

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

ELECTRONEGATIVIDAD Y DUREZA DE ATOMOS EN LA
TEORIA DE KOHN Y SHAM

152

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS (FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A:

JUVENCIO ROBLES GARCIA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE	Dr. Jaime Keller Torres
VOCAL	Dra. Annik Vivier Bunge
SECRETARIO	Dr. Andoni Garritz Ruíz
1er. SUPLENTE	Dra. Carmen Varea Gilabert
2do. SUPLENTE	M.en C. Alejandro Pisanty Baruch

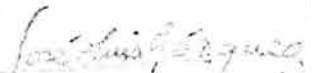
Sitio donde se desarrolló el tema:

- (a) Departamento de Química Teórica de la
D.E.Pg. de la Facultad de Química, UNAM y
- (b) Department of Chemistry, University of
North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill,
NC, 27514 E.U.A.

Nombre completo y firma del sustentante


Juvencio Robles García

Nombre completo y firma del Asesor del Tema


José Luis Gázquez Mateos

A la vanguardia juvenil de la
familia,

Marcela, Leticia, Verónica
y Georgina

*Durante siglos tuvimos que olvidar,
para que el pasado no nos paralizase,
ahora debemos recordar incesantemente,
para que el pasado no nos envenene.*

*de "El Tragaluz", de
Antonio Buero Vallejo.*

AGRADECIMIENTOS

Probablemente este trabajo no habría visto la luz de no haber sido por el generoso apoyo, estímulo y no menos generosa presión de mi amigo, maestro y Director de Tesis, Dr. José Luis Gázquez Mateos, a quien hago patente mi más sincero agradecimiento. Hago éste extensivo también para el Dr. Andoni Garritz Ruíz, entre otras muchas cosas, por saber que el poner un pedazo de papel escrito en el buzón extranjero, aún a costa de una hora de sueño, logra hacer aflorar la sonrisa incluso en el día más gris.

Agradezco también a la mera mera Coordinadora, Ma. Eugenia Costas Basín, por ochocientos amenos años compartiendo la vida estudiantil.

Muy especialmente, va un fervoroso reconocimiento a mi esposa Rosalía, quien continúa aguantando estoicamente, sin protestar (casi nunca) de la azarosa y trabajosa vida del estudiante vagabundo.

Este trabajo se desarrolló, en su primera fase, en el Depto. de Química Teórica de la D.E.Pg. de la Fac. de Química, U.N.A.M. Su fase final se llevó a cabo en el Department of Chemistry, University of North Carolina, Chapel Hill, NC 27514, E.U.A. Mi más sentido agradecimiento para todos los miembros de ambas instituciones, por su invaluable apoyo y enseñanzas.

RESUMEN

III

En el presente trabajo se discute la manera en que la Teoría de Funcionales de la Densidad, TFD, y sus aplicaciones describen la estructura atómica y molecular. En el contexto de una de ellas, la Teoría de Kohn y Sham, se estudian y determinan propiedades atómicas como la electronegatividad χ , el potencial de ionización I , la Afinidad electrónica A , y la dureza η .

En el capítulo 1 presentamos una investigación retrospectiva y una discusión general sobre los conceptos de electronegatividad y dureza, que esperamos sirva para entender la importancia que éstos revisten para la Química y para enmarcar el contexto en que se ubica y desarrolla este trabajo.

En el capítulo 2 se discute la idea de que la energía total atómica puede considerarse como una función continua del número de electrones. En base a esto se desarrolla en una serie de Taylor alrededor del valor del átomo neutro, lo que permite introducir la primera y segunda derivada de la energía, que se identifican respectivamente con χ y η .

En el capítulo 3 se discuten aspectos y problemas importantes de la Teoría de Kohn y Sham en su versión spin polarizada. En particular se discuten las dificultades para evaluar $(\partial^2 E / \partial N^2)$ y la alternativa que presenta $(\partial^2 E / \partial m_{\uparrow\downarrow}^2)$ o en términos del eigenvalor $\epsilon_{\uparrow\downarrow}$, el análisis de $(\partial \epsilon_{\uparrow\downarrow} / \partial m_{\uparrow\downarrow})$.

En el capítulo 4 se desarrolla un modelo de estado de transición simulado, modelo simple basado en efectos de apantallamiento, que permite estimar el estado de transición en base a información exclusiva del átomo neutro en su estado basal. A partir de este modelo se pueden estimar energías de ionización y de excitación atómicas, para las capas electrónicas internas. Los resultados son mejores que los de la aproximación de Koopmans.

En el capítulo 5 se muestra como este modelo simple puede extenderse

para generar una excelente representación de la segunda derivada de la energía, que incluye efectos de relajación, $(\partial^2 E / \partial m_{i\mu}^2) = \frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_{i\mu}$, donde $i\mu$ es el spin orbital ocupado de mayor energía. A partir de esto, $\eta = \frac{1}{4} \langle r^{-1} \rangle_{i\mu}$. Esta ecuación junto con la expresión $\chi = -\epsilon_{i\mu}$ son válidas para átomos de capa abierta y constituyen un primer método para determinar nuestras 4 propiedades atómicas, pues $I = \chi + \eta$ y $A = \chi - \eta$. Presentamos una segunda alternativa que consiste en desarrollar un método teórico para el cálculo de χ , evaluar I por el método del estado de transición de Slater y a continuación determinar $A = 2\chi - I$, $\eta = \frac{1}{2}(I - A)$.

Se presenta una comparación de los resultados obtenidos por ambos métodos para unos cuantos átomos y a continuación, en el contexto del Método II, se realiza un estudio comprensivo y sistemático de χ , I , A y η de 86 elementos de la tabla periódica, comparando dos aproximaciones diferentes al funcional de energía de intercambio y correlación; los modelos χ_α y de Gunnarsson-Lundqvist en su versión spin polarizada.

En el último capítulo se emplean los resultados atómicos del capítulo 5, junto con un modelo simple de transferencia de carga e igualación de electronegatividades, para determinar valores de electronegatividad molecular, que se comparan favorablemente con otros valores obtenidos mediante el uso de información experimental.

Finalmente, se presenta una sección de conclusiones.

ABSTRACT

In this thesis we discuss the way in which Density Functional Theory (DFT), and its implementations describe atomic and molecular structure. Within one of them, namely the Kohn-Sham theory, atomic properties such as electronegativity χ , ionization potential I , electron affinity A and hardness η are studied and determined.

In Chapter 1 we present some backgrounds and a general discussion about the electronegativity and hardness concepts, which hopefully, will be useful to understand their importance in Chemistry and to set up the framework where this work takes place and develops.

In Chapter 2 we discuss the idea of considering the total atomic energy as a continuous function on the number of electrons. Then we expand it in a Taylor Series about the neutral atom value. This allows us to introduce the first and second derivatives of the energy, which are readily identifiable with χ and η , respectively.

In Chapter 3 we discuss several aspects and important problems of the spin polarized Kohn and Sham Theory. Specifically, we discuss the difficulties that arise when we intend to evaluate $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)$ and the alternative given by $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial n_{ij}^2}\right)$ in terms of the eigenvalue ϵ_{ij} to analyse $\left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial n_{ij}}\right)$.

In Chapter 4 we develop a simulated transition state model, a simple model based on screening effects, which allows us to estimate the transition state exclusively in terms of information of the neutral atom ground state. From this model we can estimate ionization and excitation atomic energies for the electronic inner shells. Our results are better than those of the Koopmans approximation.

In Chapter 5 we show how this simple model can be extended to give an excellent representation of the energy second derivative, including relaxation effects, $\frac{\partial^2 E}{\partial \eta_{ij}^2} = \frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_{ij}$, where ij corresponds to the highest occupied spin orbital. From this, $\eta = \frac{1}{4} \langle r^{-1} \rangle_{ij}$. This equation together with the expression $\chi = -e_{ij}$ are valid for open shell atoms, providing a first method for determining our four atomic properties, since $I = \chi + \eta$ and $A = \chi - \eta$. Furthermore, we present a second alternative, where we develop a theoretical method for the computation of χ , then we evaluate I within the Slater transition state method and finally $A = 2\chi - I$ and $\eta = \frac{1}{2}(I - A)$

We present a comparison among the results obtained with each method for several atoms and then, within the context of the Second Method, we present a comprehensive and systematic study of χ , I , A and η for 86 elements in the Periodic Table. Comparing two different approximation to the Exchange-Correlation energy functional, namely the spin polarized versions of the X_{α} and the Gunnarsson-Lundqvist models.

In the final chapter we employ the atomic results presented in Chapter 5 and a simple model of charge transfer, and using the electronegativity equalization concept we determine several molecular electronegativity values which compare nicely with other values obtained through experimental data.

We finally present a conclusions section.

I N D I C E

	página
INTRODUCCION	8
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	10
1.1. Electronegatividad	10
1.1.1. Investigación Retrospectiva	10
1.1.2. El punto de vista de la Teoría de Funcionales de la Densidad	19
1.1.3. El punto de vista de la Mecánica Estadística	28
1.2. Dureza	31
CAPITULO 2. DESARROLLO DE E(N) EN SERIES DE TAYLOR	34
2.1 La energía en función del número de electrones	34
2.2 Expansión de E(N)	35
CAPITULO 3. χ y η EN LA TEORIA DE KOHN Y SHAM	39
3.1 Teoría de funcionales de la densidad spin-polarizada	39
3.2 La Teoría de Kohn y Sham spin-polarizada	40
3.3 Significado del eigenvalor ϵ_{ij} en la Teoría de Kohn y Sham	44
3.4 Significado de $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \eta_{ij}^2} \right)$ en la Teoría de Kohn y Sham	50
CAPITULO 4. ESTADO DE TRANSICION SIMULADO	52
CAPITULO 5. RESULTADOS PARA ATOMOS	59
5.1 Método I	60
5.2 Método II	63
5.3 Comparación entre el Método I y el Método II	72
5.4 Resultados de χ , I, A y η de 86 elementos de la Tabla Periódica	73

	página
CAPITULO 6. TRANSFERENCIA DE CARGA Y ELECTRONEGATIVIDAD MOLECULAR	76
CONCLUSIONES	79
BIBLIOGRAFIA	81

INTRODUCCION

Una de las múltiples metas de la Química Teórica es la de explicar, relacionar, predecir y sugerir los resultados de la Química Experimental. A su vez, la Química Teórica se nutre, se inspira y se fundamenta en la Experimental. Sin embargo, no han sido pocas las ocasiones en que esta relación dialéctica ha sido mal entendida o un poco olvidada por "las dos caras de la misma moneda". Cosa de lamentar, en efecto, pues el Método Científico para serlo efectivamente, requiere de la realización y retro-alimentación de todas sus partes. La mejor prueba de esto es tal vez el hecho de que en las últimas décadas nuestro entendimiento de una enorme variedad de ramas de la Química se ha visto iluminado ante la aparición y desarrollo de una serie de Teorías y modelos. Esto ha ocurrido indistintamente en áreas tan versátiles como la Espectroscopía Atómica y Molecular, la Química y Física del Estado Sólido, la Termodinámica el estudio de la estructura atómica y molecular, la cinética y la dinámica de reacciones químicas, y otras ramas innumerables.

Probablemente una de las teorías físicas que, desde su aparición en los primeros años de este siglo, ha tenido uno de los desarrollos más impresionantes en la historia de la ciencia es la Mecánica Cuántica⁵⁹. Se puede con justicia decir que prácticamente no existe rama en la Física o la Química que no haya sido beneficiada y enriquecida con el advenimiento de la Mecánica Cuántica, aparte por supuesto de los innumerables campos nuevos de investigación que fueron impulsados originalmente por esta.

Sin embargo, la Mecánica Cuántica y sus métodos muchas veces resultan, a pesar de su manifiesta utilidad, repelentes para el Químico Experimental, quien con justa razón se siente abrumado por la complejidad de su aparato matemático y abstracción de conceptos como funciones de onda, spin-orbitales, etc. que aunque son básicos para la teoría, desgraciadamente no poseen una interpretación física por sí mismos. Sería encomiable el poder encontrar una manera de reformular la Mecánica Cuántica de tal manera que, si bien mantuviera el poderío de dicha teoría, se pudiese expresar en términos con interpretación física más sencilla o directa. Un avance de suma

importancia en esta dirección fue dado en 1964 con el nacimiento de la Teoría de Funcionales de la Densidad, TFD²⁷. Dicha teoría no es más que una reformulación de la mecánica cuántica, en términos de la densidad de carga electrónica, ρ , como variable básica. Así, en principio no necesitamos poseer un conocimiento previo de la función de onda del sistema, como en la mecánica cuántica convencional. En base a los teoremas de Hohenberg y Kohn²⁷, se sabe que los resultados que se obtienen son completamente equivalentes a los que arroja la resolución de la Ecuación de Schrödinger. Es decir, que la TFD es tan exacta como aquella. Desde su aparición, la TFD ha tenido un gran desarrollo en una variedad de aspectos, desde la afirmación sólida de sus bases teóricas, hasta el desarrollo de un creciente número de aplicaciones en Física y en Química.²⁹⁻³⁴

La ganancia es enorme, pues la densidad electrónica es una imagen física perfectamente accesible y su determinación experimental es cada vez más precisa como muestran los avances en las técnicas de difracción de rayos X.

Desgraciadamente, algún precio había que pagar por estas bellezas, y este es el hecho de que, la dependencia funcional exacta entre la energía del sistema y su densidad, aún no se conoce. Sin embargo, mucho se ha avanzado en esa dirección y una serie de modelos aproximados de buena precisión se encuentran ya en la literatura.^{35-42,61} De hecho, uno de ellos, el método X_{α} , es hoy en día uno de los métodos "Teóricos" que cuenta con mayor aceptación y aplicación en múltiples ramas de la Química.

El propósito de esta Tesis es presentar un estudio y una serie de contribuciones originales en el contexto de la TFD, al entendimiento de algunas propiedades atómicas y moleculares de interés químico. Las que se tratan en este trabajo son la electronegatividad, el potencial de ionización, la afinidad electrónica y la dureza. Primeramente se presenta una investigación retrospectiva y luego se discuten las ideas y el desarrollo de los métodos que se proponen. Finaliza el trabajo con la presentación y discusión de los resultados que se obtienen.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

"The essential fact is that all the pictures, which science now draws of nature, and which alone seem capable of according with observational facts, are mathematical pictures".

SIR JAMES JEANS

1.1 Electronegatividad

1.1.1 Investigación Retrospectiva

Seguramente, la historia y la evolución del concepto de Electronegatividad, χ , se encuentran entre los más interesantes de la Química. Hace mucho tiempo ya que la palabra "Electronegatividad" forma parte del vocabulario de los químicos. Aún antes de la primera definición formal de χ por Pauling^{1,2}, los químicos ya hablaban de atracciones eléctricas "fuertes" y "débiles" entre moléculas. Sin embargo, no existían bases físicas sólidas para el cabal entendimiento de χ .

El término "elemento electronegativo" fue usado por vez primera por Berzelius³ hará unos 170 años para denotar "elementos cuyos átomos poseen una cantidad de electricidad negativa considerable".

La primera definición de χ fue propuesta por Pauling. Según ésta, " χ es el poder de un átomo en una molécula para atraer los electrones hacia él".^{1,2} Según esta definición, χ es una propiedad de los átomos en la molécula y no de los átomos aislados. En una molécula diatómica, el átomo que posee una carga formal negativa en comparación al otro, es el "más electronegativo". Sin embargo, a diferencia de la afinidad electrónica de un átomo que en principio es susceptible tanto de definición como de medición experimental precisa, la electronegatividad como propiedad ató-

mica aparentemente distaba de serlo.

Cuando, por ejemplo, decimos que "el flúor es el más electronegativo de los elementos", lo que en el fondo queremos denotar es que la distribución electrónica en el enlace químico X-F será más parecida a X^+F^- que a X^-F^+ . De esta manera, la diferencia en χ entre los átomos X y F puede considerarse como una medida de la transferencia electrónica del átomo X al F cuando se forma el enlace.

Un primer intento por cuantificar estas ideas, utilizando argumentos cuánticos fue hecho por el propio Pauling. Su explicación es que en general la función de onda de una molécula AB, ψ_{AB} , donde A y B son univalentes, puede aproximarse por la combinación lineal de una estructura covalente y dos estructuras iónicas,

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

Si $\alpha > \beta$, tenemos una carga formal negativa asociada a B y decimos que B es más electronegativo que A, y por lo tanto tenemos una molécula polar. Si $\alpha = \beta$, decimos que ambos átomos poseen la misma χ y por lo tanto forman un enlace covalente.

El siguiente paso, en base a estas ideas, sería el tratar de generar una escala cuantitativa de electronegatividades. Muchas han aparecido en la literatura química a partir de todo género de suposiciones y procedimientos, pero en todos los casos lo que se obtiene son escalas relativas. La primera escala originada en las ideas discutidas arriba fue propuesta por el mismo Pauling. Esta es una escala empírica basada en datos termodinámicos e interpretada por medio de un simple argumento mecánico-cuántico. Se observa que la consistencia entre los datos térmicos y las relaciones que demanda la escala es muy buena, lo que indica que efectivamente es posible asignar un valor definido de χ a cada elemento, como era de esperarse.

Pauling señala, como un hecho empírico, que en general la energía de un enlace A-B es mayor que la media aritmética de las energías de los enlaces A-A y B-B, y que el "exceso", Δ , aumenta a medida que los átomos A y B se hacen más y más diferentes en sus electronegatividades. La relación empírica que Pauling encontró es

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.208 \sqrt{\Delta} \quad (1-2)$$

donde Δ , (en kilocalorías por mol) es la "energía extra-iónica", dada por

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

$D(A-A)$, $D(B-B)$ y $D(A-B)$ son las energías de disociación de las moléculas A_2 , B_2 , AB respectivamente, a $T = 25^\circ\text{C}$.

Aquí vale la pena hacer notar que la ecuación (1-3) no proporciona resultados satisfactorios en todos los casos. Por ejemplo, en el caso de los metales alcalinos se obtienen valores negativos de Δ . Esta dificultad condujo posteriormente a la aproximación de la "media geométrica", en contraposición a la media aritmética, para la evaluación de Δ . Es decir, que podemos reemplazar (1-3) por

$$\Delta' = D(A-B) - \sqrt{D(A-A) \cdot D(B-B)} \quad (1-4)$$

Sin embargo, puede observarse que este procedimiento permite solamente evaluar diferencias de valores de χ y no los valores absolutos atómicos. Por lo tanto, Pauling asignó un valor arbitrario de 2.1 para la χ del hidrógeno, de tal manera que al flúor, el más electronegativo de los elementos de la tabla periódica, le corresponde un valor de 4.0. A partir del valor del hidrógeno se pueden obtener los valores del resto de los elementos de la tabla periódica.

Posteriormente, Mulliken⁴, en un intento por proporcionar una base teórica más sólida, se preguntó: ¿bajo qué condiciones se espera que $\alpha = \beta$ en la ec. (1-1), aparte de cuando $A=B$?; e introduce la idea de que χ representa un promedio de la energía de enlace de los electrones más externos sobre un intervalo dado de ionizaciones de estado de valencia^(*), encontrando que

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

donde I y A son respectivamente el potencial de ionización y la afinidad electrónica del estado de valencia apropiado.

Pritchard y Skinner⁶ utilizaron este método para calcular valores de electronegatividad de muchos átomos y encontraron una correlación satisfactoria con la escala de Pauling.

Coulson⁷ opina que la derivación de χ por Mulliken es mejor y más precisa que la de Pauling. Efectivamente, aquélla posee una base teórica más sólida dado que incorpora la dependencia de la electronegatividad en las características orbitales de un átomo en una molécula.

Sin embargo existe una cercana relación entre los valores de ambas escalas. El propio Mulliken correlacionó empíricamente sus valores, χ_M , con los de la escala de Pauling, encontrando una dependencia lineal

$$|\chi_A - \chi_B|_M = 2.78 |\chi_A - \chi_B|_P \quad (1-6)$$

(*)

El término "estado de valencia" fue introducido por Van Vleck⁵ originalmente para describir un determinado estado hipotético de interacción de los electrones en una configuración atómica dada. Por ejemplo, orbitales 2p, estados híbridos, etc., serán diferentes estados de valencia.

Skinner y Pritchard⁶ encontraron otra relación satisfactoria entre ambas escalas. Para valores absolutos:

$$\chi_p = \frac{\chi_m}{3.15} \quad (1-7)$$

Gordy propuso tres métodos diferentes para medir la electronegatividad^{5,8}. En uno de ellos se encuentra una buena correlación entre χ y Z^*/r_{cov} , donde Z^* es la carga nuclear efectiva que actúa sobre los electrones más externos y r_{cov} es el radio atómico covalente. En ese artículo, Gordy sugiere que dicha correlación demuestra que la cantidad física que se puede identificar con el término "electronegatividad", es el potencial debido a la carga nuclear parcialmente apantallada, medida en $r = r_{cov}$.

Allred y Rochow⁹ encontraron una buena correlación entre χ y Z^*/r_{cov}^2 , lo que les permitió sugerir que χ representa más bien una fuerza sobre los electrones en $r = r_{cov}$.

De hecho, han aparecido una gran variedad de puntos de vista y aproximaciones a la pregunta de ¿qué es la electronegatividad a fin de cuentas?¹⁰⁻¹² y una tremenda variedad y cantidad de escalas han sido presentadas en la literatura.

Después de que se han presentado interpretaciones tan diferentes, tenía que surgir una gran confusión en cuanto a la imagen física que corresponde realmente a la propiedad χ , si acaso había una. Dicha confusión aumentó todavía más debido al hecho de que las diferentes escalas proporcionaban unidades diferentes a χ , y bien sabemos que es imposible pretender entender el significado físico real de una propiedad de la que no conocemos con certeza las unidades en que ha de ser expresada. El problema se resume en el siguiente cuadro sinóptico.

