + \sum_i J_{ii} \quad (2-48)$$

Se puede hacer notar que:

$$J_{ij} = J_{ji} ; K_{ij} = K_{ji} ; J_{ii} = K_{ii} \quad (2-49)$$

Entonces finalmente, la energía total esta descrita por:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = 2 \sum_i \epsilon_i^{(0)} + \sum_{i < j} (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (2-50)$$

Ahora el problema es poder obtener los mejores orbitales, de tal manera que para hacerlo se pueda plantear el uso del método variacional definiendo el siguiente funcional (se define un funcional como aquel algoritmo que aplicado a una función, se obtiene un número):

$$J = 2 \sum_i \epsilon_i^{(0)} + \sum (2 J_{ij} - K_{ij}) - \sum \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2-51)$$

donde el último término representa la restricción de ortonormalización y  $\lambda_{ij}$  es conocido como el multiplicador de Lagrange.

Se definen entonces los operadores coulómicos y de intercambio de la siguiente forma:

$$J_i(\mu) \phi_j(\mu) = \langle \phi_i(\omega) | \frac{1}{\mu} | \phi_i(\omega) \rangle \phi_j(\mu) \quad (2-52)$$

$$K_i(\mu) \phi_j(\mu) = \langle \phi_i(\omega) | \frac{1}{\mu} | \phi_i(\omega) \rangle \phi_j(\mu)$$

el primer operador es el de energía potencial que proviene de la distribución electrónica  $\phi_i^* \phi_i$ , mientras que  $K_i$  no tiene análogo clásico pero se interpreta como una corrección a la energía electrostática debido a que los electrones de diferente spin evitan dicha interacción.

Obteniendo la variación de primer orden para el funcional de la ecuación (2-51), e igualandola a cero:

$$\begin{aligned} \delta J = 2 \sum_i \langle \delta \phi_i | h_{\mu} | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | h_{\mu} | \delta \phi_i \rangle + \\ \sum_{i,j} (\langle \delta \phi_i | 2J_i - K_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | 2J_i - K_j | \phi_i \rangle) + \sum_{i,j} (\langle \delta \phi_j | 2J_i - K_i | \phi_j \rangle \\ + \langle \phi_i | 2J_i - K_i | \delta \phi_i \rangle) - \sum_{i,j} (\lambda_{ij} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \lambda_{ij} \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle) = 0 \end{aligned} \quad (2-53)$$

debido a que las dobles sumatorias son simétricas, la ecuación resulta de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \delta J = 2 \sum_i \left[ \langle \delta \phi_i | h_{\mu} + \sum_j (2J_i - K_j) | \phi_j \rangle \right] + 2 \sum_j \\ \left[ \langle \phi_j | h_{\mu} + \sum_i (2J_i - K_i) | \delta \phi_j \rangle \right] - \sum_{i,j} (\lambda_{ij} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \lambda_{ij} \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle) \end{aligned} \quad (2-54)$$

Se puede observar en la ecuación anterior que la primera doble sumatoria es la matriz autoadjunta de la otra, mientras que para la última sumatoria se puede considerar que:

$$\sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle = \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle \quad (2-55)$$

de tal forma que la ecuación (2-54) se reduce finalmente a:

$$\delta J = 0 = 2 \sum_i \left[ \langle \delta \phi_i | h_{\mu} + \sum_j (2J_i + K_j) | \phi_j \rangle \right] - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle \quad (2-56)$$

para cada  $i$  se obtiene:

$$\left[ h_{\mu} + \sum_j (2J_i - K_j) \right] \phi_i = \sum_{i,j} \lambda_{ij} \phi_j \quad (2-57)$$

dado que  $\lambda_{ij}$  son reales, se obtiene :

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^* \quad (2-58)$$

Al combinar las ecuaciones (2-58) y (2-59) se da lugar a:

$$\mathcal{F} \Phi = \Phi \lambda \quad (2-59)$$

donde:

$$\mathcal{F} = h\mu + \sum_j (2J_j - K_j) \quad (2-60)$$

$$\Phi = [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N] \quad (2-61)$$

$$\lambda = \begin{bmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \dots & \lambda_{1n} \\ \lambda_{21} & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \dots & \dots & \dots \\ \lambda_{n1} & \lambda_{n2} & \dots & \lambda_{nn} \end{bmatrix} \quad (2-62)$$

Se puede observar que el operador conocido como operador de Fock representa el hamiltoniano monoeléctrico.

Se define una transformación de similitud, de tal manera que  $U^+ \lambda U = \epsilon$  donde  $\epsilon$  sea una matriz diagonal:

$$(\epsilon)_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij} \quad (2-63)$$

y por otro lado:

$$\Phi' = \Phi U \quad (2-64)$$

de tal manera que:

$$\mathcal{F} \phi'_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2-65)$$

donde  $\epsilon_i$  representa la energía del electrón en el potencial de  $2N-1$  electrones.

Para obtener la expresión de la energía total en términos de  $\epsilon_i$  se parte de la ecuación (2-65) haciendo la observación de que falta la energía cinética de  $1/2 N$  electrones (ecuación (2-50)):

$$E = \sum_{i=1}^N (\epsilon_i - \epsilon_i^{(0)}) = 2 \sum_{i=1}^N \epsilon_i^{(0)} + \sum_{i,j}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2-66)$$

El método de Hartree-Fock a pesar de que resuelve problemas importantes como el de la explicación de las energías relativas para los orbitales 3d y 4s de los átomos de la primera serie de transición, no explica la entrada de electrones para formar iones negativos, entrando en conflicto con datos experimentales<sup>(29)</sup>. Un ejemplo de ello es la configuración del hierro que es del tipo  $4s^2 3d^{n-2}$ , en tanto que la que predice el método es del tipo  $3d^n$ .

Otra observación importante es que hay sistemas que no están descritos por configuración de orbitales cerrados tales como el carbono  $1s^2 2s^2 2p^2$  ó estados excitados como el del berilio  $1s^2 2s 2p$ , que contienen fuera de la diagonal multiplicadores de Lagrange que no pueden ser eliminados por una simple transformación y que pueden ser tratados pero sin tener una interpretación simple al teorema de Koopmans.

Otra contribución importante de este método, es que al igual que en el método de Hartree, está la posibilidad de obtener una expresión sencilla y sin hacer comparaciones para el cálculo del potencial de ionización. Para hacer esto se puede partir de resolución de las ecuaciones de Hartree y Fock, para la siguiente función de onda:

$$\Psi_{(2N-1)}^{(k)} = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_N| \quad (2-68)$$

donde  $\phi_i$  son los orbitales monoeléctricos del spin mayoritario y  $\bar{\phi}_i$  corresponden al minoritario. Análogamente se puede obtener una expresión para la afinidad electrónica partiendo de resolver las ecuaciones de Hartree y Fock para  $2N+1$  electrones:

$$\Psi_{(2N+1)}^{(m)} = |\phi_1, \bar{\phi}_1, \phi_2, \bar{\phi}_2 \dots \phi_N, \bar{\phi}_N, \phi_{N+1}| \quad (2-69)$$

De tal manera que si se aplican los métodos usados en las páginas anteriores se puede ver que la energía del sistema  $2N-1$  electrones puede obtenerse como:

$$E^+ = E_{(2N-1)}^{(k)} = \sum_{i=1}^N (\epsilon_i^{(0)} + \epsilon_i) - \epsilon_k \quad (2-70)$$

mientras que para el sistema de  $2N+1$  electrones

$$E^- = E_{(2N+1)}^{(m)} = \sum_{i=1}^N (\epsilon_i^0 - \epsilon_i) + \epsilon_m \quad (2-71)$$

de tal manera que  $\epsilon_k$  representa la energía de ionización y  $\epsilon_m$  representa la afinidad electrónica.

Los resultados obtenidos por este método son válidos en cuanto los efectos de relajación sean despreciables, es decir que el reajuste de orbitales es mínimo.

### III. FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.

#### INTRODUCCION

Aunque el método de Hartree-Fock ofrece un algoritmo que permite calcular todas las contribuciones a la energía hasta este punto descritas: uno se enfrenta a las limitaciones computacionales ya que en el momento de intentar representar un sólido el cálculo de las integrales de intercambio se hace muy laborioso<sup>(36)</sup>.

El primero en proponer una solución al problema fue Slater<sup>(36,37)</sup> en 1951, quien propuso que el potencial promedio de intercambio pesado por un factor representará la probabilidad de encontrar al electrón (1) en el orbital  $i$ -ésimo, para lo cual él consideró que la densidad de carga del electrón (1) en el  $i$ -ésimo orbital sería:

$$n_i \langle \phi_i(1) | \phi_i(1) \rangle \quad (3-1)$$

donde  $n_i$  es la ocupación del orbital  $\phi_i$ . Por otro lado la probabilidad de que el electrón (1) se encuentre en cualquier orbital con spin hacia arriba es:

$$\sum_{k \uparrow} n_k \langle \phi_k(1) | \phi_k(1) \rangle \quad (3-2)$$

de tal suerte que la probabilidad de que el electrón (1) se encuentre en el  $i$ -ésimo orbital es:

$$\frac{n_i \langle \phi_i(1) | \phi_i(1) \rangle}{\sum_{k \uparrow} n_k \langle \phi_k(1) | \phi_k(1) \rangle} \quad (3-3)$$

en consecuencia el potencial de intercambio para el electrón (1) es:

$$\langle v_{ex} \rangle = \frac{-\sum_{i,j} n_i n_j \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle}{\sum_{k \uparrow} n_k \langle \phi_k(1) | \phi_k(1) \rangle} \quad (3-4)$$

Suponiendo que los electrones en un átomo, molécula o sólido, se puedan describir como un gas de electrones libres, el término de intercambio sería:

$$\langle v_{ex} \rangle = -6 \left[ \frac{4}{3\pi} \rho^{\uparrow(1)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3-5)$$

con su respectivo término de spin minoritario, donde  $\rho^{(1)}$  representa la densidad de carga del electrón (1).

Como se puede observar, el algoritmo permite evaluar punto a punto el potencial ya que sólo depende de la densidad evaluada en ese punto. Esta aproximación se llama potencial local.

Para 1964, Hohenberg y Kohn proponen que solamente describir el potencial de intercambio, partiendo de la densidad electrónica, sino todas las contribuciones a la energía<sup>(32)</sup>, y para ser más precisa la propuesta, toman en cuenta la densidad de cada spin:

$$E = E[\rho_r] = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \quad (3-6)$$

donde:

$$\rho_r = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \quad (3-7)$$

es decir, se propone que cada una de las contribuciones a la energía (que son un número) se pueda obtener a través de un funcional de la densidad, es decir:

$$E_v[\rho] = V_{ext}[\rho] + J[\rho] + T[\rho] - K[\rho] \quad (3-8)$$

donde el paréntesis cuadrado ( $\rho$ ) expresa la dependencia funcional.  $V_{ext}[\rho]$  es el funcional que describe al potencial externo, en el caso de un átomo es el potencial electrón-núcleo ( $Z/r$ ):

$$V_{EXT}[\rho] = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3-9)$$

$J[\rho]$  es la energía de repulsión clásica electrón-electrón.:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3-10)$$

Nótese la similitud de esta ecuación con la integral de Coulomb definida en la ecuación (2-25).

$T[\rho]$  es la energía cinética exacta, dicho funcional involucra la energía cinética de cada electrón del sistema independiente,  $T_S[\rho]$ , más una contribución debida a los términos electrón-electrón.

