



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

DUREZA QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A:

FERNANDO DAVID HINOJOSA FLORES

ASESORES: ALBERTO VELA AMIEVA
ESTHER AGACINO VALDES

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedico esta tesis a mi familia, en particular a mis padres y mi abuela.

A los cuates de la FES Cuautitlán, en particular, Claudia Bernal (Claudia Spetial), Eduardo Rivera (El Rabino), Rafael (El Ratón), Rubén (El Moreno), Ernesto (El Morris), Sandra (Sandrajosa), Tere (Teresita), Lidia (Sexy Lidia), Rosa (Rosita) y Cesar (El Caguamo).

Agradecimientos.

A los proyectos CONACYT 40379-F y 47175-F.

A mis asesores Albero Vela Amieva
y Esther Agacino Valdés.

A los compañeros del CINVESTAV.

Índice general

Introducción	1
Objetivos	3
1. Generalidades	4
1.1 Antecedentes	4
1.2 Origen del Concepto de Dureza	7
1.3 Escalas Empíricas	9
2. Parámetros de Reactividad	17
2.1 Teoría de Funcionales de la Densidad	17
2.2 Potencial Electrónico Químico y Dureza Absoluta	21
2.3 Diferencias Finitas	25
2.4 Cálculo de la dureza mediante el kernel de la dureza	29
2.5 Algunos cálculos usando un kernel local.	30
3. Métodos de potencial efectivo	36
3.1 El método de Hartree Fock y el teorema de Koopmans	36
3.2 El método de Kohn-Sham y el teorema de Janak	39
4. Teorema de Koopmans y Dureza en el Esquema de Kohn-Sham	44
4.1 Obtención de las ecuaciones.	44
4.2 Evaluación de las ecuaciones 4.6 y 4.7	46
5. Dureza y discontinuidad en el potencial de intercambio y correlación de Kohn-Sham.	62

6. Análisis de Resultados.	67
Conclusiones	70
Apéndice	72
Integrales numéricas	72
Cálculo del Kernel Local	73
Energía coulombica en <i>deMon2k</i>	74
Símbolos	76
Abreviaturas	78
Publicación (Abstract)	80
Bibliografía	81

Introducción

En sus orígenes, la química era absolutamente empírica y carecía de un orden estricto tal como es conocido actualmente. Los primeros indicios para sistematizarla surgieron al reunir los hechos empíricos de forma cualitativa y posteriormente estableciendo una nomenclatura científica para denominar las diferentes sustancias. El desarrollo de la teoría atómica permitió establecer modelos para explicar los procesos químicos involucrando los conceptos y leyes de la Física, ciencia que poseía un lenguaje matemático y formal para expresar sus leyes.

Con el surgimiento de la teoría cuántica moderna se ha podido entender la estructura del átomo y establecer bases sólidas para estudiar el problema fundamental de la Química, por ejemplo, la estructura molecular. De esta manera a lo largo del siglo XX y lo que va del XXI, la Química recurre cada vez con mayor frecuencia a los conceptos y el lenguaje de la física para estudiar aspectos fundamentales como la naturaleza del enlace y la reactividad química, y también para mejorar las predicciones de estructura molecular y diversas propiedades de los compuestos. Sin embargo, en la física los problemas suelen resolverse simplificando los objetos de estudio, por ejemplo el uso del concepto de partícula, metodología que frecuentemente complica la resolución de sistemas grandes en cuanto a número de elementos que lo conforman, otro problema es que a tamaños atómicos y moleculares las leyes de la física clásica tienen que ser complementadas con las de la física cuántica (incertidumbre, cuantización, dualidad), por esta razón la realidad del comportamiento de los sistemas a nivel atómico y molecular de las partículas crea dificultades para expresar y obtener resultados concretos, las expresiones matemáticas que sirven para resolver sistemas químicos de forma exacta no tienen solución analítica. Debido a esta característica, las

únicas soluciones viables son de tipo numérico. El principio variacional, los métodos autoconsistentes y la teoría de perturbaciones son algunas de las herramientas que permiten la resolución y predicción de propiedades en problemas moleculares complejos.

En los últimos 30 años, la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) ha mostrado su potencial para generar estructuras moleculares (geometrías) y otras propiedades (energéticas) con una precisión comparable a los valores experimentales, y como cimiento para desarrollar y sostener muchos conceptos existentes en la Química. Uno de estos conceptos es el que me ocupa en esta tesis, a saber, la dureza química. La rama de la DFT ocupada de esclarecer el significado de conceptos de la química (dureza, electronegatividad, aromaticidad) es conocida como DFT conceptual, es muy útil para vincular la Química intuitiva, que se apoya en la multitud de evidencia experimental acumulada, con nuestro mejor modelo para describir el mundo microscópico, el mundo de los núcleos y electrones, la mecánica cuántica.

En esta tesis se expone parte del desarrollo histórico del concepto de dureza, después reviso las bases de la DFT para mostrar la definición de dureza absoluta. Finalmente, explico el procedimiento usado para calcular durezas en el programa deMon2k.

Los cálculos hechos con deMon fueron realizados en una estación de trabajo IBM RS6000/595 y en una computadora personal Intel pentium IV (1 GB en RAM). En la última parte también se presentan resultados de cálculos elaborados con NWChem usando una estación de trabajo Silicon Graphics Origin 2000 en colaboración con los Doctores Jorge Garza y Jose Luis Gázquez de la UAM Iztapalapa.

Objetivos

Los nuevos conocimientos son consecuencia inmediata de un experimento o una observación. En una clasificación, la palabra debe excitar la idea y ésta pintar el hecho. Es así como se puede saber de forma cualitativa algo de las sustancias. También es de gran importancia poder medir o cuantificar los conceptos volviéndolos una herramienta más poderosa. En este orden de ideas los objetivos de este trabajo son:

- Revisar el origen del concepto de dureza en química y los métodos propuestos para cuantificarla.
- Interpretar la relación del concepto de dureza absoluta con la dureza Química.
- Implementar el cálculo de la dureza absoluta usando el programa deMon2k mediante la aproximación del core congelado ¹.

¹El término *core congelado* o *frozen core* se usa para indicar que el núcleo y los electrones internos permanecen inertes ante los procesos de ionización y afinidad

Capítulo 1

Generalidades

1.1 Antecedentes

Para el químico es de gran interés saber cuales son las sustancias que al mezclarse bajo condiciones específicas producen una reacción. Desde los orígenes de la Química se sabe que no todas las sustancias son igualmente reactivas. En el siglo XVIII se recabó una cantidad considerable de hechos empíricos obtenidos con la experiencia de antiguos oficios como la herrería y la práctica de la alquimia. En esa época el comportamiento selectivo de los reactivos lo atribuían a la simpatía o afinidad que tenían unos con otros.

En 1718 Etiénne-Francois Geoffroy publica una de las primeras tablas de afinidades [1]. Este tipo de tablas ordena los sustratos de acuerdo a su afinidad respecto a un reactivo común. En la tabla de la Figura 1.1 los reactivos están ubicados en la primera fila, y cada sustrato en las filas restantes conformando mediante las columnas el orden de afinidades. Por ejemplo, el ácido nítrico ubicado en la primera línea y tercera columna (1,3), reacciona en orden de afinidad con el hierro (2,3), cobre (3,3), plomo (4,3), mercurio (5,3) y plata (6,3). Tablas semejantes fueron elaboradas posteriormente, sin embargo cada una tenía un orden de afinidad de acuerdo a la forma en que se realizaban los experimentos. Por eso, en 1775 Torbern Bergman publica un tratado *Disquisitio de attractionibus electivis* [2] donde las tablas son diferenciadas por el modo en el que se llevó a cabo el experimento distinguiendo entre reacciones

en seco y reacciones con disolvente. El nombre que le dió a su tratado se debe a la explicación que proporcionó a las afinidades, Creía en la existencia de atracciones de tipo gravitacional entre los componentes básicos, cuales quiera que estos fuesen, de las sustancias que se mezclaban.

☉	☽	♂	♀	♁	♂	♁	♁	SM	♁	♀	♁	♀	☾	♂	♁	♁
♁	♁	♂	♁	♁	♁	♁	♁	♁	♁	♀	♁	♀	♁	♁	♁	♁
♁	♁	♀	♁	♁	♁	♁	♁	♁	♁	♀	♁	♀	PC	♀	♁	♁
♁	♀	♁	♁	♁	♁	♁	♁	♁	♁	♁	♁					
SM	♁	♀	♁		♁		♁	♁	♁	♀						
	♀	♁	♁		♁			♁	♁							
			♀					♁	♁							
			♁					♀								
	♁							♁								

Figura 1.1: Tabla de afinidades de Etienne-Francois Geoffroy [1].

