# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO FACULTAD DE QUIMICA DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

# DETERMINACION A PRIMEROS PRINCIPIOS DE RADIOS IONICOS EN CLORURO DE SODIO CRISTALINO

# TESIS

que para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas (Fisicoquímica) presenta XOCHITL CRUZ NUÑEZ

M-100867



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 esta 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. Jurado Asignado:

Presidente Primer Vocal Secretario Suplente Suplente Dra. Carmen Varea Dr. José Luis Gázquez Dr. José Antonio Chamizo Dr. Alejandro Pisanty Dr. Juvencio Robles

ها العربية التي المناصين المراجعة الامن 14 - 14 - 14 - 14 ماريخ موجودة المعالية الم

Asesor del Trabajo:

Dr. Jaime Keller

Lugar donde se desarrolló el Trabajo: Sección de Química Teórica, Departamento de Física y Química Teórica División de Estudios de Posgrado Facultad de Química Universidad Nacional Autónoma de México



# INDICE

# Abstract

Resumen

I	Introducción	Pág.	1
I.1.	Presión Electrónica		1
I.2	Cloruro de Sodio	•	14
II.	Metodología		17
II.1	Celdas de Wigner-Seitz modificadas de		
	Cloruro de Sodio		17
II.1.1.	Cálculo del Volumen de las Celdas de		
	Wigner-Seitz Modificadas		17
II.2.	Método de Cálculo		20
II.2.1.	Descripción del Método y Aproximacion	es	20
II.2.2.	Igualación de la Presión Electrónica		23
II.2.3.	Determinación de Radios Iónicos		24
II.2.4.	Determinación del Módulo Másico		24
III.	Resultados y Discusión		26
III,1	Radios Iónicos		26
III.2	Módulo Másico		32
Conclusión			34
Apéndice	e A	-	35
Apéndice. B			38
Bibliog	rafia	•	41

...**\*** 

#### RESUMEN

La presión electrónica es la respuesta de la nube electrónica de un sistema atómico que ha sido sujeto a una compresión de tipo espacial. Matemáticamente se expresa como el negativo de la variación en la energía total del sistema frente a cambios en su volumen correspondiente (i = región de interés):

 $P_{i} = - \frac{\delta E(\Omega; N)}{\delta \Omega_{i}} |_{N_{i}}$ 

donde  $P_i$  es la presión electrónica y N el número total de partículas.

La presión electrónica permite el cálculo de diferentes propiedades del estado fundamental, principalmente propiedades de cohesión de sistemas sólidos, a través de las ecuaciones de estado correspondientes. En este contexto, se propone la hipótesis de la igualación de las presiones electrónicas para definir una celda de volumen  $\Omega_1$ , con un número de partículas  $N_1$ , para un sistema binario inmerso en el sólido en el equilibrio y la corroboración de esta proposición permitirá la definición de los radios correspondientes al modelo binario empleado, en este caso cloruro de sodio.Esto es, para un volumen  $\Omega_{ij}$  por molécula se debe tener:

 $p_i = p_j; \qquad \Omega_i + \Omega_j = \Omega_{ij}$ 

Los cálculos atómicos se realizan por medio del Programa Relativista de Campo Autoconsistente HEX para átomos y iones, dentro del esquema de átomo renormalizado con las condiciones de frontera de Wigner-Seitz y capas de estabilización que simulan el entorno de los primeros vecinos de cada ion en el sólido y aseguran la electroneutralidad de la región. Esta es una celda de tipo de Wigner-Seitz modificada para la consideración de los diferentes volúmenes iónicos.

Se presentan los resultados de la corroboración de la hipótesis de igualación de la presión electrónica al equilibrio,

así como los radios iónicos obtenidos y definidos por este procedimiento, que se encuentran en buena concordancia con el experimento y que han sido calculados a primeros principios.

### ABSTRACT

The electronic pressure is the response of the electronic cloud of an atomic system which has been subject to a spatial compression. It is mathematically expressed as minus the variation of the total energy of the system with respect the corresponding volume (i = region of interest),

$$P_{i} = - \frac{\delta E(\Omega; N)}{\delta \Omega_{i}} |_{N_{i}}$$

where  $P_1$  is the electronic pressure and N, the total number of particles of the system.

The electronic pressure allows the calculation of several properties of the ground state, principally those related to cohesion in solid systems through the corresponding equations of state. In this context, an electronic pressure equalization hypothesis for the definition of a cell i, volume i, with a given number of particles Ni, for a binary system embedded in the solid at equilibrium is proposed, and the corroboration of this proposition will allow the definition of the radii corresponding to the modeled binary system, in this case sodium chloride. Thus, for a volume  $\Omega_{i_1}$  per molecule we must have:

 $\mathbf{p}_{i} = \mathbf{p}_{i}; \qquad \Omega_{i} + \Omega_{i} = \Omega_{ii}$ 

The atomic calculations have been carried out by means of the Relativistic Self-Consistent-Field Program for Atoms and Ions HEX, using a renormalized atom scheme with Wigner-Seitz's boundary conditions and added stabilization shells that simulate the first neighbors environment and ensure the region's electroneutrality. This is a Wigner-Seitz-like cell which has been modified to take into account the different ionic volumes.

We report the corroboration of the electronic pressure equalization hypothesis at equilibrium, as well as results on the ionic radii obtained and defined by this procedure, which are in reasonably agreement to the experimental data and that have been obtained from a first principles calculation.

# I.INTRODUCCION

### I.1 Presión Electrónica

Para un conjunto de partículas cuánticas limitadas a un volumen finito por una barrera de potencial, la disminución del volumen de la "caja" en la que se encuentran confinadas ocasiona un incremento en su energía cinética. La disminución del volumen disponible para estas partículas cuánticas implica la realización de un "trabajo" de compresión. Weisskopf<sup>1</sup> denota la presión de Schroedinger como la presión que estas partículas ejercen hacia el exterior en respuesta al confinamiento y que está dada por la expresión

$$P_{s} = -\frac{dT_{min}}{d\Omega}$$
(1.1.1)

donde P<sub>s</sub> es la presión de Schroedinger, T<sub>min</sub>es la energía cinética basal de las partículas y  $\Omega$  es el volumen en que se encuentran contenidas.

Si se considera ahora un sistema atómico (núcleo más electrones) al que se le aplica un trabajo de compresión, la presión que el átomo ejercerá hacia el exterior provendrá directamente de la nube electrónica, ya que ésta abarca más del 99% del espacio atómico. Por otro lado, la presión, que por lo anterior denominaremos presión electrónica, tiene contribuciones de la energía más complejas que la descrita en (I.1.1): cinética (de los electrones y los núcleos), de atracción entre el núcleo y la nube electrónica, de repulsión entre los electrones, etc. Por esta razón, la expresión más general de la presión electrónica considera el cambio en la energía total debido a un cambio en el volumen:

$$P = - \left[ \frac{\delta E(\Omega; N)}{\delta \Omega} \right]_{N}$$
 (I.1.2)

donde  $E(\Omega;N)$  es la energía total del sistema que se encuentra contenido en un volumen  $\Omega$  y que tiene un número N de partículas.

De (I.1.2) puede notarse que la magnitud de la presión electrónica para un átomo, molécula o sólido puede calcularse directamente de la derivación de la energía total con respecto al volumen. Además, el uso del teorema virial cuántico (ver Apéndice A), en su forma

$$P\Omega = -\frac{2}{3} < T - V >$$
 (I.1.3)

forma directa proporciona una de obtener la presión electrónica.<sup>2</sup> En este sentido, Ross<sup>3</sup> ha desarrollado un método para la obtención de la presión electrónica, utilizando las ecuaciones de Hartree-Fock, que modificó en los términos no locales del intercambio por un potencial local  $V_{u}(r)$  que es proporcional a la densidad local n(r) elevada a la potencia de 1/3.<sup>5</sup> Para un sistema de N electrones contenidos en un volumen finito y grande  $\Omega$ , se plantean funciones de onda que satisfacen las condiciones de Bloch:<sup>6</sup>

$$\Psi_{i}(r) = \sum_{K} \frac{A_{K} e^{i(K+k_{i}\cdot r)}}{\Omega^{1/2}}$$

donde K es un vector de la celda unitaria en espacio recíproco y  $\mathbf{k}_{i}$  es el vector de onda del i-ésimo electrón que satisface las condiciones periódicas a la frontera. La energía descrita por las ecuaciones de Hartree-Fock modificadas es, en unidades atómicas,

$$E = \int_{0}^{\Omega} -\sum_{i} \Psi_{i}(\mathbf{r}_{i})_{i} \frac{1}{2} \nabla^{2} \Psi_{i}(\mathbf{r}_{i}) d\mathbf{r}_{i} + \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} \int_{0}^{\Omega} \frac{\Psi_{i}^{*}(\mathbf{r}_{i}) \Psi_{i}(\mathbf{r}_{i}) \Psi_{j}^{*}(\mathbf{r}_{2}) \Psi_{j}(\mathbf{r}_{2}) d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r}_{2}}{|\mathbf{r}_{1} - \mathbf{r}_{2}|} + \frac{1}{2} \left[\frac{3}{\pi}\right] \left(\frac{3\pi^{2}}{4}\right)^{1/3} \int_{0}^{\Omega} \left[\sum_{i (\uparrow)} \Psi_{i}^{*}(\mathbf{r}_{i}) \Psi_{i}(\mathbf{r}_{i})\right]^{4/3} d\mathbf{r}_{1} + \text{término de}$$

$$-\sum_{i}\sum_{\alpha} z_{\alpha} \int_{0}^{\Omega} \frac{\Psi_{i}^{*}(\mathbf{r}_{i})\Psi_{i}(\mathbf{r}_{i}) d\mathbf{r}_{1}}{|\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{i}|} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha}\sum_{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}|} \quad (I.1.4)$$