En los cálculos realizados se consideró solamente el primer término descrito por:

$$T_S[\rho] = \sum_{i=1}^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (3-11)$$

Por último,  $K[\rho]$  es el funcional de intercambio y correlación. Ya se vio que el término de intercambio surge de considerar como una cuarta coordenada al spin y como consecuencia directa que los electrones del mismo spin evitan acercarse. Dicho comportamiento está expresado por la ecuación (2-47), ya que corrige la contribución a la energía debido a la interacción electrón-electrón.

Dicha corrección describe la probabilidad de que un electrón esté en un orbital mientras que otro electrón del mismo spin se encuentre en ese mismo orbital; dado que esa probabilidad no se da, se tiene una contribución de signo contrario a la energía interelectrónica.

Por otro lado la correlación que describe la corrección a la energía debido a la existencia de la interacción coulombica. Esta consiste en evaluar la poca probabilidad de que dos electrones estén en el mismo orbital, y restársela a la energía interelectrónica.

El funcional  $K[\rho]$  no se conoce exactamente, pero se pueden agrupar todos los términos de intercambio, correlación y el término de energía cinética electrón-electrón en uno solo:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T[\rho]) - K[\rho] \quad (3-12)$$

Entonces la energía total se puede escribir como:

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + J[\rho] + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3-13)$$

En dicho funcional lo que se hace normalmente es despreciar los términos de correlación y de energía cinética electrón-electrón. Finalmente la ecuación (3-12) se expresa como:

$$E_{xc}[\rho] = \int v_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \quad (3-14)$$

donde para el potencial de intercambio y correlación ( $v_{exc}$ ) se puede emplear el potencial de Slater o cualquier otro propuesto. En el presente trabajo se usaran el  $X_{\alpha}$  y el  $X_{\alpha,\beta}$ .

#### MODELO $X_{\alpha}$ .

El potencial  $X_{\alpha}$  nace de la idea de Gaspar<sup>(8)</sup>, quien en lugar de seguir el procedimiento de Slater de hacer primero una variación con respecto a la energía total, obteniendo un término monolectrónico (ecuación (2-58)) y luego reemplazar el término de energía de intercambio por un promedio, obtó por obtener primero el término de intercambio como un promedio y luego una variación obteniendo:

$$\sqrt{X_{\alpha}} = \alpha \sqrt{X_{\beta}} \quad (3-15)$$

donde  $\alpha$  es un parámetro el cual se tiene que determinar, dado que no se puede definir haciendo una variación de la energía porque la ecuación (3-15) no tiene un mínimo ya que depende linealmente de  $\alpha$ . Se han sugerido varias maneras para determinarlo<sup>(4,25)</sup>, aunque originalmente Gaspar encuentra el valor de  $2/3$  para  $\alpha$ ; una de ellas es generar un conjunto de orbitales  $\{\phi_i\}$  tales que al sustituir  $\alpha$  en la ecuación de la energía total dé lugar a un mínimo en la función. Dicha variación no es recomendable ya que no tiene ninguna relación con el número atómico.

Otra forma de ajustar el parámetro  $\alpha$  es buscar su valor tal que dé igual a la energía total obtenida a través de Hartree-Fock. La tendencia que se observa en  $\alpha$  es que decrece suavemente con el número atómico desde 0.78 para  $Z=2$  hasta 0.72-0.70 en la primera serie de transición. También se ha propuesto ajustar dicho parámetro al teorema del virial, es decir:

$$\langle V \rangle = -\frac{1}{2} \langle T \rangle \quad (3-16)$$

De esta manera se tiene la posibilidad de ajustar el parámetro según el átomo de que se trate.

#### MODELO $X_{\alpha}\phi$ .

Para obtener el potencial de intercambio  $X_{\alpha}$  se hizo la aproximación de un gas de electrones con una densidad homogénea, se hace la observación que para los sólidos dicha aproximación es válida mientras que para las moléculas y átomos hay considerables desviaciones. A los cual Hernan, Van Dyke y Ortenburger<sup>(10)</sup> han introducido un término que corrija dicha aproximación en sistemas inhomogéneos. Ellos partieron de escribir la energía total usando el funcional de Thomas-Fermi e introduciendo los términos de corrección de Weizacker:

$$E = \int [c_k \rho^{3/2} + V\rho + C_{xt} \rho^{5/2} + C_{x1} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{3/2}} + C_w \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho}] d\tau \quad (3-17)$$

donde el primer término representa la energía cinética, el siguiente la energía potencial, el tercer término representa la energía de intercambio, mientras los últimos representan la corrección al intercambio y de Weizacker debido a la inhomogeneidad.

Al hacer una variación con respecto a la densidad se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \left[ \frac{5}{3} C_x \rho^{1/3} + \frac{4}{3} C_{xH} \rho^{1/3} + V_p + C_{xT} G_{xT}(\rho) + C_w G_w(\rho) \right] \quad (3-18)$$

donde:

$$G_w(\rho) = \frac{1}{\rho^{1/3}} \left[ \frac{4}{3} \left( \frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 - \frac{2 \nabla^2 \rho}{\rho} \right] \rho^{2/3}$$

$$G_{xT}(\rho) = \frac{1}{2 \rho^{1/3}} \left[ \frac{4}{3} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^2} - \frac{2 \nabla^2 \rho}{\rho} \right] \rho^{1/3} \quad (3-19)$$

Dado que para 1969 (año en que se publicó el artículo) ya se conocían las ventajas de la aproximación al potencial de intercambio propuesta por Gaspar, Kohn y Sham, ellos proponen escribir el potencial de intercambio como:

$$V_{x_{\alpha\beta}} = -\epsilon \left[ \frac{3}{8\pi} \rho^\dagger \right]^{1/3} (\alpha + \beta G_{xI}(\rho^\dagger)) \quad (3-20)$$

con su correspondiente término de spin minoritario; donde  $\beta$  es un parámetro por determinar.

Al tratar de poner en práctica este procedimiento aparecen tres problemas: la determinación de los parámetros alfa y beta y por otro lado, dicho modelo trae inestabilidades numéricas ya que a valores grandes de  $r$  oscila la función de valores positivos muy grandes a valores negativos de magnitud elevada.

Para parametrizar  $\alpha$  se tomó el valor ya sugerido por Gaspar<sup>(4)</sup> de 2/3 y se buscó que  $\beta$  cumpliera con el teorema del Virial.

Por otro lado para evitar la inestabilidad numérica se propuso que el potencial de  $X_{\alpha\beta}$  involucrara a la tangente hiperbólica cuyos puntos extremos son -1 y 1, y cerca del origen tiende al valor de la variable, evitando así que los valores del potencial oscilen:

$$V_{x_{\alpha\beta}} = -6a \left( \frac{4}{3\pi} \rho^\dagger \right)^{1/3} \left[ 1 + \tanh \left\{ \frac{\beta}{\alpha} G(\rho^\dagger) \right\} \right] \quad (3-21)$$

Dicha expresión tiene su correspondiente análogo para el spin minoritario. Al hacer dichos cambios se obtiene un valor de  $\beta$  casi constante de 0.0025.

Resumiendo se escribe a continuación la expresión total de la energía de la siguiente forma:

$$E[\rho] = \sum_i \langle \phi_i | \frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_i \int \rho(\vec{r}) v_{\text{ext}} d\vec{r} \\ + \sum_{i < j} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + \sum_i \int v_{\text{nc}}(\vec{r}) \rho_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3-22)$$

A esta expresión se le puede aplicar un método variacional similar al propuesto a Hartree-Fock donde se obtienen para el caso de un átomo aislado:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{nc}}(\vec{r}) + \sum_j \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{\text{nc}} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (3-23)$$

Es de gran utilidad contar con esta expresión, ya que permite trabajar con cálculos de campo autoconsistente que serán descritos en el capítulo IV. Los parámetros obtenidos para este modelo permiten relacionarlos con propiedades periódicas, dichas relaciones se discuten en la siguiente sección.

#### PROPIEDADES PERIODICAS EN LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

Hasta ahora se ha analizado por un lado la definición de algunas propiedades periódicas, su significado químico y físico además de algunos métodos para evaluarlos. Por otro lado, se han analizado algunos métodos de cálculos para átomos polielectrónicos, de los cuales ha resaltado la relevancia de las funcionales de la densidad debido a sus importantes simplificaciones que hacen posible su aplicación en átomos, moléculas y sólidos. Toca ver a qué parámetros de la teoría de los funcionales de la densidad, se les puede dar un significado químico en el contexto de las propiedades periódicas.

Considerese el procedimiento para obtener la ecuación (3-23) a partir de la (3-22), si se escribe de una manera formal da lugar a una ecuación del tipo Euler-Lagrange:

$$\delta \{ E[\rho] - \mu N[\rho] \} = 0 \quad (3-24)$$

donde  $N[\rho]$  es la restricción del número de partículas del sistema:

$$N[\rho] = \int \rho(r) dr \quad (3-25)$$

mientras  $\mu$  representa el multiplicador de Lagrange asociado a esta restricción. Si la variación se realiza con respecto a  $\rho(r)$ , entonces se obtiene:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \{ E[\rho] - \mu \int \rho d\tau \} = 0 \quad (3-26)$$

de lo que se desprende usando cálculo variacional:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} - \frac{\delta}{\delta \rho} \{ \mu \int \rho d\tau \} = 0 \quad (3-27)$$

$$\mu = \left( \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right)_{v_{ext}} \quad (3-28)$$

Dado que en general  $E[\rho]$  depende no solamente de  $N$  sino del potencial externo  $v_{ext}$ ; se concluye en base a las ecuaciones (3-22) y (3-13):

$$\rho(r) = \left( \frac{\delta E[\rho]}{\delta v(r)} \right)_{\rho} \quad (3-29)$$

por tanto la diferencial completa de la energía  $E(\rho, v)$  es:

$$dE = \int \mu \delta \rho d\tilde{r} + \int \rho(\tilde{r}) \delta v(\tilde{r}) d\tilde{r} \quad (3-30)$$

es decir, que si se usa (3-25) da lugar a:

$$dE = \mu dN + \langle \rho d v(r) \rangle \quad (3-31)$$

Debido a que la ecuación anterior es una diferencial exacta se puede escribir:

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad (3-32)$$

dado la forma de las ecuaciones (3-31) y (3-32) y su equivalencia con el concepto termodinámico tiene interpretación física como ya se mencionó en el capítulo I de potencial químico<sup>(32,40)</sup>.