El siguiente paso evolutivo de las afinidades consistió en una nueva forma de presentar la información en las tablas mediante el desarrollo de la nomenclatura química. Las antiguas representaciones gráficas fueron substituidas por palabras que reflejan mejor el comportamiento químico. En el Tratado Elemental de Química de Antonio Lavoisier [3], publicado en 1789, se encuentran tablas de afinidades presentadas con una nomenclatura que hoy nos es familiar. En este nuevo formato las tablas muestran un doble orden, uno debido a las afinidades y otro a la nomenclatura basada también en el comportamiento químico [4].

Durante el siglo XIX y el inicio del XX, el desarrollo de la teoría atómica y el conocimiento del electrón, dio origen a modelos del enlace químico y al concepto de valencia. Las teorías ácido-base de Lewis y de coordinación de Werner eran capaces de explicar y predecir algunas estructuras moleculares, se empezaba a entender la causa de las afinidades, pero el orden en que estas se daban no podía ser explicado

aún.

Durante este periodo se genera una terminología para designar diferentes especies químicas conforme a la evidencia experimental y en base a modelos químicos moleculares. De esta manera, el uso de términos tales como aniones, cationes, ácidos, bases, nucleófilos, electrófilos y radicales, adquiere un papel de gran relevancia. A diferencia de lo que siglos antes ocurrió con las afinidades, es posible obtener un orden cuantificable para muchas de las especies químicas. Por ejemplo, la fuerza de los ácidos y bases, medida a través de constantes de equilibrio o la nucleofilicidad (carácter nucleofílico), estimada usando potenciales estandar de electrodo. El antiguo problema de las afinidades aún subsiste, pero con los nuevos conceptos y modelos se comprende mejor la razón y las causas que controlan la reactividad química.

Una de las dificultades de principio y mediados del siglo XX era correlacionar diferentes conceptos, por ejemplo, basicidad y carácter nucleofílico [5]. De manera similar, no siempre era posible entender la relación entre los conceptos ácido-base de Brønsted-Lowry y Lewis ni la inversión en el orden de reactividad de ligantes halógenos con diferentes cationes metálicos.

Por otra parte, la naturaleza de los minerales que se encuentran como óxidos o como sulfuros se conoce desde hace muchos siglos. Torbern Bergman [6] separó a los minerales en base a este fenómeno. Un trabajo similar fue el que realizó dos siglos después Chatt [7] en su tesis doctoral donde encontró que los metales que formaban minerales con el azufre se ubicaban en una región aproximadamente triangular de la tabla periódica con el cobre en uno de sus vértices. Posteriormente, al realizar experimentos con arsinas y fosfinas encontró que los compuestos de coordinación más estables estaban constituidos por el mismo grupo de metales que forman minerales con el azufre. Otro hecho relacionado es que este grupo de metales son también los que producen inversión en el orden de estabilidad con los ligantes halógenos.

El conocimiento de estos fenómenos llevó a Chatt, en colaboración con Ahrland y Davies [8], a recopilar constantes de estabilidad para compuestos de coordinación y

realizar experimentos para medir otras tantas. El análisis de los resultados mostró la existencia de dos clases de ligantes y dos clases de cationes metálicos. Los dos grupos fueron clasificados con etiquetas a y b que no tienen ningún significado especial excepto, tal vez, que la clase b de cationes metálicos pertenece a subgrupos B de la tabla periódica.

1.2 Origen del Concepto de Dureza

Uno de los trabajos desarrollados en el siglo XX que ha ayudado a entender en gran medida el comportamiento de las sustancias durante una reacción es el desarrollo del concepto de la dureza química. En 1963 Ralph G. Pearson publica un trabajo [9] donde clasifica a los ácidos de acuerdo a su afinidad por el protón y su polarizabilidad. En este trabajo generaliza las reacciones ácido-base al incluir compuestos de coordinación y compuestos orgánicos tomando como criterio de clasificación la estabilidad de los complejos y compuestos formados. De esta manera, Pearson logra introducir compuestos orgánicos dentro de la clasificación a y b de Ahrlund, Chatt y Davis. Sin embargo, decide renombrar los dos grupos, y usa la palabra *duro* a los que antes eran tipo a y *blando* a los de tipo b. Esta notación obedece esencialmente a dos motivos:

- Es mejor usar términos comparativos que impliquen una transición gradual, en vez de una clara frontera entre las dos clases.
- Esta notación refleja otras propiedades fundamentales de cada especie química.

De esta manera, Pearson asigna unas etiquetas que son simples y descriptivas, que además reflejan las propiedades de varios ácidos y bases, siendo posible usarlas como términos comparativos ó superlativos. La tabla 1.1 muestra especies duras y blandas tal como Pearson las clasificó.

Tabla 1.1: Acidos y Bases Duros y Blandos según Pearson [9].

Acidos		
Clase Dura	Intermedios	Clase Blanda
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺	Fe ⁺² , Co ⁺²	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺
Be ⁺² , Mg ⁺² , Ca ⁺² , Sr ⁺² , Sn ⁺²	Ni ⁺² , Cu ⁺²	Pd ⁺² , Cd ⁺²
Cr ⁺³ , Co ⁺³ , Fe ⁺³ , As ⁺³ , Ir ⁺³	Zn ⁺²	Pt ⁺² , Hg ⁺²
Si ⁺⁴ , Ti ⁺⁴ , Zr ⁺⁴ , Th ⁺⁴ , Pu ⁺⁴	Pb ⁺²	Tl ⁺³
CO ₂ , HX		O, Cl, Br, I, M ⁰
Bases		
H ₂ O, F ⁻ , Cl ⁻	Br ⁻	H ₂ S, I ⁻ , PH ₃
NH ₃		CN ⁻ , CO, H ⁻

Además de establecer la clasificación de los ácidos y las bases en duros y blandos para una amplia cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos, Pearson enuncia el Principio de los Acidos y Bases Duros y Blandos (HSAB, por sus siglas en inglés), principio que surge inmediatamente de la observación de los resultados experimentales que dieron origen a la clasificación. El principio HSAB establece que:

Acidos duros prefieren formar enlaces con bases duras y ácidos blandos con bases blandas.

Dentro de las sustancias que entran en esta clasificación se encuentran los ácidos y bases de Lewis, es por eso que el concepto de dureza es de un ámbito mas general, comprendiendo en su interior todas las especies que sirven para explicar reactividades, esto se esquematiza en la figura 1.2

En lo que se refiere a las propiedades fundamentales de las diferentes especies químicas destacan las siguientes

- Las especies duras tienen un tamaño menor en comparación con las blandas; los ácidos, frecuentemente poseen estados de oxidación elevados; todas las especies son poco polarizables y en el caso de las bases, difícilmente oxidables.
- Las especies blandas poseen un mayor tamaño y son polarizables;

las bases son fáciles de oxidar mientras que los ácidos están asociados con números de oxidación bajos.

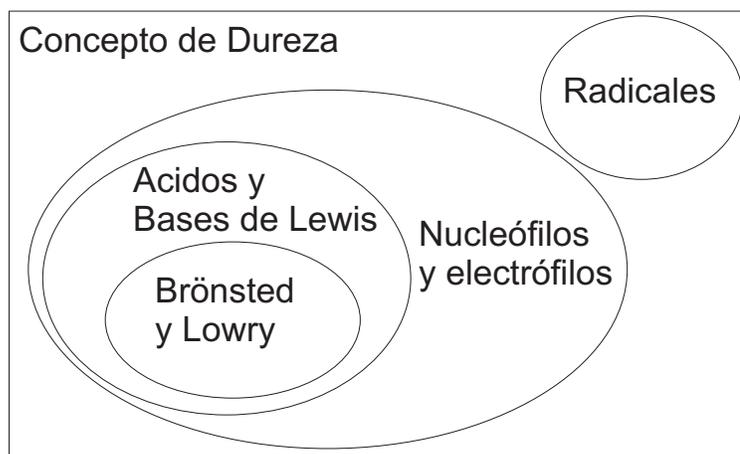


Figura 1.2: Extensión del concepto de dureza.

En resumen, los conceptos de dureza y blandura surgen de manera empírica al correlacionar una serie de datos experimentales de forma cualitativa. Sin embargo, es posible relacionar la polarizabilidad, cantidad que en algunos casos es posible medir, con las especies duras y blandas. Los conceptos de blandura y dureza, no son independientes, se considera que uno puede tomarse como el recíproco del otro. Esta nueva clasificación, junto con el principio HSAB, no son la única respuesta para explicar la reactividad de las sustancias, pero teniendo las características antes mencionadas, resultan ser conceptos de gran importancia que pueden ayudar a resolver el antiguo problema de las afinidades y más.