ESCALA	CORRELACION	UNIDADES DE χ
1) Pauling ¹	$(\chi_A - \chi_B) = 0.208 \left\{ D(AB) - \frac{1}{2} [D(A_2) + D(B_2)] \right\}^{1/2}$	(energía) ^{1/2}
2) Mulliken ⁴	$\chi = \frac{1}{2} (I + A)$	energía
3) Allred y Rochow ⁹	$\chi = e^2 Z^* / r_{cov}^2$	fuerza
4) Gordy ⁸	$\chi = e Z^* / r_{cov}$	energía/ electrón
5) Walsh ¹⁰	$\chi = \text{constante de fuerza de molécula AH}$	fuerza/ distancia
6) Gordy ¹¹	$\chi_A - \chi_B = \lambda \text{ (Fracción de carácter iónico)}$	adimensional
7) Sanderson ¹²	Cociente de la densidad electrónica promedio respecto a la del correspondiente átomo de gas noble.	adimensional

Es claro que los valores numéricos absolutos de cantidades que se expresan en unidades distintas no son comparables pues representan entidades conceptualmente diferentes. Por todo esto, cada vez resultaba más urgente la aparición de una definición de χ basada claramente en un concepto físico, en armonía con la imagen cualitativa de χ (la original de Pauling) y que clarificara la cuestión de las unidades. En esta dirección se condujo el trabajo de mucha gente.^{13,14}

Pero para entonces, todas las bases conceptuales de la χ habían sido fuertemente sacudidas por estas confusiones, lo que ocasionó que ésta viviese un período muy crítico. Moffit¹⁵ hizo una serie de comentarios sobre la "muy delicada posición en que actualmente se halla la teoría de la electronegatividad", mientras que Coulson¹⁶ llegó a decir que "el concepto de electronegatividad ha comenzado a agrietarse". Por mucho tiempo dicho concepto tuvo tan sólo un significado semi-cuantitativo y a medida que la teoría del enlace químico se hacía más y más refinada, aquel iba perdiendo su importancia¹⁷. Mulliken¹⁸ sintetizó la situación así, "a menos que se haga un fuerte intento por refinar el concepto de χ de tal manera que se afirme su utilidad, llegará el día en que sólo sobrevivirá el concepto y no así su utilidad". Probablemente el clímax de esta "depresión electronegativa" se presentó en la literatura soviética¹⁹, en un artículo en que simplemente se negó de manera rotunda que χ fuese un concepto siquiera. Pero curiosamente fue entre los científicos soviéticos donde surgió una de las defensas más acaloradas de χ .^{20,21,3}

Tras este torbellino conceptual, el Químico Práctico continuaba utilizando la "rudimentaria" teoría de la electronegatividad, de lo que no podía culpársele dada la ausencia de una teoría alternativa de igual generalidad y a la luz del asombroso éxito que la teoría "rudimentaria" había logrado en correlacionar un vasto campo de información y experiencia química.^{6,16}

Al rescate del significado conceptual de χ llegó mucha gente, inyectándole nuevas ideas y enfoques. Especialmente importantes fueron las

de Idzkowski y Margrave¹³ que introdujeron un método simple e interesante para calcular electronegatividades. Mostraron que una buena aproximación a la energía de los átomos en varios estados de ionización queda dada por

$$E(N) = aN + bN^2 + cN^3 + dN^4 \quad (1-8)$$

N es el número de electrones menos la carga nuclear, y las constantes a , b , c , d son características del átomo en consideración y pueden ser determinadas a partir de los valores experimentales de los potenciales de ionización y afinidades electrónicas. Luego, la derivada de E respecto de N representa el potencial en torno al átomo para cualquier carga,

$$\frac{dE}{dN} = a + 2bN + 3cN^2 + 4dN^3 \quad (1-9)$$

Un átomo para el que la curva de E vs N tenga una pendiente en el origen $-(dE/dN)|_{N=0}$, tenderá a sustraer electrones de cualquier otro átomo de pendiente menor, pues en el transcurso de esto, la energía global del sistema disminuye. Dado que este es el comportamiento de un átomo más electronegativo respecto a uno menos electronegativo, uno puede identificar el término "electronegatividad" con la pendiente

$$\chi = - \left(\frac{dE}{dN} \right)_{N=0} \quad (1-10)$$

De acuerdo con este análisis, las unidades de electronegatividad son claramente energía por electrón. La ec. (1-10) constituye entonces una adecuada interpretación de la definición "tendencia de un átomo en una molécula para atraer electrones". El resultado de la más mínima dislocación de carga durante la interacción de dos átomos es que la energía del átomo más electronegativo disminuye en una cantidad mayor a la que aumenta en el

otro átomo y el efecto neto es que la molécula disminuye su energía total al transferir carga de un átomo al otro. Se calcularon valores de χ de esta manera y se encontraron muy cercanos a los de Mulliken. Se ha demostrado²² que aún cuando solamente se tomen los primeros dos términos (parábola) en las ecs. (1-8) y (1-9), se llegan a obtener valores de χ muy precisos*. Dicha simplificación contiene la definición de χ de Mulliken, pues se verifica que

$$-\left(\frac{dE}{dN}\right)_{N=1} = a + 2b = \frac{1}{2}(I + A) \quad (1-11)$$

Con esta aproximación se han podido calcular electronegatividades orbitales grupales²², es decir, la electronegatividad del orbital libre de un átomo que está unido a otros átomos, y a partir del principio de igualación de electronegatividad primeramente propuesto por Sanderson²³, se inició el cálculo de la distribución de carga en moléculas*.

La electronegatividad es una propiedad definida del estado basal de un átomo, pero cuando este forma parte de una molécula, su χ deja de ser la misma que la del átomo libre. La χ efectiva de un átomo es función del estado de hibridación del átomo y de su carga neta, pero es un hecho que "si dos o más átomos, inicialmente diferentes en sus electronegatividades se combinan químicamente, sus electronegatividades quedan igualadas en la molécula". El anterior es el enunciado del Principio de Igualación de la Electronegatividad de Sanderson.²³

Elaborando más sobre esto, Sanderson también ha propuesto que la χ intermedia de la molécula puede tomarse como la media geométrica de las electronegatividades de todos los átomos presentes antes de la combinación química. La igualación de χ procede a través del ajuste de la polaridad de los enlaces, lo cual genera una carga parcial en cada enlace. Es-

* Ver capítulo 6

to es, pérdida de electrones genera aumento en χ y ganancia de electrones, disminución en χ .

Finalmente, quiero mencionar que se han dado intentos por definir y establecer escalas de electronegatividades radicales o grupales²⁴. De hecho, el concepto de χ nació originalmente de un intento por entender el mecanismo de ciertas reacciones simples de la Química Orgánica, y de manera natural se podía caracterizar por su "electronegatividad" más a los grupos o radicales, que a los átomos individuales. Sin embargo, dado que se han establecido escalas de electronegatividad atómicas, la tendencia ha sido discutir el problema de los radicales en términos de sus átomos constituyentes más que como entidades individuales.

Se ha podido establecer satisfactoriamente una escala de χ cuantitativa para radicales, a partir de una comparación entre las reactividades de moléculas que contienen a los radicales en cuestión o a partir de las reactividades relativas de los radicales dentro de una molécula particular. Una enorme cantidad de este tipo de cálculos ha sido presentada por Hurd²⁵.

1.1.2 El punto de vista de la Teoría de Funcionales de la Densidad

Si adoptamos la definición de electronegatividad de Iczkowski y Margrave, ec. (1-10), podemos escribir

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

donde he escrito en forma explícita la dependencia en el potencial externo constante $\psi(r)$.

Por lo tanto, desde el punto de vista de la teoría cuántica convencional (ondulatoria), la determinación de la χ de un sistema requiere en

principio que calculemos la energía del sistema a partir del principio variacional

$$\delta \{ \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle \} = 0 \quad (1-13)$$

donde ψ es la función de onda de N cuerpos, E es la energía total del sistema y \hat{H} su operador Hamiltoniano. Aparte de la energía del sistema neutro, necesitaríamos repetir el cálculo para obtener la de dos o más de sus iones positivos y negativos. De la interpolación de estos datos obtendríamos la curva $E(N)$, de la que podríamos obtener su derivada numérica. El negativo de ésta sería finalmente la electronegatividad del sistema.

No existe ninguna objeción de principio a este procedimiento, pero es tan laborioso y presenta tantas dificultades de cómputo que nunca se ha hecho muy popular, aunque en la literatura existen una serie de trabajos en base a la Teoría de Orbitales Moleculares, el método CNDO, etc.²⁶

Mucho más interesante resulta el método de ataque al problema, desde el formalismo de la Teoría de Funcionales* de la Densidad^{27,28}, TFD. Como ya es bien sabido dicha teoría es una reformulación de la Mecánica Cuántica en términos de la densidad electrónica, ρ , como variable básica y sin tener necesidad de calcular previamente la función de onda.

Una de las metas de la TFD es encontrar la manera de expresar la energía de un sistema, ya sea átomo, molécula o sólido, en términos de su densidad electrónica, ρ , a través de una dependencia funcional.

* El término "funcional" denota un tipo especial de función donde la variable independiente es una función y la variable dependiente es un número definido⁶³. La dependencia funcional se indica con paréntesis rectangulares. Por ejemplo, en la Teoría de Funcionales de la Densidad, la energía del sistema es un funcional de la densidad, $E[\rho]$. La densidad es a su vez función de la posición, $\rho(\vec{r})$.

En términos generales, ésta puede escribirse para un sistema atómico como

$$E_{\nu}[\rho] = V_{me}[\rho] + J[\rho] + T[\rho] - K[\rho] \quad (1-14)$$

El subíndice ν indica explícitamente la dependencia en el potencial externo ν , que en este caso es el del núcleo*. $V_{me}[\rho]$ es la energía de atracción núcleo-electrón, dada por

$$V_{me}[\rho] = \int \nu(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1-15)$$

$J[\rho]$ es la energía Coulómbica clásica de repulsión interelectrónica

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1-16)$$

$T[\rho]$ es la energía cinética electrónica exacta y $K[\rho]$ es el funcional de la energía de intercambio-correlación. Desgraciadamente, no se conocen las formas funcionales exactas de estos dos últimos términos, por lo que una buena parte de la investigación en TFD se ha dirigido a su investigación y estudio y desarrollo de Modelos.³⁵⁻⁴²

Una manera alternativa de solucionar el problema fue la presentada por Kohn y Sham²⁸, que proponen separar el término $T[\rho]$ en dos componentes. El componente mayor, que es conocido, representa la energía cinética de un sistema de electrones sin interacción entre sí. Llamándolo $T_s[\rho]$ tenemos que

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (1-17)$$

* Para sistemas atómicos de número atómico Z , $\nu(\vec{r}) = -Z/|\vec{r}|$, en unidades atómicas. A lo largo de esta tesis se utilizarán unidades atómicas, de tal manera que las constantes fundamentales $e = \hbar = 1$. Para energía, se usan como unidades atómicas los Hartrees; 1 Hartree = 27.2116 eV.

El conjunto $\{\phi_i\}$ son los llamados orbitales de Kohn y Sham que se encuentran al resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, que se presentan en el capítulo 3.

Luego, $T[\rho]$ puede escribirse como

$$T[\rho] = T_S[\rho] + \{T[\rho] - T_S[\rho]\} \quad (1-18)$$

El segundo término, en paréntesis, representa al componente menor, que no se conoce y contiene los efectos de correlación de la energía cinética. Si sustituimos (1-18) en (1-14) podemos escribir la energía total atómica como

$$E_{\psi}[\rho] = V_{me}[\rho] + J[\rho] + T_S[\rho] + \{T[\rho] - T_S[\rho]\} - K[\rho] \quad (1-19)$$

y si definimos la energía de intercambio-correlación total (pues incluye los efectos cinéticos) $E_{xc}[\rho]$, tal que

$$E_{xc}[\rho] = \{T[\rho] - T_S[\rho]\} - K[\rho] \quad (1-20)$$

entonces la energía total puede escribirse de manera alternativa como

$$E_{\psi}[\rho] = V_{me}[\rho] + J[\rho] + T_S[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1-21)$$

Vemos que ahora el problema se reduce a evaluar el último término de (1-21), pues los tres primeros son conocidos. Cuando $\rho(\vec{r})$ es una función de variación lenta, $E_{xc}[\rho]$ puede escribirse en términos de la energía de intercambio-correlación por partícula, $U_{xc}[\rho]$.

$$E_{xc}[\rho] = \int U_{xc}[\rho] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1-22)$$

Esta es la llamada "aproximación de densidad local".

Vemos así que las ecuaciones (1-21) y (1-14) nos marcan el camino a seguir. Si podemos conocer o formular modelos razonables de $E_{xc}[\rho]$ o de $T[\rho]$ y $K[\rho]$, podemos tomar la variación de la energía total respecto a la densidad, sujeta a la restricción de que la densidad integre al número correcto de electrones, N

$$N[\rho] = N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1-23)$$

Es decir, ρ debe satisfacer la ecuación diferencial conocida como Ecuación de Euler-Lagrange o simplemente Ecuación de Euler,

$$\delta \{ E_v[\rho] - \mu N[\rho] \} = 0 \quad (1-24)$$

donde μ es el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción (1-23).

Dentro del contexto de la TFD, la ecuación (1-24) representa un principio variacional equivalente al de la mecánica cuántica convencional, ec. (1-13).

Resolviendo la ec. (1-24) para $\rho(\vec{r})$ y sustituyendo ésta en (1-21) ó (1-14), obtendremos la energía total mínima del sistema, o cualquiera de sus componentes.

Bien, lo siguiente que quisiéramos hacer es ver si es posible encontrarle un significado físico al hasta ahora indeterminado multiplicador de Lagrange μ que aparece en la ecuación de Euler de la TFD, ec. (1-24). Elaboremos un poco a partir de esta. Para un potencial externo

$v(\bar{r})$ dado, tenemos que

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E[\rho] - \mu \int \rho d\tau \right\} = 0$$

donde he usado (1-23). Luego

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} - \frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ \mu \int \rho d\tau \right\} = 0$$

y de un teorema del cálculo de variaciones⁶⁸,

$$\mu = \left(\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right)_v \quad (1-25)$$

Esta ecuación representa la derivada funcional de la energía total del sistema con respecto a la densidad del estado basal. Dado que E depende tanto en ρ como en v , si quiero escribir la diferencia total de $E(\rho, v)$, necesito aparte de (1-25), una expresión para la derivada funcional de la energía total respecto al potencial externo $v(\bar{r})$. Esta puede obtenerse de (1-14) y (1-15). El resultado es

$$\rho(\bar{r}) = \left(\frac{\delta E[\rho]}{\delta v(\bar{r})} \right)_\rho \quad (1-26)$$

Así pues, podemos usar (1-25) y (1-26) para escribir la diferencial total de E :

$$dE = \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho} \right)_v \delta \rho d\bar{r} + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v} \right)_\rho \delta v(\bar{r}) d\bar{r} \quad (1-27)$$

o usando (1-25) y (1-26) para expresarla en términos de μ y ρ

$$dE = \int \mu \delta \rho d\bar{r} + \int \rho(\bar{r}) \delta v(\bar{r}) d\bar{r} \quad (1-28)$$

y si usamos (1-23) podemos expresar dE en términos de N y v

$$dE = \mu dN + \int \rho(\vec{r}) \delta v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1-29)$$

que podemos escribir también como

$$dE = \mu dN + \langle \rho d v(\vec{r}) \rangle \quad (1-30)$$

La ecuación (1-29) es una ecuación fundamental para describir el cambio en la energía $E(N, v(r))$ del sistema, cuando este cambia de un estado basal a otro. Podemos pensar en ella como en una ecuación de estado del sistema, completamente análoga a las de la termodinámica macroscópica.

La ec. (1-29) nos proporciona también una interesantísima interpretación para el multiplicador de Lagrange μ , pues vemos que este es función de $\mu = \mu(N, v(\vec{r}))$ y puede escribirse como

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v} \quad (1-31)$$

Vemos entonces que para un sistema atómico o molecular, μ es completamente equivalente al potencial químico de la Termodinámica macroscópica, es decir, que μ es una medida de la tendencia de escape de los electrones del sistema atómico, y es una constante en todo el espacio cuando se encuentra en equilibrio.

El análisis anterior fue presentado por vez primera en un célebre artículo de Parr, Donnelly, Levy y Palke⁴³. Dichos autores sugieren aquí comparar el multiplicador de Lagrange μ de la TFD que como hemos visto es el potencial químico, ec. (1-31) con la ecuación de Iczkowski y Margrave, ec. (1-10), de tal manera que

$$\chi = -\mu = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v} \quad (1-32)$$

Es claro que la definición de χ dada por la ec. (1-32), es consistente con la imagen cualitativa de Pauling, pues si μ es una "tendencia de escape", el negativo de μ (es decir χ), será lo opuesto, es decir un "poder para atraer".

La conexión entre la ec. (1-32) y la definición de χ de Mulliken, ec. (1-5) es directa, dado que esta no es más que la aproximación por diferencias finitas (aproximación parabólica) a la verdadera $-(\partial E/\partial N)_{v}$, como se discute en la ec. (1-11). Por lo tanto, una buena aproximación a la ec. (1-32), en especial en torno al átomo neutro es

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v} \approx \frac{1}{2} (I + A) \quad (1-33)$$

Una serie de extensiones de estas ideas han aparecido recientemente en la literatura. Particularmente interesantes son los estudios y demostración, usando los argumentos de la TFD, del Principio de Igualación de la Electronegatividad de Sanderson^{23,44}; lo mismo que del Principio de la media geométrica de electronegatividades atómicas para estimar la electronegatividad molecular intermedia, también original de Sanderson⁴⁵.

Desafortunadamente, como aún no se posee una expresión explícita exacta del funcional de energía total, ecs. (1-21) y (1-14), todas estas ideas, extensiones y aplicaciones de la TFD tienen que probarse con métodos y modelos aproximados. A pesar de eso, en muchos casos se han obtenido resultados extremadamente cercanos a los valores experimentales.

Es en el espíritu de uno de estos métodos, la Teoría de Kohn y Sham, que ya he comenzado a describir en este capítulo y que acabaré de hacerlo en los próximos dos, que el resto de esta tesis se enmarca.

Cierro esta sección mencionando que han aparecido una serie de metodologías que, dentro de ciertas aproximaciones, han proporcionado métodos sim-

ples y convenientes para obtener potenciales de ionización atómicos y moleculares^{46,47}, electronegatividades^{43,44,48-51} afinidades electrónicas^{48,51} y "durezas"⁵². En cuanto a los métodos para calcular electronegatividad atómica, el que reviste mayor importancia para el presente trabajo, dada su directa influencia sobre este, es el de Bartolotti, Gadre y Parr⁴⁸, BGP. Este fue el primer método Teórico comprensivo para el cálculo de χ y afinidades electrónicas, A, en el contexto de la TFD spin restringido. Utilizando el método del estado de transición de la Teoría X_α ⁴⁶, ellos obtienen expresiones para χ en términos de los multiplicadores de Lagrange del método X_α (los "eigenvalores" E_i)*. Las A son obtenidas a partir de las χ y potenciales de ionización, I, calculados, utilizando la ecuación de Mulliken, ec. (1-5),

$$A = 2\chi - I \quad (1-34)$$

BGP sugieren esta forma de evaluar A, dado que por otros métodos normalmente se presentan fuertes problemas de convergencia numérica, pues estamos tratando con eigenvalores muy cerca del cero de energía. Utilizando la ec. (1-34), uno puede calcular muy satisfactoriamente valores positivos y negativos de A.

Los potenciales de ionización I se calcularon por el método del estado de transición, desarrollado por Slater⁴⁶ y K. Schwarz⁴⁷. (Ver sección 5.2). En base a lo anterior, BGP presentan una tabla de valores de χ y A para los primeros 54 átomos, que resultan ser muy satisfactorios.

* Más discusión sobre esto en la sección 3.3 de este trabajo

1.1.3. El punto de vista de la Mecánica Estadística

El hecho de que $\chi = -\mu$, ha sido justificado también a partir de argumentos de Mecánica Estadística exclusivamente. Esto fue hecho por primera vez por Gyftopoulos y Hatsopoulos, GH⁵³. En su artículo ellos prueban esta identidad cuando se permite fluctuar el número de electrones en el átomo y que las fluctuaciones son imperativas para que la derivada en (1-32) exista. A su vez resulta sumamente interesante que este análisis permitió, por vez primera, asignar un claro significado a la energía atómica para cargas fraccionarias, cuestión que presentaba una serie de problemas, que discutiré con más detalle en el próximo capítulo.

El procedimiento que siguen GH es considerar al átomo libre o al ión libre como un sistema termodinámico abierto, es decir, capaz de intercambiar energía y materia con el medio ambiente. El sistema consta de un solo componente, electrones. A partir de este sistema, podemos construir un conjunto gran canónico⁵⁴ y evaluar una serie de propiedades termodinámicas en su formalismo. Particularmente nos interesa el número promedio de partículas (electrones), \bar{N} , para el que se obtiene una expresión explícita, donde \bar{N} es función de μ y T (temperatura absoluta). En principio podríamos despejar a μ de dicha expresión para obtener a $\mu = \mu(\bar{N}, T)$, la fórmula deseada del potencial químico o negativo de la electronegatividad. Desgraciadamente, la expresión obtenida para \bar{N} es muy complicada por lo que despejar a μ no es posible analíticamente e incluso numéricamente resulta poco práctico. Sin embargo, GH presentan los resultados para algunos casos extremos. En particular resulta sumamente interesante que para el caso en que se toma al átomo neutro ($\bar{N} = Z$) y se toma el límite $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$

$$\mu = -\frac{I+A}{2} + kT \ln g_{Z-1} \quad (1-35)$$

donde k es la constante de Boltzmann y g_{Z-1} es la degeneración del eigen estado con número de ocupación $m_z = Z-1$ (primer ión positivo). Nótese que cuando $g_{Z-1} = 1$ obtenemos exactamente la fórmula de

Mulliken, ec. (1-5).

Una manera alternativa³² de derivar esta última ecuación es la siguiente. Consideremos que nuestro sistema es un átomo con número atómico Z , número de electrones N y que solamente puede existir en los estados:

<u>ESTADO</u>	<u>N</u>	<u>E</u>
(1)	$N^{\circ} = Z$	E°
(2)	$Z - 1$	$E^{\circ} + I$
(3)	$Z + 1$	$E^{\circ} - A$

Recordemos⁵⁴ ahora que la función de partición del conjunto gran canónico es

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_N \sum_j e^{-E_{Nj}/kT} e^{\mu N/kT} \quad (1-36)$$

donde V es el volumen del sistema y E_{Nj} es la energía del j -ésimo estado, que contiene N electrones. Definiendo

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \gamma = -\frac{\mu}{kT} \quad (1-37)$$

podemos escribir Ξ para nuestro caso particular como

$$\Xi(\beta, \gamma) = e^{-\beta E^{\circ}} e^{-\gamma N^{\circ}} [1 + e^{\beta A} e^{-\gamma} + e^{-\beta I} e^{\gamma}] \quad (1-38)$$

Recordemos⁵⁴ que en términos de la función de partición, el número pro-

medio de partículas puede obtenerse como

$$\bar{N} = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \quad (1-39)$$

Luego,

$$\bar{N} = N^0 + \frac{e^{\beta A} e^{-\mu} - e^{-\beta I} e^{\mu}}{1 + e^{\beta A} e^{-\mu} + e^{-\beta I} e^{\mu}} \quad (1-40)$$

De la ecuación (1-40) vemos claramente que el número de electrones puede ser fraccionario. En el caso especial del átomo neutro, $\bar{N} = N^0$, y de la ec. (1-40) obtenemos

$$2\mu = \beta(I + A)$$

Si usamos (1-37) vemos que, para cualquier β ,

$$\mu = - \frac{1}{2} (I + A)$$

reproduciendo la fórmula de Mulliken!