El primer término es la energía cinética de todos los electrones, el segundo término es la repulsión electrónica de Coulomb, el tercero y cuarto términos son las aproximaciones a la interacción electrónica de intercambio para ambos espines, el quinto término es la interacción entre los electrones y los núcleos y el último, la interacción entre los núcleos. El cambio de coordenadas a un sistema reducido,

$$\tau = \frac{\mathbf{r}}{\Omega^{1/3}} \qquad \mathbf{y} \qquad \mathbf{K} + \mathbf{k}_{i} = \mathbf{g}_{i}$$

conduce a la relación

$$\Psi_{i}(\mathbf{r}) = \phi_{i}(\tau, \mathbf{A}) / \Omega^{1/2}$$

donde

$$\phi_{i}(\tau, A) = \sum_{\mathbf{g}_{i}} A_{\mathbf{g}_{i}} e^{\mathbf{i}\mathbf{g}_{i}}.$$

lo que permite expresar la energía solamente como función del conjunto  $\{\phi_i(\tau, A)\}$  y del volumen  $\Omega$ :

$$E = \sum_{i} \frac{1}{\Omega^{2/3}} \int_{0}^{1} \phi_{i}^{*}(\tau_{1}, A)_{i} \frac{1}{2} \nabla^{2} \phi_{i}(\tau_{1}, A) d\tau_{i} + \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} \frac{\phi_{i}^{*}(\tau_{1}, A) \phi_{i}(\tau_{1}, A) \phi_{j}^{*}(\tau_{2}, A) \phi_{j}(\tau_{2}, A) d\tau_{i} d\tau_{2}}{\Omega^{1/3} |\tau_{1} - \tau_{2}|} - \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right) \left(\frac{3\pi^{2}}{4}\right)^{1/3} \int_{0}^{1} \frac{\left[\sum_{i(\phi)} \phi_{i}^{*}(\tau_{1}, A) \phi_{i}(\tau_{1}, A)\right]^{4/3}}{\Omega^{1/3}} d\tau_{1}$$

+ término de espín  $\stackrel{\vee}{}$  -  $\sum_{i}\sum_{\alpha} z_{\alpha} \int_{0}^{1} \frac{\phi_{i}^{\star}(\tau_{i}, A) \phi_{i}(\tau_{i}, A) d\tau_{i}}{\Omega^{1/3} |\tau_{\alpha} - \tau_{i}|}$ 

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{\Omega^{1/3} |\tau_{\alpha} - \tau_{\beta}|}$$
(1.1.5)

La aplicación del principio variacional, con la restricción

$$\int \phi_i^* \phi_i \, d\tau = 1$$

introducida en la minimización con el multiplicador de Lagrange correspondiente,  $\mu_{i}$ , como

$$-\sum_{i} \mu_{i} \delta \int_{0}^{1} \phi_{i}^{*} \phi_{i} d\tau = 0$$

establece la condición

$$\sum_{i} \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial \phi_{i}} \right) - \mu_{i} \phi_{i} \right] \delta \phi_{i}^{\bullet} + c.c. = 0 \qquad (I.1.6)$$

que, aplicada a (I.1.5), conduce a una serie de ecuaciones monoelectrónicas de Schroedinger, que se resuelven en forma autoconsistente.

Con el fin ahora de obtener la ecuación para la presión electrónica, se considera el sistema a una temperatura de cero kelvin y se hace una variación infinitesimal del volumen, d $\Omega$ . Como la energía en (I.1.5) solo es función de  $\phi(\tau, A)$  y del volumen  $\Omega$ , el cambio en la energía puede expresarse en la siguiente forma:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial \Omega}\right)_{\phi} d\Omega + \sum_{i} \int_{0}^{1} \left(\frac{\partial E}{\partial \phi_{i}} *\right)_{\Omega, \phi_{j}} d\phi_{i}^{*} d\tau + \sum_{i} \int_{0}^{1} \left(\frac{\partial E}{\partial \phi_{i}}\right)_{\Omega, \phi_{j}} d\phi_{i} d\tau \qquad (I.1.7)$$

de (I.1.6) se tiene que

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \phi_1^*}\right)_{\Omega,\phi_1} - \mu_1 \phi_1 = 0 \qquad (I.1.8)$$

substituyendo (I.1.8) en (I.1.7):

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial \Omega}\right) \phi \ d\Omega + \sum_{i} \mu_{i} \int_{0}^{1} \phi_{i} \ d\phi_{i}^{*} \ d\tau + \sum_{i} \mu_{i} \int_{0}^{1} \phi_{i}^{*} \ d\phi_{i}^{*}$$

por lo que

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial \Omega}\right)_{\phi} d\Omega + \sum_{i} \mu_{i} d\int_{0}^{1} \phi_{i}^{*} \phi_{i} d\tau \qquad (I.1.9)$$

además,  $d\int \phi_i^* \phi_i d\tau = dn_i$  es el cambio en el número de electrones en el estado i debido a un cambio en el volumen. Aplicando también la expresión (I.1.2), como

$$P = -\left(\frac{\delta E(\Omega)}{\delta \Omega}\right)_{\phi} , \qquad (1.1.10)$$

la expresión (I.1.9) adopta una forma conocida:

$$dE = -P_{e}d\Omega + \sum_{i} \mu_{i}dn_{i} \qquad (I.1.11)$$

La expresión (I.1.11) es particularmente interesante, porque es "formalmente idéntica al cambio en la energía durante un proceso reversible de un sistema de N especies químicas".<sup>3</sup> El símil termodinámico resulta evidente con la ecuación (I.1.11), ya que las diferentes especies químicas equivalen aquí a los electrones en sus eigenestados correspondientes y el potencial químico es el análogo de los valores propios  $\mu_i$  de esos estados.

Por otro lado, la diferenciación directa de (I.1.5) con respecto al volumen conduce inmediatamente al teorema virial:

$$p\Omega = -\Omega \left(\frac{\partial E}{\partial \Omega}\right)_{\phi} = -\frac{2}{3}T + \frac{1}{3}U \qquad (I.1.12)$$

Con respecto a (I.1.12) pueden expresarse dos observaciones:

 esta ecuación es formalmente idéntica a (I.1.3), ya que la energía potencial U de (I.1.12) se relaciona con el virial de Clausius por la expresión,

$$V = -\frac{1}{2} U$$
 (I.1.13)

la substitución de (I.1.13) en (I.1.12) conduce al teorema virial (I.1.3) y

2) puede notarse que en el tratamiento de átomos aislados aún se cumple (I.1.12), ya que en estos casos la función de onda extendida en un espacio mayor tiende a ejercer una presión mínima, por lo que  $p \rightarrow 0$  y T=-U/2, que es la expresión del teorema virial para átomos libres.

Aunque el cálculo de la presión electrónica puede realizarse por la definición (I.1.3), la diferencia de dos cantidades grandes, como son T y V, puede ocasionar errores numéricos importantes en la evaluación de P. Además, aún el cálculo de la derivada de la energía total con el volumen acarrea algunas complicaciones de consideración, ya que las variaciones de la energía total son muy pequeñas en comparación con la energía total en sí. Un procedimiento alternativo es calcular la presión electrónica a partir del flujo de momento en la frontera de la celda atómica.<sup>4</sup> La ecuación de Schródinger puede expresarse de la siguiente forma (ver ecuación A.8):

$$\sum_{i}^{n} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}} \left\{ - 2\Psi^{*} \frac{\partial^{2}\Psi}{\partial x_{j}^{2}} + \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left[ \Psi^{*2} \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left[ \sum_{i}^{n} x_{j} \frac{\partial \Psi/X}{\Psi^{*}} \right] \right] \right\}$$
$$+ \sum_{i}^{n} x_{j} \frac{\partial V}{\partial x_{i}} \Psi \Psi^{*} = 0 \qquad (I.1.14)$$

Por otro lado, la parte electrónica del virial es (ec. A.10):

$$\frac{2}{3} (\mathbf{T} - \mathbf{V}_{e}) = \frac{2}{3} \sum_{i} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}} \int \Psi^{*} \frac{\partial^{2}\Psi}{\partial x_{i}^{2}} d\tau$$

$$- \frac{2}{3} \left\{ -\frac{1}{2} \int \sum_{j} x_{j} \left( -\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial x_{j}} \right) \Psi \Psi^{*} d\tau \right\} =$$

$$- \frac{1}{3} \int \sum_{j} x_{j} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial x_{j}} \Psi \Psi^{*} d\tau \qquad (I.1.15)$$

de (I.1.14):

$$\sum_{j} x_{j} \frac{\partial V}{\partial x_{j}} \Psi \Psi^{\bullet} = -\sum_{i} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}} \left[ -2\Psi^{\bullet} \frac{\partial^{2}\Psi}{\partial x_{i}^{2}} + \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left( \Psi^{\bullet 2} \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left( \sum_{j} x_{j} \frac{\partial \Psi/\partial x}{\Psi^{\bullet}} \right) \right) \right]$$
(I.1.16)

substituyendo (I.1.16) en (I.1.15) y desarrollando, se obtiene:

6

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} \quad (\mathbf{T} - \mathbf{V}_{e}) &= \\ \frac{2}{3} \quad \sum_{i} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}} \int \Psi^{*} \frac{\partial^{2}\Psi}{\partial x_{i}^{2}} \, d\tau - \frac{1}{3} \quad \sum_{i} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}} \int 2\Psi^{*} \frac{\partial^{2}\Psi}{\partial x_{i}^{2}} \, d\tau \\ &+ \frac{1}{3} \quad \sum_{i} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}} \int \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left( \Psi^{*} \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left[ \sum_{j} x_{j} \frac{\partial\Psi/\partial x}{\Psi^{*}} \right] \right) \end{aligned}$$
  
de donde se obtiene, con (I.1.3),  
$$\frac{2}{3} \quad (\mathbf{T} - \mathbf{V}_{e}) = \mathbf{P}\Omega = \\ \frac{1}{3} \quad \sum_{i} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}} \int \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left( \Psi^{*2} \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left[ \sum_{j} x_{j} \frac{\partial\Psi/\partial x}{\Psi^{*}} \right] \right) d\tau \qquad (I.1.17) \end{aligned}$$
  