Pero si se parte de la ecuación (3-23) directamente se puede justificar que:

$$\epsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} \quad (3-33)$$

Esta relación es conocida como el teorema de Janak<sup>(18)</sup>, aunque antes fue propuesta por Slater para un potencial  $X_{\infty}$ , en tanto Janak propone que si se puede definir un funcional para la energía cinética que permita valores fraccionarios de  $n_j$  de tal manera que:

$$T[\rho] = \sum n_i t_i \quad (3-34)$$

Entonces la energía total se describe como:

$$E = T + V[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3-35)$$

donde  $V[\rho]$  y  $E_{xc}[\rho]$  sólo dependen de  $n_i$  a través de la ecuación (3-28), de tal manera que se puede obtener la derivada parcial directamente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial n_i} &= t_i + \sum n_j \frac{\partial t_j}{\partial n_i} + \int (v + v_{xc}) |\phi_i|^2 + \sum n_j \int \frac{\partial |\phi_j|^2}{\partial n_i} d\vec{r} \\ &= \epsilon_i + \sum n_j \epsilon_j \frac{\partial}{\partial n_i} \int |\phi_j|^2 d\vec{r} = \epsilon_i \end{aligned} \quad (3-37)$$

Otra manera de hacerlo ver, es usando la regla de la cadena de tal manera que la expresión quede:

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \left( \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{\rho} + \int \frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \frac{\partial \rho}{\partial n_i} d\vec{r} \quad (3-38)$$

Dado que el valor de  $E$  es estacionario con respecto a la ecuación (3-2), despreciando el acomodamiento de los orbitales se obtiene  $\delta E / \delta \rho = 0$ ; esto permite proponer en el contexto de la teoría de los funcionales de la densidad la siguiente ecuación:

$$\lambda = -\epsilon_i \quad (3-39)$$

Ahora dentro del contexto de la segunda derivada se puede obtener directamente:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2}\right)_{n_j \neq n_i} = J(i) + K(i) \quad (3-40)$$

de la cual se puede observar que si  $J(i) \gg K(i)$ , entonces:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2}\right) \approx J(i) \quad (3-41)$$

por lo tanto la dureza la podemos evaluar según la ecuación (1-21) como:

$$n = \frac{1}{2} J(i) \quad (3-42)$$

Si el interés está en obtener fácilmente la segunda derivada considerando la relajación de los orbitales, Gazquez y Ortiz<sup>(9)</sup> proponen partir de la siguiente ecuación monoeléctronica:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z - S(q)}{r}\right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3-43)$$

donde  $S(q)/r$  representa un potencial efectivo electrón-electrón que depende del valor de la carga  $q$ . Se puede observar que dicha ecuación describe un orbital hidrogenoide, de tal manera que la energía está dada por:

$$\epsilon_i(q) = -\frac{1}{2} \frac{[Z - S(q)]^2}{\nu_i^2} \quad (3-44)$$

donde  $\nu_i$  es el número cuántico principal. Evaluando ahora la diferencia entre  $S(q)$  y  $S(0)$  se obtiene:

$$\epsilon_i(q) - \epsilon_i(0) = \frac{[Z - S(0)]^2 - [Z - S(q)]^2}{\nu_i^2} \quad (3-45)$$

considerando que la diferencia entre  $S(q)$  y  $S(0)$  es proporcional a la carga, entonces la ecuación anterior se puede reescribir:

$$\epsilon_i(q) - \epsilon_i(0) = \frac{[Z - S(0)]^2}{\delta_i^2} - \frac{K^2 q^2}{2\delta_i^2} \quad (3-46)$$

Ahora haciendo uso de la siguiente relación propia de orbitales hidrogenoides:

$$\langle r^{-1} \rangle_i = \frac{Z - S(0)}{\delta_i^2} \quad (3-47)$$

queda la energía expresada de la siguiente manera:

$$\epsilon_i(q) = \epsilon_i(0) + \langle r^{-1} \rangle_i Kq - \frac{K^2 q^2}{2\delta_i^2} \quad (3-48)$$

Para evaluar  $k$  en la ecuación anterior hay que hacer notar que  $S(q)$  tiende a cero cuando  $r$  es igual a cero y tiende a  $Z - q - 1$  para valores muy grandes, por lo cual se podría tomar como primera aproximación:

$$S(q) \approx \frac{(Z - q - 1)}{2} \quad (3-49)$$

Se sustituye en la ecuación (3-43) se obtiene:

$$\epsilon_i = \epsilon_i(0) - \frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_i q \quad (3-50)$$

si se deriva esta última ecuación con respecto a la energía se puede escribir

$$\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial q^2} \approx \frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle \quad (3-51)$$

entonces usando la ecuación (1-21) queda finalmente como:

$$\eta = \frac{1}{4} \langle r^{-1} \rangle \quad (3-52)$$

*Lo que se puede obtener en conclusión de la teoría de los funcionales de la densidad, es que con una serie de parámetros calculados en el estado basal de un átomo se pueden estimar propiedades químicas de átomos en general que se correlacionan con parámetros experimentales, para lo cual basta recordar las ecuaciones (1-34) y (1-35):*

$$A = \chi - \eta \quad (3-53)$$

$$I = \chi + \eta \quad (3-54)$$

#### IV HEX PROGRAMA RELATIVISTA PARA IONES Y ATOMOS

En el capítulo II se describió con detalle el fundamento de los cálculos autoconsistentes (método de Hartree), toca ahora revisar el método usado en este trabajo. Es oportuno mencionar que no se fundamentarán todas las ecuaciones ya que dicho desarrollo rebasa los planteamientos de la tesis.

Este método de cálculo está basado en un artículo escrito por Liberman, Waber y Cromer<sup>(18)</sup>, quienes proponen usar la formulación relativista de Dirac para un orbital monoeléctrico:

$$[c\alpha \cdot p + \beta mc^2 + V(r) - W] \Psi_i(r) = 0 \quad (4-1)$$

donde la función de onda  $\Psi_i(r)$  de este modelo esta decrita por 4 componentes en un vector de dos elementos donde el elemento superior representa la componente mayor y el inferior la componente menor de la función de onda:

$$\Psi_i(r) = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} \uparrow \\ \downarrow \end{pmatrix} f_i(r) \int \Omega_{jlm} \\ \begin{pmatrix} \uparrow \\ \downarrow \end{pmatrix} g_i(r) \int \Omega_{j'l'm} \end{pmatrix} \quad (4-2)$$

El potencial  $V(r)$  que interactúa con el electrón  $i$ -ésimo esta dado por:

$$V(r) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \sum_j \int \frac{f_j(\vec{r}') dr'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{\text{xc}} \quad (4-3)$$

donde cada término del potencial esta descrito en el capítulo III.  $W$  en la ecuación (4-1) representa el valor propio de la ecuación Dirac, y el resto de los términos corresponden a la energía cinética relativizada.

El programa parte de generar una densidad electrónica o puede admitir una ya calculada para facilitar la convergencia, dicha densidad se construye aproximando todo los orbitales con simetría esférica (ecuacion (2-11)) en una malla exponencial radial de la siguiente manera:

$$r_i = r_{\text{max}} e^{-\frac{(N-i)}{k}} \quad (4-4)$$

donde  $N$  es el número de puntos en la malla que generalmente son 421;  $r_{\max}$  es el radio asignado al átomo y generalmente se elige a 60 a.u.,  $h$  es el inverso de la malla cuyo valor es fijado en 32.

Para evitar el cálculo de fracciones poco significativas de la densidad radial se escoge un infinito práctico que asegure la integración significativa de los orbitales  $\phi_i$ , que generalmente se fija a un valor de 75 u.a.

Después de construir la malla de radios el programa pasa a calcular un potencial de prueba ( $V(r)$ ) a partir de la densidad propuesta. Con dicho potencial se resuelven ecuaciones del tipo de la (3-23), donde también va a construir un conjunto de orbitales  $\phi_i(r)$ . Usando la ecuación (3-8) va a generar una nueva densidad la cual va a ser usada para dar lugar a una nueva densidad de entrada calculada de la siguiente manera:

$$\rho_{\text{ENTRADA}} = k \rho_{\text{CALCULADA}} + (1-k) \rho^0 \quad (4-5)$$

Donde  $k$  se elige según la dificultad del cálculo; dicha densidad genera de nuevo un potencial, el cual dará lugar a otra densidad de entrada. Para terminar el cálculo completo el programa tiene dos criterios de convergencia: el primero compara punto a punto el potencial recién calculado con el potencial anterior, evaluando dicha comparación para cada punto de la malla:

$$\text{ERROR} = \frac{|V(r)^{(n)} - V(r)^{(n+1)}|}{r} \quad (4-6)$$

si el error máximo del potencial en cualquier punto de la malla es menor a  $10^{-3}$ , entonces el potencial  $V(r)$  se hace igual al potencial autoconsistente, mientras el segundo criterio de convergencia compara la energía total del ciclo anterior y la del nuevo ciclo, cuando la diferencia en energía es menor de  $10^{-5}$  el potencial del nuevo ciclo es igualado al potencial autoconsistente.

Una vez obtenido los valores autoconsistentes del cálculo el programa reporta la siguiente información: el conjunto de valores propios y sus respectivos orbitales, la malla de radios, la densidad de carga en función del radio y como opcional, el conjunto de orbitales autoconsistentes.

Los parámetros que son útiles como ya se vió en la sección anterior son los valores propios, además las energías totales para el cálculo de las curvas de energía vs. ocupación.

## V. DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Hasta ahora se han revisado los elementos cualitativos tanto de la electronegatividad (potencial químico) como de la dureza, poniendo énfasis en el desarrollo histórico de los conceptos y por otro lado, a grandes rasgos, la evolución de los métodos de cálculo autoconsistente, dirigidos al estudio de la teoría de los funcionales de la densidad y su conexión con las propiedades anteriormente descritas.

A través de los capítulos anteriores se han mencionado varios caminos alternativos aprovechando los resultados de un método de cálculo autoconsistente, dentro de la teoría de los funcionales de la densidad, para calcular la electronegatividad y la dureza.

Dichos métodos aprovechando como base el método descrito en el capítulo anterior y usando un esquema de spin polarizado, a grandes rasgos son los siguientes:

- 1) Usar las ecuaciones que surgen directamente de la definición cualitativa de cada una de las propiedades en cuestión (ecuaciones (1-12) y (1-21)), es decir, evaluar la curva de energía contra ocupación ( $E$  vs.  $N$ ), escogiendo un determinado número de puntos sobre la curva y a través de un método numérico obtener tanto la primera como la segunda derivada.
- 2) Usar la aproximación de estado de transición y el teorema de Janak para obtener tanto el potencial de ionización como la afinidad electrónica e indirectamente a través de las ecuaciones (1-17) y (1-23), obtener la dureza y la electronegatividad.
- 3) Usar el teorema de Janak (ecuación (3-33)) para evaluar la electronegatividad y por otro lado usar la aproximación propuesta por Gázquez para la dureza (3-42).

A continuación se dará paso a la discusión de resultados para los primeros dieciocho átomos de la tabla periódica, que son los resultados obtenidos en este trabajo utilizando los métodos antes mencionados, y usando como parámetro base de comparación entre los valores aquí presentados y los ya reportados en la literatura, el coeficiente de correlación lineal, que permite cuantificar qué tanto está relacionada una cantidad con otra.

Se presenta primeramente un análisis de los resultados obtenidos para la electronegatividad, posteriormente para la dureza y por último, una breve discusión de las aproximaciones al intercambio y correlación usadas para dichos cálculos.

## ELECTRONEGATIVIDAD

Ya desde la escala de Pauling<sup>(13)</sup>, se empezaba a notar ciertas tendencias cualitativas de la electronegatividad, que están íntimamente relacionadas con el concepto de periodicidad. Como se puede observar en la figura (5-1) donde se grafica electronegatividad contra el número atómico, para cada período de la tabla de los elementos existe una tendencia lineal y creciente conforme aumenta el número atómico, mientras que en el cambio del período se ve una discontinuidad.

A medida que va evolucionando el concepto de electronegatividad la tendencia lineal en un período de la tabla de los elementos se va perdiendo, debido a que cada vez se van considerando más ingredientes de la estructura atómica, como es el llenado de las distintas capas y subcapas, mientras que la escala de Pauling sólo refleja la regla del octeto.

Para dar un ejemplo de lo anterior, se muestra en la figura (5-2) la escala de electronegatividad propuesta por Hinze<sup>(12,13)</sup> en la que se puede apreciar al igual que en la de Pauling, la discontinuidad en la curva que separa a cada período, pero además se observa que del boro al carbono y del silicio al fósforo se encuentra otra discontinuidad aunque no tan pronunciada.

Se hace notar que Hinze basó sus cálculos en la estructura del estado de valencia, mientras los cálculos para este trabajo reflejan ampliamente la estructura de capas y subcapas en los niveles electrónicos que es propia del estado basal.