También de (1-40) puede obtenerse que para \bar{N} ligeramente menor que Z , y cuando $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$), $\mu = -I$. Para \bar{N} ligeramente mayor que Z y cuando $\beta \rightarrow \infty$, $\mu = -A$. Podemos resumir diciendo que para un átomo aislado, a $T = 0^\circ\text{K}$,

$$\mu = \begin{cases} -A, & \text{para un átomo ligeramente negativo} \\ -\frac{1}{2}(I+A), & \text{para el átomo neutro} \\ -I, & \text{para un átomo ligeramente positivo} \end{cases} \quad (1-41)$$

Estos mismos resultados fueron obtenidos en el contexto de la TFD por Perdeu et al⁵⁵. Estos resultados muestran que aunque la curva $E(N)$ sea continua, su derivada $\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)$ tiene una discontinuidad para el valor de

$N = Z$. De hecho, esto no ocurre solamente para $N = Z$ sino que, como Perdew et al⁵⁵ muestran, para un átomo aislado a $T = 0^\circ\text{K}$, la curva $E(N)$ es una serie de segmentos de recta continuos, con los "quebrados" precisamente en cada valor entero de N .

1.2 Dureza

El concepto de ácidos y bases "Duros" y "Blandos" fue introducido por primera vez por Pearson⁵⁶ en relación con el comportamiento de los ácidos A y bases B : de Lewis en la reacción:



Dependiendo de la estabilidad del complejo $A : B$, formado a partir de ciertas bases que se usan como referencia, los ácidos de Lewis se dividen en dos clases, duros y blandos. Lo mismo se hace después con las bases de Lewis. Esta es una clasificación meramente operacional, diseñada para que concuerde con el llamado Principio de Ácidos y Bases Duros y Blandos, (Principio ABDB),

"Los ácidos duros prefieren coordinarse a bases duras
y los ácidos blandos a bases blandas".

En el siguiente cuadro sinóptico, resumo las características que permiten clasificar ambas categorías de ácidos y bases:

ESPECIE	BLANDO	DURO
BASE	El átomo donador tiene alta polarizabilidad, baja electronegatividad, es fácilmente oxidable y tiene orbitales vacíos muy bajos.	El átomo donador tiene baja polarizabilidad, alta electronegatividad, es difícil de oxidar y tiene orbitales vacíos a muy altas energías (por lo tanto son inaccesibles).
ACIDO	El átomo aceptor tiene una carga pequeña, positiva, es de tamaño grande y tiene varios electrones externos fácilmente excitables.	El átomo aceptor tiene una carga grande, positiva, es de tamaño pequeño (buen polarizador) y no tiene electrones externos fácilmente excitables.

Hasta ahora, el Principio ABDB poseía el defecto de que seguía siendo meramente cualitativo, requiriendo de una mayor base teórica que le diese un apoyo cuantitativo, es decir que pudiéramos desarrollar una escala adecuada. Aunque hasta ahora se han propuesto una serie de escalas de Dureza, η , y Blandura,^{52,57} ninguna parece ser de aplicabilidad universal.

Recientemente, Parr y Pearson⁵² proporcionaron la primera justificación teórica del Principio ABDB. Este resulta en forma natural de la manera en que ellos definen la dureza absoluta, η de una especie, como la segunda derivada de la energía total de la especie, en función del número de electrones, $E(N)$,

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_Z \quad (1-43)$$

El factor de $\frac{1}{2}$ es arbitrario, para crear una simetría con la definición de χ de Mulliken, ec. (1-5), pues es interesante notar que la aproximación por diferencias finitas de la ec. (1-43) da

$$\eta \approx \frac{1}{2} (I - A) \quad (1-44)$$

Así pues, la ec. (1-44) es completamente análoga a la definición de χ de Mulliken, ec. (1-5), pues ambas han sido derivadas suponiendo un comportamiento parabólico para la curva $E(N)$ y como una aproximación por diferencias finitas.

El adjetivo "absoluto" en la definición de dureza significa que esta es una propiedad independiente del estado y medio ambiente en que se encuentre el sistema.

Podemos descubrir una interesante relación entre la dureza y la electro-negatividad si combinamos las ecs. (1-43) y (1-32) para obtener

$$2\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_Z = - \left(\frac{\partial \chi}{\partial N} \right)_Z \quad (1-45)$$

Esta ecuación indica que la dureza de un sistema es una medida de la resistencia del potencial químico ante un cambio en el número de electrones. Esto nos recuerda un poco el concepto físico de la dureza como "resistencia a la deformación o al cambio".

Otra cosa importante de notar es el hecho de que la definición de dureza (1-44) implica que esta es una cantidad intrínsecamente positiva, dado que $I \geq A$ siempre.⁵⁸

Una dureza igual a cero implica máxima blandura y esto a su vez implica que el sistema está igualmente "ansioso" por ganar o por perder electrones, dado que su $I = A$. Por lo tanto, el seno de un metal se asocia con $\eta = 0$ y máxima blandura.

Utilizando datos experimentales para I y A en la ec. (1-44), Parr y Pearson proporcionaron la primera escala "experimental" de dureza, que ha sido fundamentada teóricamente. Esta escala concuerda con la mayoría de tendencias esperadas para η .

CAPITULO 2

DESARROLLO DE $E(N)$ EN SERIES DE TAYLOR

"The figure of 2.2 children per adult female was felt to be in some respects absurd, and a Royal Commission suggested that the middle classes be paid money to increase the average to a rounder and more convenient number".

- PUNCH -

2.1 La energía en función del número de electrones

Es bien sabido que los sistemas atómicos y moleculares poseen un número entero de electrones. Sin embargo, para que la derivada de $E(N)$, y consiguientemente el potencial químico, la electronegatividad y la dureza, tengan un significado claro, necesitamos antes que nada que $E(N)$ sea una función continua, definida tanto para valores enteros como fraccionarios de N . ¿Es cierto ésto? Aparentemente el asunto podría resultar un poco espinoso, por varias razones. Primeramente, como se discute al final de la sección (1.1.3), Perdew et al.⁵⁵ han mostrado que para un átomo aislado a $T = 0^\circ\text{K}$, la curva $E(N)$ es una curva quebrada, formada por segmentos de recta continuos. Así, la curva en sí es continua, pero su derivada posee discontinuidades para valores enteros de N . En segundo lugar, existen métodos en Mecánica Cuántica convencional (como el método de Hartree-Fock)⁵⁹, que sólo permiten ocupaciones electrónicas en números enteros.

A pesar de estos "inconvenientes", como Parr³² ha discutido, en el caso de moléculas, sólidos y los propios átomos cuando interactúan o a temperaturas mayores de cero, las respectivas curvas de $E(N)$ son más suaves. Además existen un gran número de propiedades físicas y químicas que son funciones suaves de N , lo que por sí mismo justifica el uso de métodos de interpolación y justifica el desarrollo de Teorías de interpolación. La mayoría de las

técnicas de la TFD tratan al parámetro N como continuo; y bien sabemos que muchos de estos modelos, basados a fin de cuentas en la interpolación para valores fraccionarios de N , dan resultados excelentes al compararse directamente con resultados experimentales. Entre los modelos que ya han probado sus virtudes, están los métodos χ_α , $\chi_{\alpha\beta}$, el de Thomas-Fermi, etc. Así pues, incluso para átomos aislados, parece estar bien justificado el que podamos tomar los valores de $E(N)$ e interpolarlos por una curva suave, pues este procedimiento genera resultados muy aceptables. Esto también nos permitirá incorporar el importante concepto del "estado de transición", como se discutirá más adelante.

El poder tratar a la energía como función continua del número de electrones, se apoya también en argumentos de otras áreas de la Física. Por ejemplo, en la existencia de bandas de energía 3d y 4s parcialmente llenas para el cobre, en la Teoría del Estado Sólido.

De hecho, esto de la continuidad del número de electrones, no es algo nuevo. Desde hace muchos años, el vocabulario de la Química tiene un lugar importante para las poblaciones atómicas y para las ocupaciones orbitales fraccionarias.

Finalmente pueden citarse argumentos de la mecánica estadística pues, como se menciona al inicio de la sección (1.1.3), Gyftopoulos y Hatsopoulos⁵³ han logrado asignar un significado claro a la energía atómica de cargas fraccionarias. El estado basal de un sistema de este tipo, resulta ser el estado promedio de un sistema individual, en el estado de equilibrio de un conjunto Gran Canónico de sistemas equivalentes, en el límite de $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$, el conjunto como tal teniendo un número entero de electrones.³⁴

2.2 Expansión de $E(N)$

En base a los argumentos de la sección anterior, podemos considerar a $E(N)$ de un sistema atómico, como una función continua, que por lo tanto es susceptible de ser desarrollada en una serie de Taylor, alrededor del va-

lor del átomo neutro. Así podremos describir la energía del sistema atómico en términos de su primera y segunda derivadas, que según las ecs. (1-32) y (1-43) se identifican con la electronegatividad y la dureza del sistema, respectivamente.

Dado que la cantidad de carga (fracción electrónica) transferida o aceptada por un átomo en la formación de una molécula es una cantidad pequeña en general, comparada al número total de electrones, podemos proponer un desarrollo de la energía total del sistema atómico $E(z, q)$, donde $q = Z - N$ es la carga del sistema, alrededor del valor del átomo neutro, $E(z, 0)$. Así tenemos

$$E(z, q) = E(z, 0) + q \left. \frac{\partial E}{\partial q} \right|_{q=0} + \frac{q^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial q^2} \right|_{q=0} + \dots \quad (2-1)$$

Para nuestros propósitos la serie infinita puede truncarse, tomando en cuenta sólo los términos indicados arriba, dado que los siguientes son muy pequeños en general. Eso ya ha sido hecho y aplicado en otros contextos con anterioridad, de forma exitosa.⁶⁰

Utilizando las definiciones de electronegatividad y dureza, ecs. (1-32) y (1-43), podemos escribir (2-1) como

$$E(z, q) = E(z, 0) + q\chi + q^2\eta \quad (2-2)$$

Resulta interesante analizar esta ecuación para el caso del potencial de ionización I y la afinidad electrónica, A . Para el primero tenemos

$$\begin{aligned} I &= E(z, +1) - E(z, 0) \\ &= \chi + \eta \end{aligned} \quad (2-3)$$

y para el segundo

$$\begin{aligned} A &= E(z, 0) - E(z, -1) \\ &= \chi - \eta \end{aligned} \quad (2-4)$$

Si ahora sumamos estas dos ecuaciones obtenemos la definición de electronegatividad de Mulliken

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

y si restamos la ec. (2-4) de (2-3) obtenemos la definición de dureza de Parr y Pearson

$$\eta = \frac{1}{2} (I - A) \quad (2-6)$$

que corresponden a las fórmulas de diferencias finitas de la primera y segunda derivada de $E(N)$, respectivamente.

Las ecuaciones (2-3) y (2-4) indican que si encontráramos algún método teórico para evaluar χ y η , automáticamente quedarían determinados I y A . Este primer método⁶² de ataque al problema, en el contexto de la teoría de Kohn y Sham se presenta en los capítulos 3 y 4. Uno de los aspectos más interesantes de este primer método es que se pueden calcular χ y η usando exclusivamente las propiedades del átomo neutro.

Ahora bien, las ecuaciones (2-5) y (2-6) permiten pensar que un segundo método⁶³ sería calcular teóricamente χ y I , y a partir de dichas ecuaciones evaluar A y η . Este método se presenta en el capítulo 5. En el mismo capítulo, haremos una comparación de los resultados que se obtienen para átomos en ambos métodos. El último capítulo muestra algunos valores de electronegatividades moleculares que se obtienen a partir del segundo método.

Cabe mencionar que en ambos métodos, A se calcula en forma indirecta y no a través de un método teórico. Pensamos que esta es una de las mejores maneras de abordar el problema, dado que en general los cálculos de A traen aparejados fuertes problemas de convergencia numérica, pues estamos buscando eigenvalores muy cercanos al cero de energía. En

el caso de afinidades electrónicas negativas, los esquemas numéricos (con el estado de transición) resultan definitivamente no-convergentes. La afinidad electrónica A es la energía que se desprende cuando el átomo neutro acepta un electrón para formar un ión negativo. En general queda tan débilmente unido el último electrón, que efectos que normalmente se consideran menores, juegan un papel clave en la formación del enlace. Estos efectos son básicamente la correlación electrónica y los efectos relativistas a partir de la serie de transición 3d de la tabla periódica. Solamente la inclusión de estos efectos en los modelos teóricos permitirá obtener valores extremadamente precisos.⁶⁴ Aún así, como lo mostraremos en el capítulo 5, nuestra manera indirecta de calcular A , genera resultados muy satisfactorios.

La otra cantidad que es difícil de calcular teóricamente es la dureza, dada su definición como la segunda derivada de la energía. Por ello, en el primer método (cap. 4), la estimaremos mediante un modelo. En el segundo método proponemos determinarla indirectamente por medio de la ec. (2-6).

CAPITULO 3

 χ y η EN LA TEORIA DE KOHN Y SHAM

"One cannot escape the feeling that these mathematical formulae have an independent existence and an intelligence of their own, that they are wiser than we are, wiser even than their discoverers, that we get more out of them than was originally put into them".

HEINRICH HERTZ

3.1 Teoría de funcionales de la densidad spin-polarizada

Si queremos ser más precisos en nuestras descripciones debemos reconocer el hecho de que en general, la verdadera densidad de un sistema no es de un tipo único, sino que en realidad consta de dos componentes, una densidad de spin- α (también llamada "spin hacia arriba" (\uparrow)), y una densidad de spin- β (o spin hacia abajo (\downarrow)), de tal forma que

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (3-1)$$

En cualquier tipo de refinamiento de nuestras teorías, o si queremos ganar precisión en nuestros cálculos, debe utilizarse la densidad de spin (3-1). Excepto para estados 1S , y a veces incluso para estos, se hace necesario o conveniente sustituir los teoremas originales de Hohenberg y Kohn (que tratan la densidad como única) por teoremas similares para cada componente de la densidad por separado. Esta generalización ya ha sido hecha.⁶⁵ Procediendo de esta manera, se encuentra que la energía es un funcional de ambos componentes de la densidad,

$$E = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (3-2)$$

Los métodos y modelos que se han desarrollado a partir de estas ideas, se conocen como las versiones "spin-polarizadas", para distinguirlos de las versiones previas en las que la densidad no se separaba en sus componentes de spin, versiones que se conocen como "spin-restringidas", o "spin no-polarizado".

En general, podemos decir que las versiones spin-polarizado proporcionan resultados más precisos, pero también aumentan considerablemente el tiempo de cómputo y las dificultades numéricas.

En los últimos años, una gran cantidad de técnicas estándar de la TFD se han escrito e implementado en sus versiones spin-polarizado. Un caso particular es el del Método de Kohn y Sham, en cuya versión spin-polarizada se enmarca nuestro análisis de χ y η .

En la siguiente sección discutimos la Teoría de Kohn y Sham, y su derivación.

3.2 La Teoría de Kohn y Sham spin polarizado

Primeramente separamos a la densidad total del sistema atómico en sus componentes de spin, ec. (3-1):

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$$

Ahora bien, la primera suposición de la teoría de Kohn y Sham es que cada componente de la densidad puede escribirse en la forma

$$\rho_{\uparrow}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\uparrow}} m_{i\uparrow} \phi_{i\uparrow}^*(\vec{r}) \phi_{i\uparrow}(\vec{r}) \quad (3-3)$$

y una expresión similar para $\rho_{\downarrow}(\bar{r})$. Aquí, el conjunto $\{\phi_{i\uparrow}\}$ son los llamados "spin-orbitales de Kohn y Sham"; $m_{i\uparrow}$ es su ocupación, y la suma de los cuadrados de estos spin orbitales da la densidad exacta del sistema.

En estos términos, la energía de intercambio y correlación en la aproximación de densidad local, ec. (1-22), puede escribirse como

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \frac{1}{2} \int [\rho_{\uparrow}(\bar{r}) U_{xc\uparrow}(\bar{r}) + \rho_{\downarrow}(\bar{r}) U_{xc\downarrow}(\bar{r})] d\tau \quad (3-4)$$

donde $U_{xc\uparrow}$ es la energía de intercambio-correlación por electrón de spin \uparrow .

De manera análoga, se pueden escribir las generalizaciones de los demás componentes de la energía en su versión spin polarizado. Utilicemos ahora la ec. (3-4) en (1-21), escribiendo $\rho_{\uparrow}(\bar{r})$ en la forma indicada en (3-3). De esta manera podemos escribir la energía total del sistema como

$$E_v[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \sum_{\gamma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N_{\gamma}} m_{i\gamma} \int \phi_{i\gamma}^*(\bar{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{|\bar{r}|} \right] \phi_{i\gamma}(\bar{r}) d\tau + \quad (3-5)$$

$$+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\bar{r})\rho(\bar{r}')}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\tau d\tau' + \frac{1}{2} \sum_{\gamma=\uparrow,\downarrow} \int \rho_{\gamma}(\bar{r}) U_{xc\gamma}(\bar{r}) d\tau$$

La ec. (3-5) es la versión polarizada explícita de la ec. (1-21). Esta ecuación es la expresión más general para el funcional de energía total en el método de Kohn y Sham spin polarizado. Lo único que nos falta para hacer operativa esta ecuación es proponer o modelar una forma explícita para $U_{xc\gamma}(\bar{r})$ y determinar posteriormente en forma variacional el conjunto de spin-orbitales $\{\phi_{i\gamma}(\bar{r})\}$ óptimo, es decir, aquel que nos da un mínimo en la energía total $E_v[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$.

Han sido muchos los modelos de $U_{xc\mu}$ que han aparecido en la literatura. En el presente trabajo se utilizan dos de ellos. Primero, el del llamado modelo X_α que utiliza la $U_{xc\mu}$ correspondiente a un gas de electrones libres. El segundo, es el modelo de Gunnarsson-Lundqvist⁶⁶ que sí incluye explícitamente efectos de correlación, aunque de manera aproximada. Más adelante los discutiremos en forma más detallada. Por lo pronto, dejemos indefinida a $U_{xc\mu}$ en la ec. (3-5) y tomemos su variación, sujeta a la restricción de que el conjunto de $\{\phi_{i\mu}\}$ sea ortonormal,

$$\int \phi_{i\mu}^*(\vec{r}) \phi_{j\mu}(\vec{r}) d\tau = \delta_{ij} \quad (3-6)$$

El resultado que se obtiene son las ecuaciones de Euler conocidas por el nombre de ecuaciones de Kohn-Sham spin polarizado

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_\mu(\vec{r}) \right] \phi_{i\mu}(\vec{r}) = \epsilon_{i\mu} \phi_{i\mu}(\vec{r}) \quad (3-7)$$

donde $V_\mu(\vec{r})$ es un potencial efectivo dado por

$$V_\mu(\vec{r}) = -\frac{Z}{|\vec{r}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' + V_{xc\mu}(\vec{r}) \quad (3-8)$$

y

$$V_{xc\mu}(\vec{r}) = \frac{\frac{1}{2} \int \rho_\mu U_{xc\mu}}{\delta \rho_\mu} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho_\mu} \quad (3-9)$$

Los $\epsilon_{i\mu}$ son los multiplicadores de Lagrange indeterminados asociados

a la restricción. Las ecs. (3-7) son N_f ecuaciones integro-diferenciales tipo Schrödinger !pero monoeléctricas!

Una vez obtenidas las ecuaciones fundamentales del método de Kohn y Sham, en forma totalmente general, pasamos a describir someramente los modelos específicos mencionados arriba. Sin embargo; cabe notar que hasta aquí el método de Kohn y Sham es totalmente exacto, en principio.³⁴ Lo único que tendríamos que hacer para obtener resultados 100% correctos sería conseguirnos la $U_{xc\beta}$ exacta, aunque huelga decir que eso no ha sido posible hasta ahora. Por ello es que en la práctica tenemos que acudir a aproximaciones de $U_{xc\beta}$.

Estas consisten en lo siguiente:

(a) Modelo X_α . Se toma el resultado del gas de electrones libres,⁴⁶

$$U_{xc\beta}(\bar{r}) = -\frac{9}{2} \alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho_\beta(\bar{r}) \right]^{1/3} = U_{X_\alpha} \quad (3-10)$$

que al sustituirse en (3-9) da

$$V_{xc\beta}(\bar{r}) = -3\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho_\beta(\bar{r}) \right]^{1/3} = V_{X_\alpha} \quad (3-11)$$

El parámetro α toma valores entre 2/3 y 1.0 y se puede determinar de varias formas. La que se utiliza en todos los cálculos del presente trabajo es la que se fija de acuerdo al teorema virial

$$\frac{V_{HF}(\{\phi_i^{X_\alpha}\})}{T_{HF}(\{\phi_i^{X_\alpha}\})} = -2 \quad (3-12)$$

y que fueron tabulados primeramente por K.Schwarz.⁶⁷

(b) Potencial de Gunnarsson-Lundqvist, $V_{X_{GL}}$.

Este modelo de potencial contiene explícitamente efectos de correlación.⁶⁶ Se propone directamente un modelo para $V_{X_{c_H}}(\bar{r})$, en la ec. (3-7), que consiste en

$$V_{X_{c_H}}(\bar{r}) \approx V_{X_{GL}}(\bar{r}) = \beta(r_s) V_{X_{c_H}}^S(\bar{r}) \quad (3-13)$$

$V_{X_{c_H}}^S$ es el potencial de Slater dado por

$$V_{X_{c_H}}^S(\bar{r}) = -3 \left[\frac{3}{4\pi} \rho_H(\bar{r}) \right]^{1/3} \quad (3-14)$$

$$y \quad \beta(r_s) = \frac{2}{3} \left[1 + 0.0316 r_s \ln \left(\frac{r_s + 24.3}{r_s} \right) \right] \quad (3-15)$$

donde r_s es el famoso parámetro del gas de electrones libres

$$r_s = \left[\frac{8}{3} \pi \rho_H(\bar{r}) \right]^{-1/3} \quad (3-16)$$

Es interesante observar que el potencial de Gunnarsson-Lundqvist es universal (independiente de Z).

3.3 Significado del eigenvalor ϵ_{i_H} en la Teoría de Kohn y Sham

Cuando derivamos la ec. (3-7) mencionamos que los eigenvalores ϵ_{i_H} que aparecen, son multiplicadores de Lagrange indeterminados, asociados a la restricción de ortonormalidad. Resulta sumamente interesante que dichos eigenvalores tienen en el método de Kohn y Sham un significado totalmente distinto a sus semejantes en el método de Hartree-Fock.⁵⁹ Recordemos que en este último método, el Teorema de Koopmans⁷⁰ permite demostrar que el

eigenvalor del i -ésimo orbital es igual al negativo del potencial de ionización asociado. En contraste, en esta sección demostraremos que el eigenvalor en el Método de Kohn y Sham, independientemente de la forma detallada de $E_{xc}[\rho]$, es igual a la derivada de la energía total con respecto a la ocupación del spin-orbital correspondiente; $\epsilon_{i\mu} = \left(\frac{\partial E}{\partial m_{i\mu}} \right)_{m_{i\mu} \neq m_{j\mu}}$.