Aplicando en (I.1.17) el teorema de la divergencia, se tiene,  
$$\frac{2}{3} \quad (\mathbf{T} - \mathbf{V}_{e}) = \mathbf{P}\Omega = \\ \frac{1}{3} \quad \sum_{i} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}} \int \Psi^{*2} \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left( \sum_{j} x_{j} \frac{\partial\Psi/\partial x}{\Psi^{*}} \right) \cdot dS \ d(\tau-1) \qquad (I.1.18) \end{aligned}$$
  
por último, se desarrolla el argumento de la integral,  
$$\Psi^{*2} \quad \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left( \sum_{j} x_{j} \frac{\partial\Psi/\partial x}{\Psi^{*}} \right) = \sum_{j} \Psi^{*} \delta_{ij} \frac{\partial\Psi}{\partial x_{j}} + \sum_{j} \Psi^{*} x_{j} \frac{\partial^{2}\Psi}{\partial x_{i}\partial x_{j}} \\ - \sum_{j} x_{j} \frac{\partial\Psi}{\partial x_{j}} \frac{\partial\Psi^{*}}{\partial x_{i}} \qquad (I.1.19) \end{aligned}$$

y se aplica (I.1.19) en (I.1.18):

$$\frac{2}{3} (T - V_{e}) = \sum_{i} \sum_{j} - \frac{\hbar^{2}}{6m_{i}} \int \left( \Psi^{e} \frac{\partial \Psi}{\partial x_{j}} + \Psi^{e} x_{j} \frac{\partial^{2} \Psi}{\partial x_{i} \partial x_{j}} - x_{j} \frac{\partial \Psi}{\partial x_{j}} \frac{\partial \Psi^{e}}{\partial x_{i}} \right) dS d(\tau - 1)$$
(I.1.20)

La ecuación (I.1.20) puede ya expresarse en una forma adecuada:

7

$$\frac{2}{3} (\mathbf{T} - \mathbf{V}_{o}) = \mathbf{P}\Omega = \sum_{i} \sum_{j} - \frac{\hbar^{2}}{12m_{i}} \int \left[ (\Psi^{\bullet} \nabla_{i}) (\mathbf{r}_{j} \cdot \nabla_{j} \Psi) - (\nabla_{i} \Psi^{\bullet}) (\mathbf{r}_{j} \cdot \nabla_{j} \Psi) + c.c. \right] \cdot d\mathbf{S} d(\tau - 1)$$
(I.1.21)

Además de que el cálculo de la presión electrónica por medio de la ecuación (I.1.21) no conlleva las complicaciones mencionadas anteriormente, tiene la ventaja adicional de incluir solamente los parámetros de la superficie de la celda sobre la que se está realizando el cálculo (generalmente la celda de Wigner-Seitz), lo que reduce la complejidad del problema.

Por otro lado, la contribución a la presión producida por la energía de intercambio y correlación de la forma

$$U_{xc} = \int n \ \varepsilon_{xc}(n) \, d\tau$$

puede escribirse:

$$P_{xc} = -\frac{\partial}{\partial\Omega} \int n \, \varepsilon_{xc}(n) \, d\tau$$

Aplicando las condiciones de escalamiento de Sham<sup>7</sup>

$$n_{\lambda}(r) = \lambda^3 n(\lambda r)$$

para una densidad de energía de intercambio y correlación de la forma

$$e_{x}(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{1/3}$$

se tiene,

$$\frac{\partial}{\partial\Omega} \int n \varepsilon_{x}(n) d\tau = \frac{\partial}{\partial\lambda^{3}} \int \frac{n_{\lambda}(r)}{\lambda^{3}} \varepsilon_{x}(n) d\tau$$
$$= \int \frac{n_{\lambda}(r)}{\lambda^{3}} \left(\frac{\partial\varepsilon_{x}}{\partial n}\right) \left(\frac{\partial n}{\partial\lambda^{3}}\right) d\tau = \int \left(\frac{n_{\lambda}(r)}{\lambda^{3}}\right)^{2} \frac{1}{\lambda^{3}} \left(\frac{\partial\varepsilon_{x}}{\partial n}\right) d\tau$$
$$P_{x} = \frac{1}{\Omega} \int n^{2} \left(\frac{\partial\varepsilon_{x}}{\partial n}\right) d\tau \qquad (I.1.22)$$

La expresión (I.1.22) puede tomar la forma de un virial por medio de su integración por partes:<sup>8</sup>

$$P_{x}\Omega = -\frac{1}{3} \int nr \cdot \nabla \left( d(n\varepsilon_{x})/dn \right) d\tau + \frac{1}{3} \int n^{2} (d\varepsilon_{x}/dn) r \cdot dS$$
(I.1.23)

Así, la contribución total a la presión electrónica es

$$p\Omega = \sum_{i} \frac{\hbar^{2}}{12m_{i}} \int \left( \left( \nabla \phi_{i}^{*} \right) \mathbf{r} \cdot \nabla \phi_{i} - \phi_{i}^{*} \nabla (\mathbf{r} \cdot \nabla \phi_{i}) + \text{c.c.} \right) . \mathrm{dS}$$
$$+ \frac{1}{3} \int n^{2} (\mathrm{d}\varepsilon_{x}/\mathrm{dn}) \mathbf{r} . \mathrm{dS} \qquad (I.1.24)$$

donde las  $\phi_i$  son las funciones de onda monoelectrónicas (para el tratamiento de moléculas y sólidos, contribuye además el término

$$\frac{1}{3}\sum_{\alpha}\mathbf{r}_{\alpha}\cdot\nabla_{\alpha}U_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha})$$

donde  $U_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha})$  son las funciones potenciales para los núcleos).

Pettifor,<sup>9</sup> partiendo de la expresión de Liberman (I.1.24), ha desarrollado una expresión para las relaciones P $\Omega$ , que permite, por un lado, la introducción del término de intercambio diferente de la forma de Slater n<sup>1/3</sup>; por otro, remplazar la integral en la celda de Wigner-Seitz (I.1.24) por la integral sobre la *esfera* de Wigner-Seitz y, por último, el empleo de la densidad de estados parcial

$$n_{1}(E) = \Sigma |a_{11m}|^{2} \delta(E-E_{1})$$

a través de la relación

$$4\pi S^{2}P = \sum_{I} \int_{-\infty}^{E_{F}} dE n_{I}(E)R_{I}^{2}(S,E) \left\{ \left[ E - \phi(S) \right] S^{2} + (L_{I} - I)(L + I + 1) + \frac{1}{3} \varepsilon_{xc}(S)S^{2} \right\}$$
(I.1.25)

donde R, es la parte radial de la función de onda

$$\Psi_{i}(\mathbf{r}, \mathbf{E}) = \sum_{lm} \mathbf{a}_{llm} \mathbf{R}_{l}(\mathbf{r}, \mathbf{E}) \ \Psi_{lm}(\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\phi})$$

normalizada a la unidad en el interior de la celda de Wigner-Seitz de radio S, L es la derivada logarítmica SR,'(S,E)/R,(S,E) y  $\phi(S)$ , el valor del potencial debido a intercambio y correlación en la frontera de Wigner-Seitz. La ecuación (I.1.25) de Pettifor es muy parecida a la desarrollada por Nieminen y Hodges<sup>10</sup>

 $4\pi S^2 P =$ 

$$= \sum_{l} \int_{-\infty}^{E_{\rm F}} dE n_{\rm l}(E) (\partial L_{\rm l}/\partial E)^{-1} \left[ v_{\rm c} + \varepsilon_{\rm xc} + l(l+1)/2S^{2} - E - \frac{1}{2} L_{\rm l}(E)^{2} \right]$$
(I.1.26)

a diferencia del término lineal en la derivada logarítmica, que Hodges y Nieminen asumen cero en la frontera de la celda de Wigner-Seitz. En este sentido, Pettifor afirma que el término no se anula cuando se imponen las condiciones a la frontera esférica. Expresiones análogas a (I.1.24) y (I.1.25) han servido para la obtención de las propiedades del estado fundamental para cálculos de tipo ASW<sup>11</sup> y LMTO<sup>12,13</sup> entre otros.

La Figura I.1 muestra esquemáticamente una gráfica  $P-\Omega$ típica, que es la denominada ecuación de estado. El área sombreada es la energía de cohesión por átomo, dada por la ecuación

$$E_{coh} = - \int_{\Omega_0} P d\Omega$$

$$\frac{P(\Omega) = -dE(\Omega)/d\Omega}{B}$$

$$\frac{P(\Omega) = -dE(\Omega)/d\Omega}{D}$$

$$\frac{P(\Omega) = -dE(\Omega)/d\Omega}{D}$$

$$\frac{P(\Omega) = -dE(\Omega)/d\Omega}{D}$$

Figura I.1. Ecuación de Estado, volumen al equilibrio  $\Omega_{\circ}$ , módulo másico B y energía de cohesión E<sub>coh</sub> (tomado de la referencia 13)

10

(I.1.27)

donde Ω<sub>0</sub> es el volumen atómico al equilibrio:

$$P(\Omega_0) = 0 \qquad (I.1.28)$$

y B es el módulo másico, que está dado por la expresión

$$B = - dP/dln\Omega|_{\Omega_0} \qquad (I.1.29)$$

general, las virtudes del cálculo de la presión En electrónica en la obtención de propiedades del estado fundamental se deben a que se evita el problema asociado con el manejo de grandes energías de "core" y al denominado término de doble conteo. Desde un punto de vista práctico, la presión electrónica facilita la determinación de la constante de malla al equilibrio, debido a que pasa linealmente por cero en el equilibrio, en contraste con la energía total, que pasa por el mínimo de equilibrio en forma cuadrática,<sup>11</sup> aunque ésta, siendo una cantidad variacional, requiere de un menor grado de autoconsistencia para considerarse de utilidad práctica. Adicionalmente, la presión permite el estudio de la descomposición del momento angular en el enlace,<sup>14</sup> ya que sólo involucra los estados de gran amplitud en la frontera de la esfera atómica.