1.3 Escalas Empíricas

Una de las formas en que los conceptos adquieren un grado de utilidad mayor es mediante su cuantificación. Como se mencionó anteriormente, la dureza se relaciona con la polarizabilidad y, esta última, con los potenciales estandar. Cuando la dependencia entre las cantidades guarda una relación sencilla es posible cuantificar cantidades no medibles a partir de las que sí lo son.

En química son de uso frecuente la elaboración de escalas empíricas que correlacionan conjuntos de reacciones parecidas. En particular, las correlaciones de energía libre han dado origen a múltiples escalas con objeto de ordenar la reactividad de los nucleófilos, ácidos y bases. Debido a la dependencia entre la energía libre y la constante de equilibrio,

$$\Delta G = nRT \log K_{eq}, \quad (1.1)$$

donde ΔG es el cambio de energía libre, n el número de moles, R la constante de los gases, T la temperatura y K_{eq} la constante de equilibrio, es posible relacionar de manera exitosa una gran cantidad de datos en medios solvatados. Algunas veces se recurre a los cambios de entalpía ΔH en lugar de a la energía libre ΔG . Por definición,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.2)$$

cuando no se consideran los cambios de entropía (es decir series de reacciones en las que los cambios de entalpía son los únicos que varían entre elementos de la serie, lo que se denomina, series de reacciones isoentrópicas) se tiene la igualdad entre ΔG y ΔH . Estas escalas isoentrópicas tienen la ventaja de que pueden usarse para correlacionar gran cantidad de datos en fase gaseosa en los que no intervienen efectos de disolvente.

Este tipo de escalas tiene sus limitaciones [10]. En general, la variación de la energía de la reacción que se correlaciona debe permanecer constante respecto a cambios en la propiedad medida. La aplicación de este tipo de escalas consiste en encontrar los parámetros adecuados que correlacionen múltiples reacciones en base a una de referencia. En principio, las escalas pueden construirse tomando en cuenta la variación lineal de la energía respecto a una cantidad indefinida de variables a una temperatura definida, pero comúnmente se utilizan una o dos variables constituyendo escalas de dos y cuatro parámetros respectivamente. Las escalas que correlacionan la dureza requieren al menos de cuatro parámetros.

A continuación se muestran algunas de las escalas que han servido para entender o medir la dureza de forma empírica. Las escalas se presentan en orden cronológico.

Escala de Edwards (1953)[11]

Utiliza como conjunto de parámetros conocidos o medibles, el potencial de electrodo E° , y el pK_a . Estas cantidades son corregidas al medio de reacción (H_2O) de la siguiente manera

$$E_n = E^\circ + E_{H_2O}$$

$$H = pK_a + pK_a^{H_2O}$$

donde $pK_a^{H_2O} = 1,74$ y E_{H_2O} es un valor obtenido por extrapolación a partir de una gráfica de las constantes nucleofílicas (obtenidas partir de otra correlación [12]) en contra de los potenciales de electrodo estándar. Estas cantidades se relacionan linealmente con un conjunto de $\log \frac{K}{K_o}$, que son constantes de equilibrio o velocidad corregidas al medio de reacción, por ejemplo:



Al correlacionar los datos se incorporan dos parámetros no conocidos, α y β , característicos de cada especie que se correlaciona, esto es,

$$\log \frac{K}{K_o} = \alpha E + \beta H. \quad (1.5)$$

Por medio de esta ecuación estudió el comportamiento nucleofílico en reacciones de desplazamiento, con la intención de encontrar alguna relación entre el orden de basicidad de Brønsted y el carácter nucleofílico. Algunas observaciones respecto a los resultados obtenidos con esta escala son:

- Se pone en evidencia que se requiere de al menos una escala dual (cuatro parámetros), para poder correlacionar los casos en que el orden de basicidad y el carácter nucleofílico no corresponden.
- El uso de potenciales de electrodo fué usado en vez de la polarizabilidad para medir el carácter nucleofílico.
- Esta escala permite correlacionar la acidez de Lewis con la de Brönsted.

Escalas de Pearson (1963) [15]

Basándose en un modelo de cuatro parámetros similar al anterior, Pearson interpreta la blandura o la dureza como una contribución energética adicional que puede estabilizar o desestabilizar una molécula. Esto lo describe mediante una ecuación que mide el calor de una reacción ácido-base de la siguiente manera

$$-\Delta H = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B \quad (1.6)$$

Los parámetros S_A y S_B constituyen la parte energética debida a propiedades intrínsecas del ácido y la base, σ_A y σ_B corresponden a las blanduras o durezas consideradas como contribuciones de tipo extrínseco.

Tanto el rango de aplicación de esta escala, como el principio HSAB, pueden esquematizarse aplicándolos a una reacción de intercambio tal como:



Si ΔH_1^0 , ΔH_2^0 , ΔH_3^0 y ΔH_4^0 son los calores de formación correspondientes a cada producto y reactivo, entonces,

$$\begin{aligned} -\Delta H_1^0 &= S_A S'_B + \sigma_A \sigma'_B, \\ -\Delta H_2^0 &= S'_A S_B + \sigma'_A \sigma_B, \\ -\Delta H_3^0 &= S'_A S'_B + \sigma'_A \sigma'_B, \\ -\Delta H_4^0 &= S_A S_B + \sigma_A \sigma_B. \end{aligned}$$

Mediante estas ecuaciones puede obtenerse la entalpía de reacción para la ecuación 1.7

$$-\Delta H_r^0 = S_A S'_B + \sigma_A \sigma'_B + S'_A S_B + \sigma'_A \sigma_B - S'_A S'_B - \sigma'_A \sigma'_B - S_A S_B - \sigma_A \sigma_B. \quad (1.8)$$

La clave para poder usar la escala 1.6 en la cuantificación de la blandura o dureza es comparar especies parecidas en lo que a tamaño y carga se refiere, entendiendo que estas características se relacionan con el carácter intrínseco de cada especie. Procediendo de esta manera se puede conseguir que,

$$S_A \approx S'_A \quad y \quad S_B \approx S'_B, \quad (1.9)$$

lo cual implica que los productos intrínsecos se cancelen obteniendo el calor de reacción en términos de los parámetros que miden dureza o blandura

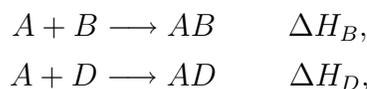
$$-\Delta H_r^0 = \sigma_A \sigma'_B + \sigma'_A \sigma_B - (\sigma'_A \sigma'_B + \sigma_A \sigma_B). \quad (1.10)$$

En términos de entalpía, la reacción es favorecida si ocurre de manera exotérmica, esto implica que $-\Delta H_r^0 > 0$ o de manera equivalente,

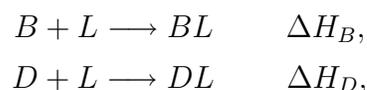
$$\sigma_A(\sigma'_B - \sigma_B) > \sigma'_A(\sigma'_B - \sigma_B). \quad (1.11)$$

Para entender la desigualdad 1.11, podemos establecer que las σ miden blandura (si se usa la dureza se llega al mismo razonamiento). Si $\sigma_B < \sigma'_B$ entonces se debe cumplir que $\sigma_A > \sigma'_A$, esto significa que B y A' son la base y el ácido menos blandos; si $\sigma_B > \sigma'_B$ forzosamente $\sigma_A < \sigma'_A$, esto indica que B y A' son la base y el ácido mas blandos. En los dos casos se concluye que el principio HSAB debe cumplirse.

En la práctica, Pearson no usa directamente la ecuación 1.6. En cambio cuantifica la dureza mediante energías de disociación de enlace estableciendo intuitivamente una de las especies involucradas en el enlace como dura o blanda, teniendo como medida de la dureza la diferencia entre los cambios de energía de dos reacciones como las siguientes:



donde B y D representan una base blanda y una dura respectivamente y A es un ácido que se quiere cuantificar como duro o blando, de manera similar, para las bases se tiene

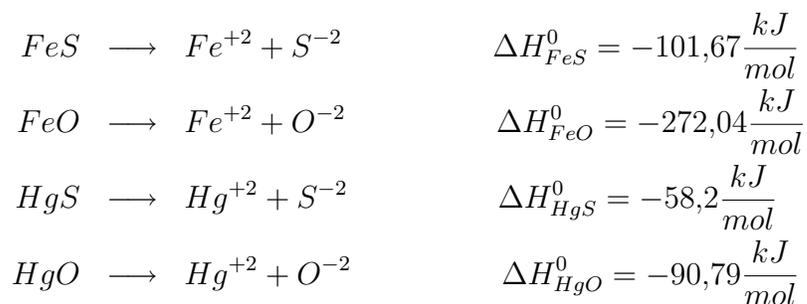


en este caso, B y D representan el ácido mas blando y mas duro respectivamente, mientras que L , es la base a la cual se desea cuantificar su dureza.