La primera demostración general de esto fue presentada por Janak.⁶⁹ La idea es la siguiente. Procedamos a la variación de la energía total (3-5), respecto a una de las ocupaciones orbitales $m_{i\mu}$, permitiendo la relajación de los orbitales, es decir, resolviendo simultáneamente en forma auto-consistente las ecs. (3-7) y (3-3). Para simplicidad, escribamos primero a (3-5) en forma más compacta y con una $E_{xc}[\rho]$ totalmente general, tal como se hizo en (1-21).

$$E_v[\rho] = T + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3-17)$$

donde

$$U[\rho] = V_{me}[\rho] + J[\rho]$$

y

$$T = \sum_{i=1}^{N_M} m_{i\mu} t_i \quad (3-18)$$

con
$$t_i = \int \phi_{i\mu}^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_{i\mu} d\tau \quad (3-19)$$

A su vez, re-escribamos las ecs. de Kohn y Sham, (3-7) como

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_H(\bar{r}) + V_{xc}(\bar{r}) \right] \phi_{i\mu}(\bar{r}) = \epsilon_{i\mu} \phi_{i\mu}(\bar{r}) \quad (3-20)$$

donde $V_H(\vec{r})$ es el potencial Coulómbico clásico definido por

$$V_H(\vec{r}) = -\frac{Z}{|\vec{r}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' \quad (3-21)$$

Si multiplicamos a (3-20) por $\phi_{i\beta}^*(\vec{r})$ e integramos, usando después la ortogonalidad del $\{\phi_{i\beta}\}$ obtenemos

$$\int \phi_{i\beta}^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_{i\beta}(\vec{r}) d\tau = \epsilon_{i\beta}$$

De aquí podemos extraer otra relación para t_i , usando (3-19),

$$t_i = \epsilon_{i\beta} - \int \phi_{i\beta}^* (V_H + V_{xc}) \phi_{i\beta} d\tau \quad (3-22)$$

Ahora sí, tomemos la derivada de (3-17), respecto a $m_{i\beta}$, utilizando (3-18) y recordando que $U[\beta]$ y $E_{xc}[\beta]$ dependen en las $m_{i\beta}$ a través de (3-3), para obtener:

$$\frac{\partial E}{\partial m_{i\beta}} = t_i + \sum_j m_{j\beta} \frac{\partial t_j}{\partial m_{i\beta}} + \frac{\partial U}{\partial m_{i\beta}} + \frac{\partial E_{xc}}{\partial m_{i\beta}} \quad (3-23)$$

Los últimos dos términos del lado derecho deben evaluarse utilizando la "regla de la cadena" generalizada a derivadas funcionales,⁶⁸

$$\frac{\partial U}{\partial m_{i\beta}} = \int \frac{\delta U}{\delta \beta_{\beta}} \frac{\partial \beta_{\beta}}{\partial m_{i\beta}} d\tau \quad (3-24)$$

De manera inmediata obtenemos que

$$\frac{\delta U}{\delta \rho_H} = V_H \quad (3-25)$$

Por otro lado, usando (3-3):

$$\frac{\partial \rho_H}{\partial m_{iH}} = \phi_{iH}^* (\bar{r}) \phi_{iH} (\bar{r}) + \sum_j m_{jH} \frac{\partial (\phi_{jH}^* \phi_{jH})}{\partial m_{iH}} \quad (3-26)$$

Luego,

$$\frac{\partial U}{\partial m_{iH}} = \int V_H \left[i |\phi_{iH}|^2 + \sum_j m_{jH} \frac{\partial |\phi_{jH}|^2}{\partial m_{iH}} \right] d\tau \quad (3-27)$$

De manera análoga se puede evaluar $\partial E_{xc} / \partial m_{iH}$ en (3-23), obteniéndose un resultado semejante. Sustituyendo todo en (3-23) tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial m_{iH}} = & t_i + \sum_j m_{jH} \frac{\partial t_j}{\partial m_{iH}} + \\ & + \int (V_H + V_{xc}) \left[i |\phi_{iH}|^2 + \sum_j m_{jH} \frac{\partial |\phi_{jH}|^2}{\partial m_{iH}} \right] d\tau \end{aligned} \quad (3-28)$$

Sustituimos ahora (3-22) en (3-28),

$$\frac{\partial E}{\partial m_{iH}} = \epsilon_{iH} + \sum_j m_{jH} \frac{\partial t_j}{\partial m_{iH}} + \int (V_H + V_{xc}) \sum_j m_{jH} \frac{\partial |\phi_{jH}|^2}{\partial m_{iH}} d\tau$$

Reagrupando,

$$\frac{\partial E}{\partial m_{i\mu}} = \epsilon_{i\mu} + \sum_j m_{j\mu} \left[\frac{\partial t_j}{\partial m_{i\mu}} + \int (V_H + V_{xc}) \frac{\partial |\phi_{j\mu}|^2}{\partial m_{i\mu}} d\tau \right] \quad (3-29)$$

Sólo necesitamos ahora una expresión para $\partial t_j / \partial m_{i\mu}$. Esta puede derivarse a partir de (3-19):

$$\frac{\partial t_j}{\partial m_{i\mu}} = \int \frac{\partial \phi_{j\mu}^*}{\partial m_{i\mu}} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_{j\mu} d\tau + \int \phi_{j\mu}^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \frac{\partial \phi_{j\mu}}{\partial m_{i\mu}} d\tau$$

Esta puede re-escribirse en forma compacta como

$$\frac{\partial t_j}{\partial m_{i\mu}} = \int \frac{\partial \phi_{j\mu}^*}{\partial m_{i\mu}} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_{j\mu} d\tau + \text{c.c.} \quad (3-30)$$

donde c.c. significa un término complejo conjugado del que le precede.

Usando (3-30) en (3-29),

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial m_{i\mu}} = \epsilon_{i\mu} + \sum_j m_{j\mu} \int & \left[\frac{\partial \phi_{j\mu}^*}{\partial m_{i\mu}} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_{j\mu} + \right. \\ & \left. + \text{c.c.} + (V_H + V_{xc}) \frac{\partial |\phi_{j\mu}|^2}{\partial m_{i\mu}} \right] d\tau \end{aligned}$$

que se puede escribir como

$$\frac{\partial E}{\partial m_{i\mu}} = \epsilon_{i\mu} + \sum_j m_{j\mu} \left[\int \frac{\partial \phi_{j\mu}^*}{\partial m_{i\mu}} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_H + V_{xc} \right) \phi_{j\mu} d\tau + \text{c.c.} \right]$$

Sin embargo, si usamos la ec. (3-20) vemos que el segundo término desaparece pues

$$\sum_j m_{j\mu} \epsilon_{j\mu} \frac{\partial}{\partial m_{i\mu}} \int |\phi_{j\mu}|^2 d\tau = 0$$

al aplicar la condición de ortonormalidad (3-6) del $\{\phi_{i\mu}\}$.

Así pues, finalmente hemos obtenido, como se había anunciado, que

$$\epsilon_{i\mu} = \left(\frac{\partial E}{\partial m_{i\mu}} \right)_{m_{i\mu} \neq m_{j\mu}} \quad (3-31)$$

Nótese que efectivamente toda la derivación ha sido independiente de cualquier modelo para $E_{xc}[\rho]$. Por eso es que la ec. (3-31) puede aplicarse de igual manera tanto al modelo X_α como al de Gunnarsson-Lundqvist.

La relevancia que tiene la ec. (3-31) para nuestro estudio de electro-negatividad y dureza es la siguiente. Cuando se consideran todos los spin orbitales que intervienen en el proceso de pasar del ión positivo al negativo, se encuentra que al combinar la ec. (3-31) con (1-32), $\chi = -\mu = -(\partial E / \partial N)_v$ es posible expresar las electronegatividades atómicas en términos de los multiplicadores de Lagrange $\epsilon_{i\mu}$. Esta idea se propuso originalmente por Bartolotti, Gadre y Parr, BGP,⁴⁸ como se ha discutido brevemente al final de la sección (1.1.2). En el capítulo 5, se presenta como aportación original una extensión y mejora del método de BGP. Se verá entonces que el caso más sencillo corresponde a aquellos átomos de capa abierta en los que interviene un solo spin-orbital en el proceso mencionado, como se ilustra en el siguiente diagrama.

Ión positivo	Atomo neutro	Ión negativo
----- ----- $\epsilon_{i,j}$ ----- ----- XX	----- ----- $\epsilon_{i,j}$ $\frac{X}{\text{-----}}$ ----- XX	----- ----- $\epsilon_{i,j}$ $\frac{XX}{\text{-----}}$ ----- XX

Veremos que para este caso la electronegatividad queda dada por

$$\chi = -\epsilon_{i,j} \quad (3-32)$$

Esta ecuación se deriva en la sección 5.2.

3.4 Significado de $(\partial^2 E / \partial m_{i,j}^2)$ en la Teoría de Kohn y Sham

En la sección anterior hemos encontrado que la primera derivada de la energía total respecto a la ocupación del spin-orbital, en la teoría de Kohn y Sham, es igual al eigenvalor $\epsilon_{i,j}$ correspondiente, ec. (3-31). A su vez, para el caso de átomos de capa abierta con un solo orbital participante en el proceso de pasar del ión positivo al negativo, el negativo del eigenvalor $\epsilon_{i,j}$ es idéntico a la electronegatividad, ec. (3-32).

De manera completamente análoga, en el caso de la dureza, η , definida por la ec. (1-43) como

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_Z \quad (3-33)$$

podemos relacionarla con la segunda derivada de la energía respecto a una de las ocupaciones spin-orbitales, $(\partial^2 E / \partial m_{i,j}^2)$. Sin embargo, hasta

ahora no se ha dicho nada sobre esta segunda derivada así que un análisis de ella es imprescindible, tal como se hizo en el caso de la primera derivada en la sección anterior.

Ahora bien, si a la hora de calcular $(\partial^2 E / \partial m_{i\mu}^2)$ directamente del funcional (3-17) permitimos la relajación de los orbitales, como se explica en la sección anterior, la expresión final contiene términos sumamente complicados que proceden del potencial efectivo, ec. (3-8). La evaluación numérica de estos términos implica un gran esfuerzo de cómputo y de esta manera no es posible obtener una interpretación simple de la dureza en términos de otras propiedades atómicas.

Una primera alternativa a este problema sería simplemente no incluir los efectos de relajación al evaluar $(\partial^2 E / \partial m_{i\mu}^2)$. Gázquez y Ortiz^{62(b)}

han realizado un minucioso estudio sobre esto. Ellos demuestran que aunque es posible obtener resultados sumamente interesantes, mientras no se incluyan dichos efectos no es posible pasar del nivel de la aproximación de Koopmans. Tal parece entonces que si queremos obtener valores precisos de la segunda derivada, y consiguientemente de la dureza y otras propiedades atómicas y moleculares que dependan de ésta, tenemos que ingeniarnos para hallar la manera adecuada y simple, si es posible, de incluir los efectos de relajación en la segunda derivada.

Así pues, la segunda alternativa sería abandonar la idea de atacar directamente el problema de evaluar $(\partial^2 E / \partial m_{i\mu}^2)$ y dado que de (3-31) podemos escribir

$$2\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial m_{i\mu}^2} \right) = \left(\frac{\partial \epsilon_{i\mu}}{\partial m_{i\mu}} \right) \quad (3-34)$$

procurar mejor analizar como varía el eigenvalor $\epsilon_{i\mu}$ en función de la ocupación, $m_{i\mu}$. En el siguiente capítulo presentamos este estudio.

CAPITULO 4

ESTADO DE TRANSICION SIMULADO

"If my theory of relativity is proven succesful, Germany will claim me as a German and France will declare that I am a citizen of the world. Should my theory prove untrue, France will say I am a German and Germany will declare that I am a Jew".

ALBERT EINSTEIN

Al final del capítulo anterior se ha discutido que el intento de evaluar directamente $(\partial^2 E / \partial m_{ij}^2)$ presenta muchas dificultades, si se incluye la relajación, y por ello se ha planteado el camino alternativo de evaluar la primera derivada del eigenvalor E_{ij} respecto a la ocupación m_{ij} , dada (3-34).

A continuación mostraremos que una manera de hacer esto es desarrollando un modelo simple,^{62(a)} basado en efectos de apantallamiento para simular el estado de transición (ver sección 5.2), el cual se obtiene exclusivamente en términos de propiedades del estado basal del sistema. De esta manera se resuelve el problema indicado anteriormente, pues la buena concordancia con resultados experimentales⁴⁸ sugiere que el procedimiento del estado de transición simula los efectos de relajación^{71,77}.

El punto de partida es reemplazar del potencial efectivo $V_j(\vec{r})$ en las ecs. de Kohn y Sham, (3-7), las interacciones Coulómbicas y de intercambio por una constante de apantallamiento promedio S , cuyo valor será función de la ocupación m_{ij} . Dichas ecuaciones quedan entonces como

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{(Z - S(m_{ij}))}{r} \right] \phi_{ij} = E_{ij} \phi_{ij} \quad (4-1)$$

Dado que estas son ecuaciones mono-electrónicas tipo hidrogenoide, sus eigenvalores quedan dados por

$$\epsilon_{i\mu}(m_{i\mu}) = -\frac{1}{2} \frac{[Z - S(m_{i\mu})]^2}{\nu_{i\mu}^2} \quad (4-2)$$

donde $\nu_{i\mu}$ es el número cuántico principal del i-ésimo spin-orbital.

A partir de la ec. (4-2), vemos que la diferencia entre el eigenvalor del átomo neutro $\epsilon_{i\mu}(m_{i\mu}^0)$ y el eigenvalor correspondiente al estado de transición ET, $\epsilon_{i\mu}(m_{i\mu}^T)$, ($m_{i\mu}^0$ y $m_{i\mu}^T$ son las ocupaciones del i-ésimo spin-orbital en el estado basal y de transición respectivamente) es

$$\epsilon_{i\mu}(m_{i\mu}^T) - \epsilon_{i\mu}(m_{i\mu}^0) = \frac{1}{2} \frac{[Z - S(m_{i\mu}^0)]^2 - [Z - S(m_{i\mu}^T)]^2}{\nu_{i\mu}^2} \quad (4-3)$$

Recordemos ahora cuáles son los valores a la frontera que toma el potencial efectivo en las ecuaciones de Kohn y Sham, ecs. (3-8). Sabemos que el potencial correcto va como $-Z/r$ cuando $r \rightarrow 0$ y como $-(Z \cdot N + 1)/r$ cuando $r \rightarrow \infty$, (este comportamiento asintótico no es obedecido por el potencial χ_α , que va como $-(Z - N)/r$ cuando $r \rightarrow \infty$, porque el potencial de intercambio decae exponencialmente. Sin embargo, en lo que sigue supondremos el comportamiento correcto). Esto quiere decir que, en términos del potencial apantallado simple de la ec. (4-1), la constante de apantallamiento $S(m_{i\mu})$ va a cero cuando $r \rightarrow 0$, y va como $(N-1)$ cuando $r \rightarrow \infty$. Por lo tanto, si tomamos el promedio aritmético entre estos valores extremos, $S(m_{i\mu}) \approx (N-1)/2$, lo que nos conduce a

$$S(m_{i\mu}^T) - S(m_{i\mu}^0) = \frac{1}{2} (m_{i\mu}^T - m_{i\mu}^0) \quad (4-4)$$

Por otro lado, recordemos que para un orbital hidrogenoide, el valor esperado de r^{-1} para el i-ésimo orbital queda dado por

$$\langle r^{-1} \rangle_{i\gamma} = \frac{Z - S(m_{i\gamma})}{\nu_{i\gamma}^2} \quad (4-5)$$

Sustituyendo las dos últimas relaciones en la ec. (4-3) obtenemos

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{i\gamma}(m_{i\gamma}^T) = & \mathcal{E}_{i\gamma}(m_{i\gamma}^0) + \frac{1}{2}(m_{i\gamma}^T - m_{i\gamma}^0) \langle r^{-1} \rangle_{i\gamma} - \\ & - \frac{(m_{i\gamma}^T - m_{i\gamma}^0)^2}{8 \nu_{i\gamma}^2} \end{aligned} \quad (4-6)$$

La ec. (4-6) es de suma importancia en nuestro análisis, pues vemos que permite expresar al eigenvalor del estado de transición exclusivamente en términos de propiedades del estado basal neutro del átomo.

En el siguiente capítulo veremos que a partir de esta fórmula (que contiene los efectos de relajación) podremos desarrollar una expresión simple para la dureza atómica. Por lo pronto presentaré una aplicación diferente de esta fórmula, al cálculo de energías de ionización orbitales $I_{i\gamma}$. Los resultados excelentes que se obtienen, al comparar contra otros métodos teóricos y contra los valores experimentales, son el mejor apoyo al modelo de estado de transición simulado que hemos desarrollado, y permitirán redondear este capítulo como un estudio general de $\mathcal{E}_{i\gamma}$ en función de $m_{i\gamma}$.

Esta extensión se desarrolla en el contexto del método de Hartree-Fock-Slater, HFS²⁹ y el método Hiper-Hartree-Fock HHF.^{72,46} El método HFS es en esencia el método X_α , aunque su derivación original parte de ideas diferentes. Para la energía de ionización orbital $I_{i\gamma}$, $(m_{i\gamma}^T - m_{i\gamma}^0) = -1/2$ y si usamos (3-31) y (4-6) obtenemos para el caso HFS que

$$I_{i\gamma} = -\mathcal{E}_{i\gamma}^{\text{HFS}}(m_{i\gamma}^0) + \frac{1}{4} \langle r^{-1} \rangle_{i\gamma}^{\text{HFS}} + \frac{1}{32 \nu_{i\gamma}^2} \quad (4-7)$$

Veamos ahora qué ocurre en el método HHF. Este fue desarrollado por

Slater^{46,72} como una extensión del método Hartree-Fock normal,⁵⁹ pero que permitiese la posibilidad de variar en forma continua el número de electrones. La idea central consiste en expresar la energía del átomo como un promedio sobre todos los multipletes de la configuración electrónica. La expresión que se encuentra es

$$E_{\text{PROM}} = \sum_{\gamma} \sum_i \left[m_{i\gamma} I(i) + \frac{1}{2} m_{i\gamma} (m_{i\gamma} - 1) J(i) \right] + \sum_{\substack{\text{PARES} \\ i, j; i \neq j}} m_{i\gamma} m_{j\gamma} K(i, j) \quad (4-8)$$

donde $I(i)$ es una integral mono-electrónica, $J(i)$ está dada por

$$J(i) = \int \frac{|\phi_{i\gamma}(\bar{r})|^2 |\phi_{i\gamma}(\bar{r}')|^2}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\tau d\tau' \quad (4-9)$$

y es la integral de auto repulsión, y $K(i, j)$ es una integral bi-electrónica. Tanto $I(i)$ como $K(i, j)$ se definen en la ref. [72] y su forma explícita no es relevante para este análisis.

La minimización de esta energía promedio respecto a los spin-orbitales, sujeta a la restricción de ortonormalidad (3-6), permite obtener ecuaciones de Euler monoeléctricas que contienen, por supuesto, multiplicadores de Lagrange indeterminados que están dados por

$$\epsilon_{i\gamma} = I(i) + (m_{i\gamma} - 1)J(i) + \sum_{j \neq i} m_{j\gamma} K(i, j) \quad (4-10)$$

Ahora bien, tomemos la variación de la energía total (4-8), con respecto a una de las ocupaciones spin-orbitales, permitiendo la relajación de los orbitales, en forma totalmente análoga a los argumentos de la sección (3-3). Para ello podemos pensar que la energía total E_{prom} es fun-

ción de las $m_{i\mu}$ y un funcional de los $\phi_{i\mu}$. En ese caso

$$\frac{\partial E_{\text{PRCH}}}{\partial m_{i\mu}} = \left(\frac{\partial E_{\text{PRCH}}}{\partial m_{i\mu}} \right)_{\phi_{i\mu}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} \int \left(\frac{\delta E_{\text{PRCH}}}{\delta \phi_{j\mu}} \right) \left(\frac{\partial \phi_{j\mu}}{\partial m_{i\mu}} \right) d\tau \quad (4-11)$$

Dado que E_{prom} es estacionaria respecto a variaciones en los $\phi_{j\mu}$ cuando se satisface la ecuación variacional (o de Euler) (4-10), se tiene que $(\delta E_{\text{PRCH}} / \delta \phi_{j\mu}) = 0$. Usando esto en (4-11) obtenemos

$$\frac{\partial E_{\text{PRCH}}}{\partial m_{i\mu}} = \left(\frac{\partial E_{\text{PRCH}}}{\partial m_{i\mu}} \right)_{\phi_{i\mu}}$$

y utilizando las ecs. (4-8) y (4-10) obtenemos que, en el método HHF

$$\left(\frac{\partial E^{\text{HHF}}}{\partial m_{i\mu}} \right)_{m_{i\mu} \neq m_{j\mu}} = \epsilon_{i\mu} + \frac{1}{2} J(i) \quad (4-12)$$

donde $J(i)$ está dada por (4-9). Nótese el contraste con la ec. (3-31) para el método HFS.

Podemos ahora obtener una expresión para el eigenvalor del estado de transición, si combinamos la ec. (4-12) con la (4-6). Esto da

$$\begin{aligned} \epsilon_{i\mu}^{\text{HHF}}(m_{i\mu}^{\text{T}}) &= \epsilon_{i\mu}^{\text{HHF}}(m_{i\mu}^{\text{c}}) + \frac{1}{2} J(i) + \\ &+ \frac{1}{2} (m_{i\mu}^{\text{T}} - m_{i\mu}^{\text{c}}) \langle r^{-1} \rangle_{i\mu} - \frac{(m_{i\mu}^{\text{T}} - m_{i\mu}^{\text{c}})^2}{8 \nu_{i\mu}^2} \end{aligned} \quad (4-13)$$

Para obtener (4-13) se tiene que suponer que la $J(i)$, que debiera evaluarse con los orbitales del estado de transición, puede aproximarse por los co-

TABLA 4.1 Energías de Ionización Orbitales para varios átomos (unidades atómicas).