En trabajos anteriores a éste, se ha propuesto que el estado de valencia de los átomos en algunos casos puede ser aproximado por su estado basal como lo sugiere Parr<sup>(21)</sup>; una forma de usar esta aproximación es usar el algoritmo propuesto por Mulliken para la electronegatividad tomando como parámetros la energía de ionización y la afinidad electrónica obtenidas experimentalmente. Parr les ha dado a estos valores el nombre de escala "absoluta", ya que permiten evaluar la tendencia de un átomo o sistema cualquiera atraer electrones sin importar el medio que lo rodee<sup>(26)</sup>.

Una de las principales diferencias que se notarían entre la escala "absoluta" y la escala de Hinze, si se pudiera encontrar valores para todos los elementos, serían los diferentes valores para los gases nobles, ya a que en sus compuestos reportados, sus estados de valencia ( $sp^3d$ ,  $sp^2d^2$ ,  $sp^3d^3$ ) difieren en gran medida de sus estados basales ( $ns^2p^6$ ).

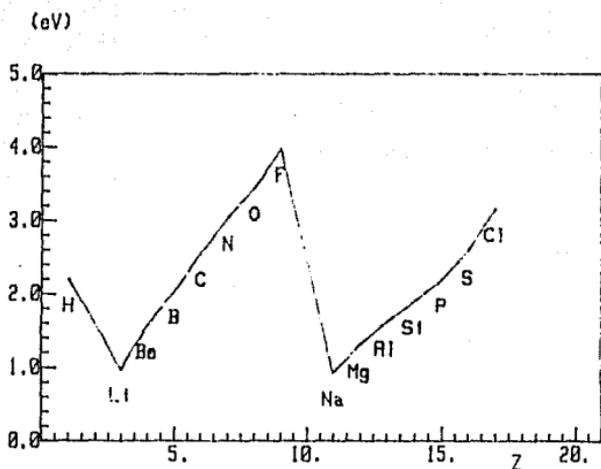


FIGURA (5- 1 )

ELECTRONEGATIVIDAD CALCULADA POR PAULING (13)

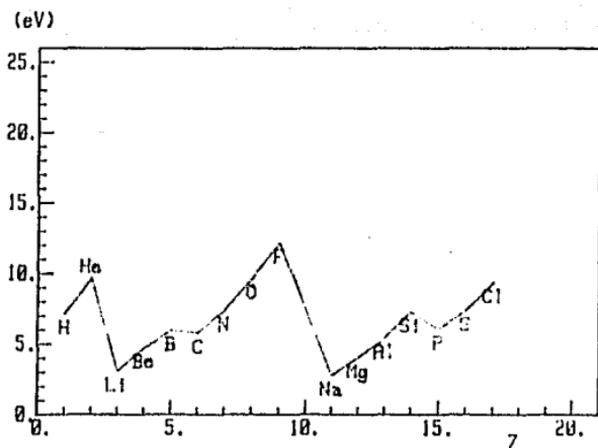


FIGURA (5- 2 )

ELECTRONEGATIVIDAD CALCULADA POR HINZE BASADA

EN LA DEFINICION DE IZCOWSKI Y USANDO

INFORMACION DEL ESTADO DE VALENCIA <sup>(13)</sup>

Otra de las diferencias que se encuentran al comparar la escala de Hinze con la "absoluta", es que en la segunda se nota claramente la discontinuidad de la subcapa p; esto se debe como ya se mencionó antes, a la diferencia entre el estado de valencia tanto del magnesio como del berilio es  $sp$  (simetría lineal), mientras que en su estado basal es de  $ns^2$  (simetría esférica), donde se espera que haya un incremento en la estabilidad de la configuración al llenarse la capa s, como se ve en la figura (5-3). Por otro lado, se tiene el aluminio y el boro que en sus estados de valencia tiene preferentemente  $sp^2$  (simetría triangular), mientras que a sus estados basales les corresponde una simetría propia de los orbitales p y s ( $ns^2p$ ).

Para la discusión de los resultados obtenidos en este trabajo se usará como referencia la escala "absoluta" ya que todas las escalas presentadas en el mismo siguen la propuesta de Parr, además de estar contruida con parámetros experimentales que permiten ser puntos de comparación objetivos. En todas las escalas en donde se evalúe la primera derivada de la energía con respecto a la ocupación empleando la aproximación de Parr se propone usar el término de potencial químico, mientras el término de electronegatividad se guardará para el caso en que la primera derivada de la energía con respecto a la ocupación, sea evaluada considerando el átomo en la molécula. Para ilustrar esta proposición se presenta el potencial químico "absoluto" en la figura (5-4).

Dentro de la propuesta de Parr para aproximar el estado de valencia con el estado basal, la teoría de los funcionales de la densidad ha aportado ya algunos resultados, por un lado Bartolotti<sup>(1)</sup> y colaboradores han usado un esquema  $X_{\alpha}$  y el teorema de Janak. Robles<sup>(32)</sup> ha seguido un esquema de intercambio y correlación  $X_{\alpha}$ , además del esquema de Gunnarsson y Lundqvist (G-L), auxiliado por el teorema de Janak.

En los valores obtenidos por Robles se puede apreciar que el potencial químico sigue una tendencia semejante al potencial químico "absoluto", es decir, se aprecian las discontinuidades del llenado de la subcapa p y s como se puede apreciar en la figura (5-5). Dicha tendencia no es estrictamente la misma que la de la escala anterior, sino que presenta los máximos del segundo y tercer período, no en los gases nobles, sino en el flúor y en el cloro donde familiarmente uno está acostumbrado debido a su comportamiento químico de átomos más reactivos; al parecer dicho método toma una aproximación de la primera derivada que incluye elementos de la relajación más realistas como se mostrará en los siguientes resultados.

Para tener un parámetro más cuantitativo se reporta el coeficiente de correlación obtenido de la desviación lineal de la escala absoluta contra la escala de Robles (c.c.=0.8668).

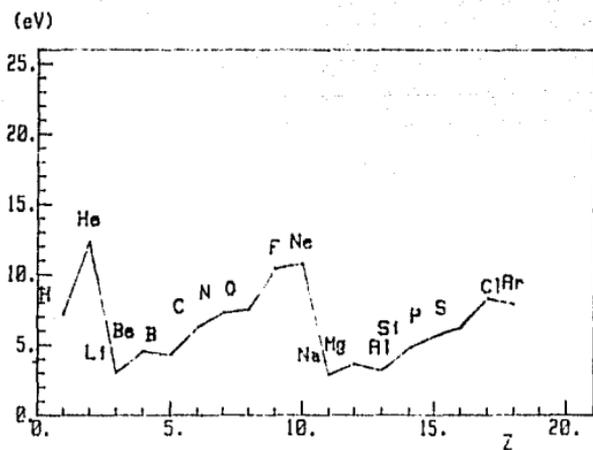


FIGURA (5- 3 )

ELECTRONEGATIVIDAD OBTENIDA

USANDO I Y A EXPERIMENTALES

(ESCALA 'ABSOLUTA') (22)

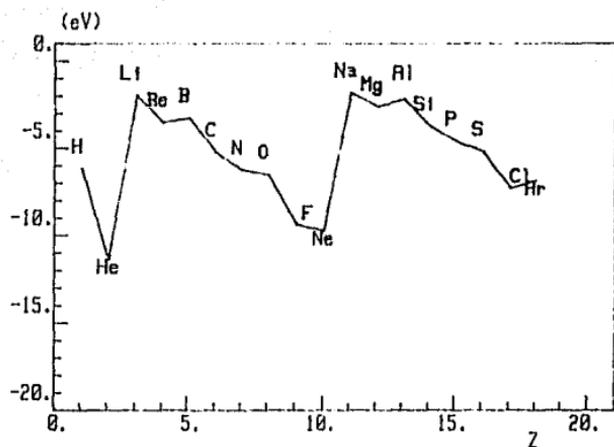


FIGURA (5- 4 )

POTENCIAL QUIMICO OBTENIDO A

USANDO I Y A EXPERIMENTALES

(ESCALA 'ABSOLUTA') (22)

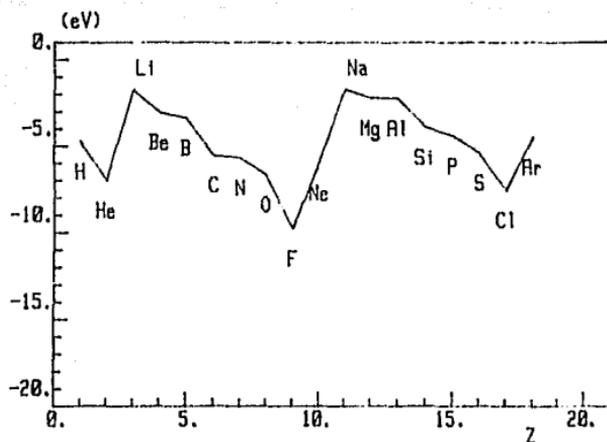


FIGURA (5- 5 )

POTENCIAL QUIMICO CALCULADO POR ROBLES,  
 ATRAVES DEL TEOREMA DE JANAK, USANDO LA  
 APROXIMACION AL INTERCAMBIO DE G. Y L.<sup>(32)</sup>

Como ya se mencionó antes, los métodos utilizados en este trabajo son: evaluar directamente la electronegatividad según la definición propuesta por Iczkowski, usar el método de estado de transición propuesto por Slater y por último usar el teorema de Janak. Los resultados obtenidos se pueden ver en la tabla (5-1).

Siguiendo el primer método citado en el párrafo anterior, se obtienen los resultados que se muestran en la figura (5-6). En ellos se puede observar, por un lado, la tendencia que tienen los mínimos del potencial químico a ser los elementos anteriores en número atómico a los elementos de capa cerrada (hidrógeno, flúor y cloro), también no se alcanza a apreciar la estructura de la subcapa s, mientras el semllenado de la subcapa p se puede apreciar que el carbono y el silicio tienen menor potencial químico que el nitrógeno y el fósforo, por el llenado de la subcapa p. El coeficiente de correlación de esta primera escala frente a la escala absoluta es de 0.8997.

Es necesario aclarar que el método anterior presenta el inconveniente de la presencia de una discontinuidad de la primera derivada de la curva de energía contra ocupación que ha sido ya reportada y discutida<sup>(1,27)</sup>. Para suavizar los resultados, se ha propuesto que se evalúe la derivada por la izquierda y por la derecha de la discontinuidad, y obtener un promedio<sup>(1)</sup>. Dicha alternativa fué aplicada a los resultados antes descritos, obteniéndose así la figura (5-7), en donde se puede observar que fundamentalmente se tienen las mismas tendencias que en la figura anterior y su coeficiente de correlación no es tan bueno como el que se esperaba (c.c.=0.8802).

Para analizar los resultados obtenidos por el estado de transición, es conveniente presentar antes los resultados tanto para el potencial de ionización, como los obtenidos para la afinidad electrónica. En la figura (5-8) se presentan los resultados obtenidos para el potencial de ionización y en la figura (5-9) los valores experimentales. En ambos casos, se puede apreciar claramente la estabilidad que se obtienen en el llenado y el semllenado de las distintas subcapas. El potencial de ionización, así calculado, tiene una gran similitud con los valores experimentales que se refleja en su alto coeficiente de correlación (c.c.=0.9955).

Aunque los resultados de la afinidad electrónica por este método no son tan buenos como lo son para el potencial de ionización (c.c.=0.8673), si se obtienen las mismas tendencias como se puede apreciar en las figuras (5-10) y (5-11).