Con esta notación, Pearson asigna un número para la dureza η mediante la diferencia,

$$\eta = \Delta H_D - \Delta H_B. \quad (1.12)$$

Como ejemplo del uso y poder de predicción de las ecuaciones 1.6 y 1.12 se puede considerar el siguiente conjunto de reacciones



reconociendo que el O^{-2} es una base mas dura que el S^{-2} y que el Fe^{+2} y el Hg^{+2} son ácidos de Lewis comparables en tamaño (radios iónicos de 0.93 y 0.83 en la escala de Goldschmidt [13] respectivamente) y con la misma carga, entonces por la ecuación 1.12 se puede concluir que el Fe^{+2} es más duro que el Hg^{+2} y por la ecuación 1.6 la reacción



debe ser favorecida en términos de entalpía ($\Delta H_{reac}^0 = -137,78 \frac{kJ}{mol}$).

En la práctica, la ecuación 1.12 da el orden esperado para cationes y halógenos en fase gaseosa. En casos donde las predicciones cualitativas no concuerdan, las discrepancias se atribuyen a efectos de tipo estérico y repulsiones internucleares. Para las reacciones en solución el efecto del disolvente suele ser muy importante, causando desviaciones del comportamiento esperado.

Ecuación de Drago y Wayland (1965)[14].

Esta escala surge a partir de las interpretaciones cualitativas emanadas al dividir ácidos y bases en los grupos a y b. La ecuación relaciona la entalpía de una reacción, ΔH , con el carácter covalente y iónico del enlace entre un ácido y una base mediante E_A , C_A , E_B y C_B que son los cuatro parámetros que miden la susceptibilidad de un ácido A o base B a formar un enlace covalente C o iónico E ,

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B. \quad (1.13)$$

En la práctica las constantes E_A y C_A se fijaron arbitrariamente $E_A = C_A = 1$ para el I_2 , mientras que E_B y C_B se relacionaron directamente con el momento dipolar y la polarizabilidad del par electrónico libre de una serie de aminas y el amoníaco. A partir de los valores obtenidos para los cuatro parámetros usando el conjunto de equilibrios



se resuelven reacciones con otro tipo de ácidos (diferentes al I_2).

Algunas de las características más importantes de esta ecuación son que permite relacionar los conceptos teóricos de covalencia y ionicidad de un enlace mediante información experimental, y que se toma a la polarizabilidad como una cantidad de referencia en la cuantificación del carácter covalente.

Ecuación de Hancock y Martell (1995)[16]

Basándose en la ecuación 1.13, Hancock y Martell hacen una ligera modificación al cambiar las entalpías por constantes de equilibrio, $\log K$:

$$\frac{\log K}{C_A} = \frac{E_A E_B}{C_A} + C_B. \quad (1.15)$$

Como valores de referencia establecen $E_A = \log K_{F^-}$ o $E_A = \log K_{OH^-}$ y $C_A = \log \frac{K_{OH^-}}{14}$ o $C_A = \log K_{NH_3}$, respectivamente, para los parámetros iniciales de las especies ácidas y $E_B = 0, C_B = 14,00$ correspondientes al OH^- . La elección de estos parámetros se basa en la observación de diagramas de relaciones lineales de energía libre (LFER), que son una tabulación de las $\log K$ de diferentes ácidos contra las constantes de equilibrio de los ácidos con varios ligantes. En las gráficas, que son líneas rectas, identifican mediante sus pendientes a las especies duras y blandas. Los autores proponen cuantificar la dureza mediante $H_A = \frac{E_A}{C_A}$ o $H_B = \frac{E_B}{C_B}$ según se trate del ácido o la base. Esta ecuación describe cuantitativamente la jerarquía esperada de varios ácidos. Los principales defectos se atribuyen a la participación del solvente y efectos estéricos, es por eso que posteriormente hacen una corrección de la ecuación 1.15:

$$\log K = C_A C_B + E_A E_B - D_A D_B \quad (1.16)$$

donde los efectos estéricos se incluyen mediante los parámetros D_A y D_B

Propuestas semejantes a las anteriores se han usado para tratar de ordenar cuantitativamente las especies duras y blandas a partir de cantidades termodinámicas. Cada escala tiene sus ventajas y problemas particulares pero todas están sujetas a la restricción de linealidad.

Otro flanco usado para atacar y ordenar el concepto de dureza química, es mediante argumentos rigurosamente teóricos que permiten tener un conocimiento más detallado de los mecanismos de la Química a nivel molecular o atómico. El resto de la tesis trata de la dureza absoluta que es un concepto estrechamente relacionado con la dureza química.

Capítulo 2

Parámetros de Reactividad

2.1 Teoría de Funcionales de la Densidad

Mediante la teoría cuántica moderna es posible estudiar la estructura y propiedades de átomos, moléculas y sólidos. Los métodos utilizados pueden distinguirse de acuerdo al tipo de teoría utilizada:

- Métodos que usan la función de onda: Fueron los primeros en aparecer y se basan en la resolución de la ecuación de onda de Schrödinger; el caso más simple e ilustrativo es el método de Hartree-Fock (HF) sin embargo, no incluye la correlación electrónica. Existen otros métodos denominados post HF como los basados en la teoría de perturbaciones e interacción de configuraciones, los cuales si incluyen la correlación electrónica y pueden ser muy precisos al determinar energías y geometrías, aunque generalmente con un costo muy alto en términos de tiempo de cómputo.
- Métodos que utilizan la densidad: En este caso la variable fundamental es la densidad electrónica (en la práctica también se usan orbitales para construir la densidad). Están basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) [19], [20]. Suelen dar buenos resultados con un tiempo de cómputo menor, incluyen la correlación electrónica mediante un funcional de intercambio y correlación, sin embargo este funcional, hasta la fecha no es exacto.

- Métodos del Propagador Electrónico: Actualmente, no son tan populares como los anteriores, ofrecen la ventaja de incluir la correlación electrónica de forma sistemática, debido a que durante el cálculo, se consideran diferentes estados electrónicos. Como una consecuencia se obtiene una descripción mas completa de los orbitales frontera (refiriendose al HOMO y LUMO).

En lo que respecta a la DFT, su importancia puede centrarse en que su variable fundamental es un objeto con significado físico (la densidad), y a que el uso de la densidad permite simplificar los cálculos. Además, debido a su estructura, da lugar a definiciones matemáticas de cantidades estrechamente relacionadas con conceptos químicos como la electronegatividad y dureza que sirven para entender la reactividad de las moléculas.

La DFT surgió en los 20's (del siglo XX) como un modelo estadístico del átomo, describiéndolo como un sistema homogéneo de electrones en presencia de un potencial efectivo. En el modelo original debido a Thomas y Fermi [17], la energía queda expresada por el funcional de la densidad

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{\vec{r}} d\vec{r} + \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.1)$$

donde E_{TF} es la energía de un sistema modelado con el funcional de Thomas y Fermi, $\rho(\vec{r})$ es la densidad, cuyo valor varía en el espacio de acuerdo al vector de posición \vec{r} y $C_F = 2,871 \text{ hartree}$ es la constante de Fermi.

Un funcional es una regla matemática (mapeo) que asigna un valor real como imagen de una función, dicho de otra manera, es una función cuya variable es otra función. En los funcionales de la densidad que aquí me refiero, la energía, que es un observable, es un número real resultado de la acción del funcional de la energía (por ejemplo 2.1) sobre la densidad $\rho(\vec{r})$. Un funcional puede depender también explícitamente de otras variables independientes (por ejemplo $\vec{r} = \vec{r}_1$ ó \vec{r}_2 , y $r_{12} = r_2 - r_1$) de más de una función.

En la ecuación 2.1, el funcional de la energía está dividido en tres partes: el primer término corresponde a la energía cinética, el segundo a la energía de interacción de la densidad electrónica con el potencial externo (en este caso originado por los núcleos) y, por último, la repulsión Coulómbica clásica de la densidad en dos puntos no coincidentes. Una ampliación del modelo incluye un término proporcional a $\int \rho(\vec{r})^4 d\vec{r}$ que corresponde a la energía de intercambio (el intercambio de Dirac).