Atomo	Orbital	Hartree-Fock			Exp ^b	Hartree-Fock-Slater ^d		
		Koopmans ^a	TS ^b	Nuestro ^c		Koopmans	TS	Nuestro
He	1s	0.9179	0.8575	0.8581	0.9037	1.0918	0.9824	1.0354
Be	1s	4.7326	4.5211	4.5245	4.45	5.0673	4.7315	4.8882
	2s	0.3092	0.2929	0.2761	0.343	0.3701	0.3376	0.3398
Ne	1s	32.7724	31.9110	32.2223	31.98	33.4298	32.2396	32.8859
	2s	1.9304	1.8040	1.8354	1.78	1.8225	1.6601	1.7314
	2p	0.8504	0.7229	0.7158	0.7926	0.9696	0.8185	0.8556
Ar	1s	118.6098	117.4011	117.569	117.81	119.572	117.8065	118.5360
	2s	12.3221	11.9303	12.1207	11.99	11.924	11.4829	11.7257
	2p	9.5714	9.2536	9.1768	9.21	9.7048	9.2146	9.3591
	3s	1.2774	1.2133	1.2037	1.08	1.1836	1.0946	1.1139
	3p	0.5910	0.5686	0.5139	0.5792	0.6345	0.5705	0.5719

^a Valores tomados de la Ref. (73).

^b Valores tomados de la Ref. (75).

^c Ecuación (4-13), utilizando los datos de la Ref. (73).

^d Los datos se obtuvieron mediante un cálculo X_{α} auto-consistente, spin^{NO} polarizado, utilizando los valores de α reportados en la Ref. (67). Para la aproximación de Koopmans en el contexto del Metodo X_{α} , véase la Ref. (76).

entonces el estado de transición se define como

$$1s^{\frac{(a+a')}{2}} 2s^{\frac{(b+b')}{2}} 2p^{\frac{(c+c')}{2}} \dots$$

donde a, b y c representan los números de ocupación, y de acuerdo con la ec. (3-31) la energía de dicha transición queda dada por

$$\Delta E = (a' - a)\epsilon(m_{1s}^T) + (b' - b)\epsilon(m_{2s}^T) + (c' - c)\epsilon(m_{2p}^T) + \dots \quad (4-16)$$

donde los $\epsilon(m_i^T)$ son los multiplicadores de Lagrange del estado de transición. De esta manera, si sustituimos la ec. (4-6) en el caso de HFS y la ec. (4-13) en el de HHF, en la ec. (4-16), uno puede estimar la energía de excitación usando exclusivamente información del estado basal del átomo.

En la Tabla 4-2 presentamos los resultados obtenidos para energías de transición multielectrónicas en la región de los rayos X. Puede verse que, en general, el estado de transición simulado concuerda mejor con los valores obtenidos con el estado de transición y los obtenidos a través de diferencias de energías totales, que los de la aproximación de Koopmans.

Nos parece que los resultados obtenidos y presentados en este capítulo, indican claramente que el modelo de estado de transición simulado resulta extremadamente útil para determinar energías de ionización y de transición utilizando exclusivamente información del estado basal neutro. Esto podrá entenderse en parte, en el siguiente capítulo, donde demostraremos cómo este modelo simple basado en efectos de apantallamiento puede aplicarse a la derivación de una expresión para las durezas atómicas.

TABLA 4.2 Comparación de las energías de transición de rayos X, bi y tri-electrónicas, para varios átomos. (Unidades Atómicas).

Atomo	(estado inicial, final)	Hartree-Fock			Hartree-Fock-Slater		
		Koopmans ^a	ΔE_{SCF}^b	Nuestro ^c	Koopmans ^d	TS ^b	Nuestro ^d
N	(1s ⁻² 2p ⁻¹ , 2s ⁻¹ 2p ⁻²)	29.86	32.23	32.25	30.82	32.19	33.20
Ne	(1s ⁻² 2p ⁻² , 2s ⁻¹ 2p ⁻³)	62.76	66.37	65.27	64.07	66.22	66.53
K	(1s ⁻² 2p ⁻⁴ , 2s ⁻¹ 2p ⁻⁵)	241.06	253.38	240.93	243.36	254.19	243.17
Fe	(1s ⁻² 2p ⁻² , 2s ⁻¹ 2p ⁻³)	463.39	476.59	468.60	466.30	477.55	471.43
Ni	(1s ⁻² 2p ⁻² , 2s ⁻¹ 2p ⁻³)	540.38	554.90	552.03	543.45	555.82	555.01
Si	(1s ⁻¹ 2p ⁻¹ , 2s ⁻²)	60.76	60.60	58.65	62.25	61.59	60.19
Ca	(1s ⁻¹ 2p ⁻¹ , 2s ⁻²)	129.35	130.24	126.16	131.44	130.97	128.28
Ti	(1s ⁻¹ 2p ⁻¹ , 2s ⁻²)	158.22	159.60	154.60	160.48	160.11	156.95
Si	(1s ⁻¹ 2s ⁻² , 2p ⁻³)	68.36	--	65.54	68.25	58.83	65.32
Ca	(1s ⁻¹ 2s ⁻² , 2p ⁻³)	142.12	--	137.69	141.82	120.57	137.37

^a Ver nota (a) en la Tabla 4.1

^b Estos valores provienen de la REF. (77).

^c Los datos requeridos se tomaron de la Ref.(73).

^d Ver nota (d) en la Tabla 4.1

CAPITULO 5

RESULTADOS PARA ATOMOS

"It is a pleasant surprise to him (the pure mathematician) and an added problem if he finds that the arts can use his calculations, or that the senses can verify them, much as if a composer found that the sailors could heave better when singing his songs".

GEORGE SANTAYANA

A lo largo de este trabajo hemos venido discutiendo el hecho de que tanto la electronegatividad χ como el potencial de ionización I , son relativamente sencillos de calcular en el formalismo de Kohn y Sham. Por otro lado, la afinidad electrónica A , y la dureza η presentan un número considerable de dificultades al intentar su cálculo, como se discute en el capítulo 2.2.

Dada esta situación, en el presente trabajo hemos decidido analizar dos alternativas. La primera, que llamaremos Método I, parte del modelo de estado de transición simulado que se desarrolló en el capítulo anterior, para encontrar una expresión simple para η . Encontramos que $\eta \sim \langle r^{-1} \rangle_{i\uparrow}$, el valor esperado de r^{-1} del más alto orbital atómico ocupado. Esto, junto con la ec. (3-32) que indica que, para aquellos átomos de capa abierta en los que solamente un spin orbital se llena al pasar del ión positivo al negativo, la electronegatividad está dada por $\chi = -\epsilon_{i\uparrow}$; nos permitirá calcular I y A a través de las ecs. (2-3) y (2-4) utilizando exclusivamente datos del átomo en su estado basal neutro, es decir, que sólo requerimos de un cálculo numérico.

La segunda alternativa sería pensar que, dado que I y χ son rela-

tivamente sencillos de calcular, pues proceder directamente a su cálculo, generando un método que permita generalizar la ec.(3-32) para poder calcular la electronegatividad de cualquier átomo. Una vez determinados I y χ , podemos evaluar η y A indirectamente, utilizando las ecs. (2-5) y (2-6). A esta segunda manera de proceder le llamaremos Método II. El relativo inconveniente de este método es que requiere efectuar el cálculo de I y de χ por separado, es decir hay que efectuar dos cálculos numéricos.

Los resultados obtenidos por ambos métodos son comparables en calidad y en general concuerdan muy bien con los resultados experimentales. Seguidamente presentamos una comparación de resultados de ambos métodos para unos cuantos casos de capa abierta con un solo spin orbital, donde corroboramos lo anterior. En base a que el método II contiene en su formalismo la extensión a átomos de capa cerrada, lo hemos escogido para al final de este capítulo presentar los resultados que se obtienen en su contexto para el cálculo de χ , I , A y η de 86 átomos, desde el Hidrógeno al Radón, utilizando dos aproximaciones diferentes al funcional de intercambio-correlación, los modelos X_α y el de Gunnarsson-Lundqvist, que discutimos en el Capítulo 3.2. Estos cálculos se llevan a cabo en el contexto de la teoría spin-polarizado.

5.1 Método I⁶²

Primeramente necesitamos utilizar el modelo de estado de transición simulado desarrollado en el capítulo anterior, para encontrar una expresión para las durezas atómicas η . El procedimiento es el siguiente. Comencemos por escribir la ec. (4-6), que nos da el eigenvalor del estado de transición en términos de propiedades del estado basal neutro, en función de la carga del spin orbital, $q = (m_{i\uparrow}^o - m_{i\uparrow}^T)$, de tal manera que

$$\epsilon_{i\uparrow}(q) = \epsilon_{i\uparrow}(0) - \frac{1}{2} q \langle r^{-1} \rangle_{i\uparrow} - \frac{q^2}{8 \nu_{i\uparrow}^2} \quad (5-1)$$

Dado que el último término en esta relación es mucho más pequeño que los dos primeros, podemos escribirla en forma aproximada como

$$\varepsilon_{i\gamma}(\eta) \approx \varepsilon_{i\gamma}(0) - \frac{1}{2} \eta \langle r^{-1} \rangle_{i\gamma} \quad (5-2)$$

A continuación, si tomamos la derivada de la energía en la ec. (2-1) con respecto a η encontramos

$$\frac{\partial E(z, \eta)}{\partial \eta} = \left. \frac{\partial E}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} + \eta \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=0} \quad (5-3)$$

Esto puede re-escribirse utilizando (3-31) como

$$\varepsilon_i(\eta) = \varepsilon_i(0) - \eta \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=0} \quad (5-4)$$

El paso final consiste en restar la ec. (5-4) de la ec. (5-2). De esta manera encontramos que la segunda derivada de la energía puede expresarse como

$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=0} \approx \frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_{i\gamma} \quad (5-5)$$

donde $\langle r^{-1} \rangle_{i\gamma}$ es el valor esperado de r^{-1} del más alto orbital atómico ocupado. A pesar de su aparente simplicidad, la ec. (5-5) es un resultado que reviste la mayor importancia, pues sabemos en base a la discusión del capítulo 4 y final del 3, que esta contiene los efectos de relajación, aunque en forma aproximada. La comparación de la ec. (5-5) con la evaluación exacta numérica de la segunda derivada es extremadamente buena.^{62(b)} Pcr

lo tanto, podemos concluir que una excelente aproximación a la dureza de un átomo es, usando (5-5) y (3-34),

$$\eta = \frac{1}{4} \langle r^{-1} \rangle_{i\uparrow} \quad (5-6)$$

Otra manera de probar este modelo es combinando la ec. (5-6) con (1-44). El resultado es

$$I - A = \frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_{i\uparrow} \quad (5-7)$$

Así hemos obtenido también una fórmula para la cantidad (I-A), que es tan importante en las teorías semi-empíricas de estructura electrónica molecular.⁷⁸ En estas últimas se encuentra que

$$I - A \approx J(i) \quad (5-8)$$

donde J(i) es la integral de auto-repulsión electrónica del i-ésimo orbital dada por la ec. (4-9).

De la combinación de (5-8) y (5-7) vemos que una buena aproximación a J(i) está dada por

$$J(i) \approx \frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_{i\uparrow} \quad (5-9)$$

La ventaja es evidente. Mientras que J(i) es una integral bi-electrónica,

$\langle r^{-1} \rangle_{i,j}$ es una integral mono-electrónica, más sencilla de evaluar.

En la Figura 5-1 se presenta una prueba para la ec. (5-7), (en el caso spin restringido). Aquí hemos graficado los valores experimentales de (I-A) contra los valores calculados (modelo X_α), de $\frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_{i,j}$. Puede verse que, en general la relación (5-7) se satisface muy bien.

La ec. (5-6) para el cálculo de η , junto con la ec. (3-32)

$$\chi = -\epsilon_{i,j} \quad (5-10)$$

para el cálculo de la electronegatividad de átomos de capa abierta, (un solo spin orbital involucrado) constituyen, junto con (2-3) y (2-4) para el cálculo indirecto de I y A respectivamente, las ecuaciones fundamentales de este primer método. La ec. (5-10) se deriva adelante (ver ec. (5-15)).

5.2 Método II⁶³

En este segundo método, lo que se calcula teóricamente son χ y I, y se determinan A y η de manera indirecta utilizando las ecs. (2-5) y (2-6).

Los potenciales de ionización se obtienen utilizando el método del estado de transición de Slater.^{46,47} Este consiste básicamente en lo siguiente. Siguiendo a Schwarz,⁴⁷ usemos como ejemplo la ionización de un electrón en un orbital 3p en el átomo de cloro. En la figura 5-2 se ha graficado la energía atómica total X_α en función del número de ocupación m_{3p} . De acuerdo a la ec. (3-31), el eigenvalor ϵ_{3p} es la tangente a esta curva. Ahora bien, sabemos que en este caso el potencial de ionización

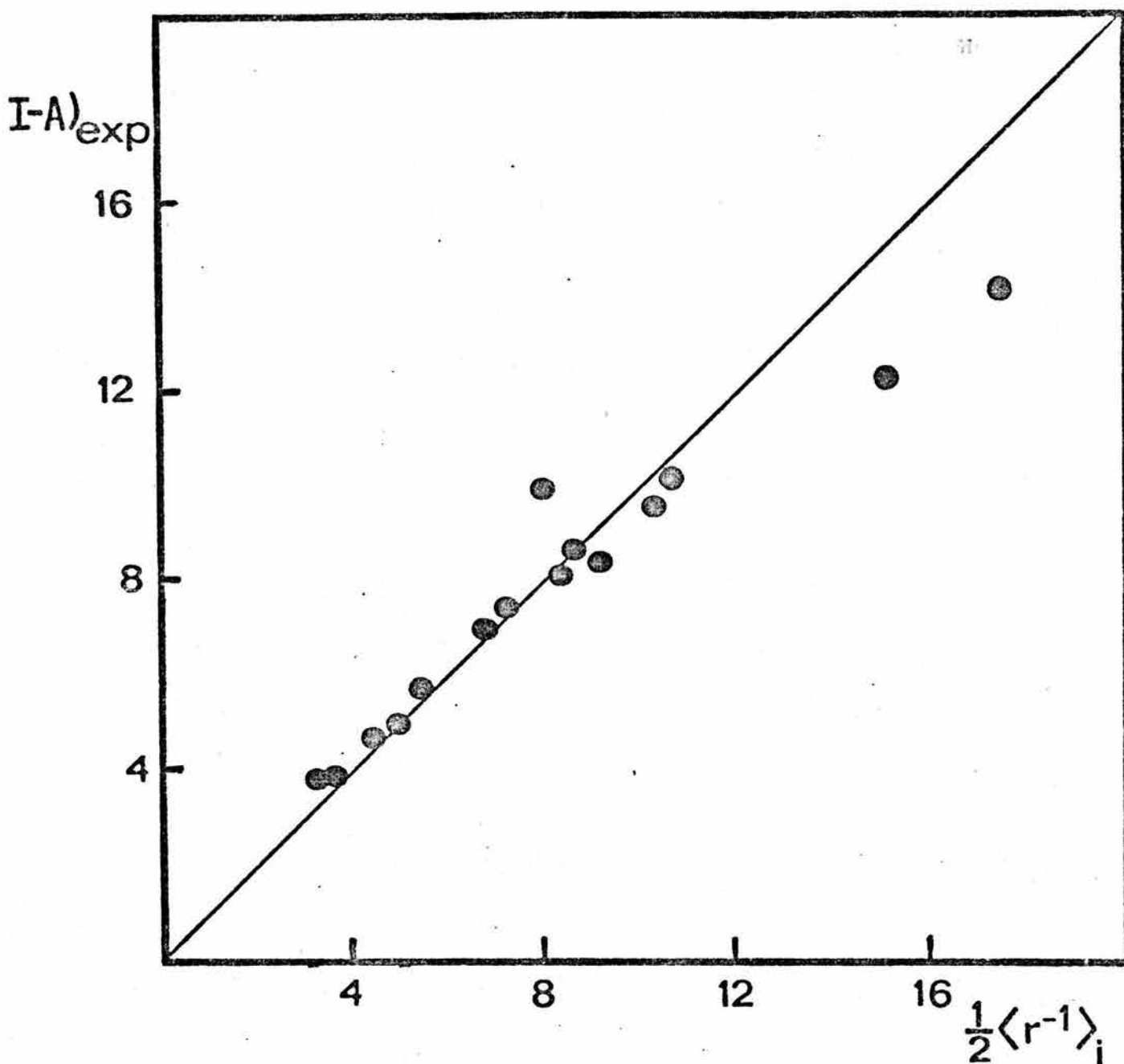


Figura 5-1. La diferencia entre el potencial de ionización y la afinidad electrónica experimentales contra la mitad del valor esperado de r^{-1} , del mas alto orbital atómico ocupado, correspondiente a un calculo X_{α} , spin restringido. Todas las cantidades en eV. Se incluye la recta $y = x$ para comparación. Los 15 puntos corresponden a los átomos Li, B, C, O, F, Na, Al, Si, P, S, Cl, K, Br, Rb, y I. Todos los valores experimentales provienen de la ref. (45).

está dado por la diferencia de energías totales $\Delta E = E(\alpha^+) - E(\alpha)$ que aparece como una secante en la Figura 5-2. Según el concepto del estado de transición para la ionización, medio electrón se remueve del orbital considerado y se encuentra que el eigenvalor correspondiente ϵ_i^{ET} (en este caso el eigenvalor del orbital 3p en el cálculo autoconsistente de la especie $Cl^{+0.5}$, con una ocupación $n_{3p} = 4.5$), concuerda muy bien con la diferencia de energías totales,⁷⁹ es decir, hemos encontrado que la tangente ϵ_i^{ET} es suficientemente paralela a la secante ΔE en la Figura 5.2.

Los potenciales de ionización que se han estimado de esta manera, que como vemos es la manera "natural" en el espíritu de la Teoría de Kohn y Sham, han mostrado una precisión comparable e incluso superior a los obtenidos por el método de Hartree-Fock.⁴⁷

Habiendo discutido cómo evaluaremos los potenciales de ionización en este Método II, pasemos a continuación a describir la manera en que lo haremos para las electronegatividades, χ .

Como mencioné al final de la sección 1.1.2 y de la sección 3.3, el método que presentamos a continuación para la evaluación de χ , es una extensión y mejora del método original de Bartolotti, Gadre y Parr.⁴⁸ El método que presentamos contiene como ventajas principales, primero que se desarrolla en el contexto spin polarizado y segundo y más importante, que se plantea un proceso tipo estado de transición para describir el cambio desde $N - \delta$ hasta $N + \delta$ electrones, $0 \leq \delta \leq 1$. Esto presenta la ventaja, como mostraremos enseguida, que las derivadas de tercer orden y mayores de la energía con respecto al número de ocupación, no contribuyen a la expresión de χ .

Comencemos pues, a partir de la ec. (1-32),

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v \quad (5-11)$$

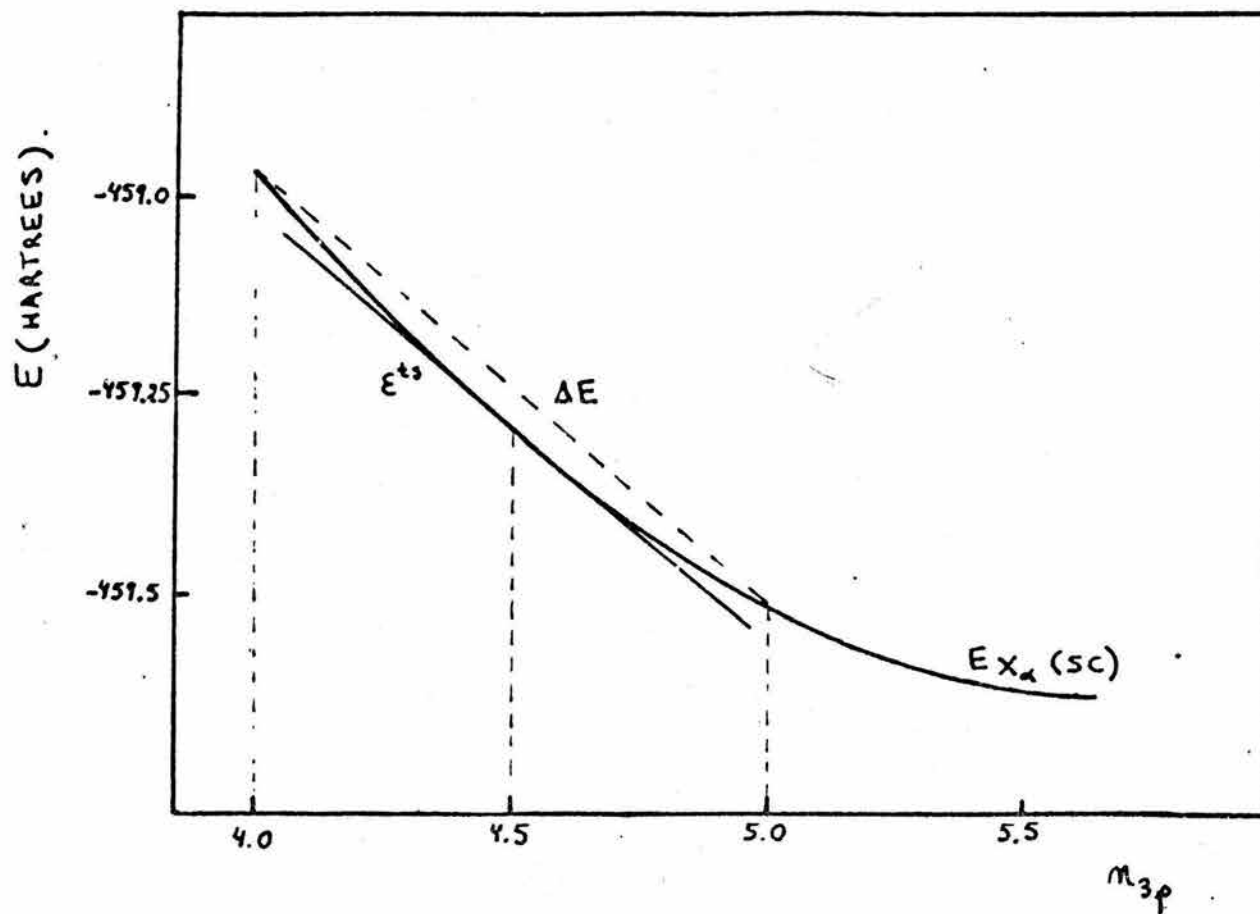


Figura 5-2. Ilustración del método del Estado de Transición para el cálculo del potencial de ionización. Se presenta el caso del cloro atómico como ejemplo.

que es la definición básica de electronegatividad.

Podemos obtener una estimación de la derivada $(\partial E / \partial N)_v$ de la siguiente manera. Se toma una expansión en series de Taylor de la energía alrededor de un sistema con $N + \delta$ electrones. Los δ electrones se distribuyen en forma pareja solamente entre aquellos spin orbitales cuya ocupación cambia al pasar del sistema con N electrones al de $N + 1$. A continuación, se toma otro desarrollo en series de Taylor de la energía, pero ahora alrededor del sistema con $N - \delta$ electrones. Estos δ electrones se distribuyen también en forma pareja, pero ahora entre los spin orbitales involucrados en el proceso de pasar de un sistema con N a uno con $N-1$ electrones.