Como se anotó anteriormente, la ecuación de estado para sistemas sólidos permite la evaluación de los volúmenes al equilibrio de los componentes de estos sistemas. Esto se logra a través de la evaluación de la curva  $P-\Omega$  en P = 0. Esto significa que la presión que se está ejerciendo sobre cada átomo de la celda elemental es anulada por las componentes de la presión que ejerce cada vecino. Qué sucede cuando se trata de calcular la presión electrónica de un átomo que ha sido comprimido, de tal forma que su distribución electrónica sea muy parecida a aquélla que se tiene en el sólido y se compara con la presión electrónica de su vecino inmediato, que ha sido calculada de la misma manera?

Partiendo de la idea termodinámica de propiedad intensiva y debido a que la presión electrónica puede interpretarse en ese

sentido como una verdadera "presión" (esto es, que la nube electrónica ejerce una fuerza por unidad de superficie hacia el exterior, en respuesta al confinamiento electrónico por su inmersión en un sólido), se puede pensar que la presión electrónica debe ser la misma en cualquier punto del sistema en el que se realice la medición de esta propiedad, aún cuando el sistema esté constituido por especies diferentes. Así, para un sistema binario,

$$Pe = Pe_{,1} = Pe_{,2}$$
  $r_{,2}$  al equilibrio

donde P<sub>0</sub> es la presión electrónica, P<sub>0,1</sub> es la presión electrónica del sistema 1 y P<sub>0,2</sub> es la presión electrónica del sistema 2 y  $r_{12}$  es la distancia entre ambas especies.

Lo anterior es demostrable, ya que puede expresarse la energía electrónica total de un sistema,  $E_e$ , como función del volumen  $\Omega$  y del número de electrones del mismo, N,

$$E_e = E_e(\Omega, N)$$

de tal forma que la diferencial total es

$$dE_{e} = \left(\begin{array}{c} \frac{\delta E_{e}}{\delta \Omega} \end{array}\right)_{N} d\Omega + \left(\begin{array}{c} \frac{\delta E_{e}}{\delta N} \end{array}\right)_{\Omega} dN$$

Si no existe cambio en el número de electrones del sistema, dN = 0, y además el volumen total para un sistema binario compuesto de las especies 1 y 2 es  $\Omega = \Omega_1 + \Omega_2$ ,

$$dE_{e} = \left(\begin{array}{c} \frac{\partial E_{e}}{\partial \Omega_{1}} \end{array}\right)_{N,\Omega_{2}} d\Omega_{1} + \left(\begin{array}{c} \frac{\partial E_{e}}{\partial \Omega_{2}} \end{array}\right)_{N,\Omega_{1}} d\Omega_{2}.$$

De la definición de presión electrónica,

$$P_{1} = -\left(\begin{array}{c} \frac{\partial E_{e}}{\partial \Omega_{1}} \end{array}\right)_{N,\Omega_{j}}$$

se tiene

 $dE_{\bullet} = -P_1 d\Omega_1 - P_2 d\Omega_2 \qquad (I.1.30)$ 

Además,

$$d\Omega = d\Omega_1 + d\Omega_2$$

Por último, si el volumen total se mantiene constante,

 $d\Omega_1 = -d\Omega_2$ , de donde  $dE_e = P_1 d\Omega_2 - P_2 d\Omega_2 = d\Omega_2 (P_1 - P_2)$  y si el sistema se encuentra en la posición de equilibrio,  $dE_e = 0$  y la expresión (I.1.30) es

# $0 = d\Omega_2 (P_1 - P_2)$

y, como los cambios infinitesimales en el volumen  $\Omega_2$  son arbitrarios, se obtiene, de las condiciones anteriores, que

### $P_1 = P_2$

La dependencia de la presión electrónica con el volumen del sistema permite observar que es a su vez función de la distancia entre las dos especies,  $r_{12}$ , que a su vez puede expresarse como la suma de los radios de ambos componentes

$$r_{12} = r_1 + r_2$$
 (I.1.31)

Así, el aumento en el volumen de una especie implica el aumento del radio de esa especie y la disminución del radio de la otra especie, con la restricción (I.1.31). De esta forma, en la práctica es plausible la igualación de las presiones electrónicas por aumentos o disminuciones de los volúmenes (y por lo tanto de los radios) de los constituyentes del sistema,tal que al igualarse las presiones electrónicas se obtenga un par de valores  $r_1$ ,  $r_2$ , que correspondan a la presión electrónica en el equilibrio, i.e., los radios individuales en el equilibrio de dichas especies.

Entonces, la igualación de las presiones electrónicas en un sistema binario permitirá la obtención de los radios individuales sin tener que recurrir a más parámetros empíricos en su definición que la distancia al equilibrio.

El propósito de este trabajo es la corroboración de la hipótesis de la igualación de las presiones electrónicas en el equilibrio para un sistema binario con simetría esférica, con la consecuente determinación de los radios individuales correspondientes. El sistema ejemplo que se ha elegido para este propósito, por su sencillez, es el cloruro de sodio sólido, cuyos componentes  $Na^+$  y Cl<sup>-</sup> presentan simetría esférica en el estado sólido.

#### I.2 Cloruro de Sodio

El cloruro de sodio es el prototipo de los llamados "cristales iónicos", que son sólidos formados por la combinación de elementos metálicos y no metálicos, con gran diferencia de electronegatividad, baja covalencia, gran transferencia de carga, etc. De esta forma, los cristales iónicos típicos son los alcalinos y constituidos por los elemėntos halógenos (halogenuros alcalinos). A diferencia de los sólidos metálicos, los cristales iónicos presentan sus distribuciones electrónicas altamente localizadas en la vecindad de los cores iónicos aunque, a diferencia de los cristales de tipo molecular, algunos electrones se localizan distantes de sus átomos correspondientes, más cerca de los átomos de tipo opuesto, lo



Figura I.2.1. Contornos experimentales de densidad de carga para el plano (100) del NaCl. Pueden observarse, principalmente, la alta esfericidad de la distribución electrónica y las regiones intersticiales de baja densidad (tomado de la ref. 15)

que parece indicar que los átomos constituyentes del cristal

iónico se encuentran precisamente como iones (Fig. I.2.1). Acerca de ésto, existen evidencias que así lo indican,<sup>13,14</sup> aunque se ha discutido ampliamente la imposibilidad física de un arreglo atómico formado por iones positivos y negativos, dispuestos en forma alternada, en este tipo de sólidos<sup>15</sup> (este punto se discute con más detalle en el Apéndice B).

El sólido de cloruro de sodio se constituye espacialmente por una malla cúbica centrada en la cara (fcc por sus siglas en inglés) de iones de sodio, Na<sup>+</sup>, desplazada de una malla de las mismas características de iones cloruro, Cl<sup>-</sup>, a un medio de la diagonal de un cubo unitario. En conjunto, la malla es cúbica simple (Fig. I.2.2). En cada cubo unitario existen cuatro pares Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> y cada ion está rodeado por seis primeros vecinos de tipo opuesto.



Desde los primeros trabajos de Madelung y Ewald,<sup>16</sup> los halogenuros alcalinos y en particular el cloruro de sodio, han sido objeto de numerosos estudios detallados. El modelo iónico, que utiliza la constante de Madelung para modelar la interacción coulómbica de largo alcance y un potencial de repulsivo de corto alcance, ha reproducido razonablemente diversas propiedades de estos materiales. Sin embargo, a medida que se multiplican los datos experimentales, se ha hecho necesaria la modificación del modelo, con la introducción de una serie de parámetros empíricos. Asimismo, la estructura sencilla del cloruro de sodio se ha utilizado en forma extensiva como sistema modelo para el estudio de los fonones.

Recientemente ha resurgido el interés en estos sistemas por la introducción de la teoría de los funcionales de la densidad.<sup>17</sup> Esta formulación se ha utilizado exitosamente en la descripción de propiedades de sistemas metálicos y semiconductores y su aplicación a sistemas con densidades electrónicas altamente localizadas se considera una prueba muy importante de la teoría, debido principalmente a que, por su origen, se aplica fundamentalmente a sistemas donde la densidad electrónica varía lentamente. Los trabajos realizados en este sentido, para NaCl, 15, 18, 19, 20 han arrojado excelentes la predicción de la constante resultados en de malla, transiciones de fase inducidas por la presión v algunas frecuencias fonónicas selectas, así como en la predicción de la distribución de carga, justificando a posteriori la validez de la teoría.

## II. METODOLOGIA

# II.1 Celdas de Wigner-Seitz modificadas de NaCl

En la descripción de cualquier cristal, es importante reducir el problema a una unidad básica, de tal forma que al modelar esta unidad, sea posible introducir ciertas características esenciales del cristal (v.g., simetría, electroneutralidad, etc.). Así, la extrapolación a N celdas, con ciertos términos de corrección, podrá facilitar la aproximación del cristal completo. Por lo tanto, para iniciar el tratamiento del cristal objeto de estudio en este trabajo, se hace necesario el encontrar la celda primitiva del mismo. Una forma de hacerlo es por el método de Wigner-Seitz. Este, en su forma más simple, se aplica a estructuras tipo cúbica centrada en la cara (fcc) y cúbica centrada en el cuerpo (bcc). En estas estructuras el espacio se ocupa con poliedros construidos trazando planos bisectores de las líneas que unen el átomo o ion de interés con sus primeros (y segundos, en el caso bcc) vecinos. El core iónico se localiza en el centro del poliedro.