**ELECTRONEGATIVIDAD  
(eV)**

<b>No. ATOMICO</b>	<b>ESCALA ABSOLUTA</b>	<b>1o. DERIVADA NUMERICA</b>	<b>DERIVADA PROMEDIO</b>	<b>VALOR PROPIO</b>
1	7.18	6.09	5.92	7.41
2	12.40	6.01	5.71	7.48
3	3.01	2.35	2.41	2.55
4	4.55	2.48	2.34	3.07
5	4.29	2.48	2.35	3.22
6	6.27	4.33	4.09	5.30
7	7.28	3.47	2.95	5.14
8	7.53	3.95	2.84	5.46
9	10.41	7.42	7.28	8.66
10	10.78	5.17	5.71	6.17
11	2.85	2.04	2.07	1.34
12	3.64	1.88	1.79	2.33
13	3.21	1.64	1.52	2.38
14	4.77	3.04	3.06	3.98
15	5.62	2.70	2.42	3.87
16	6.22	3.49	3.47	4.61
17	8.31	5.61	5.34	6.79
18	7.90	3.72	4.57	5.42

**TABLA (5-1)**

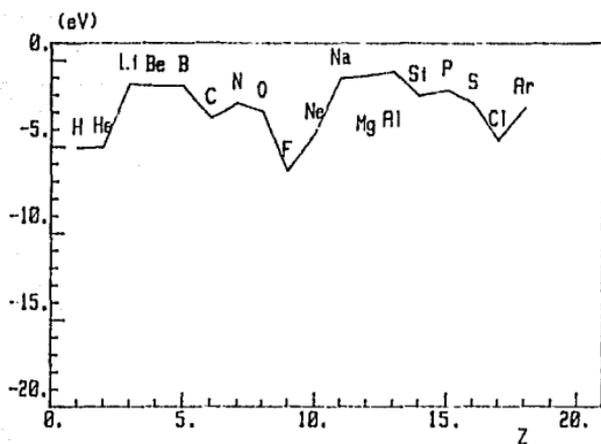


FIGURA (5- 6 )

POTENCIAL QUIMICO CALCULADO A TRAVES  
 DE LA DEFINICION DE IZCOWSKI, USANDO  
 METODOS NUMERICOS

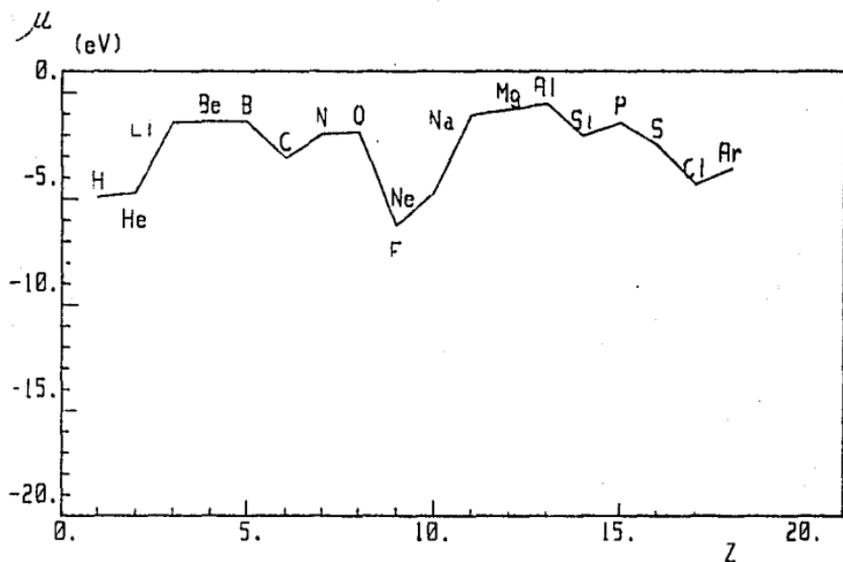


FIGURA (5- 7 )

POTENCIAL QUIMICO CALCULADO ATRAVES DE LA  
 DEFINICION DE IZCOWSKI, PROMEDIANDO LAS DERIVADAS  
 DERIVADAS POR LA IZQUIERDA Y POR LA DERECHA

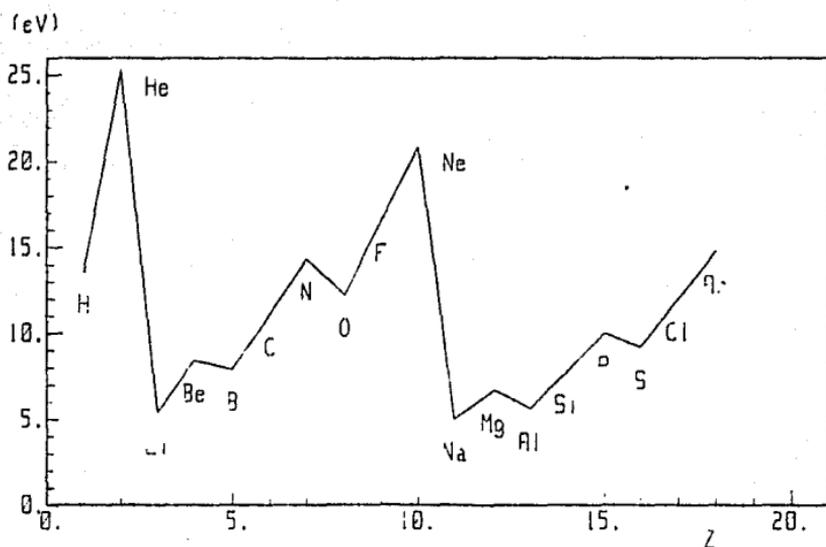


FIGURA (5- 8 )

POTENCIAL DE IONIZACION CALCULADO  
 A PARTIR DEL ESTADO DE TRANSICION

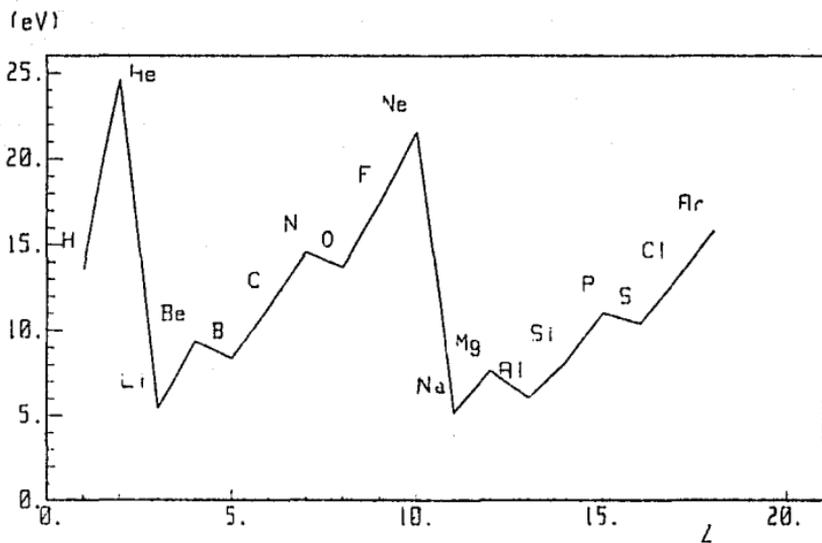


FIGURA (5-9)

POTENCIAL DE IONIZACION OBTENIDO  
EXPERIMENTALMENTE (22)

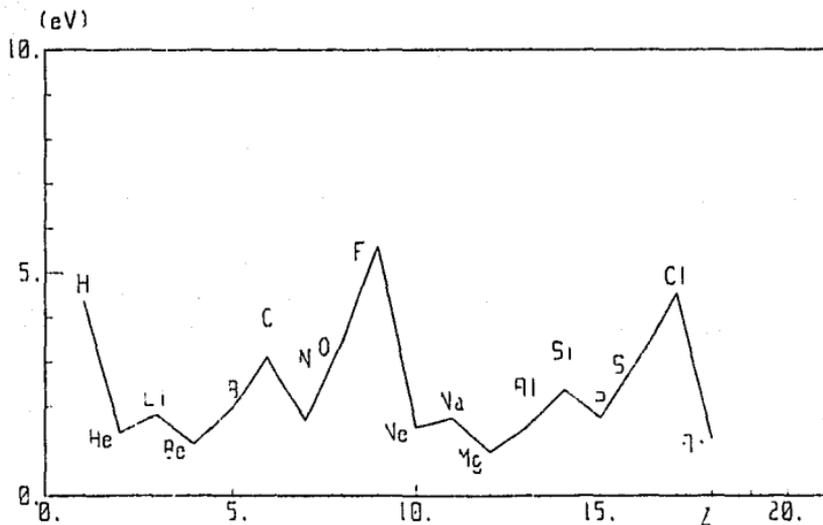


FIGURA (5-10)

AFINIDAD ELECTRONICA CALCULADA  
 A PARTIR DEL ESTADO DE TRANSICION

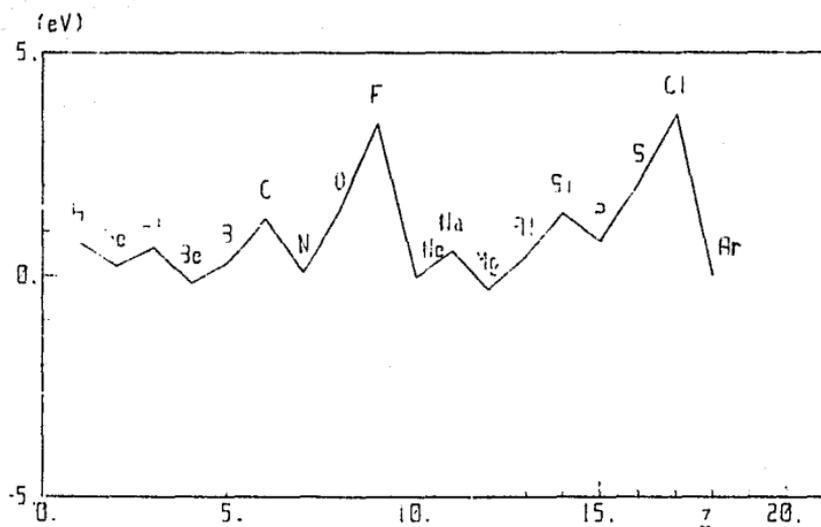


FIGURA (5- 11 )

AFINIDAD ELECTRONICA OBTENIDA

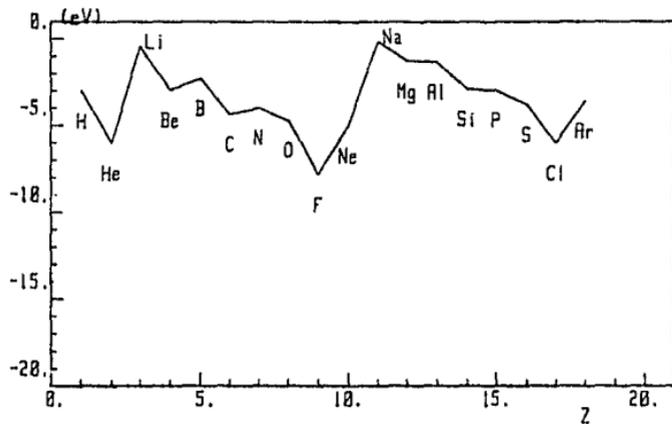
EXPERIMENTAMENTE (22)

Los resultados obtenidos para el potencial químico, siguiendo el método del estado de transición, son muy semejantes a los que se obtienen con parámetros experimentales, como se refleja en su coeficiente de correlación con la escala "absoluta", ya que es el resultado más alto de los obtenidos en este trabajo (c.c.=0.9095). Su gran parecido con la escala patrón, se debe a que se parte del cálculo de propiedades físicas medibles directamente, las cuales fueron el punto de partida para dicha escala. No es que tanto se esté obteniendo un criterio cuantitativo para evaluar el potencial químico, sino que también se evalúan los parámetros experimentales que dan lugar a la escala "absoluta" (potencial de ionización y afinidad electrónica).