Al inicio, el modelo de Tomas-Fermi, y por lo tanto la DFT, eran considerados como una descripción muy simplificada del átomo debido a la inferioridad de los resultados obtenidos en comparación con los métodos convencionales de función de onda (que es una función que describe el comportamiento mecánico-cuántico del sistema y contiene toda la información de dicho sistema).

En 1964 Hohenberg y Kohn [18] prueban dos teoremas fundamentales, mostrando que el modelo de Thomas-Fermi puede ser considerado una aproximación de una teoría exacta para átomos y moléculas en estados basales.

El primer teorema establece que la densidad electrónica determina el potencial debido a los nucleos, $\nu(\vec{r})$ y al número de electrones totales, N , mediante normalización, $\int \rho(\vec{r}) = N$, esto último es debido a que ρ es representada en términos de N funciones de onda ortonormales, es decir, funciones normalizadas para dar probabilidad de 0 a 1 (ver con mas detalle las representaciones en ν y N de ρ [20]). Conociendo $\nu(\vec{r})$ y N es posible contruir el Hamiltoniano (bajo la aproximación de Born-Openheimer, a grosso modo, donde los nucleos permanecen inmóviles respecto a los electrones) que, por un método adecuado, resuelve la energía del sistema. Con menos palabras, el primer teorema dice que la energía es un funcional de la densidad (figura 2.1).

El segundo teorema provee el método variacional para obtener $\rho(\vec{r})$ al minimizar la energía,

$$\delta(E[\rho(\vec{r})] - \mu(\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N)) = 0, \quad (2.2)$$

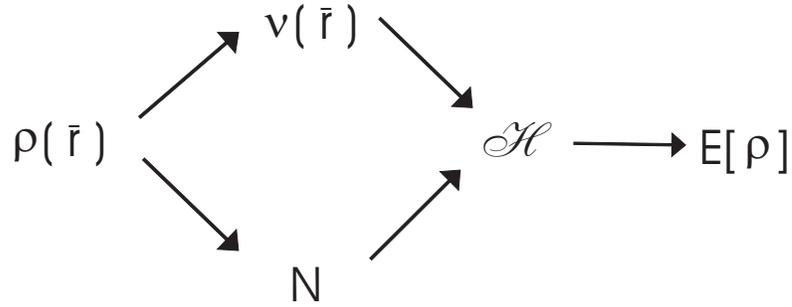


Figura 2.1: Representación gráfica del primer teorema de Khon-Sham, donde se muestra que E es funcional de ρ .

donde μ es el mutiplicador de Lagrange correspondiente a la restricción $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$. Se usa la letra δ para denotar una diferencial funcional donde la variable es continua (variable que puede tomar un número infinito de valores en un intervalo, en este caso ρ) en vez de la notación tradicional d y ∂ para variables discretas (aquella que en un intervalo toma un número finito de valores es decir que no toma todos los valores posibles, por ejemplo, el número de electrones).

De la definición de diferencial funcional ([20] apéndice A),

$$\delta H[\rho, N) = \int \frac{\delta H}{\delta \rho(\vec{r})} \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r},$$

donde “[” indica una dependencia de tipo funcional respecto a una variable continua, y “)” una dependencia de tipo función respecto a una variable discreta y $H = E[\rho(\vec{r})] - \mu(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N)$. La ecuación 2.2 pone de manifiesto que

$$\left(\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_{\nu} = \mu. \quad (2.3)$$

El funcional exacto $E[\rho]$ es desconocido. Este funcional es mejor estudiado si se divide en dos partes, a saber,

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \nu(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.4)$$

donde $F[\rho]$ es la parte del funcional puramente electrónica (es por ello que la forma de $F[\rho]$ es igual para todos los sistemas). $F[\rho]$ es conocido como el funcional universal de Hohenberg y Kohn. El segundo término es la energía de interacción electrón-núcleo que contiene de manera explícita las características de cada sistema en particular (para cada sistema los núcleos difieren en su posición y/o carga formando diferentes “constelaciones”). Así, el potencial químico electrónico 2.3 puede expresarse como

$$\left(\frac{\delta F[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right)_{\nu} + \nu(r) = \mu, \quad (2.5)$$

ó

$$\left(\frac{\delta F[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right)_{\nu} = \mu - \nu(r). \quad (2.6)$$

2.2 Potencial Electrónico Químico y Dureza Absoluta

Una característica importante de la DFT es su semejanza estructural con la termodinámica clásica [21]. Debido a esto, el funcional de la energía puede escribirse en términos de diferentes conjuntos de variables. Es de particular interés la representación $E = E(N, \nu(r))$, como se indicó anteriormente (“” indica dependencia de tipo función y “]” dependencia de tipo funcional. En este caso, la diferencial total de la energía está dada por

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\nu} dN + \int \left(\frac{\delta E}{\delta \nu(\vec{r})} \right)_{N} \delta \nu(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.7)$$

ecuación que manifiesta un cambio diferencial (muy pequeño) de la energía, respecto a variaciones en el número de electrones, N , y el potencial externo, ν , suponiendo que estas dos últimas variables son independientes.

Comparando 2.3 con 2.7 y teniendo en cuenta la restricción impuesta en 2.2, se puede encontrar otra expresión para μ [19]

$$dE_{\nu(\vec{r})} = \int \mu \delta \rho d\vec{r} = \mu \int \delta \rho d\vec{r} = \mu dN;$$

otra forma de llegar a este resultado es mediante la regla de la cadena de derivadas funcionales ([20] apéndice A)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\nu} = \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_{\nu} \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right) d\vec{r} = \mu;$$

y por lo tanto μ es una medida de la variación de la energía respecto a un cambio en el número de electrones cuando el potencial externo $\nu(\vec{r})$ es constante, esto es,

$$\mu = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_{\nu} = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\nu}. \quad (2.8)$$

Debido a la ec. 2.8 μ se denomina potencial electrónico químico de manera análoga al potencial químico de termodinámica clásica.

Considerando la existencia de las primeras derivadas de la energía, es natural definir cantidades relacionadas con las segundas derivadas. En 1983 Parr y Pearson [22] definen la dureza absoluta como

$$\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{\nu} = \left(\frac{\partial^2 E(N)}{\partial N^2} \right)_{\nu}. \quad (2.9)$$

El nombre de dureza absoluta se debe a que esta cantidad pretende ser la escala absoluta de la dureza (de manera similar a la escala Kelvin, por ejemplo, que es la escala absoluta de temperatura). La dureza absoluta, mide la resistencia al cambio del potencial químico electrónico respecto a una variación del número de electrones o capacidad de amarrar los electrones en la molécula. A diferencia de lo que ocurre con μ , las segundas derivadas funcionales de la energía no se pueden igualar con las segundas derivadas parciales, en este caso surge una definición adicional denominada

kernel de la dureza [24], [25]

$$\eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left(\frac{\delta^2 E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1) \delta \rho(\vec{r}_2)} \right)_\nu, \quad (2.10)$$

$$\eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left(\frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1) \delta \rho(\vec{r}_2)} \right)_\nu. \quad (2.11)$$

Como puede observarse, la segunda derivada funcional depende únicamente de la parte electrónica (si el potencial externo se mantiene fijo), esto permite sustituir $E[\rho]$ por $F[\rho]$. La relación entre el kernel de la dureza y la dureza global puede encontrarse mediante la regla de la cadena de derivadas funcionales [20]:

$$\begin{aligned} \eta &= \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_\nu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_\nu, \\ &= \iint \left(\frac{\delta E[\rho(\vec{r}, N)]}{\delta \rho(\vec{r}_1) \delta \rho(\vec{r}_2)} \right)_\nu \left(\frac{\partial \rho(\vec{r}_1)}{\partial N} \right)_\nu \left(\frac{\partial \rho(\vec{r}_2)}{\partial N} \right)_\nu d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \end{aligned} \quad (2.12)$$

de la ecuación 2.12 se obtienen la siguientes definiciones:

$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_\nu, \quad (2.13)$$

$$\eta(\vec{r}_1) = \int \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) f(\vec{r}_2) d\vec{r}_2. \quad (2.14)$$

A $f(\vec{r})$ se le llama función de Fukui o fukui [26] y a $\eta(\vec{r})$ dureza local [24], [25]. La función de Fukui es usada para localizar zonas reactivas en una molécula, sitios donde la variación de la densidad respecto al número de electrones es grande, por eso puede ser utilizada para determinar los sitios donde una especie química es más susceptible de sufrir un ataque electrofílico, nucleofílico o de radicales. Otra característica de esta función es que está normalizada (al normalizar se establece el valor total de su distribución) a la unidad (debido a que ρ se normaliza a N), esto quiere decir que,

$$\int f(\vec{r}) d\vec{r} = 1. \quad (2.15)$$

Por otra parte, la dureza local no tiene un significado claro por si sola, pero el producto de esta por la fukui representa la densidad de dureza como lo muestra más adelante la ecuación 2.16. El término “local” se asigna a cantidades como la fukui y

dureza local para indicar que miden valores en diferentes puntos tomados uno a la vez en la molécula o átomo, las cantidades globales, como la dureza absoluta, describen la respuesta de un sistema como un todo y, finalmente, las no locales como los kernel, miden cantidades en varios puntos a la vez tomando en cuenta sus interacciones.