Con estas expresiones para $E(N + \delta)$ y $E(N - \delta)$, el potencial químico μ de (5-11) puede obtenerse como

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{E(N + \delta) - E(N - \delta)}{2\delta} \quad (5-12)$$

En otras palabras, $(\partial E / \partial N)_v$ se está tomando como el promedio de las derivadas de E por la izquierda y por la derecha, con respecto a las ocupaciones spin orbitales apropiadas. En este proceso, sólo necesitamos suponer que E es una función suave y continua alrededor de $N + \delta$ y de $N - \delta$ electrones. La justificación de esta suposición ha sido ampliamente discutida en la sección 2.1. Nótese que el tomar el límite indicado hace que todas las contribuciones a χ por parte de derivadas de tercer orden y superiores, desaparezcan. Esto se verá más claro en el ejemplo explícito que presentamos más adelante, en el llamado "caso B".

La expresión explícita para la energía E , desarrollada en series de Taylor para el sistema con $N + \delta$ electrones es, en general⁴⁶

$$E = E_0 + \sum_i (m_i - m_i^0) \frac{\partial E}{\partial m_i} + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} (m_i - m_i^0)(m_j - m_j^0) \times \frac{\partial^2 E}{\partial m_i \partial m_j} + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} (m_i - m_i^0)(m_j - m_j^0)(m_k - m_k^0) \frac{\partial^3 E}{\partial m_i \partial m_j \partial m_k} + \dots \quad (5-13)$$

donde $(m_i - m_i^0)$ es el incremento en el número de ocupación para el i -ésimo orbital. Esta ecuación está escrita por simplicidad para el caso spin restringido, pero su generalización al caso spin-polarizado es directa. El uso de la ec. (5-13) en la ec. (5-12), de la manera descrita anteriormente, para cada átomo particular de los 86 elementos considerados, permite clasificarlos en dos categorías, que denominamos Caso A y Caso B. La diferencia entre estos es que en el primer caso la χ se expresa en términos de solo un eigenvalor $\epsilon_{i\mu}$, y en el segundo se requieren dos para determinar a χ . A continuación presentamos un ejemplo representativo de cada caso y subcaso que aparecen. Cabe notar, sin embargo, que en todos ellos los $\epsilon_{i\mu}$ involucrados corresponden a alguno o algunos de la configuración del átomo en su estado basal neutro.

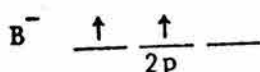
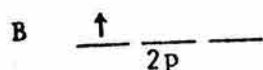
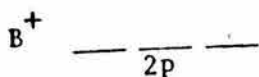
CASO A: UN SOLO SPIN ORBITAL INVOLUCRADO

En este caso, solamente interviene un spin orbital al pasar del ión positivo al negativo. Si lo denomináramos el i -ésimo spin orbital, encontramos al usar (5-13) en (5-12) que

$$\chi = - \left(\frac{\partial E}{\partial m_{i\mu}} \right)_{m_{i\mu} \neq m_{j\mu}} = - \epsilon_{i\mu} \quad (5-14)$$

de acuerdo con la ec. (3-31).

Un ejemplo representativo de este caso es el del Boro:



Nótese que en este caso solamente el orbital $2p_{\uparrow}$ interviene al pasar del sistema con $N-1$ electrones al del $N+1$ y todos son degenerados. Luego χ depende solamente de un spin orbital, ya para el Boro tenemos que

$$\chi = -\epsilon_{2p_{\uparrow}} \quad (5-15)$$

Esta es precisamente la fórmula que se usa en el Método I, ec. (5-10) ó (3-32) que como se mencionó entonces, es válida tan solo para los casos de átomos de capa abierta con un sólo orbital involucrado.

CASO B: DOS SPIN ORBITALES INVOLUCRADOS

Dado que este es el caso más general, describiré en forma explícita la derivación de las fórmulas para χ . En este caso, tenemos un cambio neto en los números de ocupación de dos spin orbitales diferentes. Si los bautizamos como el i -ésimo y el j -ésimo, al distribuir en forma homogénea los δ electrones obtenemos, al pasar del ión positivo al negativo que para

$$\text{inicial : } m_j - m_j^{\circ} = -\frac{\delta}{2} \quad ; \quad m_i - m_i^{\circ} = -\frac{\delta}{2} \quad (5-16)$$

al ir del sistema con N electrones al de N-1. Similarmente, al ir del sistema con N electrones al de N+1 obtendremos

$$\text{final : } m_j - m_j^0 = \frac{\delta}{2} \quad ; \quad m_i - m_i^0 = \frac{\delta}{2} \quad (5-17)$$

El uso de (5-16) y (5-17) en (5-13) nos permite escribir para la energía inicial:

$$\begin{aligned} E_i = E_0 - \frac{\delta}{2} \frac{\partial E}{\partial m_i} - \frac{\delta}{2} \frac{\partial E}{\partial m_j} + \frac{\delta^2}{8} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial m_i^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial m_j^2} + \right. \\ \left. + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial m_i \partial m_j} \right] - \frac{\delta^3}{48} \left[\frac{\partial^3 E}{\partial m_i^3} + \dots \right] + \dots \end{aligned} \quad (5-18)$$

y para la final

$$\begin{aligned} E_f = E_0 + \frac{\delta}{2} \frac{\partial E}{\partial m_i} + \frac{\delta}{2} \frac{\partial E}{\partial m_j} + \frac{\delta^2}{8} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial m_i^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial m_j^2} + \right. \\ \left. + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial m_i \partial m_j} \right] + \frac{\delta^3}{48} \left[\frac{\partial^3 E}{\partial m_i^3} + \dots \right] + \dots \end{aligned} \quad (5-19)$$

A continuación restemos la ec. (5-18) de la (5-19) de tal manera que

$$\Delta E = E_f - E_i = \delta \left[\frac{\partial E}{\partial m_i} + \frac{\partial E}{\partial m_j} \right] + \frac{\delta^3}{24} \left[\frac{\partial^3 E}{\partial m_i^3} + \dots \right] + \dots \quad (5-20)$$

Sustituimos finalmente (5-20) en (5-12) y obtenemos

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{2\delta} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial E}{\partial m_i} + \frac{\partial E}{\partial m_j} \right] \quad (5-21)$$

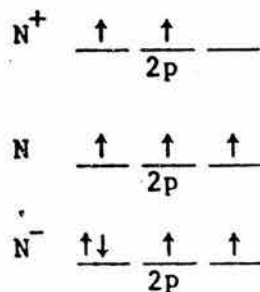
Nótese que todos los términos que van multiplicados por δ^2 y potencias mayores de δ (las derivadas de orden superior), desaparecen al tomar el límite $\delta \rightarrow 0$. Finalmente, a partir de (5-21), (5-11) y (3-31), podemos escribir la expresión para la electronegatividad, spin polarizada, en el caso de dos orbitales involucrados,

$$\chi = -\frac{1}{2} (\epsilon_{i\mu} + \epsilon_{j\mu'}) \quad (5-22)$$

donde μ' indica spin distinto al de μ . Nótese que χ ha resultado proporcional al promedio de los dos spin orbitales involucrados. Dependiendo de la clase de estos (ocupados o virtuales) encontramos tres subcasos diferentes dentro de este Caso B. A continuación doy un ejemplo de cada uno.

(i) CASO B OCUPADO-VIRTUAL

De los dos spin orbitales involucrados, uno es un orbital ocupado y el otro es uno virtual. Un ejemplo de esto es el caso del Nitrógeno,



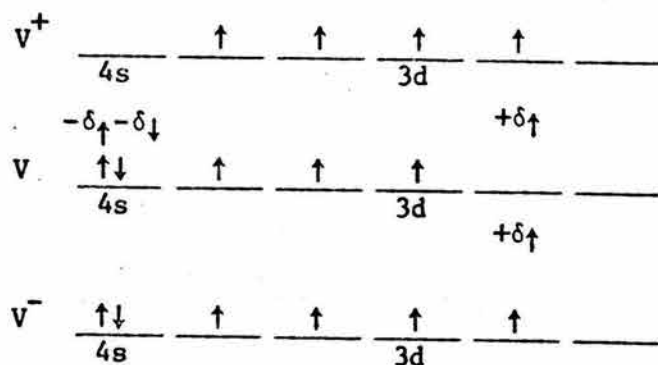
Por lo tanto, la electronegatividad del nitrógeno, queda dada por

$$\chi = -\frac{1}{2}(\epsilon_{2p_{\uparrow}} + \epsilon_{2p_{\downarrow}}) \quad (5-23)$$

Vemos que en este caso fue necesario introducir un spin orbital virtual, el $2p_{\downarrow}$, en el cálculo del estado basal neutro del átomo de Nitrógeno.

(ii) CASO B OCUPADO-OCUPADO

Como se indica, en este caso se involucran dos spin orbitales ocupados al pasar del sistema con $N-1$ electrones al de $N+1$. Ejemplo típico es el Vanadio:



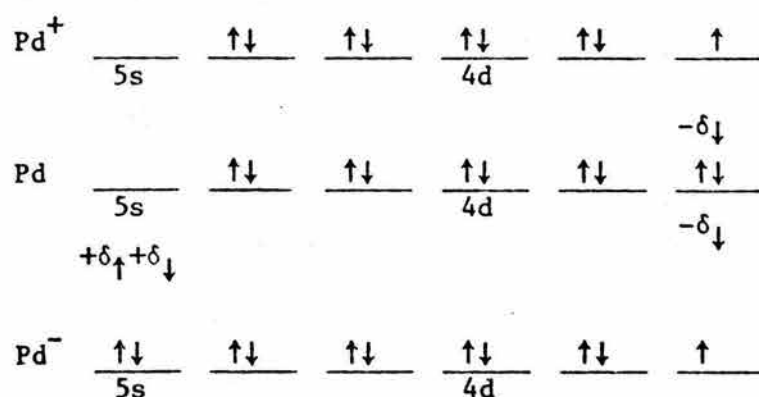
Hemos incluido explícitamente los δ electrones que se suman y restan para mostrar claramente que la contribución del orbital $3d_{\uparrow}$ se cancela en el proceso global. El efecto neto es que la electronegatividad del Vanadio está dada por

$$\chi = -\frac{1}{2}(\epsilon_{4s_{\uparrow}} + \epsilon_{4s_{\downarrow}}) \quad (5-24)$$

y ambos spin orbitales están ocupados.

(iii) CASO B VIRTUAL-VIRTUAL

Este resultó ser el caso más raro, pues se requiere añadir dos spin orbitales virtuales a la configuración del átomo neutro para calcular su χ . El paladio es un ejemplo



El efecto neto es que la electronegatividad del Pd queda dada por

$$\chi = -\frac{1}{2} (\epsilon_{5d_{\uparrow}} + \epsilon_{5d_{\downarrow}}) \quad (5-25)$$

ambos spin orbitales virtuales.

Es importante mencionar aquí que en todos los cálculos, tanto para un

caso como el otro, las configuraciones electrónicas que se usaron para iones positivos, negativos y átomos neutros fueron las experimentales, tomadas de datos espectroscópicos.⁸⁰⁻⁸²

Estas configuraciones no siempre resultan ser las que minimizan la energía en la teoría de Kohn y Sham. En el caso de las Tierras Raras, donde la mayoría de las configuraciones aniónicas experimentales aún no se conocen, hemos supuesto que la configuración electrónica del anión de un número atómico Z dado, es la misma que para el átomo neutro de número atómico $Z+1$.

De esta manera vemos que las ecuaciones fundamentales del Método II son, para χ , (5-14) y (5-22), según sea el número de spin orbitales involucrados al pasar del ión positivo al negativo. Por otro lado, I se evalúa por el método del estado de transición de Slater descrito al inicio de esta sección. Una vez determinados χ y el I en la forma indicada, A y η se calculan indirectamente utilizando las ecs. (2-5) y (2-6):

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

y

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

5.3 Comparación entre el Método I y el Método II

Los resultados que se obtienen con los dos métodos planteados en este capítulo, para 10 átomos de capa abierta, se presentan y se comparan contra los valores experimentales en la Tabla 5.1.

En términos generales puede concluirse que todos los valores teóricos concuerdan excelentemente con los valores experimentales, y que los valores de ambos métodos son comparables en calidad entre sí. En esta ta-

TABLA 5.1. COMPARACION ENTRE EL METODO I Y EL METODO II (eV)^a PARA ATOMOS DE CAPA ABIERTA

ATOMO	x			I			A			η		
	I	II	Exp ^b	I	II	Exp ^c	I	II	Exp ^d	I	II ^{exp}	Exp ^e
B	4.37	4.37	4.29	8.56	8.76	8.30	0.18	-0.02	0.28	4.19	4.39	4.01
C	6.52	6.52	6.27	11.91	12.00	11.26	1.13	1.03	1.27	5.39	5.49	5.00
O	7.67	7.67	7.53	14.95	14.10	13.61	0.39	1.25	1.46	7.28	6.42	6.08
F	10.76	10.76	10.41	19.32	18.27	17.42	2.2	3.24	3.40	8.56	7.52	7.01
Al	3.24	3.24	3.21	5.96	6.17	5.98	0.52	0.30	0.44	2.72	2.94	2.77
Si	4.91	4.91	4.76	8.29	8.52	8.15	1.53	1.31	1.38	3.38	3.61	3.38
S	6.39	6.39	6.22	10.84	10.67	10.36	1.94	2.10	2.08	4.45	4.28	4.12
Cl	8.53	8.53	7.31	13.59	13.44	13.01	3.47	3.62	3.62	5.06	4.91	4.70
Br	7.92	7.92	7.60	12.20	12.32	11.84	3.64	3.51	3.36	4.28	4.40	4.24
I	7.22	7.22	6.76	10.76	11.03	10.45	3.68	3.42	3.06	3.54	3.81	3.70

^a Todos los cálculos son spín-polarizado y todos corresponden a haber utilizado el potencial de Gunnarsson-Lundqvist⁶⁶ como aproximación al potencial de intercambio y correlación.

^b $x_{\text{exp}} = \frac{1}{2}(I_{\text{exp}} + A_{\text{exp}})$

^c Obtenidos de Ref. [81]

^d Obtenidos de Ref. [45]

^e $\eta_{\text{exp}} = \frac{1}{2}(I_{\text{exp}} - A_{\text{exp}})$

bla vemos que los valores de χ de ambos métodos son idénticos pues se calcula con la misma ec. (5-10) en los dos. Ahora bien, para los 10 casos presentados, parece ser que los valores teóricos de A obtenidos con el Método II son ligeramente mejores.

Ante estos excelentes resultados previos, decidimos extender los cálculos y utilizando uno de los métodos teóricos, realizar un estudio sistemático y exhaustivo de las cuatro propiedades χ , I, A, y η de los primeros 86 átomos de la Tabla Periódica, comparando simultáneamente dos aproximaciones al potencial de intercambio-correlación las de los modelos X_α y el de Gunnarsson-Lundqvist (discutidos en el Capítulo 3). El método teórico escogido fue el llamado Método II, dado que su manera de estimar η y χ permite la extensión en forma sencilla al caso de átomos de capa cerrada, cosa que aún no tenemos clara en el Método I.^{62(b)}

Estos resultados se presentan en la siguiente sección.

5.4 Resultados de χ , I, A y η de 86 elementos de la Tabla Periódica⁶³

Utilizando las aproximaciones X_α ⁴⁶ y del potencial de Gunnarsson-Lundqvist⁶⁶ al potencial de intercambio-correlación, en el contexto del Método II (descrito en la sección 5.2) en la versión spin polarizada, hemos calculado las electronegatividades χ , potenciales de ionización I, afinidades electrónicas A y durezas η de los primeros 86 átomos de la Tabla Periódica. Los valores de α usados en la aproximación X_α son los valores obtenidos por Schwarz por el Método del Teorema Virial.⁶⁷

En las Figuras (5-3) → (5-6) se presentan las gráficas de χ , I, A y η que se obtienen al utilizar la $E_{xc}[\rho]$ de Gunnarsson-Lundqvist, en función del número atómico. En estas figuras se puede apreciar que las cuatro propiedades atómicas exhiben las tendencias esperadas.

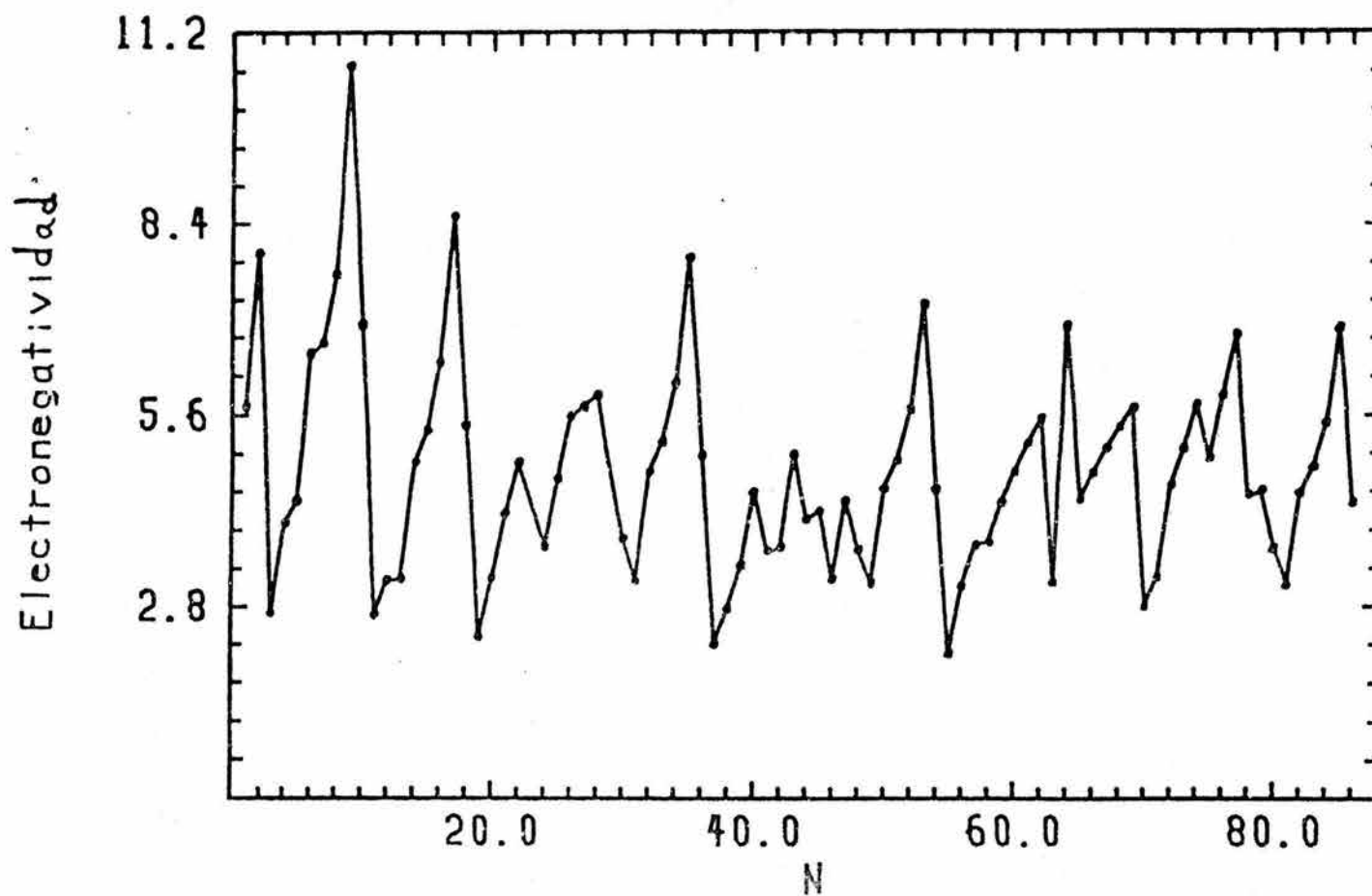


Figura 5-3. Gráfica de electronegatividades atómicas, en eV, en función del número atómico. Se utiliza el modelo de Gunnarsson-Lundqvist para aproximar el funcional de intercambio-correlación.

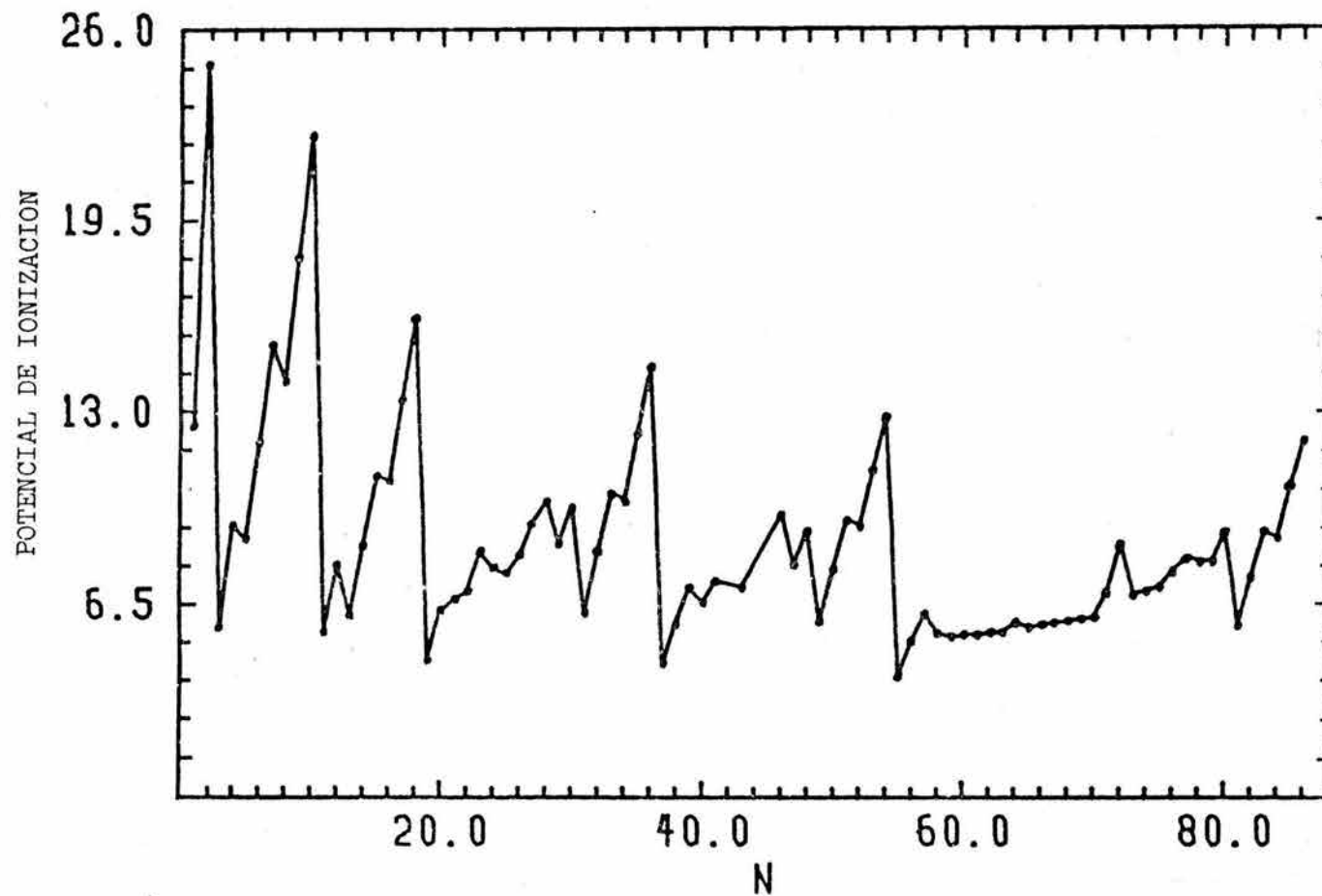


Figura 5-4. Gráfica de potenciales de ionización atómicos, en eV, en función del número atómico. Se utiliza el modelo de Gunnarsson-Lundqvist para aproximar el funcional de intercambio-correlación.