En cuanto a los resultados obtenidos por el teorema de Janak, hay que hacer la aclaración que se siguieron las dos aproximaciones del intercambio y de la correlación presentados en el capítulo III: la  $X_{\alpha}^{\phi}$  y la  $X_{\alpha}^{\phi}$ . Anteriormente Robles<sup>(32,33)</sup>, había calculado resultados con  $X_{\alpha}^{\phi}$ , tomando como base el parámetro alfa ajustado a la energía de Hartree-Fock; mientras los cálculos en este trabajo son obtenidos usando el parámetro alfa igual a dos tercios. Al comparar ambos resultados (figuras (5-12), (5-13)), se observa que no hay casi diferencia entre ellos y ambas escalas siguen las mismas tendencias cuantitativas y cualitativas. Ahora bien, si se comparan los resultados obtenidos con la aproximación  $X_{\alpha}^{\phi}$  con los obtenidos con la aproximación  $X_{\alpha}^{\phi}$ , se puede observar que los máximos y los mínimos que caracterizan el tener la subcapa llena o semillena, s ó p, no son tan marcados como cuando se usa el modelo  $X_{\alpha}$  (figura 5-14).

Si ahora se comparan las escalas obtenidas siguiendo el teorema de Janak con los resultados de Robles, se puede observar que al igual que las escalas propuestas por Robles, presentan los mínimos de potencial químico en los elementos a los cuales les falta un electrón para llenar o semillenan su subcapa. Los coeficientes de correlación frente a la escala "absoluta", son para la escala  $X_{\alpha}^{\phi}$  de 0.901, mientras para la escala  $X_{\alpha}^{\phi}$  de 0.905.

Después de haber analizado los resultados obtenidos para el potencial químico, se concluye que si se quiere una descripción física del sistema basándose en la aproximación de Mülliken descrita en el capítulo I, la escala obtenida con el estado de transición es la mejor, mientras que si lo que interesa es el comportamiento químico, el teorema de Janak da lugar a mejores resultados.



-25.

FIGURA (5- 12 )

POTENCIAL QUIMICO CALCULADO ATRAVES DEL TEOREMA  
 DE JANAK, USANDO LA APROXIMACION AL  
 INTERCAMBIO Y CORRELACION X(ALFA)

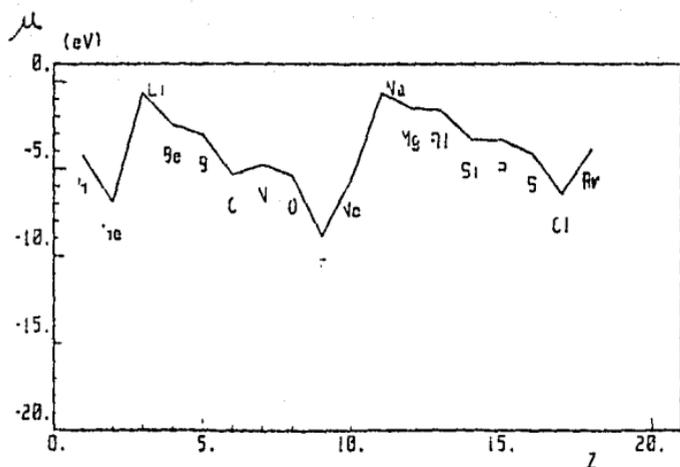


FIGURA (5-13)

POTENCIAL QUIMICO CALCULADO POR  
 ROBLES, ATRAVES DEL TEOREMA DE JANAK  
 Y USANDO LA APROXIMACION X(ALFA)

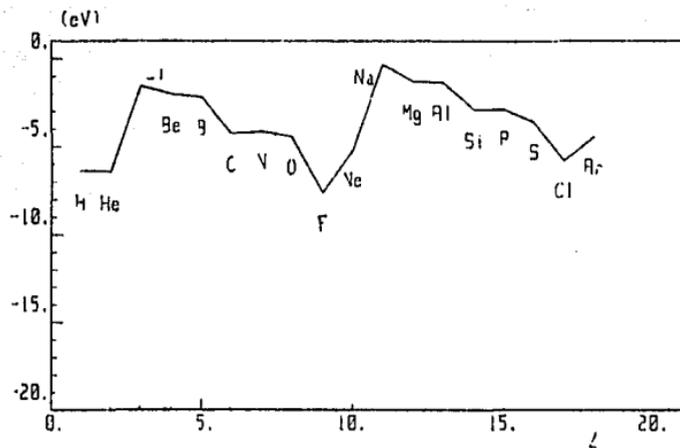


FIGURA (5-14)

POTENCIAL QUIMICO CALCULADO ATRAVES DEL TEOREMA  
DE JANAK Y USANDO LA APROXIMACION X(ALFA, BETA)

## DUREZA

Para discutir los resultados de dureza, se presenta a continuación la escala de dureza absoluta propuesta por Parr<sup>(22)</sup>, la cual al igual que la escala absoluta de potencial químico, se obtiene a través de parámetros experimentales de los elementos en su estado basal. Dicha escala describe perfectamente la definición cualitativa de este compuesto ya que la curva de dureza contra número atómico (figura (5-15)) presenta máximos locales en los elementos que tienen sus electrones de valencia en subcapas llenas y semillenas, donde se puede observar la conexión entre configuraciones estables, con la resistencia al cambio de ocupación, tal como pide la definición cualitativa, la cual ya ha sido discutida en el capítulo I de este trabajo.

Robles<sup>(32,33)</sup> siguiendo los métodos propuestos por la teoría de los funcionales de la densidad y aprovechando sus resultados obtenidos para el cálculo de potenciales químicos, ha propuesto el siguiente algoritmo:

$$A = \lambda \gamma \cdot \bar{I} \text{ estado de transición} \quad (5-1)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} (I-A) \quad (5-2)$$

esto lo obtuvo valiéndose de las ecuaciones (1-9) y (1-23) y evaluando la energía de ionización usando el estado de transición. Siguiendo esta línea de cálculo, Robles obtiene valores muy semejantes a los obtenidos experimentalmente, obteniendo así un alto coeficiente de correlación (c.c.=0.9842, figura (5-16)).

En este trabajo se propuso obtener la dureza por tres caminos: usar la definición propuesta por Parr y Perdew (ecuación (1-23)); usar los parámetros obtenidos por el estado de transición, y por último utilizar el algoritmo propuesto por Gázquez a través de valores esperados del inverso del radio.

Siguiendo el primer camino, se observan las mismas tendencias descritas por Robles (figura (5-17), c.c.=0.9296), más se advierte que la estructura de capas está fuertemente acentuada debido a las discontinuidades descritas en el inciso anterior para la curva de energía contra ocupación, mientras los valores para los átomos que no presentan estas características son relativamente pequeños. Dados estos resultados se podría pensar en la posibilidad de obtener el promedio de las derivadas aproximándose por la izquierda y por la derecha, más se advierte que éste método no arroja resultados coherentes.

## DUREZA (eV)

No. AT.	ESCALA ABSOLUTA	2 <sup>o</sup> . DERIVADA NUMERICA	ALGORITMO DE GAZQUEZ	EDO. DE TRANSICION
1	6.38	6.23	3.93	4.62
2	12.21	23.19	41.62	11.93
3	2.39	2.11	2.99	0.99
4	4.75	6.92	7.52	3.64
5	4.01	2.47	3.53	2.97
6	5.00	2.83	6.09	4.01
7	7.23	9.96	9.20	6.32
8	6.07	3.29	11.35	4.37
9	7.01	4.88	15.88	5.50
10	10.83	18.14	20.93	9.67
11	2.30	1.61	2.94	1.63
12	3.96	5.63	6.03	2.87
13	2.77	1.36	2.62	2.02
14	3.38	1.21	3.59	2.69
15	4.87	5.06	5.15	4.12
16	4.14	1.69	6.53	3.04
17	4.70	2.85	8.36	3.72
18	7.90	13.12	10.51	6.73

TABLA (5-2)

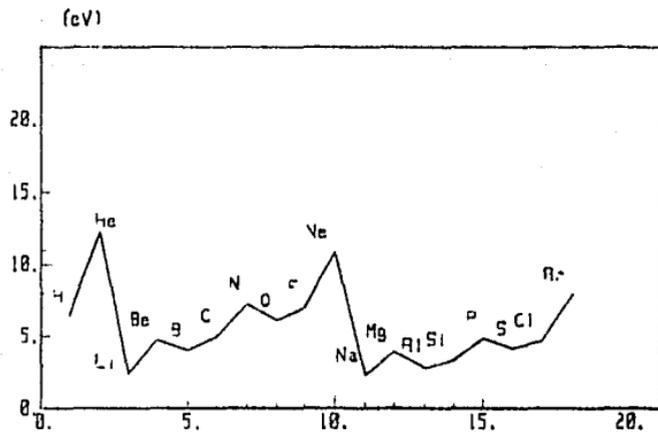


FIGURA (5- 15 )

DUREZA OBTENIDO

USANDO I Y A EXPERIMENTALES

(ESCALA 'ABSOLUTA') (32)

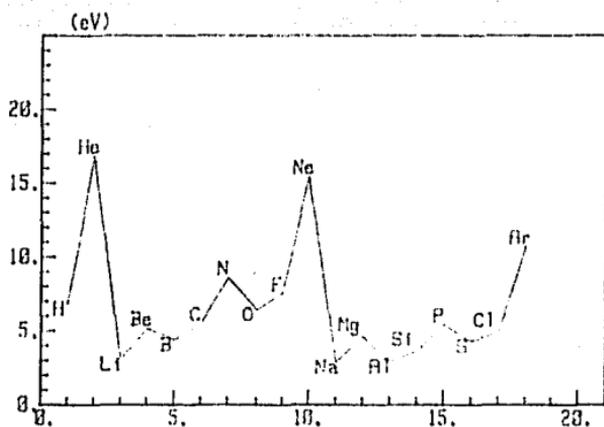


FIGURA (5-16 )  
 DUREZA CALCULADA POR ROLES  
 USANDO LAS ECUACIONES (5-1) Y (5-2) <sup>(32)</sup>

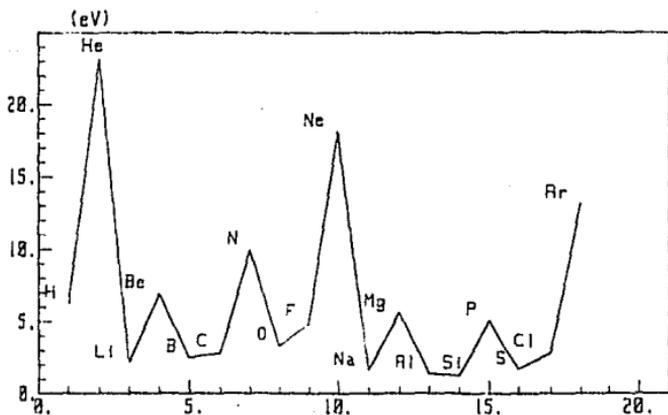


FIGURA (5- 17 )  
DUREZA OBTENIDA ATRAVES  
DE LA ECUACION (1-21)

Usando los resultados de la afinidad electrónica y el potencial de ionización obtenidos por el estado de transición, anteriormente descritos, y usando la ecuación (1-23) se obtiene la escala de dureza graficada en la figura (5-18), la cual en el caso del potencial químico, tiene una gran similitud con la escala absoluta, tal como se refleja en su coeficiente de correlación (c.c.=0.9909).