II.1.1. Cálculo del Volumen de las Celdas de Wigner-Seitz Modificadas

Dada la configuración electrónica de los átomos participantes en el cloruro de sodio cristalino, el cloro ([Ne] $3s^23p^5$ ) posee un volumen mayor que el sodio ([Ne]3s), incrementándose aún más por el hecho de la transferencia de carga sodio  $\rightarrow$  cloro.

Así, puede resultar inoperante el trazo de la celda de Wigner-Seitz en la forma clásica, con una distancia de corte establecida como d = do/2 (donde do es la distancia internuclear entre el átomo de interés y sus primeros vecinos), debido a que se cae en el riesgo de subestimar el volumen real

del cloro y sobrevaluar el del sodio, dado que las celdas calculadas por este procedimiento serán del mismo tamaño. Por tanto, se establece una distancia de corte pesada por los radios de los átomos:

$$d = \frac{r_1}{r_2} \left( \frac{d_{12}}{2} \right)$$
 (II.1.1)

donde los subíndices 1 y 2 indican, respectivamente, el átomo alrededor del cual se trazará la celda de Wigner-Seitz modificada y su vecino. En la Figura II.1 se indica la malla bidimensional  $Na^+-Cl^-$ , con el trazo de la celda realizado de esta forma.



Figura II.1. Trazo de la celda de Wigner-Seitz modificada en dos dimensiones. El octágono en líneas continuas esboza la celda del ion cloruro y los cuadrados, las celdas del ion sodio.

Asimismo, en la Figura II.2 se muestran las celdas de Wigner-Seitz de cloro y sodio en forma tridimensional. La celda de sodio es sencillamente un cubo de lado  $2r_{Na}$ , donde  $r_{Na}$  es el radio del sodio. El volumen es

$$_{\text{CWS}}^{\text{Na}} = (2r_{\text{Na}})^3 = 8r_{\text{Na}}^3$$

(II.1.2)

Por otro lado, la celda de Wigner-Seitz del cloro es una estructura consistente en 6 pirámides de base cuadrada  $(P_{bc})$ , 12 pirámides de base rectangular  $(P_{br})$  y 8 pirámides de base triangular  $(P_{br})$ .



Figura II.2. Celdas de Wigner-Seitz modificadas del sodio y cloro en perspectiva de tres dimensiones. Los cubos corresponden a las celdas del ion sodio y el poliedro central es la estructura generada a partir del volumen obtenido para el ion cloruro.

Los volúmenes respectivos correspondientes a las pirámides son:

$$V_{P_{bc}} = \frac{4}{3} \left( r_{c1} d_{Nac1}^{2} - 2 d_{Nac1} r_{c1}^{2} + r_{c1}^{3} \right)$$

$$V_{P_{br}} = \frac{2\sqrt{2}}{3} \left( d_{Nac1}^{2} - d_{Nac1} r_{c1} \right) \left( \frac{1}{2} d_{Nac1}^{2} + 2 r_{c1}^{2} - 2 d_{Nac1} \right)^{1/2}$$

$$V_{P_{br}} = \frac{1}{3} \left( \frac{\sqrt{3}}{2} d_{Nac1}^{2} - 2\sqrt{3} d_{Nac1} r_{c1} + 2\sqrt{3} r_{c1}^{3} \right) x$$

$$x \left( 0.3524 r_{c1}^{2} + 0.4254 d_{Nac1} r_{c1} \right)^{1/2}$$
(II.1.3)

y el volumen total de la celda es

$$V_{CWS}^{C1} = 6V_{P_{bc}} + 12V_{P_{br}} + 8V_{P_{bt}}$$
(II.1.4)

De II.1.2, II.1.3 y II.1.4 se puede observar que la celda de Wigner-Seitz para el ion sodio, así como su volumen, se calculan directamente a partir de un radio asignado arbitrariamente, mientras que la celda de cloro requiere de la especificación de la distancia sodio-cloro para un radio de cloro dado. Así, este cálculo se realizó partiendo de un radio arbitrario y la distancia sodio-cloro se obtuvo sumando este radio con, cada vez, todos los radios de sodio para los que se realizó el cálculo computacional. El volumen obtenido de esta manera para cada radio de cloro asignado arbitrariamente está asociado con un radio de sodio cada vez, esto es, para una distancia sodio-cloro dada se encuentran volúmenes de cloro diferentes, cada uno asociado con un radio de sodio para el cual  $r_{Na} + r_{C1} = d_{NaC1}$ .

## II.2 Método de Cálculo

# II.2.1 Descripción del Método y Aproximaciones

El método de cálculo utilizado en este trabajo es el Método Relativista de Campo Autoconsistente para Atomos y Iones HEX, desarrollado por Liberman, Waber y Cromer,<sup>22</sup> con adaptaciones para polarización del espín y ocupación fraccional de Garritz,<sup>23,24</sup> con esferas de estabilización y en la aproximación del átomo renormalizado.<sup>34</sup> La descripción del método ha sido otros reportes;<sup>22,24,25,26</sup>no realizada en obstante, es pertinente anotar las generalidades del mismo, así como las aproximaciones que se usaron en este trabajo. En breve, el programa resuelve la ecuación de Dirac utilizando un potencial local esféricamente simétrico, donde las funciones de onda satisfacen las ecuaciones monoelectrónicas del tipo de Schroedinger

$$\left( c\underline{\alpha} \cdot \underline{p} + \beta m c^{2} + V(\mathbf{r}) \right) \Psi_{i} = E_{i} \Psi_{i} \qquad (II.2.1)$$

la función potencial V(r) está formada por diferentes contribuciones, un potencial de Coulomb

$$v_{c}(r) = v(r) + e^{2} \int \frac{d^{3}r'n(r)}{|r-r'|}$$
 (II.2.2)

(donde v(r) representa la atracción electrón-núcleo y el segundo término la repulsión electrón-electrón) y un potencial de intercambio. En este caso específico, se utilizó la aproximación  $X_{NR}^{27}$ 

$$v_{x}(r) = \left[ \alpha + \beta \frac{1}{n(r)^{2/3}} \left\{ \frac{4}{3} \left( \frac{\nabla n}{n} \right)^{2} - \frac{2\nabla^{2}n}{n} \right\} \right] v_{xs}(n)$$
(II.2.3)

donde v<sub>ve</sub>(n) es el potencial de intercambio de Slater:

$$v_{xs}(n) = -6 \left( \frac{3}{8\pi} n \right)^{1/3}$$

con un valor de  $\alpha = 2/3$  y  $\beta = 0.0025.$ La resolución de las ecuaciones (II.2.1) se logra por autoconsistencia. Las funciones de onda se usan para calcular una densidad de carga n(r), con la densidad obtenida se calcula la función potencial y con ésta se resuelven las ecuaciones diferenciales para obtener nuevas funciones orbitales mejoradas.

La expresión para el término p $\Omega$  en el esquema relativista de Liberman es^{28}

$$3(p\Omega)_{1} = \Psi(N)^{2} \left( \varepsilon_{1}r(N) + Z - V(N) - V_{X}(N) \right) + + 2 \left\{ (CB(N))^{2}r(N) - (2J+1)C\Psi(N) \right\}$$
(II.2.4)

donde el índice i se refiere al i-ésimo orbital,  $\Psi(N)$  es la función de onda radial evaluada en el último punto de la malla,  $\varepsilon_i$  es el eigenvalor de ese estado, r(N) es el radio evaluado en la frontera de la celda, Z es el número atómico, v(N) el potencial coulómbico evaluado en la frontera y  $v_x(N)$ , el potencial de intercambio evaluado en el mismo punto. c es la constante de la velocidad de la luz , B(N) es la componente menor de la función de onda, evaluada también en la frontera y J es el valor del momento angular total del i-ésimo orbital.

Debido a que  $(p\Omega)_1$  se refiere al término presión-volumen por electrón y por orbital, debe multiplicarse  $(p\Omega)_1$  por el número de electrones en ese orbital y sumar sobre todos los orbitales.

Los cálculos se realizaron para cada ion, Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>, por renormalización, que consiste en partir de las funciones de atómicas, truncar en un radio asignado previamente onda (generalmente este radio coincide con el radio de Wigner-Seitz de la celda) y renormalizar la función de onda dentro de esta condición. renormalización nueva El método de permite la introducción de los términos de intercambio y correlación locales que provienen de la teoría de funcionales de la densidad.<sup>29</sup> Además, la renormalización de los iones en este cálculo ha permitido "simular" las funciones de onda de éstos, de forma tal que se encuentren comprimidas como lo estarían en sólido, conservando forma original. Esta ventaja el su adicional supera la dificultad de trabajar con funciones de onda traslapadas, que violan el principio de exclusión de Pauli, ya que al partir de la superimposición de las funciones de onda no se conserva la forma adecuada de las funciones de onda atómicas.

Las condiciones de renormalización son, a) la integración de la parte radial de la función de onda

 $\int_0^{r_{WS}} N |\Psi(r)|^2 d^3r = 1$ 

a la unidad en el radio de la esfera de Wigner-Seitz (modificada en este caso) y b) la pendiente de la función de onda igual a cero en la frontera (condición de Wigner-Seitz) de la celda de Wigner-Seitz.