A su vez, de la dureza local y de la fukui se obtiene la dureza global por integración

$$\eta = \int \eta(\vec{r})f(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.16)$$

Se puede asumir, que si existen las primeras y segundas derivadas de la energía, pueden encontrarse también las derivadas inversas, llevando eso último a la definición del kernel de la blandura $s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ [24] [25],

$$\int \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2)s(\vec{r}_2, \vec{r}_3)d\vec{r}_2 = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_3), \quad (2.17)$$

donde se ha utilizado la regla de multiplicación de derivadas inversas de funcionales.

El kernel de la blandura $s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ satisface las siguientes propiedades:

$$s(\vec{r}_1) = \int s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_2, \quad (2.18)$$

$$S = \int s(\vec{r}_1)d\vec{r}_1, \quad (2.19)$$

donde $s(\vec{r}_1)$ y S son las blanduras local y global, respectivamente.

La fukui y la blandura guardan la siguiente relación

$$f(\vec{r}) = \frac{s(\vec{r})}{S}. \quad (2.20)$$

Finalmente, la dureza local y la blandura local se relacionan mediante

$$\int \eta(\vec{r})s(\vec{r})d\vec{r} = 1 \quad (2.21)$$

de manera que la relación entre blanduras y durezas locales es inversa al igual que en

los kerneles.

Dividiendo esta última expresión entre S y recurriendo a las ecuaciones 2.16 y 2.20 se obtiene que la dureza global y la blandura global también son inversas

$$\begin{aligned} \int \eta(\vec{r}) \frac{s(\vec{r})}{S} d\vec{r} &= \frac{1}{S}, \\ \int \eta(\vec{r}) f(\vec{r}) d\vec{r} &= \frac{1}{S}, \\ \eta &= \frac{1}{S}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

2.3 Diferencias Finitas

La evaluación de la derivada de la energía respecto al número de electrones 2.8 y 2.9, puede resultar muy compleja desde el punto de vista práctico. El método de diferencias finitas sirve para llevar a cabo cálculos del potencial químico, dureza y fukui. Para el potencial químico y la dureza el método se basa en la aproximación parabólica que puede hacerse sobre tres puntos de la función $E=E(N)$. En la figura 2.2 se aplica dicha aproximación para el átomo de Litio.

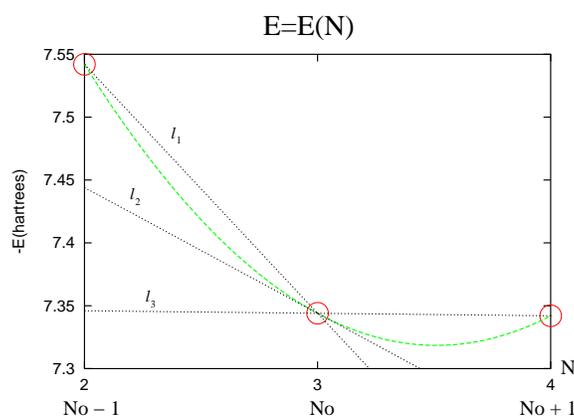


Figura 2.2: Aproximaciones finitas.

Para una aproximación de este tipo se puede suponer que $E(N)$ es de tipo parabólico,

$$-E(N_0) = aN_0^2 + bN_0 + c, \quad (2.23)$$

$$-E(N_0 - 1) = a(N_0 - 1)^2 + b(N_0 - 1) + c, \quad (2.24)$$

$$-E(N_0 + 1) = a(N_0 + 1)^2 + b(N_0 + 1) + c. \quad (2.25)$$

La derivada de 2.23 evaluada en N_0 es

$$\frac{-\partial E(N_0)}{\partial N} = 2aN_0 + b = m_2 \quad (2.26)$$

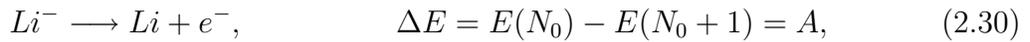
valor que representa la pendiente de la recta l_2 , la cual también puede obtenerse promediando las pendientes correspondientes a l_1 y l_3 tal como se muestra en el siguiente desarrollo:

$$m_1 = \frac{aN_0^2 + bN_0 + c - [a(N_0 + 1)^2 + b(N_0 + 1) + c]}{N_0 - (N_0 + 1)} = 2aN_0 + a + b, \quad (2.27)$$

$$m_3 = \frac{a(N_0 - 1)^2 + b(N_0 - 1) + c - [aN_0^2 + bN_0 + c]}{(N_0 - 1) - N_0} = 2aN_0 - a + b, \quad (2.28)$$

$$\frac{m_1 + m_3}{2} = \frac{(2aN_0 + a + b) + (2aN_0 - a + b)}{2} = 2aN_0 + b = -\frac{\partial E(N_0)}{\partial N}. \quad (2.29)$$

Los procesos químicos que se buscan relacionar con esta aproximación son



donde A e I denotan la afinidad electrónica y el potencial de ionización verticales, respectivamente. El término “vertical” se aplica cuando en el proceso de remoción del electrón no existe relajación o reacomodo de los núcleos al cambiar el número de electrones. Cuando esto último ocurre, entonces los potenciales se denominan “adiabáticos”. En el transcurso de este trabajo se hace referencia solamente a los potenciales o energías de remoción verticales.

Por medio de las definiciones 2.30 y 2.31 es posible dar significado a las pendientes de las rectas l_1, l_2 y l_3 . Así, puede demostrarse que,

$$m_1 = \frac{(-E(N_0) - (-E(N_0 + 1)))}{N_0 - (N_0 + 1)} = A, \quad (2.32)$$

$$m_3 = \frac{-E(N_0 - 1) - (E(N_0))}{(N_0 - 1) - N_0} = I, \quad (2.33)$$

$$m_2 = \frac{m_1 + m_3}{2} = \frac{A + I}{2} = -\frac{\partial E(N_0)}{\partial N}, \quad (2.34)$$

y, recurriendo a la ec. 2.8 y observando la ec. 2.34 se obtiene un método para evaluar el potencial químico electrónico μ , como,

$$\mu = \frac{\partial E(N_0)}{\partial N} = -\frac{(A + I)}{2}. \quad (2.35)$$

Este resultado es el mismo que Mulliken obtiene para la electronegatividad χ [23] pero con signo contrario, por lo tanto $\mu = -\chi_{Mulliken}$. Asumiendo que puede existir discontinuidad en el punto $(N_0, E(N_0))$ se aproximan las derivadas por la izquierda y derecha mediante 2.32 y 2.33 originando los conceptos $\mu^+ = -A$ y $\mu^- = -I$.

De forma similar a las primeras derivadas se pueden encontrar las segundas. Con la ecuación 2.23 se obtiene

$$-\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} = 2a \quad (2.36)$$

y mediante 2.32 y 2.34

$$m_1 - m_3 = 2aN_0 + a + b - (2aN_0 - a + b) = 2a = A - I. \quad (2.37)$$

Por lo tanto, la dureza puede calcularse como

$$\eta = \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} = I - A. \quad (2.38)$$

Si se evalúan las segundas derivadas por la izquierda η^- y por la derecha η^+ se

obtiene que ambas son iguales a η , esto es,

$$\eta^- = \frac{\Delta m^-}{\Delta N} = \frac{m_2 - m_3}{N_0 - (N_0 - a)} = I - A, \quad (2.39)$$

$$\eta^+ = \frac{\Delta m^+}{\Delta N} = \frac{m_1 - m_2}{(N_0 + 1) - N_0} = a = I - A, \quad (2.40)$$

resultado que es consecuencia de considerar solo tres puntos en la curva de energía y además de suponer que $E(N)$ es diferenciable.