Por último, utilizando una aproximación propuesta por J.L. Gázquez, ya descrita en el capítulo III, se obtienen los resultados reportados en la figura (5-19), los cuales a pesar de tener un coeficiente de correlación más o menos bueno (c.c.=0.8804), se puede apreciar la supresión del máximo local en los valores de dureza del nitrógeno y del fósforo, que por tener la subcapa p semillena debería ser reflejo de su estable configuración electrónica.

Después de haber presentado los resultados obtenidos para la dureza, se puede concluir que de los algoritmos utilizados, los mejores parámetros se obtienen usando el estado de transición, ya que como se había mencionado en el inciso anterior, éste método calcula bastante bien parámetros experimentales. Por tal razón, este método tiene un alto coeficiente de correlación con la escala "absoluta". Se discutió el concepto de dureza solamente a través de parámetros físicos, que para esta propiedad en particular, están muy ligados con sus propiedades químicas<sup>(26)</sup>.

#### ANÁLISIS DE LA CURVA DE ENERGÍA CONTRA OCUPACIÓN

En esta sección se pretende mostrar algunas aportaciones a la interpretación de la curva de energía contra ocupación. Para poder desarrollar esta discusión con mayor claridad se escoge la información obtenida para el átomo de flúor, el cual no presenta la discontinuidad en la primera derivada debido a la configuración de capa o semicapallena. Dicha discontinuidad se hace patente en el caso de nitrógeno la cual se muestra en las figuras (5-20) y (5-21).

En la curva de energía contra ocupación para el caso del flúor (figuras (5-22) y (5-23)) se observa la similitud que presentan ambos esquemas de intercambio, ambos parecen aproximar bastante bien el teorema de Janak, aunque si se analizan más rigurosamente la curva a través de su primera derivada numérica y se compara con el valor propio en función de la ocupación, uno puede observar una diferencia pequeña (figuras (5-24) y (5-25)).

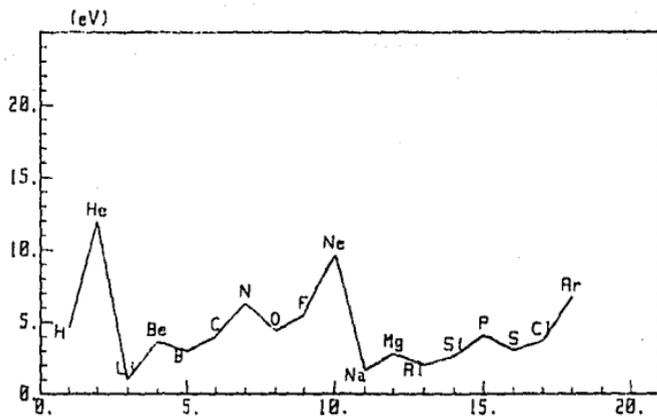


FIGURA (5- 1B )  
 DUREZA CALCULADA A PARTIR DE PARAMETROS  
 OBTENIDOS DEL ESTADO DE TRANSICION

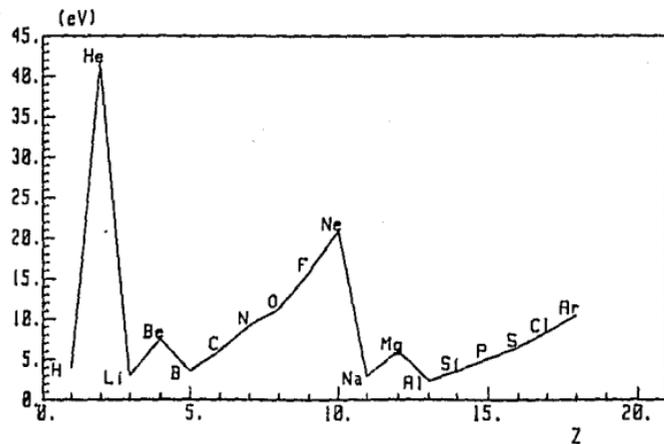


FIGURA (5- 19 )

DUREZA CALCULADA PARA ESTE TRABAJO  
 A PARTIR DE LA APROXIMACION PROPUESTA  
 POR GAZQUEZ. VALOR DEL INVERSO DEL RADIO<sup>(9)</sup>

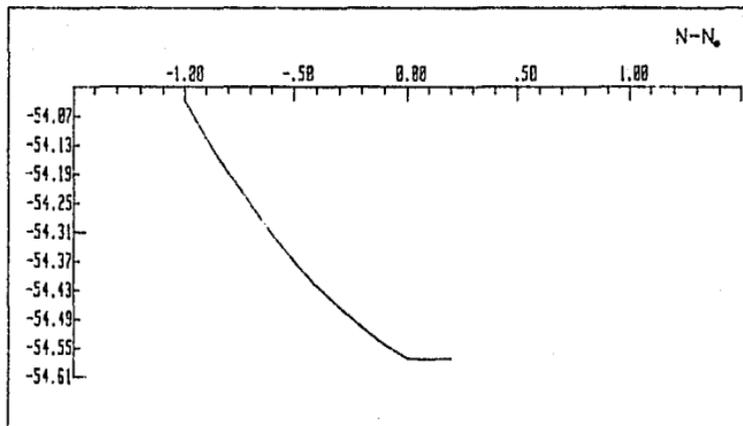


FIGURA (5- 20 )  
ENERGIA TOTAL CONTRA OCUPACION CALCULADA  
PARA EL NITROGENO USANDO LA APROXIMACION  
X(ALFA BETA)

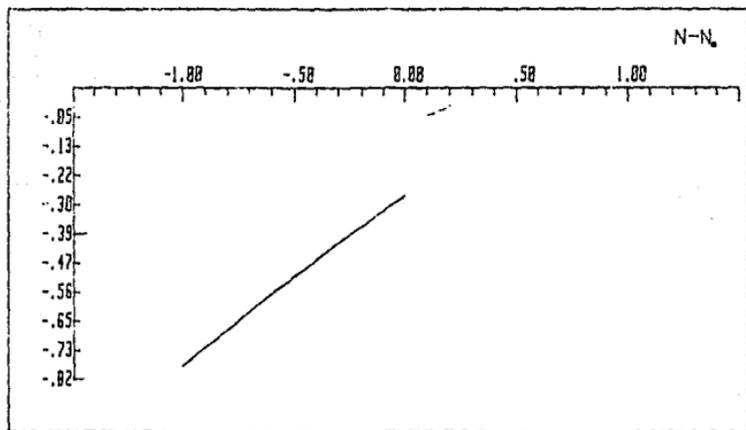


FIGURA (5- 21 )  
 VALORES PROPIOS CONTRA OCUPACION CALCULADOS  
 PARA EL NITROGENO USANDO LA APROXIMACION  
 X(ALFA BETA)

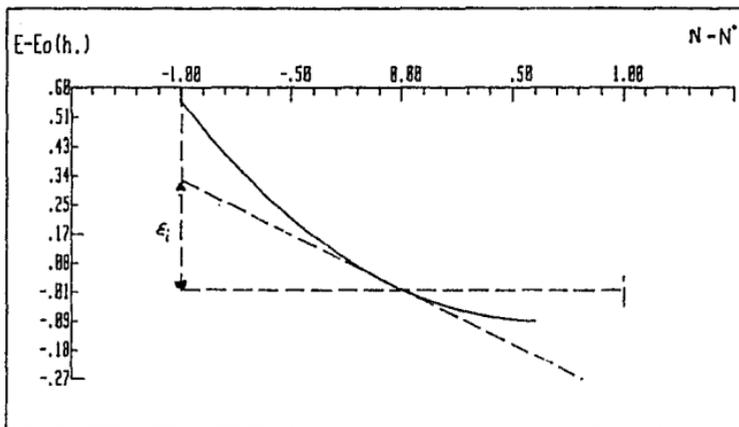


FIGURA (5- 22 )  
 CURVA DE ENERGIA VS OCUPACION USANDO LA  
 LA APROXIMACION AL INTERCAMBIO X(ALFA  
 DONDE SE MUESTRA EL VALOR PROPIO ( $\epsilon_i$ )  
 Y LA ENRGIA BASAL ESTA AJUSTADA AL ORIGEN

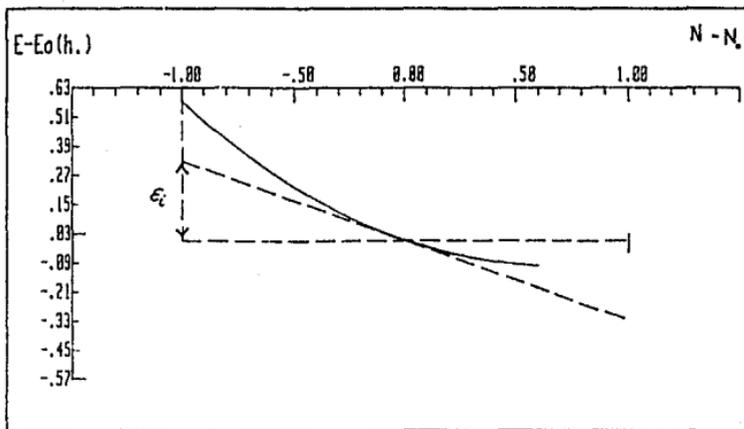


FIGURA (5- 23 )  
 CURVA DE ENERGIA VS OCUPACION USANDO LA  
 LA APROXIMACION AL INTERCAMBIO X(ALFA)  
 DONDE SE MUESTRA EL VALOR PROPIO ( $\epsilon_c$ )  
 Y LA ENRGIA BASAL ESTA AJUSTADA AL ORIGEN

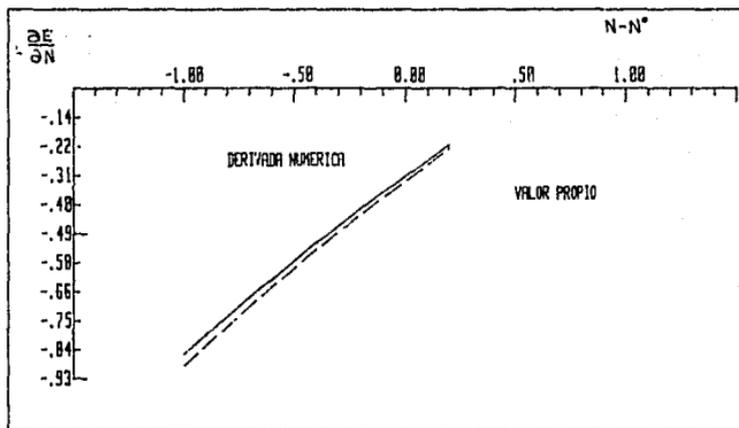


FIGURA (5- 24 )  
 VALOR PROPIO Y DERIVADA NUMERICA CONTRA  
 OCUPACION USANDO LA APROXIMACION X(ALFA)

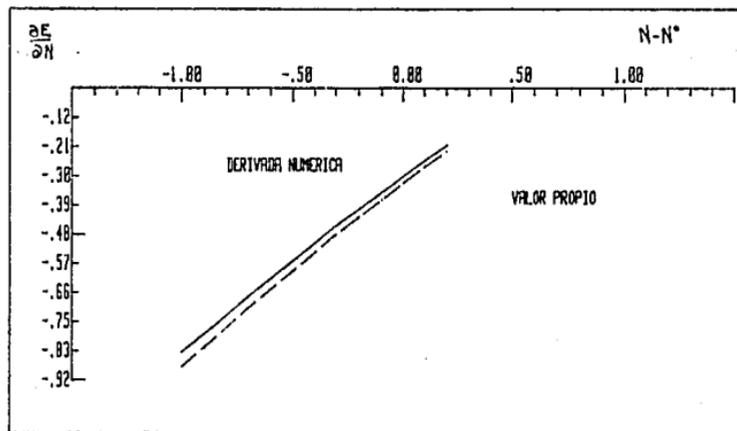


FIGURA (5- 25 )  
 VALOR PROPIO Y DERIVADA NUMERICA CONTRA  
 OCUPACION USANDO LA APROXIMACION X(ALFA BETA)

Dicha diferencia se puede atribuir a lo siguiente: Si se obtiene la derivada parcial de la energía con respecto a la ocupación da lugar rigurosamente a la ecuación (3-38):

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial n_i} \right) \rho + \int \frac{\delta \bar{E}}{\delta \rho(\vec{r})} \frac{\partial(\rho)}{\partial n_i} d\vec{r} \quad (5-3)$$

donde se observa en la figura (5-21 y (5-22) que hay una contribución del segundo término debido a la relajación de los orbitales, dicha diferencia al menos justifica la consideración de términos y correcciones debido al relajamiento de sistemas pequeños como es el caso del flúor, como propone Keller y coautores<sup>(39)</sup>.