En el cálculo de cada ion se introdujeron esferas de carga que simularon la atracción electrostática de las cuatro primeras capas de vecinos en el sólido sobre cada ion y, al mismo tiempo, permitieron una mejor y más rápida convergencia de los cálculos, asegurando, además, la electroneutralidad de las celdas. Las

Capas de	cargas sobre	cargas sobre	distancia		
Estabilización	cloro	sodio	(u.a.)		
Primera	+6	-6	5.3308		
Segunda	-12	+12	7.5389		
Tercera	+8	-8	9.2332		
Cuarta	-1	+1	10.6616		

distancias y cargas correspondientes se indican a continuación:

Se realizaron varias corridas para cada ion, en un intervalo desde -40% del radio iónico reportado hasta +40% del mismo. Una vez obtenidos los resultados para cada ion a diferentes radios, se establece el volumen de la celda de Wigner-Seitz modificada correspondiente, por medio de las ecuaciones II.1.2 y II.1.4. Además, se obtiene un radio efectivo por la relación

 $\frac{4}{3}\pi r_{ef}^{3} = \Omega$ 

donde  $\Omega$  es el volumen de la celda de Wigner-Seitz modificada correspondiente a cada ion y r<sub>ef</sub> es el radio correspondiente a una celda virtual que tiene el volumen de la celda de Wigner-Seitz modificada determinada anteriormente. La definición de este radio efectivo permitirá tratar a cada ion como una esfera, con las ventajas que ésto implica, aunque con un volumen correspondiente que llena todo el espacio.

II.2.2 Igualación de la Presión Electrónica

Una vez establecido el radio efectivo correspondiente al volumen de la celda de Wigner-Seitz modificada para todos los radios calculados (y para cada ion), se interpola este radio en la tabla de radios contra P $\Omega$  obtenida de los cálculos respectivos. El valor de la energía P $\Omega$  se divide entonces por su volumen correspondiente, obteniendo de esta manera el valor de la presión electrónica P. Esta presión corresponde al valor de radio establecido originalmente. En este momento, a un valor de radio y presión del sodio, se tiene su contraparte del cloro, con la restricción  $r_{Na} + r_{Cl} = d_{NaCl}$ ; los dos puntos se grafican y se varía el radio de sodio, de tal forma que, al aumentarlo, disminuirá el radio de cloro y, por tanto, aumenta su presión electrónica. Esta variación sucesiva permite encontrar el punto en el cual ambas presiones electrónicas se han igualado.

II.2.3. Determinación de los Radios Iónicos

La gráfica obtenida por el procedimiento anterior presentará un punto en el que se han igualado las presiones electrónicas de ambos iones y que corresponde a la intersección de las curvas obtenidas para cada ion. En este punto, se tendrá un par de radios que, satisfaciendo la restricción  $r_{Na} + r_{Cl} = d_{NaCl}$ , constituyen nuestra predicción de los radios iónicos.

II.2.4. Determinación del Módulo Másico

El módulo másico es una medida de la resistencia a la deformación uniforme de un material frente a una presión externa. Está definido como

$$B = - \Omega \left( \frac{\partial P}{\partial \Omega} \right)$$

donde  $\Omega$  es el volumen del cristal y P, la presión externa. En el modelo iónico clásico, el valor experimental del módulo másico es utilizado para la determinación de los parámetros que surgen en la descripción de la energía de repulsión. En general, la determinación de B es una buena prueba para las diferentes teorías del estado sólido que tratan de describir las propiedades de cohesión. La Figura I.1. muestra la obtención del módulo másico a través de la ecuación de estado.

El cálculo realizado en este trabajo no pretende ser uno de estado sólido formal, sino una primera aproximación a través del modelo de átomo renormalizado, de tal forma que la determinación

del módulo másico para el sistema que se estudiará aquí será calculado en este contexto como una suma de contribuciones,

$$B = -\Omega \left(\frac{\partial Pelect}{\partial \Omega}\right) - \Omega \left(\frac{\partial PMad}{\partial \Omega}\right) - \Omega \left(\frac{\partial Prep}{\partial \Omega}\right) - \dots$$
(II.2.5)

donde Pelect es la presión electrónica, PHed es la "presión de Madelung" que puede definirse como el cambio negativo en la energía de Madelung debida a un cambio en el volumen, Prep es una "presión de repulsión" en el mismo sentido, y los puntos suspensivos indican otras contribuciones, provenientes de términos de orden mayor en el modelo iónico.

La contribución mayoritaria se obtendría, aparentemente, de los dos primeros términos de la ecuación (II.2.5), que son los que se tomarán en cuenta para nuestra primera aproximación para el módulo másico por este método.

# III. RESULTADOS Y DISCUSION

## III.1 Radios Iónicos

En la Figuras III.1 se muestran las gráficas de presión electrónica contra radios iónicos a diferentes distancias interatómicas en el sólido. La intersección de las curvas corresponde al radio de cada especie en el cual la presión en todo el sistema sodio-cloro se iguala. Los valores de los radios iónicos a diferentes distancias son los siguientes:

presión (u.a.)	distancia (a <sub>o</sub> )	radio ionico Na <sup>+</sup> (a <sub>o</sub> )	radio iónico Cl <sup>-</sup> (a <sub>o</sub> )
0.01170	4.2646	1.7142	2.5504
0.00470	4.7977	1.9400	2.8577
0.00205	5.3308	2.1111	3.2197
0.00147	5.5973	2.1813	3.4160
0.00117	5.8639	2.2857	3.5782

Asimismo, en la Tabla III.1 se muestran los resultados de este trabajo confrontados con los diferentes radios iónicos obtenidos tanto experimental como semiempíricamente.

Radio iónico N + Radio iónico Cl <sup>-</sup> (ua)	a <sup>+</sup> Método	Radio Iónico Na <sup>†</sup> (ao)	Radio Iónico Cl (aº)			
5.33	difracción R-X <sup>15</sup>	2.23	3.10			
5.27	Zachariasen <sup>30</sup>	1.85	3.42			
5.22	Pauling <sup>30</sup>	1.79	3.42			
5.33	Este trabajo	2.11	3.23			
Tabla III.1. Valores de radios iónicos para cloruro de sodio cristalino obtenidos por diferentes métodos,						

Puede observarse que la distancia sodio-cloro tomada como la suma de los radios iónicos en los resultados de Pauling y la equilibrio inferior а distancia de Zachariasen es experimental (2.82 A). Esto se debe básicamente al radio único asignado por estos autores a cada especie y a las referencias utilizadas para esta determinación. Debe esperarse que el radio iónico determinado para una especie (v.g., Na<sup>+</sup>) dentro de un medio cristalino (NaCl), deba ser diferente del radio iónico de esta misma especie en otro medio (v.g., NaBr). Dentro de este esquema, sería interesante realizar este tipo de cálculos para la serie completa de halogenuros alcalinos en dos aspectos, 1) la corroboración de la iqualdad de las presiones electrónicas en la distancia al equilibrio y 2) la determinación y corroboración de los radios iónicos correspondientes.

Con respecto a los valores de los radios iónicos del cloro y del sodio en el sólido de cloruro de sodio, puede obtenerse una buena concordancia con el experimento, con un porcentaje de error de 5.33% para sodio y -3.89% para cloro. Puede notarse, adicionalmente, que el valor obtenido para el radio iónico del sodio es inferior al obtenido por difracción de rayos X, el radio iónico mientras que del cloro se encuentra sobreestimado con respecto a su valor correspondiente por el mismo método. Esto puede explicarse tomando en cuenta que el cálculo de las celdas de Wigner-Seitz modificadas se realizó considerando un contacto aniónico Cl-Cl que en realidad no se produce, debido principalmente a las fuerzas de repulsión entre los aniones y al tamaño de los iones sodio. Así, las celdas de Wigner-Seitz modificadas para el cloro llenan la mayor parte del espacio, presentando "aqujeros" cúbicos donde se alojan los iones sodio. Esta construcción está subestimando el volumen real del ion sodio, lo que resulta en un radio iónico menor al esperado y a la sobreestimación del volumen real del cloro.

Por otro lado, puede observarse de las gráficas III.1 que se encuentra igualación de las presiones electrónicas a diferentes distancias sodio-cloro. Este hecho parece no tener significado físico alguno, a excepción de la distancia real de equilibrio. Sin embargo, puede observarse, en general, que la

presión electrónica aumenta para distancias menores sodio-cloro, lo que implica una mayor compresión del sistema en su conjunto, y una disminución de la presión a distancias mayores, lo que se encuentra de acuerdo con la intuición de que las nubes electrónicas, al relajarse espacialmente, ejercen una menor oposición hacia el exterior.



Gráfica III.1.a. Presión electrónica de sodio y cloro en función del radio iónico a una distancia de 4.2646 u.a. La presión está expresada en hartree/a.<sup>3</sup>.



Figura III.1.b. Presión electrónica contra radios iónicos a una distancia de 4.7977 ua. Las unidades son las mismas que en la gráfica anterior.



Figura III.1.c. Presión electrónica del sistema cloro-sodio en función de los radios iónicos individuales. La distancia Na-Cl es de 5.3308, que es la distancia experimental al equilibrio en el sólido. Las unidades son las mismas que en las gráficas anteriores.



Figura III.1.d. Presión electrónica contra radios iónicos a una distancia de 5.5973 unidades atómicas.



Figura III.1.e. Presión electrónica a una distancia sodio-cloro de 5.8639 unidades atómicas. Las unidades de presión son hartree/a $_0^3$ .

Por último, las gráficas III.2 У III.3 muestran las densidades electrónicas radiales de sodio cloro, У respectivamente, renormalizadas al radio iónico obtenido. Puede observarse que la forma general del cuadrado de la función de onda radial se ha mantenido, lo que es de esperarse, dado que la renormalización de los iones "atrapó" la mayor parte de las funciones de onda de estos sistemas.



Figura III.2. Gráfica del cuadrado de la función de onda radial para el sodio renormalizado obtenido por el cálculo HEX, en función de la distancia.  $r_{_{\rm HS}}$  es el radio de la esfera de Wigner-Seitz T \_\_\_\_\_



Figura III.3. Densidad radial del ion cloro renormalizado.