Por un razonamiento análogo, como la función de Fukui también es una derivada respecto al número de electrones, se pueden distinguir tres tipos de situaciones, a saber,

$$f(\vec{r})^+ = \left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)^+ \Rightarrow \text{ELECTROFILICA}, \quad (2.41)$$

$$f(\vec{r})^- = \left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)^- \Rightarrow \text{NUCLEOFILICA}, \quad (2.42)$$

$$f(\vec{r})^0 = \left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)^0 \Rightarrow \text{RADICAL}. \quad (2.43)$$

Dentro de la aproximación por diferencias finitas no se considera el efecto de la relajación debida a los electrones en orbitales moleculares con menor energía que el HOMO, y se encuentra que

$$\begin{aligned} f(\vec{r})^+ &= \left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)^+ \approx \frac{\rho_{N+1} - \rho_N}{(N+1) - N} \approx \rho_{LUMO}, \\ f(\vec{r})^- &= \left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)^- \approx \frac{\rho_N - \rho_{N-1}}{N - (N-1)} \approx \rho_{HOMO}, \\ f(r)^0 &= \left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)^0 \approx \frac{1}{2}(\rho_{LUMO} + \rho_{HOMO}), \end{aligned} \quad (2.44)$$

donde ρ_{LUMO} y ρ_{HOMO} son las densidades de los orbitales más bajo desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) y más alto ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital) respectivamente.

2.4 Cálculo de la dureza mediante el kernel de la dureza

De las definiciones presentadas arriba se podría concluir que la dureza se calcula por los siguientes procedimientos. El primero lo sugiere la ec. 2.9 y requiere del conocimiento de la energía como función del número de electrones. Otro camino, como lo indica la ec. 2.12, permite el cálculo de la dureza a partir del conocimiento del kernel de la dureza y la función de Fukui. En esta sección se analiza la posibilidad de calcular la dureza a través de este último camino.

Una forma de simplificar el trabajo es considerar que el kernel esta constituido de forma local, esto es,

$$\eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(\vec{r}_1)\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2), \quad (2.45)$$

donde $g(\vec{r}_1)$ es una función que determinamos más adelante. Para obtener la dureza de 2.45 se recurre a las propiedades 2.17, 2.18, 2.19 y 2.22 que junto con

$$\int \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)d\vec{r}_2 = 1 \quad (2.46)$$

nos permiten hacer el siguiente desarrollo

$$\begin{aligned} \int \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2)s(\vec{r}_2, \vec{r}_3)d\vec{r}_2 &= \int g(\vec{r}_1)s(\vec{r}_2, \vec{r}_3)\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)d\vec{r}_1 = g(\vec{r}_1)s(\vec{r}_1, \vec{r}_3); \\ \int g(\vec{r}_1)s(\vec{r}_1, \vec{r}_3)d\vec{r}_3 &= g(\vec{r}_1)s(\vec{r}_1) = \int \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_3)d\vec{r}_3 = 1; \end{aligned}$$

donde se utilizó la propiedad de la delta de Dirac

$$\int h(\vec{r}_2)\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = h(\vec{r}_1)$$

para cualquier función $h(\vec{r})$.

El desarrollo anterior muestra que la blandura local se obtiene mediante

$$s(\vec{r}_1) = \frac{1}{g(\vec{r}_1)} \quad (2.47)$$

finalmente integrando se encuentra la blandura global

$$S = \frac{1}{\eta} = \int \frac{d\vec{r}_1}{g(\vec{r}_1)} \quad (2.48)$$

Si se analiza el funcional de Thomas-Fermi-Dirac (vease ec. 2.1), de inmediato se observa que el término coulombico introduce una no-localidad debida al operador $\frac{1}{r_{12}}$, haciendo imposible que el kernel de la dureza se pueda escribir en la forma 2.45. El término coulombico también hace que los cálculos numéricos sean más lentos, por eso se han ideado formas locales para este término [27].

2.5 Algunos cálculos usando un kernel local.

Basándose en el funcional de Thomas-Fermi-Dirac 2.1 se puede obtener una expresión puramente local con la debida sustitución del término coulombico [27]. De esta manera, un funcional puramente local para la energía es

$$E[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho(\vec{r}_1)^{5/3} d\vec{r}_1 + C_D \int \rho(\vec{r}_1)^{4/3} d\vec{r}_1 + \sum_{i=1}^M C_i \left(\int \rho(\vec{r}_1)^{2/p_i} r_1^{5/p_i-3} d\vec{r}_1 \right)^{p_i} \quad (2.49)$$

donde

$$J[\rho(\vec{r}_1), \rho(\vec{r}_2)] = \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \approx \sum_{i=1}^M C_i \left(\int \rho(\vec{r}_1)^{2/p_i} r_1^{5/p_i-3} d\vec{r}_1 \right)^{p_i} \quad (2.50)$$

Los coeficientes C_i se obtienen ajustando por mínimos cuadrados respecto a las energías coulombicas de los gases nobles (He, Ne, Ar, Kr y Xe), por lo tanto solo es válida para átomos. En este trabajo de tesis, las integrales necesarias se realizaron de forma numérica (ver apéndice). Los valores de los coeficientes, C_i , y exponentes, p_i , se presentan en la tabla 2.1. Las densidades usadas provienen de un cálculo con deMon (usando DFT) con un funcional PBE y una base DZVP ¹. Para comprobar la calidad de los coeficientes, se evaluaron las energías de Coulomb de algunos átomos bajo las mismas condiciones que se usaron para obtener los datos de la tabla 2.1,

¹Vease el apéndice en la página 78

mismas que se presentan en la tabla 2.2.

M	p_i	C_i
5	5/3	1.4722
	4/3	-2.9007
	1	1.7949
	2/3	14.285
	1/3	-8.7937

Tabla 2.1: Coeficientes para la expansión de Tran [27] calculados con deMon2k.

Atomo	Ec. 2.50	NIST	$deMon2k^*$	Δ_1	Δ_2	Δ_3
	J_{Tran}	J_{NIST}	$J_{deMon2k}$			
H	0.2828	0.3137	1.2689	0.0309	0.9552	0.9861
He	1.9961	2.0285	2.0283	0.0324	0.0002	0.0322
Li	3.9908	4.0513	4.2060	0.0605	0.1547	0.2152
Be	7.1153	7.1285	7.1641	0.0132	0.0356	0.0488
B	11.503	11.5426	11.8054	0.0396	0.2628	0.3024
C	17.628	17.7455	18.9017	0.1175	1.1562	1.2737
N	25.7998	26.0475	29.1457	0.2477	3.0982	3.3459
O	36.3311	36.4780	38.1308	0.1469	1.6528	1.7997
F	49.5354	49.6489	50.1187	0.1135	0.4698	0.5833
Ne	65.7265	65.8637	65.8602	0.1372	0.0035	0.1337
Na	79.7325	79.9600	80.2426	0.2275	0.2826	0.5101
Mg	95.6733	95.6940	95.7793	0.0207	0.0853	0.1060
Al	112.6707	112.5962	112.9668	0.0745	0.3706	0.2961
Si	131.7678	131.7898	132.7760	0.0220	0.9862	1.0082
P	153.0650	153.2197	155.4170	0.1547	2.1973	2.3520
S	176.6879	176.7070	177.8697	0.0191	1.1627	1.1818
Cl	202.7723	202.7386	203.0657	0.0337	0.3271	0.2934
Ar	231.4581	231.4367	231.4244	0.0214	0.0123	0.0337
K	257.3815	257.3505	257.4726	0.0310	0.1221	0.0911
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Tabla 2.2: Energía coulombica (u.a.), continua...

Atomo	Ec. 2.50	NIST	<i>deMon2k*</i>	Δ_1	Δ_2	Δ_3
	J_{Tran}	J_{NIST}	$J_{deMon2k}$			
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
Ca	285.2061	285.1174	285.0947	0.0887	0.0227	0.1114
Sc	318.5558	317.1989	317.5219	1.3569	0.3230	1.0339
Ti	355.2324	353.6798	354.8968	1.5526	1.2170	0.3356
V	395.1630	393.5193	396.5437	1.6437	3.0244	1.3807
Cr	441.8680	447.3198	456.4435	5.4518	9.1237	14.5755
Mn	485.0851	483.4046	493.3795	1.6805	9.9749	8.2944
Fe	535.2958	533.1289	539.7977	2.1669	6.6688	4.5019
Co	589.1692	586.5685	590.3345	2.6007	3.7660	1.1653
Ni	646.8333	643.8606	645.3418	2.9727	1.4812	1.4915

Tabla 2.2 (continuación): *Ver apéndice , $\Delta_1 = |J_{NIST} - J_{Tran}|$,
 $\Delta_2 = |J_{NIST} - J_{deMon2k}|$, $\Delta_3 = |J_{Tran} - J_{deMon2k}|$,
 $\sum_i \frac{i\Delta_1}{N} = 0,7521$, $\sum_i \frac{i\Delta_2}{N} = 1,6958$, $\sum_i \frac{i\Delta_3}{N} = 1,7477$,
 $\sigma_{\Delta_1} = 1,2793$, $\sigma_{\Delta_2} = 3,0647$, $\sigma_{\Delta_3} = 2,6610$.