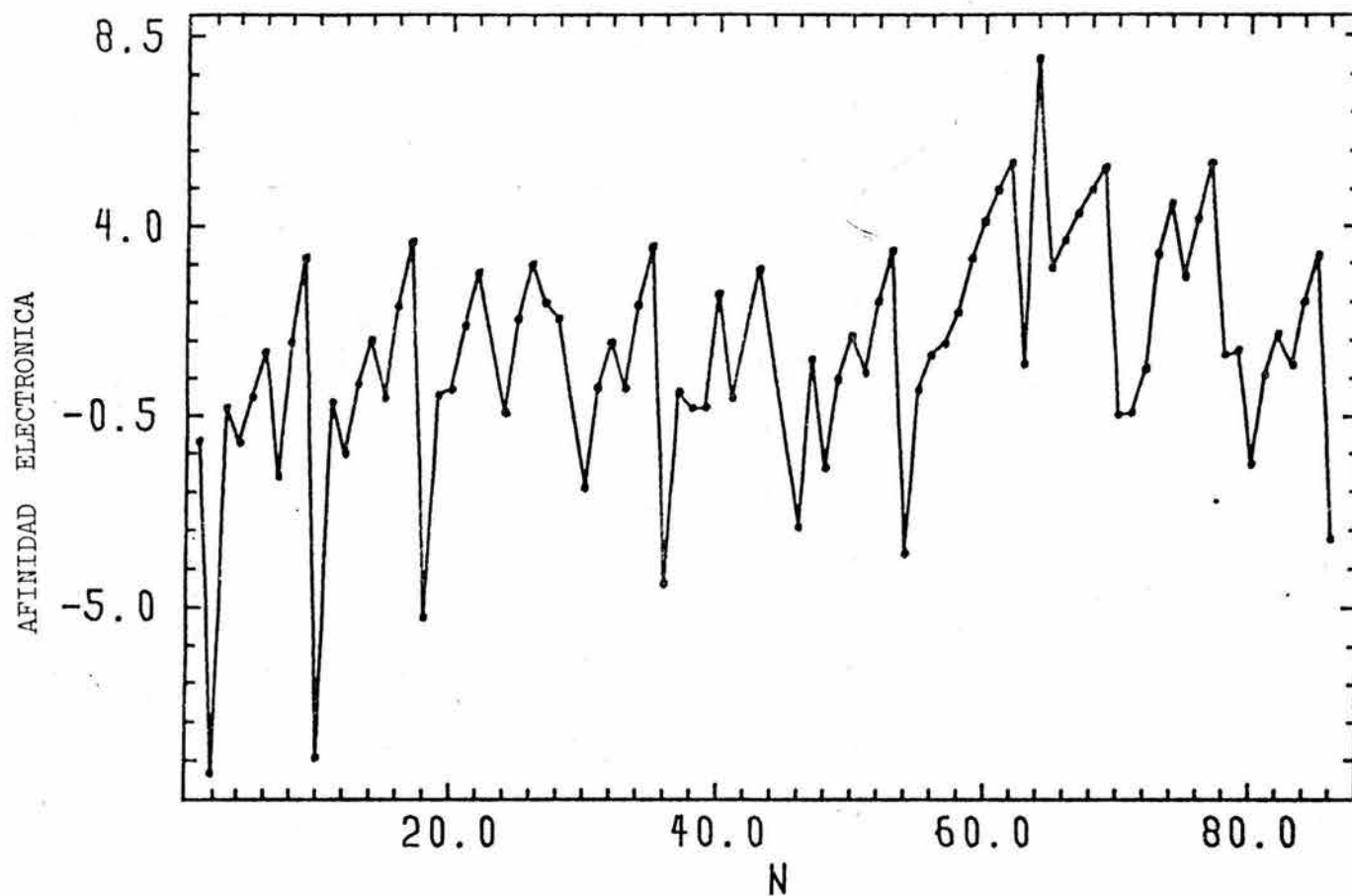


Figura 5-5. Gráfica de afinidades electrónicas atómicas, en eV, en función del número atómico. Se utiliza el modelo de Gunnarsson-Lundqvist para aproximar el funcional de intercambio-correlación.

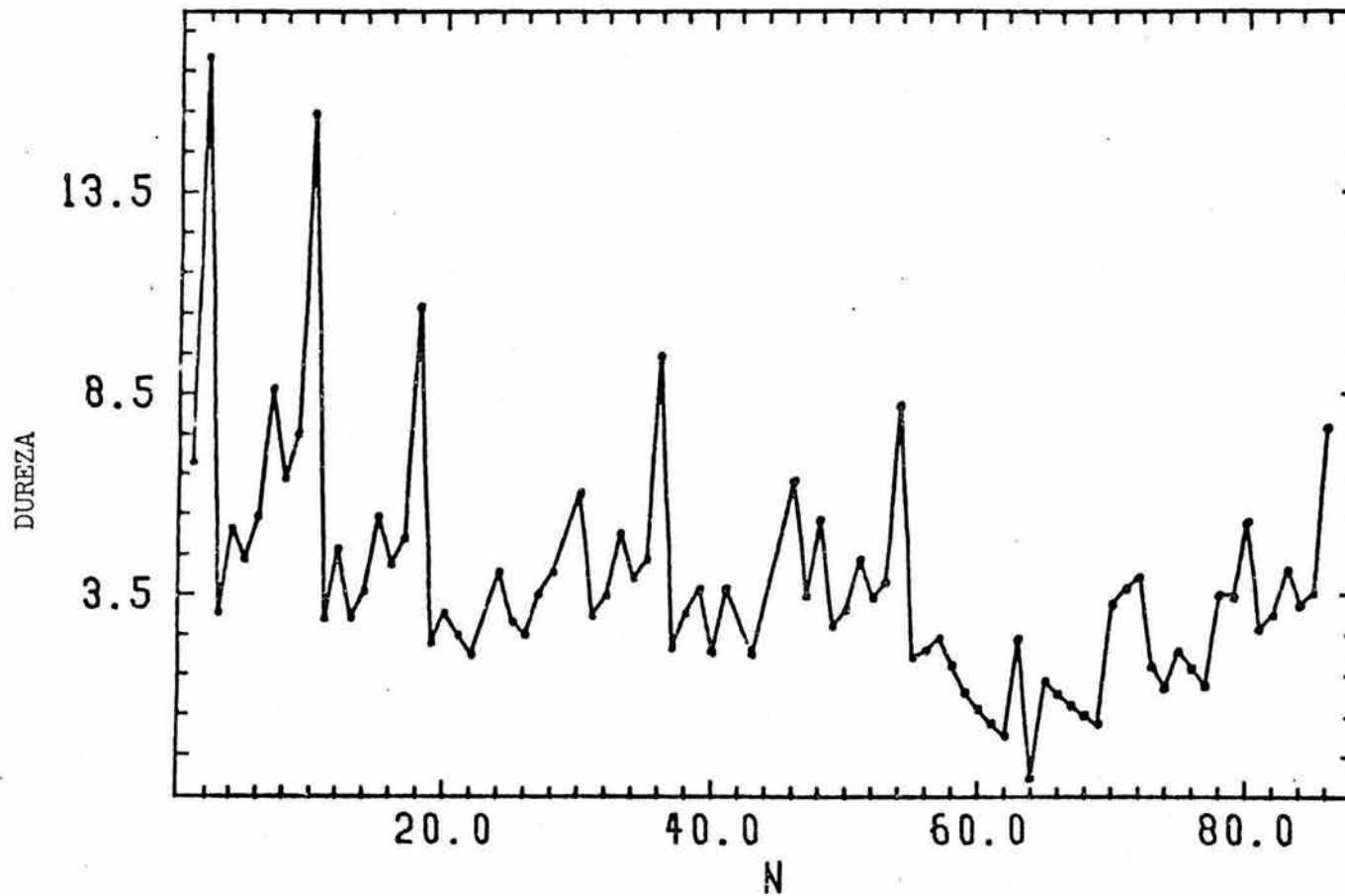


Figura 5-6. Gráfica de durezas atómicas, en eV, en función del número atómico. Se utiliza el modelo de Gunnarsson-lundqvist para aproximar el funcional de intercambio-correlación.

TABLA 5.2 ELECTRONEGATIVIDADES, χ , POTENCIALES DE IONIZACION I , AFINI-
 DADES ELECTRONICAS A , Y DUREZAS η DE 31 ELEMENTOS. (En eV).

Z	ATOMO	χ^a		I^b		A^c		η^d	
		χ_α	χ_{GL}	χ_α	χ_{GL}	χ_α	χ_{GL}	χ_α	χ_{GL}
1	H	5.27	5.74	16.53	12.57	-5.99	-1.09	11.26	6.83
2	He	7.93	8.00	24.22	24.88	-8.35	-8.88	16.28	16.88
3	Li	1.69	2.74	5.72	5.80	-2.34	-0.32	4.03	3.06
4	Be	3.52	4.03	8.43	9.18	-1.39	-1.13	4.91	5.16
5	B	4.08	4.37	8.41	8.76	-0.25	-0.02	4.33	4.39
6	C	6.39	6.52	11.89	12.00	0.89	1.03	5.50	5.49
7	N	5.78	6.67	15.32	15.26	-3.76	-1.92	9.54	8.59
8	O	6.45	7.67	12.59	14.10	0.31	1.25	6.14	6.42
9	F	9.85	10.76	17.22	18.27	2.47	3.24	7.37	7.52
10	Ne	6.60	6.96	21.64	22.41	-8.44	-8.50	15.04	15.45
11	Na	1.67	2.73	5.25	5.63	-1.91	-0.18	3.58	2.91
12	Mg	2.56	3.22	6.92	7.85	-1.80	-1.41	4.36	4.63
13	Al	2.70	3.24	5.53	6.17	-0.14	0.30	2.83	2.94
14	Si	4.39	4.91	7.94	8.52	0.84	1.31	3.55	3.61
15	P	4.38	5.41	10.31	10.83	-1.55	-0.01	5.93	5.42
16	S	5.18	6.39	9.26	10.67	1.10	2.10	4.08	4.28
17	Cl	7.50	8.53	12.29	13.44	2.71	3.62	4.79	4.91
18	Ar	4.93	5.49	15.20	16.18	-5.34	-5.20	10.27	10.69
19	K	1.47	2.38	4.31	4.73	-1.37	0.02	2.84	2.35
20	Ca	2.48	3.24	5.43	6.32	-0.46	0.17	2.94	3.07
21	Sc	3.40	4.17	5.68	6.69	1.13	1.65	2.27	2.52
22	Ti	4.16	4.92	5.86	6.96	2.47	2.89	1.70	2.03
23	V	4.09	----- ^e	7.75	8.28	0.42	-----	3.66	-----
24	Cr	2.30	3.69	7.25	7.75	-2.65	-0.36	4.95	4.06
25	Mn	3.38	4.70	6.28	7.57	0.48	1.82	2.90	2.88
26	Fe	4.41	5.62	6.95	8.15	1.88	3.09	2.53	2.53
27	Co	4.84	5.74	8.24	9.27	1.43	2.21	3.40	3.53
28	Ni	5.00	5.93	9.03	10.01	0.97	1.84	4.03	4.08
29	Cu	3.76	----- ^e	7.80	8.61	-0.28	-----	4.04	-----
30	Zn	3.00	3.84	8.71	9.84	-2.72	-2.17	5.71	6.01
31	Ga	2.54	3.21	5.43	6.24	-0.34	0.18	2.89	3.03

Z	ATOM	X^a		I^b		A^c		n^d	
		X_α	X_{GL}	X_α	X_{GL}	X_α	X_{GL}	X_α	X_{GL}
32	Ge	4.10	4.79	7.54	8.31	0.67	1.26	3.44	3.52
33	As	4.08	5.24	9.52	10.27	-1.36	0.20	5.44	5.04
34	Se	4.79	6.09	8.55	10.05	1.04	2.14	3.76	3.95
35	Br	6.74	7.92	11.02	12.32	2.46	3.51	4.28	4.40
36	Kr	4.36	5.05	13.32	14.51	-4.60	-4.40	8.96	9.45
37	Rb	1.41	2.30	4.02	4.51	-1.20	0.09	2.61	2.21
38	Sr	1.98	2.80	4.96	5.88	-1.00	-0.29	2.98	3.08
39	Y	2.59	3.41	6.12	7.08	-0.94	-0.26	3.53	3.67
40	Zr	3.63	4.50	5.42	6.59	1.83	2.41	1.79	2.09
41	Nb	2.30	3.64	6.79	7.31	-2.18	-0.03	4.48	3.67
42	Mo	2.30	3.69	7.04	----- ^e	-2.43	-----	4.74	-----
43	Tc	3.72	5.05	5.73	7.10	1.70	3.00	2.01	2.05
44	Ru	3.11	4.11	7.07	----- ^e	-0.85	-----	3.96	-----
45	Rh	3.23	4.22	7.06	----- ^e	-0.59	-----	3.82	-----
46	Pd	2.40	3.24	8.38	9.56	-3.58	-3.08	5.98	6.32
47	Ag	3.39	4.38	7.04	7.88	-0.25	0.88	3.65	3.50
48	Cd	2.80	3.66	7.89	9.01	-2.28	-1.69	5.08	5.35
49	In	2.48	3.18	5.12	5.95	-0.16	0.41	2.64	2.77
50	Sn	3.85	4.57	6.91	7.72	0.78	1.42	3.07	3.15
51	Sb	3.84	4.98	8.56	9.37	-0.88	0.59	4.72	4.39
52	Te	4.43	5.71	7.73	9.18	1.13	2.23	3.30	3.47
53	I	6.04	7.22	9.74	11.03	2.34	3.42	3.70	3.81
54	Xe	3.85	4.56	11.59	12.80	-3.89	-3.67	7.74	8.23
55	Cs	1.29	2.13	3.62	4.11	-1.04	0.15	2.33	1.98
56	Ba	2.30	3.14	4.39	5.29	0.21	0.98	2.09	2.16
57	La	2.93	3.72	5.51	6.18	0.36	1.27	2.57	2.46
58	Ce	2.97	3.77	4.81	5.56	1.13	1.97	1.84	1.80
59	Pr	3.52	4.34	4.51	5.45	2.53	3.23	0.99	1.11
60	Nd	4.00	4.80	4.55	5.49	3.44	4.10	0.55	0.70
61	Pm	4.41	5.20	4.58	5.54	4.25	4.87	0.17	0.33
62	Sm	4.79	5.56	4.62	5.58	4.96	5.54	-0.17	0.02
63	Eu	2.33	3.19	4.65	5.61	0.01	0.77	2.32	2.42
64	Gd	5.67	6.94	4.84	5.92	6.51	7.96	-0.84	-1.02

Z	ATOMO	χ^a		I^b		A^c		η^d	
		χ_α	χ_{GL}	χ_α	χ_{GL}	χ_α	χ_{GL}	χ_α	χ_{GL}
65	Tb	3.29	4.42	4.81	5.78	1.77	3.05	1.52	1.36
66	Dy	3.70	4.80	4.88	5.85	2.53	3.74	1.18	1.06
67	Ho	4.08	5.14	4.94	5.92	3.22	4.35	0.86	0.78
68	Er	4.42	5.45	5.00	5.99	3.84	4.91	0.58	0.54
69	Tm	4.73	5.73	5.06	6.05	4.41	5.41	0.32	0.32
70	Yb	1.93	2.83	5.11	6.11	-1.25	-0.44	3.18	3.27
71	Lu	2.34	3.27	5.82	6.91	-1.14	-0.38	3.48	3.64
72	Hf	3.71	4.60	7.51	8.54	-0.10	0.66	3.80	3.94
73	Ta	4.15	5.13	5.55	6.88	2.75	3.37	1.40	1.75
74	W	4.81	5.79	5.62	7.02	4.00	4.56	0.81	1.23
75	Re	3.60	5.00	5.68	7.13	1.52	2.88	2.08	2.13
76	Os	4.62	5.93	6.33	7.65	2.92	4.21	1.70	1.72
77	Ir	5.55	6.79	6.81	8.07	4.28	5.52	1.26	1.27
78	Pt	3.44	4.47	7.09	7.97	-0.21	0.96	3.65	3.50
79	Au	3.51	4.53	7.06	7.97	-0.04	1.09	3.55	3.44
80	Hg	2.80	3.70	7.81	8.99	-2.22	-1.59	5.02	5.29
81	Tl	2.42	3.16	4.97	5.85	-0.13	0.47	2.55	2.69
82	Pb	3.70	4.47	6.63	7.49	0.77	1.45	2.93	3.02
83	Bi	3.69	4.86	8.13	9.00	-0.74	0.71	4.44	4.14
84	Po	4.23	5.52	7.34	8.80	1.11	2.24	3.11	3.28
85	At	5.69	6.91	9.15	10.47	2.23	3.34	3.46	3.57
86	Rn	3.60	4.35	10.78	12.05	-3.58	-3.34	7.18	7.69

^a Ver sección 5-2 para una descripción detallada del método de cálculo.

^b Calculados utilizando el método del Estado de Transición de Slater.

^c Calculados por medio de la ecuación $A = 2\chi - I$

^d Calculados por medio de la ecuación $\eta = \frac{1}{2} (I - A)$.

^e Para estos casos no fué posible alcanzar convergencia numérica. No se han incluido en las gráficas de las figuras (5-3) a (5-6).

Por otro lado, en la Tabla 5.2^a puede verse que los valores numéricos obtenidos son muy satisfactorios y los de χ y A en particular constituyen en general una mejora sobre los primeros valores obtenidos por Bartolotti, Gadre y Parr, BGP.⁴⁸ Sin embargo, no es posible establecer una comparación directa, pues los de BGP fueron obtenidos en el caso spin restringido, que es equivalente a promediar sobre todos los multipletes que corresponden a la configuración electrónica del estado basal neutro. En cambio, en la versión spin polarizada se distingue entre diferentes multipletes. Sin embargo, si comparamos las tendencias periódicas obtenidas en este trabajo con las de BGP, vemos que el efecto de la polarización del spin efectivamente logra corregir algunas tendencias incorrectas. Así, por ejemplo, para las electronegatividades del Li, Be y B, BGP obtienen respectivamente los valores (en eV) de 2.58, 3.80 y 3.40. Los valores obtenidos en este trabajo fueron respectivamente de 1.69, 3.52 y 4.08 (para el modelo X_{α}). Estos últimos valores concuerdan con la tendencia aceptada para χ , de aumentar de izquierda a derecha en un período.

Nuestros valores calculados presentan igualmente otra serie de características que concuerdan con nuestro conocimiento experimental de estas propiedades. En las dos aproximaciones, X_{α} y X_{GL} se obtuvo correctamente que el flúor tiene el valor más alto de χ , mientras que el cloro presenta una A mayor a la del flúor.

Ambos modelos reproducen las llamadas "anomalías" de I en el primer período, es decir que el Be y N presentan valores más altos que los que mediante una interpolación lineal cabría suponer.

En cuanto a los valores obtenidos para las durezas notamos que efectivamente los valores más altos corresponden a las especies "duras". Se encuentra que los metales son "blandos", lo que va de acuerdo con el hecho de que "blandura" en Química significa la capacidad de ofrecer poca resistencia del potencial químico ante un cambio en el número de electrones. Es interesante observar que entre las cuatro propiedades atómicas calculadas, η resulta ser la menos sensible al modelo de $E_{xc}[\rho]$ utilizado.

Para las otras tres, I, χ y A, los resultados son en general mejores para el modelo de Gunnarsson-Lundqvist que para el χ_{α} , especialmente para átomos más pesados como es de esperarse en este tipo de modelos.

En general, los resultados numéricos son muy buenos, con un error menor de 1 eV en la mayoría de los casos. Los valores con mayores errores son efectivamente los de las afinidades electrónicas, como cabía esperar dada la discusión de la sección 2.2. En estos casos, los valores calculados por lo general subestiman a los experimentales, en especial los del modelo χ_{α} .

Para obtener los valores más exactos posibles, tendríamos que haber incluido los efectos relativistas en los átomos pesados.⁵¹ Sin embargo, consideramos que el pequeño error presente en nuestros resultados es debido básicamente a las aproximaciones al funcional de intercambio-correlación que se tienen que utilizar, ante la ausencia de una $E_{xc}[\rho]$ exacta. Creemos que esto genera el error dominante en el método. El futuro desarrollo de nuevos y más precisos modelos de la $E_{xc}[\rho]$ seguramente permitirá mejorar los resultados presentados.⁸³

CAPITULO 6

TRANSFERENCIA DE CARGA Y ELECTRONEGATIVIDAD MOLECULAR

"It is like the question of whether I am me when I am shaking hands with you".

CAMILLE SANDORFY

En este último capítulo, presentamos una extensión del Método II y de los resultados atómicos presentados en el capítulo anterior, al cálculo de electronegatividades moleculares.