# III.2 Módulo Másico

En la Figura III.2 se muestra la gráfica de la presión, obtenida como la presión igualada en las diferentes distancias sodio-cloro, adicionada a la "presión de Madelung" para diferentes volúmenes de la celda de cloruro de sodio. El módulo másico está dado por la expresión I.1.29, de tal forma que la evaluación de la derivada logarítmica en el volumen al equilibrio, da el valor del módulo másico por esta Ωο, construcción.

El volumen al equilibrio usado fuede 44.8945A. El valor del módulo másico obtenido por este procedimiento es de 88.42 GPa, contra un módulo másico experimental de 26.6 GPa.<sup>17,20,33</sup>



Figura III.2. Gráfica de los diferentes puntos de presión electrónica más la "presión de Madelung" contra  $\Omega/\Omega_0$ . La presión está dada en GPa. La curva punteada representa la ecuación de estado experimental.

La ecuación de estado para el cloruro de sodio, obtenida en forma experimental, difiere en gran medida de la que se muestra en la Figura III.2 Además de que el módulo másico (y su inverso, la compresibilidad) resulta altamente sensible a cambios muy pequeños en el volumen de la celda, parece ser que no hay puntos

"ecuación de comparación entre esta de estado" v la experimental. La razón de lo anterior reside en el modelo que hemos empleado para la construcción de esta curva: Al tratar un ion en una aproximación de renormalización, no se alcanza el momento al cual la presión es cero, debido a que eso implicaría una situación límite de volumen del ion infinito, situación que difiere radicalmente del contexto de materia condensada en la que, de acuerdo con la ecuación de estado, el alcanzar el punto de presión cero permite obtener el volumen al equilibrio de la celda, así como algunas propiedades de cohesión.

No obstante, se observa que la forma de la curva obtenida en la Figura III.2 sigue una tendencia semejante a la ecuación de estado experimental, lo que podría reflejar el comportamiento del sólido por la igualación de las presiones electrónicas en el contexto del átomo renormalizado.

## CONCLUSION

La utilización del método relativista autoconsistente HEX en átomo renormalizado y correcciones de la aproximación de simulación del potencial que ejercerían los primeros vecinos en el sólido, permite corroborar la hipótesis de que las presiones electrónicas de los iones sodio y cloro se igualan cuando encuentra en la distancia experimental el sistema se de equilibrio. Esta igualación de las presiones electrónicas permite la obtención y definición de los radios iónicos correspondiences, como los radios que adquieren las especies del sistema binario cuando sus presiones electrónicas son equivalentes.

La predicción del módulo másico por este método difiere del obtenido experimentalmente y por métodos del estado sólido, debido básicamente a la naturaleza pseudo-atómica del cálculo realizado; aún así, puede observarse una tendencia similar en la "ecuación de estado" obtenida por este método, lo que significa que esta aproximación está delineando las características del sólido en una primera aproximación.

Dado que la hipótesis se ha probado para un solo sistema, resultaría de gran apoyo para la misma su corroboración para diferentes sistemas, con la ventaja adicional de que -si es aún válida para éstos- se pueden obtener los radios correspondientes, sin más intervención de parámetros empíricos para su obtención que la distancia al equilibrio.

# APENDICE A

# El Teorema Virial Cuántico<sup>31</sup>

La ecuación de Schroedinger puede escribirse en la forma

$$\sum_{i} - \frac{h^{2}}{2m_{i}} \frac{\partial^{2}\Psi}{\partial x_{i}^{2}} + V\Psi = E\Psi$$
 (A.1)

derivando con respecto a la coordenada x;:

$$\sum_{i} - \frac{h^{2}}{2m_{i}} \frac{\partial^{3}\Psi}{\partial x_{j}^{2}\partial x_{j}} + \Psi \frac{\partial V}{\partial x_{j}} + V \frac{\partial \Psi}{\partial x_{j}} = \Psi \frac{\partial E}{\partial x_{j}} + E \frac{\partial \Psi}{\partial x_{j}}$$

reordenando,

$$\sum_{i} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}} \frac{\partial^{3}\Psi}{\partial x_{i}^{2}\partial x_{j}} + \Psi \frac{\partial \Psi}{\partial x_{j}} + (\Psi - E) \frac{\partial \Psi}{\partial x_{j}} = \Psi \frac{\partial E}{\partial x_{j}}$$
(A.2)

Ahora se multiplica la ecuación (A.2) por  $\Psi x_i$ :

$$\sum_{i} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}} x_{j} \Psi^{\circ} \frac{\partial^{3} \Psi}{\partial x_{i}^{2} \partial x_{j}} + x_{j} \Psi^{\circ} \Psi \frac{\partial V}{\partial x_{j}} + x_{j} (V-E) \Psi^{\circ} \frac{\partial \Psi}{\partial x_{j}} = x_{j} \frac{\partial E}{\partial x_{j}} \Psi^{\circ} \Psi$$
(A.3)

Por otro lado, la ecuación (A.1) puede reescribirse como

$$\sum_{i} - \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x_i^2} + V \Psi^* = E \Psi^*$$
 (A.1\*)

Multiplicando (A.1\*) por  $x_{i} \frac{\partial \Psi}{\partial x_{i}}$ :

$$\sum_{i} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}} \times_{j} \frac{\partial \Psi}{\partial x_{j}} \frac{\partial^{2} \Psi}{\partial x_{i}^{2}} + \times_{j} \frac{\partial \Psi}{\partial x_{j}} (V-E) \Psi^{*} = 0 \qquad (A.4)$$

por lo que

$$x_{j} \frac{\partial \Psi}{\partial x_{j}} (V-E) \Psi^{*} = \sum_{i} \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}} x_{j} \frac{\partial \Psi}{\partial x_{j}} \frac{\partial^{2} \Psi}{\partial x_{i}^{2}}$$
(A.4\*)

Substituyendo (A.4\*) en (A.3):

$$\sum_{i} - \frac{h^{2}}{2m_{i}} x_{j} \Psi^{*} \frac{\partial^{3} \Psi}{\partial x_{i}^{2} dx_{j}} + x_{j} \Psi \Psi^{*} \frac{\partial V}{\partial x_{j}} + \frac{h^{2}}{2m_{i}} x_{j} \frac{\partial \Psi}{\partial x_{j}} \frac{\partial^{2} \Psi^{*}}{\partial x_{i}^{2}} =$$
$$= x_{j} \frac{\partial E}{\partial x_{i}} \Psi \Psi^{*}$$
(A.5)

Reacomodando términos en (A.5) y sumando sobre los índices j,

$$\sum_{j} x_{j} \left( \sum_{i} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}} \left( \Psi^{*} \frac{\partial^{3}\Psi}{\partial x_{i}^{2} \partial x_{j}} - \frac{\partial\Psi}{\partial x_{j}} \frac{\partial^{2}\Psi^{*}}{\partial x_{i}^{2}} \right) + \frac{\partial\Psi}{\partial x_{j}} \Psi\Psi^{*} \right) =$$

$$= \sum_{j} x_{j} \frac{\partial E}{\partial x_{j}} \Psi\Psi^{*} \qquad (A.6)$$

Por otro lado, puede demostrarse que

$$\sum_{j} x_{j} \left( \Psi^{*} \frac{\partial^{3} \Psi}{\partial x_{1}^{2} \partial x_{j}} - \frac{\partial \Psi}{\partial x_{j}} \frac{\partial^{2} \Psi^{*}}{\partial x_{1}^{2}} \right) =$$

$$= -2\Psi^{*} \frac{\partial^{2} \Psi}{\partial x_{1}^{2}} + \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left( \Psi^{*2} \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left( \sum_{j} x_{j} \frac{(\partial \Psi/\partial x_{j})}{\Psi^{*}} \right) \right) \quad (A.7)$$
Substituyendo (A.7) en (A.6):

$$\sum_{i} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}} \left( -2\Psi^{\bullet} \frac{\partial^{2}\Psi}{\partial x_{i}^{2}} + \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left( \Psi^{\bullet 2} \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left( \sum_{j} \frac{\partial \Psi/\partial x_{j}}{\Psi^{\bullet}} \right) \right) \right) + \sum_{j} x_{j} \frac{\partial V}{\partial x_{j}} \Psi\Psi^{\bullet} = \sum_{j} x_{j} \frac{\partial E}{\partial x_{j}} \Psi\Psi^{\bullet}$$
(A.8)

Integrando por partes se tiene

$$-2\sum_{i} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}} \int \Psi^{*} \frac{\partial^{2}\Psi}{\partial x_{i}^{2}} d\tau + \int \sum_{j} \frac{\partial V}{\partial x_{j}} \Psi \Psi^{*} d\tau = \int \sum_{j} x_{j} \frac{\partial E}{\partial x_{j}} \Psi \Psi^{*} d\tau$$
(A.9)

Así, la expresión (A.9) toma la forma

$$\frac{2}{3}\sum_{i} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{i}}\int \Psi^{\bullet} \frac{\partial^{2}\Psi}{\partial x_{i}^{2}} d\tau - \frac{2}{3}\left(-\frac{1}{2}\int_{j}\sum_{j}\left(\frac{\partial V}{\delta x_{j}}\right)\Psi\Psi^{\bullet} d\tau\right) =$$
$$= \frac{1}{3}\int_{j}\sum_{j}x_{j}\frac{\partial E}{\partial x_{j}}\Psi\Psi^{\bullet} d\tau \qquad (A.10)$$