En dicho artículo aparece una justificación errónea de término de relajación, a través de la descripción de las diferentes contribuciones de la energía en función de la ocupación; un cálculo más cuidadoso de las diferentes contribuciones de la energía contra la ocupación se presenta en la gráfica (5-23), en la cual se puede apreciar que la energía se puede aproximar con términos a segundo orden como se muestra en la ecuación (1-26).

En consecuencia, tomando en cuenta el efecto de relajación sobre todo para moléculas iónicas, el efecto de la transferencia de carga por si solo, no explica totalmente la estabilidad de las redes cristalinas. La estabilidad de los cristales iónicos se debe fundamentalmente a las interacciones electrostáticas, tanto atractivas como repulsivas de un ión dado con sus vecinos; el total de estas interacciones da lugar a la constante de Madelung<sup>(6,13)</sup>.

Por último se puede apreciar en las figuras ya presentadas que los valores reportados tanto para la aproximación  $X_{\infty}$  como  $X_{\alpha\phi}$ , no presentan una gran diferencia, sobre todo comparando los valores obtenidos con el teorema de Janak y los estimados con métodos numéricos.

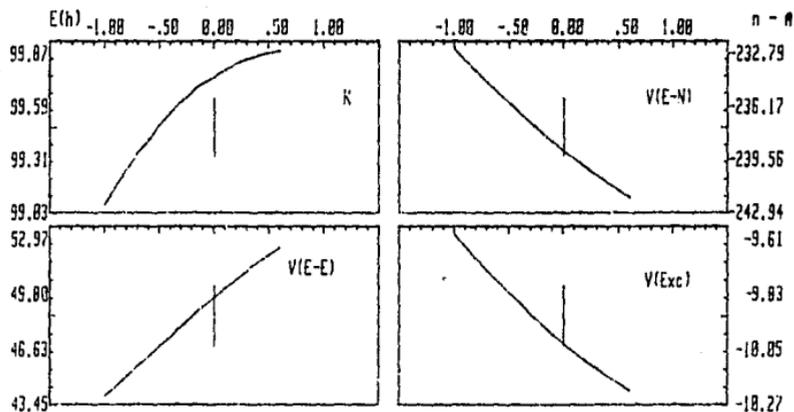


FIGURA (5- 26 )  
 DIFERENTES CONTRIBUCIONES A LA ENERGIA EN  
 FUNCION DE LA OCUPACION. CALCULADAS PARA EL  
 FLUOR CON LA APROXIMACION X(ALFA BETA)

## VI RESUMEN FINAL

- 1) Los parámetros  $\chi, \eta$  junto con los parámetros  $I$  y  $A$ , en general están relacionados entre sí, siguiendo cada uno tendencias periódicas para los elementos. Los dos primeros sirven en general como parámetros del comportamiento químico, mientras los otros dos son medibles directamente.
- 2) A través de la curva energía contra ocupación se pueden obtener algoritmos que se ajusten a las definiciones cualitativas de  $\chi, \eta$  (ecuaciones (1-12) y (1-21)).
- 3) La teoría de los funcionales de la densidad proporciona un método para el cálculo de sistemas electrónicos en presencia de un potencial externo, en particular para iones y átomos.
- 4) Se calculó la curva de energía contra ocupación en las cercanías del estado neutro de los primeros 18 elementos de la tabla periódica, obteniéndose los valores de  $\chi, \eta$  a través de las ecuaciones (1-12) y (1-21).
- 5) Al comparar estos resultados se vieron algunas desventajas del algoritmo propuesto por Mülliken para la electronegatividad, frente al algoritmo propuesto por Kowalski, ya que el primero sobrestima la contribución del potencial de ionización en el potencial químico.
- 6) A través de la curva de energía contra ocupación también se puede estimar los valores de potencial de ionización y de afinidad electrónica, dando lugar al método de estado de transición. De esta manera también se pueden evaluar tanto  $\eta$  como  $\chi$ , obteniéndose las mismas tendencias al usar parámetros experimentales.
- 7) Se comprobó que tanto el algoritmo de Parr, para la dureza, como su aproximación por segmentos finitos sigue la tendencia esperada cualitativamente, mientras que el algoritmo de Gázquez presenta algunas anomalías para átomos de capa semillena.
- 8) Se comprobó que para iones negativos es más importante el efecto de la relajación que para iones positivos.
- 9) Las aproximaciones al modelo de intercambio y correlación no presentaron gran diferencia en los resultados obtenidos, teniendo una ligera ventaja la aproximación  $X_{\alpha} \phi$ .

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Bartolotti, L.; Grade, S.; Parr, R.: *Electronegativities of the elements from X theory*. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2945-2948. (1980).
- (2) Bratsch, S.: *Electronegativity equalization with Pauling units*. *J. Chem. Ed.* 61, 588-589. (1984).
- (3) Bratsch, S.: *A group electronegativity method with Pauling units*. *J. Chem. Ed.* 62, 101-103. (1985).
- (4) Castro, M.: *Optimización del espacio real molecular en cálculos de dispersión múltiple (X-alfa, beta-celular) y algunas aplicaciones*. Tesis. U.N.A.M. (1977).
- (5) Cotton, A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*. Interscience Publishers. U.S.A. (1962).
- (6) Cruz, X.: *Determinación a primeros principios de radios iónicos en cloruro de sodio cristalino*. Tesis de Maestría U.N.A.M. (1988).
- (7) Gázquez, J.: *Al rescate de la electronegatividad*. U.A.M.
- (8) Gázquez, J. L.; Hernández, E.: *Modelos de gas de electrones en sistemas inhomogeneos. Curso impartido en el Seminario Latinoamericano de Química Cuántica. San Miguel Regla-México*. (1974). O.E.A. F.Q.-U.N.A.M. (1980).
- (9) Gázquez, J.L.; Ortiz, E.: *Electronegativities and Hardnesses of open shell atoms*. *J. Chem. Phys.* 81, 182741-182748. (1984).
- (10) Herman, F.; Van Dyke, J.; Ortengurger, I: *Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems*. *Phys. Rev. Let.* 22, 807-810. (1969).
- (11) Hinze, J.; Jaffé, H.: *Electronegativity I. Orbital Electronegativity of neutral atoms*. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 540-546. (1962).
- (12) Hinze, J.; Jaffé, H.: *Electronegativity II. Bond an orbital electronegativities*. *J. Chem. Am. Soc.* 85, 148-154. (1963).
- (13) Huheey, J.; *Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity*. Harper International Ed. (1972).

- (14) Iczkoswki, R.P.; Magrave, J.: *Electronegativity*. *J. Am. Chem. Soc.* 83. 3547-3551 (1961).
- (15) Janak, J.: *Proff that in density-functional theory*. *Phya. Rev. B* 18. 7105-7168. (1978).
- (16) Kilb, D.: *Acid and bases, chemical principles revisited*. *J. Chem. Ed.* 55. 159-163. (1978).
- (17) Levine, I.: *Quantum Chemistry*. Allyn and Bacon Inc. Boston 2nd. Ed. (1974).
- (18) Liberman, D.; Waber, J.; Cromer, D.: *Self - consistent field Dirac-Slater wave functions of atoms and ions I. Comparatons with previous calculations*. *Phys Rev.* 137 A27-A33. (1965).
- (19) Mulliken, R.: *A new electroaffinity scale: together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities*. *J. Chem. Phys.* 2. 782-793. (1934).
- (20) Myers, T.: *Electronegativity, bond energy and chemical reactivity*. *J. Chem. Ed.* 56. 711-712. (1979).
- (21) Parr, R.; Bartolotti, L.: *On the geometric mean principle of electronegativity equalization*. *J. Chem. Am. Soc.* 104. 3801-380-3. (1982).
- (22) Parr, R.; Pearson, R.: *Absolute hardness: companion parameters to absolute electronegativity*. *J. Am. Chem. Soc.* 105. 7512-7516. (1983).
- (23) Pauling, L.: *The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and relative electronegative of atoms*. *J. Am. Chem. Soc.* 54. 3570-3583. (1932).
- (24) Pearson, G.: *Hard an soft acid and bases HSAB. Part I*. *J. Che. ED.* 45. 581-587. (1968).
- (25) Pearson, G.: *Hard an soft acid and bases HSAB. Part II*. *J. Chem. ED.* 45. 643-648. (1968).
- (26) Perdew, J.; Parr, R.; Levy, M.; Balduz, J.: *Density Functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy*. *Phys. Rev. Lct.* 42. 1691-1694. (1982).

- (27) Peter, L.: *A continuous quantitative relationship between bond length, bond order, and electronegativity for homo and heteronuclear bonds.* *J. Chem. Ed.* 63. 123-124. (1986).
- (28) Pilar, F.: *Elementary quantum chemistry.* Mc. Graw-Hill Book Company. U.S.A. 1968.
- (29) Pople, J.; Beveridge, D.: *Approximation molecular theory.* Mc. Graw Hill, U.S.A. (1970).
- (30) Ortiz, E.: *Estudio comparativo entre diferentes modelos de intercambio estadístico.* Tesis. U.N.A.M. (1978).
- (31) Robles, J.: *Electronegatividad y dureza de átomos en la teoría de Kohn y Sham.* Tesis. U.N.A.M. (1984).
- (32) Robles, J.; Bartolotti, I.: *Electronegativities, electron affinities, ionization potentials and hardnesses of the elements with spin polarized density functional theory.* *J. Am. Chem. Soc.* 106. 3723-3727. (1984).
- (33) Sanderson, R.: *Electronegativities in Inorganic Chemistry. I.* *J. Chem. Ed.* 29, 539 (1952).
- (34) Sanderson, R.: *Electronegativities in Inorganic Chemistry. II.* *J. Chem. Ed.* 31, 2, (1954).
- (35) Slater, J.C.: *A simplification of the Hartree-Fock method.* *Phys. Rev.* 31. 385-390. (1951).
- (36) Slater, J.C.: *the self-consistent field for molecules and solids.* Mc. Graw-Hill Book Company. U.S.A. (1974).
- (38) Cruz, D.; Chamizo, J. A.; Garriz, A.: *Estructura atómica. Un enfoque químico.* Fondo Educativo Interamericano. México 1986.
- (39) Parr, R.; Donnelly, R.; Levy, M.; Palke, W.: *Electronegativity: The density functional viewpoint.* *J. Chem. Phys.* 68 3801-3807 (1978).
- (40) Keller, J ; Amador, C.; De Teresa, C.; Flores, J.: *Symmetry constrains in the ionization potentials and on the formulation of the Hohenberg - Kohn - Sham Theory.* *Condensed Matter Theories, Vol II - P. Vashista (eds.) Plenum, New York (1986).*