Una manera simple de estimar la cantidad de carga transferida en el proceso de formación de la molécula AB en su estado basal, a partir del conocimiento de los estados basales de los átomos A y B, es a través del Principio de Igualación de Electronegatividades de Sanderson,²³ que se discutió en el Capítulo 1. Veremos a continuación que dicho Principio (que corresponde a una igualación de potenciales químicos en el equilibrio) puede utilizarse si uno conoce la electronegatividad de los átomos participantes, en función de la carga q . Esto es, El Principio de Igualación de Electronegatividades requiere que la carga transferida sea tal que al final los átomos A y B posean sendas electronegatividades χ_A y χ_B , tal que

$$\chi_A = \chi_B = \chi_{AB} \quad (6-1)$$

Ahora bien, podemos encontrar una expresión para la electronegatividad atómica en función de q si derivamos la ec. (2-2) respecto a q para obtener

$$\chi_A = \chi_A^\circ + 2q\eta_A^\circ \quad (6-2)$$

donde χ_A° y η_A° son la electronegatividad y dureza del átomo A neutro en su estado basal. Apliquemos ahora el Principio de Igualación de electronegatividades (6-1) que exige que después de la formación de la molécula,

$$\chi_A^\circ + 2q_A \eta_A^\circ = \chi_B^\circ + 2q_B \eta_B^\circ \quad (6-3)$$

Dado que la carga transferida se conserva, $q_A = -q_B = q$, y usando esto en (6-3) tenemos que

$$q = \frac{\chi_B^\circ - \chi_A^\circ}{2(\eta_A^\circ + \eta_B^\circ)} \quad (6-4)$$

Si volvemos a usar esto en (6-2) y el resultado en (6-1), tenemos una expresión para la electronegatividad molecular, en términos de las electronegatividades y durezas atómicas:

$$\chi_{AB} = \frac{\chi_A^\circ \eta_B^\circ + \chi_B^\circ \eta_A^\circ}{\eta_A^\circ + \eta_B^\circ} \quad (6-5)$$

En la Tabla 6.1 puede verse que los resultados obtenidos mediante la ec. (6-5) concuerdan muy bien con otras estimaciones. Es importante hacer notar que los valores de la columna A se obtuvieron mediante igualación de electronegatividades, utilizando para la energía atómica la expresión $E(N) = a_1 N + a_2 N^2$, véase la ec. (1-8), de tal manera que se obtiene una expresión final muy parecida a nuestra ec. (6-5). Sin embargo, dado que los autores de este trabajo (Ray, Samuels y Parr⁸⁴) no establecen la relación entre las constantes a_1 y a_2 con electronegatividad y dureza atómicas respectivamente, aquellas tienen que ajustarse utilizando los primeros potenciales de ionización y afinidades electrónicas experimentales de los átomos que intervienen en la formación de la molécula. Los valores en la

TABLA 6.1. ELECTRONEGATIVIDADES DE SISTEMAS MOLECULARES AB (eV)

MOLECULA	OTRAS ESTIMACIONES ^a			METODO II, Cap. 5
	<u>A^b</u>	<u>B^c</u>	<u>C^d</u>	(Modelo χ_{GL}) ^e
HF	8.79	11.02	8.62	8.129
HCl	7.88	8.54	7.69	7.36
HBr	7.49	8.01	7.37	7.07
HI	6.97	7.27	6.95	6.69
BrF	8.74	9.19	8.89	8.97
ClF	9.22	9.65	9.29	9.41
ICl	7.51	7.43	7.49	7.79
BrCl	8.00	6.91	7.94	8.21
LiH	4.17	4.17	4.63	3.67
NaH	4.07	3.72	4.50	3.63
KH	3.57	3.30	4.16	3.24
SO	6.78	8.59	8.45	6.90
SeO	7.18	8.26	8.22	6.69
TeO	6.27	7.85	7.94	6.40
PN	6.55	7.51	7.59	5.90
AsN	6.31	7.35	7.50	5.77
SbN	5.72	6.62	6.94	5.55

^a Estos valores provienen de la Ref. [84].

^b A través del método de transferencia de carga e igualación de electronegatividades, utilizando los primeros potenciales de ionización y afinidades electrónicas experimentales.⁸⁴

^c Basado en un "modelo simple de carga en la unión", utilizando longitudes de enlace en el equilibrio experimentales.⁸⁴

^d Basado en aproximación de la media geométrica, utilizando χ de Mulliken determinadas a partir de valores experimentales de I y A.

^e Obtenidos con la ec. (6-5), con los valores teóricos de χ y η atómicos que se obtienen en el Método II con la aproximación de Gunnarsson-Lundqvist.

TABLA 6.2. ELECTRONEGATIVIDADES DE ALGUNAS MOLECULAS POLIATOMICAS. (eV)

MOLECULA	OTRAS ESTIMACIONES ^a		METODO II, (Modelo X_{GL}) ^d
	<u>A</u> ^b	<u>B</u> ^c	
NH ₂	7.30	6.10	6.00
CF ₂	8.75	7.20	9.04
NF ₂	9.50	7.50	9.51
CO ₂	7.05	6.60	7.25
NO ₂	7.55	6.45	7.40
H ₂ O	7.35	7.80	6.41
CS ₂	6.25	5.55	6.43
SO ₂	7.00	6.70	7.12
CH ₃	6.90	5.50	5.97
BF ₃	8.25	9.10	8.44
SF ₃	8.95	7.80	9.15
PCl ₃	7.85	5.40	7.81
COS	6.60	5.80	6.78
SF ₅	9.45	9.30	9.62

^a Estos valores provienen de la Ref. [84].

^b Ver nota (b) en la Tabla 6.1.

^c Basado en datos moleculares experimentales de $(I+A)/2$.

^d Obtenidos utilizando las ecs. (6-6) y (6-7), con los valores teóricos de χ y η atómicos que se obtienen en el método II (ver Capítulo 5), con la aproximación de Gunnarsson-Lundqvist a $E_{xc}[\rho]$.

columna B que también provienen de la ref. [84], requieren el uso de longitudes de enlace de equilibrio experimentales de las moléculas diatómicas AA, BB y AB. Finalmente, los valores de la columna C⁸⁵ se obtuvieron mediante el principio de la media geométrica (ver sección 1.1.1) y las electronegatividades atómicas de Mulliken, utilizando potenciales de ionización y afinidades electrónicas experimentales. Como puede verse, todas las otras estimaciones requieren de una u otra manera el uso de información experimental. Por lo tanto, el hecho de que los valores que se obtienen mediante el uso de la ec. (6-5) y las χ y η atómicas teóricas obtenidas en el capítulo 5, sean tan parecidos a los de las otras estimaciones, es altamente satisfactorio, y demuestra la utilidad tanto de aquellos valores teóricos, como del método presentado en este capítulo, para la estimación de propiedades moleculares a partir del conocimiento exclusivo de propiedades atómicas.

Esta misma técnica que hemos desarrollado para moléculas diatómicas puede generalizarse para poliatómicas, aplicando el Principio de Igualación de Electronegatividades al equilibrio de la misma manera. Las fórmulas que se obtienen para diferentes moléculas poliatómicas son las siguientes:⁸⁴

(i) Moléculas tipo AB_m,

$$\chi_{\text{MOL}} = \frac{\chi_A^{\circ} \eta_B^{\circ} + m \eta_A^{\circ} \chi_B^{\circ}}{m \eta_A^{\circ} + \eta_B^{\circ}} \quad (6-6)$$

(ii) Moléculas tipo ABC,

$$\chi_{\text{MOL}} = \frac{\chi_A^{\circ} \eta_B^{\circ} \eta_C^{\circ} + \eta_A^{\circ} \chi_B^{\circ} \eta_C^{\circ} + \eta_A^{\circ} \eta_B^{\circ} \chi_C^{\circ}}{\eta_B^{\circ} \eta_C^{\circ} + \eta_A^{\circ} \eta_C^{\circ} + \eta_A^{\circ} \eta_B^{\circ}} \quad (6-7)$$

Los resultados que se obtienen al aplicar nuestros valores teóricos de χ y η atómicos en las ecs. (6-6) y (6-7) se presentan para 14 moléculas poliatómicas en la Tabla 6.2, comparándose contra otras estimaciones. Una vez más, la comparación resulta ser sumamente favorable.

CONCLUSIONES

1) Los resultados de este trabajo permiten apreciar como la Teoría de Funcionales de la Densidad exacta, y sus aproximaciones, efectivamente permiten una descripción adecuada de la estructura atómica y molecular, generando además métodos convenientes, precisos, simples y con interpretaciones físicas directas para la determinación de una serie de propiedades asociadas. En particular, discutimos la electronegatividad χ , el potencial de ionización I , la afinidad electrónica A y la dureza η .

2) Dados los excelentes resultados del Método I, podemos concluir que la expansión en series de Taylor de la energía total atómica alrededor del átomo neutro y manteniendo solamente términos hasta segundo orden, es una buena descripción de $E(q)$. Esto viene a apoyar la idea de la naturaleza parabólica de esta curva cerca del sistema neutro.

3) El modelo simple que se ha desarrollado para describir el estado de transición, "estado de transición simulado", permite estimar a aquel en base a información exclusiva del átomo en sus estado basal neutro. El modelo puede aplicarse de manera muy satisfactoria a la estimación de las energías de ionización de electrones en orbitales de capas internas, con resultados superiores a los de la aproximación de Koopmans. Además de esto, hemos visto que este modelo permite obtener una excelente descripción de $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial m_{i,j}^2}\right)$ dado que incorpora aunque en forma aproximada, los importantes efectos de relajación. Esto último es a su vez, condición básica para obtener una buena expresión para η . El hecho de que un modelo simple basado en efectos de apantallamiento, posea la versatilidad para poder simultáneamente generar buenas estimaciones de estados de transición, energías de excitación y durezas, a partir de información exclusiva del átomo neutro, nos parece extremadamente interesante y útil.

4) La aplicación del modelo del estado de transición simulado a la derivación de una expresión simple para la dureza atómica, $\eta = \langle r^{-1} \rangle_{i\uparrow}$ concuerda muy bien con la imagen empírica que se tiene sobre lo que es una especie dura. Estas poseen alta "dureza" y consiguientemente tendrán un tamaño pequeño. Si además son especies cargadas, tendrán gran poder polarizador. Los metales son especies blandas, pues en ellos $I \approx A$ y consiguientemente $\eta \approx 0$. Por ello es que el seno de un metal puede describirse en forma adecuada por el modelo de gas de electrones libres.

5) Los dos métodos o alternativas que se han presentado para evaluar estas propiedades atómicas permiten obtener excelentes resultados y en general son de calidad comparable. Los resultados numéricos obtenidos presentan la mayoría de las veces, errores menores de 1 eV al compararse con los experimentales. Podemos concluir entonces que, dentro de la incertidumbre asociada con las aproximaciones a $E_{xc}[\rho]$ que deben utilizarse, nuestros métodos teóricos producen valores extremadamente buenos. Resultó también sumamente interesante corroborar que el efecto de la polarización del spin en los cálculos, llega a ser tan importante como para corregir tendencias periódicas incorrectas.

El planteamiento original nos ha permitido también realizar un estudio del eigenvalor $\epsilon_{i\uparrow}$ en función de la ocupación $n_{i\uparrow}$ del spin orbital correspondiente, en el formalismo de la Teoría de Kohn y Sham.

6) Finalmente, en el Capítulo 6, hemos discutido la manera de extender nuestros resultados atómicos a la predicción de propiedades moleculares, con buenos resultados. Esto parece indicar que la electronegatividad y la dureza pueden jugar un papel central para entender el enlace químico en términos de una descripción tipo "átomos en moléculas", dentro del contexto de la Teoría de Funcionales de la Densidad. Para un futuro trabajo pensamos profundizar en esta dirección, tratando de formalizar este tipo de extensiones a sistemas moleculares más complicados.

BIBLIOGRAFIA

1. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3570 (1932).
2. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 2nd. ed., Cornell University Press, Ithaca (1942).
3. G.V. Bykov, [*Russ. J. Phys. Chem.* 39, 683 (1965)].
4. R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 2, 782 (1934); 3, 573 (1935); 46, 497 (1949).
5. J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.* 45, 405 (1934).
6. H.O. Pritchard, H.A. Skinner, *Chem. Rev.* 55, 745 (1955).
7. C.A. Coulson, Valence, Oxford University Press, London (1952).
8. W. Gordy, *Phys. Rev.* 69, 604 (1946).
9. A.L. Allred, E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5, 264 (1958).
10. A.D. Walsh, *Proc. Roy. Soc.* A207, 13 (1951).
11. W.J. Gordy, *J. Chem. Phys.* 19, 792 (1951).
12. R.T. Sanderson, *J. Chem. Phys.* 23, 2467 (1955).
13. R.P. Iczkowski, J.L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3547 (1961).
14. G. Klopman, *J. Chem. Phys.* 43, S124 (1965).
15. W. Moffitt, *Proc. Roy. Soc.* A207, 74 (1951).
16. C.A. Coulson; *Proc. Roy. Soc.* A207, 63 (1951).
17. R. Ferreira, The principle of electronegativity equalization, Notas de Física, Vol. VI, No. 16. Publicado por Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (1960).
18. R.S. Mulliken, *J. Phys. Chem.* 41, 318 (1937).
19. V.P. Spiridonov, V.M. Tatevskii, [*Russ. J. Phys. Chem.* 37, 522 (1963); 37, 661 (1963); 37, 848 (1963)].
20. S.S. Batsanov, [*Russ. J. Phys. Chem.* 41, 1298 (1967)].
21. G.V. Bykov, [*Russ. J. Phys. Chem.* 41, 388 (1967)].
22. J. Hinze, M.A. Whitehead, H.H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 148 (1963).
23. R.T. Sanderson, *Science* 114, 670 (1951); 121, 207 (1955).
24. R.Q. Brewster, W.W. Floyd; *Trans. Kansas Acad. Sci.* 38, 139 (1935); M.S. Kharasch, O. Reinmuth, F.R. Mayo, *J. Chem. Educ.* 11, 82 (1934).
25. C.D. Hurd, The Pyrolysis of Carbon Compounds. The Chemical Catalog Company, Inc. New York, (1929).
26. (a) B. Voigt, J.P. Dahl, *Acta Chem. Scand.* 26, 2923 (1972).
(b) B. Voigt, *Acta Chem. Scand.* 28, A 1043 (1974); 28, A 1068 (1974).
(c) N.C. Baird, J.M. Sichel, M.A. Whitehead, *Theor. Chim. Acta* 11, 38 (1968).

27. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
28. W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
29. J.L. Gázquez y E. Hernández, Modelos de gas de electrones en Sistemas Inhomogéneos, en Fundamentos de Química Cuántica, editado por J. Keller, pp. 255-337. Notas del Seminario Latinoamericano de Química Cuántica que tuvo lugar en San Miguel Regla, México, (1980).
30. R.G. Parr, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, en Horizons of Quantum Chemistry, editado por K. Fukui y B. Pullman, Reidel (1980), pp. 5415.
31. (a) J. Keller y J.L. Gázquez, editores, Density Functional Theory, Lecture Notes in Physics, 187 (1983).
(b) R.G. Parr. Density Functional Theory, en Electron Distribution and the Chemical Bond, editado por M.B. Hall y P. Coppens, Plenum (1982), pp.95-100.
32. R.G. Parr, Aspects of Density Functional Theory, de Proceeding of the Conference in Local Density Approximations, que tuvo lugar en Copenhague, 11-12 junio, 1982.
33. S. Lundqvist, N.H. March, eds. Physics of Solids and Liquids, Plenum, New York (1983).
34. R.G. Parr, Ann. Rev. Phys. Chem., 34, 631 (1983).
35. (a) L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23, 542 (1927).
(b) E. Fermi, Z. Physik 48, 73 (1928).
36. C.F. Weizsacker, Z. Phys. 96, 431 (1935).
37. Y. Tal, R.F.W. Bader, Int. J. of Quantum Chem. Symposium, 12, 153 (1978).
38. Y. S. Kim, R.G. Gordon, J. Chem. Phys. 60, 1842 (1974).
39. W.P. Wang, R.G. Parr, D.R. Murphy, G.A. Henderson, Chem. Phys. Lett. 43, 409 (1976).
40. P.K. Acharya, L.J. Bartolotti, S.B. Sears, R.G. Parr, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 77, 6978 (1980).
41. J.L. Gázquez, J. Robles, J. Chem. Phys. 76, 1467 (1982).
42. E.V. Ludeña, J. Chem. Phys. 76, 3157 (1982).
43. R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, J. Chem. Phys. 68, 3801 (1978).
44. (a) R.A. Donnelly, R.G. Parr, J. Chem. Phys. 69, 4431 (1978).
(b) N.K. Ray, L. Samuels, R.G. Parr, J. Chem. Phys. 70, 3680 (1979).

45. R.G. Parr, L.J. Bartolotti, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 3801 (1982).
46. J.C. Slater, The self-consistent field for molecules and solids: Quantum Theory of Molecules and Solids, Mc Graw Hill, Inc., USA (1974), Vol. 4.
47. K. Schwarz, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 11, 1339 (1978).
48. L.J. Bartolotti, S.R. Gadre, R.G. Parr; *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2945 (1980).
49. M.S. Gopinathan, M.A. Whitehead, *Isr. J. Chem.* 19, 209 (1980).
50. (a). J.A. Alonso, L.A. Girifalco, *J. Chem. Phys.* 73, 1313 (1980).
(b). L.C. Balbas, J.A. Alonso, M.P. Iñiguez, *Z. Phys. A: Atoms and Nuclei* 302, 307 (1981).
51. (a) K.D. Sen, P.C. Schmidt, A. Weiss, *Theoret. Chim. Acta* 58, L69 (1980).
(b) K.D. Sen, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 16, L149 (1983).
(c) K.D. Sen, P.C. Schmidt, A. Weiss, *J. Chem. Phys.* 75, L1037 (1981).
52. R.G. Parr, R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 7512 (1983).
53. E.P. Gyftopoulos, G.N. Hatsopoulos; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 60, 786 (1968).
54. (a) Tolman, R.C., Statistical Mechanics, Oxford University Press, London (1938).
(b) D.A. McQuarrie, Statistical Mechanics, Harper & Row, New York, (1976).
55. Perdew, J.P.; Parr, R.G., Levy, M. Balduz, J.L. *Phys. Rev. Lett.* 49, 1691 (1982).
56. R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3533 (1963); *Science*, 151, 172 (1966).
57. (a) R.G. Pearson, "Hard and Soft Acids and Bases", Dowden, Hutchinson, and Ross, Stroudsburg, PA (1973).
(b) T.L. Ho, Hard and Soft Acids and Bases in Organic Chemistry, Academic Press, New York (1977).
(c) W.B. Jensen, The Lewis Acid-Base concept, Wiley Interscience, New York (1980).
(d) R.G. Pearson, R.J. Mawby, Halogen Chemistry, editado por V. Gutmann, Academic Press, New York (1967), Vol. III.
58. R.F. Nalewaski, J. F. Capitani, *J. Chem. Phys.* 77, 2514 (1982).

59. F.L. Pilar, Elementary Quantum Chemistry, Mc'Graw-Hill, Inc., USA (1968).
60. Véase por ejemplo, como Lawes, March, Yusaf (Phys. Lett. 67 A, 342 (1978)), logran explicar la regularidad entre potenciales de ionización sucesivos en una amplia región de la Tabla Periódica, encontrada empíricamente por Pyper y Grant (Proc. Roy. Soc. A 359, 525 (1978)).
61. J. Keller, C. Keller, C. Amador, Lecture Notes in Physics, editado por J.G. Zabolitzky, M. de LLano, M. Fortes y J.W. Clark, 142, 364 (1981).
62. (a) Simulated transition state for the Hartree-Fock and Hartree-Fock-Slater Methods, J.L. Gázquez, E. Ortiz, J. Robles, Chem. Phys. Lett. (1984), (en prensa).
(b) Electronegativities and Hardnesses of Open Shell Atoms, J. L. Gázquez, E. Ortiz, J. Chem. Phys. (1984), (en prensa).
63. "Electronegativities, Electron Affinities, Ionization Potentials and Hardnesses of the Elements within Spin Polarized Density Functiona! Theory", J. Robles, L.J. Bartolotti, J. Am. Chem. Soc., 106, 3723 (1984).
64. L.A. Cole, J.P. Perdew, Phys. Rev. A, 25, 1265 (1982).
65. (a) V. Von Barth, L. Hedin, J. Phys. C: Solid State Phys., 5, 1629 (1972).
(b) A.K. Rajagopal, J. Callaway, Phys. Rev. 7, B1912 (1973).
66. (a) L. Hedin, S. Lundqvist, J. Physique 33, C3 73 (1972).
(b) O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist, Solid State Commun. 11, 149 (1972).
(c) O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist, J.W. Wilkins, Phys. Rev. 10, B1319 (1974).
(d) O. Gunnarsson, M. Jonson, B.I. Lundqvist, Phys. Rev. 20, B3136 (1979).
67. (a) K. Schwarz, Phys. Rev. 5, B2466 (1972).
(b) K. Schwarz, Theor. Chim. Acta, 34, 225 (1974).
68. V. Volterra, Theory of Functionals, Dover, New York (1959).
69. J.F. Janak, Phys. Rev. 18, B7165 (1978).
70. T. Koopmans, Physica 1, 104 (1933).
71. N.H. Beebe, Chem. Phys. Lett., 19, 290 (1973).
72. J.C. Slater, J.B. Mann, T.M. Wilson y J.H. Wood, Phys. Rev. 184, 672 (1969).
73. J.B. Mann, "Atomic Structure Calculations I. Hartree-Fock Energy Results for the elements Hydrogen to Lawrentium", Los Alamos Scientific Laboratory Report, LA-3690 (1967).

74. C. Froese-Fischer, "The Hartree-Fock Method for Atoms", John-Wiley & Sons, New York (1977).
75. H.S. Brandi, M.M. De Matos, R. Ferreira, Chem. Phys. Lett., 73, 597 (1980).
76. Gopinathan ha demostrado que en el método Hartree-Fock-Slater, el equivalente a la aproximación de Koopmans da para la energía de ionización orbital $I_{ij} = -\epsilon_{ij}^{HFS} + \frac{1}{2}J(i)$, donde $J(i)$ está dada por la ec. (4-9). (M.S. Gopinathan, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 12, 521 (1979). Ver también K.D. Sen, Z. Naturforsch, 34a, 901 (1979)).
77. K.D. Sen, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 11, L577 (1978).
78. (a) R. Pariser, R.G. Parr, J. Chem. Phys., 21, 466 (1953).
(b) R. Pariser, J. Chem. Phys., 21, 568 (1953).
79. K. Schwarz, Chem. Phys. 7, 100 (1975).
80. H. Hotop, W.C. Lineberger, J. Phys. Chem. Ref. Data, 4, 539 (1975).
81. C.E. Moore, Atomic Energy Levels NBS Circular No. 467, Washington, D.C. (1958), Vol. III.
82. Gschneidner y Eyring, editores. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. I: Metals. North Holland Publishing Co. (1978).
83. Seguramente un paso en esta dirección ha sido la aparición reciente de la llamada "corrección de auto interacción", SIC. (J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. 23, B5048 (1981)). Esta se incluye en el desarrollo de un funcional que toma en cuenta el hecho de que en la Teoría de Funcionales de la Densidad no-exacta, los orbitales auto-interactúan incorrectamente.
84. N.K. Ray, L. Samuels, R.G. Parr, J. Chem. Phys. 70, 3680 (1979).
85. E.C.M. Chen, W.E. Wentworth, J. A. Ayala, J. Chem. Phys. 67, 2642 (1977).