Si sabemos que

$$\langle T \rangle = \sum_{i} - \frac{h^2}{2m_i} \int \Psi^{\bullet} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} d\tau$$

y que 
$$\langle v \rangle = -\frac{1}{2} \int \sum_{j} x_{j} \left( -\frac{\partial V}{\partial x_{j}} \right) \Psi \Psi^{*} d\tau$$

donde <T> es el valor esperado de la energiá cinética y <V> el valor esperado de la contribución potencial a la energía,

entonces la ecuación (A.10) puede escribirse de la siguiente manera:

$$\frac{2}{3} \langle T \rangle - \frac{2}{3} \langle V \rangle = -\frac{1}{3} \int \sum_{j} x_{j} \frac{\partial E}{\partial x_{j}} \Psi \Psi^{*} d\tau \qquad (A.11)$$

Por otro lado, sabemos que, por definición,

$$P\Omega = -\Omega \frac{\partial E}{\partial V}$$
(A.12)

Si se trata de un sistema con simetría esférica, el volumen  $\Omega$  puede expresarse como

$$\Omega = \frac{4}{3} \operatorname{II} \left(\sum_{i} x_{i}\right)^{3}$$
$$d\Omega = 4 \operatorname{II} \left(\sum_{i} x_{i}\right)^{2} dx_{i} \qquad (A.13)$$

de (A.12):

У

$$P\Omega = -\frac{4}{3} \Pi \left( \sum_{i} x_{i}^{3} \right) \frac{\partial E}{\partial x_{i}} \frac{\partial x_{i}}{\partial \Omega}$$
(A.14)

Aplicando (A.13) en (A.14),

$$P\Omega = - \frac{4}{3} \Pi \left( \sum_{i} x_{i} \right)^{3} \frac{\partial E}{\partial x_{i}} \left( \frac{1}{4 \Pi (\sum x_{i})^{2}} \right)$$

entonces,

$$P\Omega = -\frac{1}{3} \sum_{i} x_{i} \frac{\partial E}{x_{i}}$$
(A.15)

El valor promedio de la cantidad  $x_j = \frac{\partial E}{\partial x_j}$  es

$$\int_{j} \sum_{j} x_{j} \frac{\partial E}{\partial x_{j}} \Psi \Psi^{*} d\tau$$

por lo que podemos decir que

$$P\Omega = -\frac{1}{3} \int \sum_{j} x_{j} \frac{\partial E}{\partial x_{j}} \Psi \Psi^{*}$$
 (A.16)

substituyendo (A.16) en (A.11), se tiene:

$$P\Omega = \frac{2}{3} < T - V >$$

# APENDICE B. COMENTARIOS FINALES

La Figura IV.1 muestra, en forma esquemática, la energía total de un par Na-Cl en un cristal como función de la distancia internuclear. A distancias grandes, el estado consistente con una energia mínima está descrito por los átomos neutros. A medida que la distancia Na-Cl disminuye, se favorece la transferencia electrónica desde el nivel 3s del sodio (con una ocupación de un electrón) hacia el nivel 3p del cloro (con cinco electrones originalmente). Este proceso se lleva a cabo por efecto túnel<sup>32</sup> a través de la barrera de potencial entre los átomos, tendiendo a empujar los niveles del cloro hacia arriba en la escala energética y bajar los del sodio. Esto continúa hasta que el nivel 3p del cloro haya subido el equivalente a la disminución del 3s del sodio, de acuerdo con el principio de iqualación de las electronegatividades. La característica principal que determinará en qué dirección fluirá la carga electrónica es el valor de la energía monoelectrónica ε. De esta forma, la nube electrónica se verá desplazada del átomo con un eigenvalor menor en su orbital más alto parcialmente ocupado.



Figura IV.1. Diagrama esquemático de la energía total del cloruro de sodio cristalino en función de la distancia.

En la Figura IV.2 se ilustra el cambio de los eigenvalores 3p y 3s de cloro y sodio, respectivamente, con la ocupación electrónica, obtenidos por el cálculo con el método HEX para los átomos individuales. En ella puede verse que, para un valor equivalente de ambos estados, la transferencia electrónica ha sido de 0.4424 electrones; de esta forma, el principio de igualación de las electronegatividades implica la transferencia de solamente 0.4 electrones del nivel 3s del sodio al 3p del cloro. Este panorama no resulta extraordinario si se analiza



Figura IV.2. Cambio de los eigenvalores de los orbitales 3s y 3p de sodio y cloro, respectivamente, con la ocupación electrónica, obtenidos con el método relativista para átomos y iones HEX.

desde una perspectiva física; a medida que se lleva a cabo la transferencia electrónica del átomo de sodio hacia el de cloro, disminuye la carga nuclear efectiva del cloro, disminuyendo de esta manera su potencial de atracción electrónica, esto es, su electronegatividad. Al mismo tiempo, la pérdida de una fracción electrónica por parte del orbital 3s del sodio le permite a este átomo "aumentar su electronegatividad", esto es, le confiere la propiedad de actuar como un aceptor de electrones.

Esto tiene como consecuencia una resistencia cada vez mayor, a medida que fluye la carga electrónica, a una transferencia adicional.

Por otro lado, aunque el principio de igualación de las electronegatividades no predice la transferencia electrónica experimental de 0.9 electrones de sodio a cloro en el sólido<sup>35</sup>, la atracción electrostática entre los iones cargados parcialmente incrementa la ionicidad, aunando a lo anterior el hecho de que cada especie se encuentra en el sólido rodeada por seis primeros vecinos de tipo opuesto.

Sanderson<sup>15</sup> plantea, además, una redistribución electrónica alrededor de los núcleos de los átomos constituyentes del sólido binario no molecular. Esta distribución da lugar a una componente en el enlace, de tipo covalente, entre ambas clases de "iones": la situación de equilibrio se alcanza cuando los electrones de las capas exteriores son atraídos, de igual manera, por los diferentes núcleos.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Weisskopf, V., Am J Phys 53:109 (1985)

2. donde T es el valor esperado de la energía cinética y V el virial de Clausius:

 $\mathbf{V} = -\frac{1}{2} \int |\Psi|^2 \left[ \sum_{i} \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i + \sum_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \cdot \nabla_{\alpha} \right] \mathbf{U} \, \mathrm{d}\tau$ 

con  $r_i$  expresando las coordenadas electrónicas,  $r_\alpha$  las coordenadas de los núcleos y U el operador de la energía potencial.

3. Ross, M., Phys Rev A1:969 (1970)

4. Liberman, D.A., Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, París (1970)

5. Hohenberg, P. y W. Kohn, Phys Rev B136:864 (1964) y Kohn, W. y L.J. Sham, Phys Rev A140:1133 (1965)

6. En Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, 2a. ed., John Wiley & Sons, NY (1956) y Kittel, C., The Quantum Theory of Solids, John Wiley & Sons, NY (1963) se puede encontrar una descripción accesible pertinente a las funciones de Bloch y las condiciones que satisfacen. Asimismo, en Harrison, W., Solid State Theory, Dover Publications Inc., NY (1970)

7. Sham, L.J., Phys Rev A1:969 (1970)

8. Liberman, D.A., Phys Rev B3:2081 (1971)

9. Pettifor, D.G., Comm Phys 1:141 (1976)

10. Nieminen, R.M. y C.H. Hodges, J Phys F:Metal Phys 6:573 (1976)

11. Williams, A.R.; J. Kübler y C.D. Gelatt Jr., Phys Rev B19: 6094 (1979)

12. Andersen, O.K., Phys Rev B12:3060 (1975)

13. Skriver, H.L., The LMTO Method, vol. 41, Springer-Verlag, NY (1974)

14. Gelatt Jr., C.D.; H. Ehrenreich y R.E. Watson, Phys Rev B15:1613 (1977)

15. Sanderson, R.T., Chemical Bonds and Bond Energy, Academic

#### Press, NY (1971)

16. Greenwood, N.N., Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichicmetry, Butterworths, Londres (1968)

17. Jansen, H.J.F. y A.J. Freeman, Phys Rev B33:8629 (1986)

18. Madelung, E., Phys Z 19:524 (1918) y Ewald, P.O., Ann Phys (Leipzig) 64:253 (1921). En Ashcroft,N.W. y N.D. Mermin, Solid State Physics, Holt-Saunders Int. Eds, EUA (1976) se encuentra una explicación bastante amplia y formal del modelo iónico. Una descripción más sencilla ( y no menos sustanciosa) de este modelo se puede encontrar en la referencia 16 y en el Apéndice del Kittel (ver referencia 6).

19. Andreoni, W.; K. Maschke y M. Schlüter, Phys Rev B26:2314 (1982)

20. Froyen, S. y M.L. Cohen, Phys Rev B29:3770 (1984)

21. Cedillo, A., Tesis Profesional, Facultad de Química, UNAM, México (1986)

22. Liberman, D.A.; J.T. Waber y D.T. Cromer, Phys Rev A137:27 (1965)

23. Garritz, A., Comunicación Personal

24. Arango, J.D., Tesis Profesional, Facultad de Química, UNAM, México (1977)

25. Liberman, D.A.; D.T. Cromer y J.T. Waber, Relativistic Self-Consistent Program for Atoms and Ions

26. Flores, J.A., Tesis Profesional, Facultad de Química, UNAM, México (1988)

27. Herman, F.; J.P. Van Dyke e I.B. Ortenburger, Phys Rev 22:807 (1969)

28. tomado directamente del programa relativista de campo autoconsistente HEX, a falta de otras referencias

29. Hodges, L; R.E. Watson y H. Ehrenreich, Phys Rev B5:3953 (1972)

30. Pauling, L., The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, NY (1960)

31. Slater, J.C., J Chem Phys 1:687 (1933)

32. Slater, J.C., The Self-Consistent Field for Molecules and Solids, McGraw-Hill, NY (1974)

33. Cohen, A.J. y R.G. Gordon, Phys Rev B12:3228 (1975)
34. Hodges, L., R.E. Watson y H. Ehrenreich, Phys Rev B5:3953 (1972)

35. McWeeny, R., Coulson's Valence 3a. ed., Oxford University Press (1979)