La segunda derivada funcional de 2.49 es

$$\eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left[\frac{10}{9} C_F \rho(\vec{r}_1)^{-1/3} + \frac{4}{9} C_D \rho(\vec{r}_1)^{-2/3} + \frac{\delta^2 J}{\delta \rho(\vec{r}_1) \delta \rho(\vec{r}_2)} \right] \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (2.51)$$

donde

$$\frac{\delta^2 J}{\delta \rho(\vec{r}_1) \delta \rho(\vec{r}_2)} = \sum_{i=1}^M 2C_i \left(\frac{2}{p_i} - 1 \right) \left(\int \rho(\vec{r}_1)^{2/p_i} \vec{r}_1^{5/p_i-3} d\vec{r} \right)^{(p_i-1)} \vec{r}_1^{5/p_i-3} \rho(\vec{r}_1)^{2/p_i-2} +$$

$$(p_i - 1) (2\rho(\vec{r}_1)^{2/p_i-1} \vec{r}_1^{5/p_i-3}) \left(\int \rho(\vec{r}_1)^{2/p_i} \vec{r}_1^{5/p_i-3} d\vec{r} \right)^{(p_i-2)} \left(\frac{2}{p_i} \rho(\vec{r}_1)^{(2/p_i-1)} \vec{r}_1^{5/p_i-3} \right)$$

Notese que la derivada funcional $E[\rho]$, es simplemente la parcial respecto de ρ , esto sucede cuando los funcionales son locales, es decir,

$$\frac{\delta F[f(\rho, x)]}{\delta f(x)} = \frac{\partial f(x)}{\partial \rho}$$

al comparar las ecuaciones 2.45 y 2.51 se encuentra que

$$g(\vec{r}) = \left[\frac{10}{9} C_F \rho(\vec{r})^{-1/3} + \frac{4}{9} C_D \rho(\vec{r})^{-2/3} + \frac{\delta^2 J}{\delta \rho(\vec{r}_1) \delta \rho(\vec{r}_2)} \right] \quad (2.52)$$

Una vez que se ha obtenido la función $g(\vec{r})$ es posible evaluar la dureza mediante la ecuación 2.48. Al igual que se hizo con la energía coulóbica, se recurrió a las rutinas de integración numérica de deMon2k, los valores de las constantes de Fermi y Dirac se conservaron, $C_F = 2,8712$ y $C_D = 0,7386$ (ver apéndice). Los resultados obtenidos para las blanduras y durezas son simplemente malos, al respecto cabe mencionar la publicación de Fuentealba [28] donde realiza un cálculo parecido omitiendo la parte coulóbica y ajustando la constante C_D . El término del funcional que predomina en el cálculo de las durezas es el coulóbico. Tanto la energía como el potencial coulóbico se pueden obtener con el modelo de Tran de forma satisfactoria en átomos, sin embargo el kernel de la dureza no funciona, en la figura 2.3 muestro algunos de los valores que se pudieron rescatar.

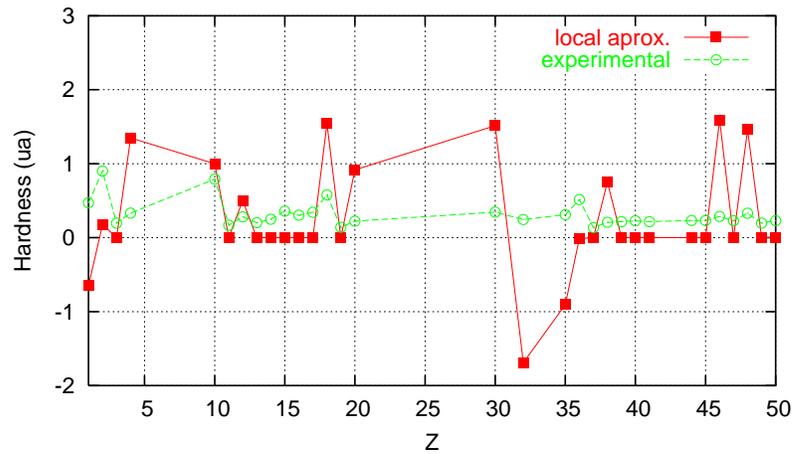


Figura 2.3: Durezas obtenidas con las ec. 2.48 y 2.22

Puede apreciarse que en general se tienen máximos para las capas cerradas. Los resultados indican que el kernel está mal representado por los funcionales locales usados o que existen inconsistencias y ambigüedades en el manejo de la relación de inversos.

Tomando la primer suposición, y considerando que el término coulombico es predominante, podemos reescribir la ecuación 2.45 como

$$\eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(\vec{r}_1)\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \frac{1}{r_{12}}. \quad (2.53)$$

Nuevamente, usando la relación de inversos se tiene el siguiente desarrollo

$$\begin{aligned} \int \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2)s(\vec{r}_2, \vec{r}_3)d\vec{r}_2 &= \int g(\vec{r}_1)s(\vec{r}_2, \vec{r}_3)\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)d\vec{r}_2 + \int \frac{s(\vec{r}_2, \vec{r}_3)}{r_{12}}d\vec{r}_2 \\ &= g(\vec{r}_1)s(\vec{r}_1) + \int \int \frac{s(\vec{r}_2, \vec{r}_3)d\vec{r}_2d\vec{r}_3}{r_{12}} \\ &= g(\vec{r}_1)s(\vec{r}_1) + \int \frac{s(\vec{r}_2)d\vec{r}_2}{r_{12}} = 1, \end{aligned}$$

que lleva a la siguiente ecuación integral para la blandura local:

$$s(\vec{r}_1) = \frac{1}{g(\vec{r}_1)} - \frac{1}{g(\vec{r}_1)} \int \frac{s(\vec{r}_2)}{r_{12}}d\vec{r}_2. \quad (2.54)$$

Un procedimiento para resolver esta ecuación integral es mediante la serie de Neumann, el cual lleva a la expresión

$$\begin{aligned} s(\vec{r}_1) &= h(\vec{r}_1) - \int \frac{h(\vec{r}_1)h(\vec{r}_2)d\vec{r}_2}{r_{12}} + \int \int \frac{h(\vec{r}_1)h(\vec{r}_2)h(\vec{r}_3)}{r_{12}r_{23}}d\vec{r}_2d\vec{r}_3 + \dots \\ &+ \int \dots \int \frac{h(\vec{r}_1)\dots h(\vec{r}_n)}{r_{12}\dots r_{(n-1)n}}d\vec{r}_2\dots d\vec{r}_n, \end{aligned} \quad (2.55)$$

donde $h(\vec{r}_1) = \frac{1}{g(\vec{r}_1)}$. La parte local del funcional se elegirá como el intercambio de Dirac, el término de energía cinética se omitirá por simplicidad, teniendo en cuenta que frecuentemente, suele anularse al menos en el esquema de electrones independientes. La ecuación 2.55 se transforma después de integrar en,

$$\begin{aligned}
S &= K \int \rho(\vec{r}_1)^{2/3} d\vec{r}_1 - K^2 \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)^{2/3} \rho(\vec{r}_2)^{2/3}}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\
&K^3 \int \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)^{2/3} \rho(\vec{r}_2)^{2/3} \rho(\vec{r}_3)^{2/3}}{\vec{r}_{12} \vec{r}_{23}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 + \dots \\
&+ (-1)^{n-1} K^n \int \dots \int \frac{\rho(\vec{r}_1)^{2/3} \dots \rho(\vec{r}_n)^{2/3}}{\vec{r}_{12} \dots \vec{r}_{(n-1)n}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n, \tag{2.56}
\end{aligned}$$

donde $K = \frac{9}{4C_D}$. Debido a la complejidad de las integrales la ecuación 2.56 no se evaluó.

Capítulo 3

Métodos de potencial efectivo

3.1 El método de Hartree Fock y el teorema de Koopmans

Una forma convencional de representar un sistema mecánico cuántico es mediante la ecuación

$$(\hat{T} + \hat{V})\Psi = E\Psi. \quad (3.1)$$

La estrategia que se adopta conceptual y computacionalmente para resolver tanto 3.1 como 2.4 es transformar el problema de una función de N electrones a N funciones de un electrón, tratándolos de manera independiente. En el caso de fermiones, como es la situación en estructura electrónica, la primer aproximación al potencial efectivo es la de Hartree-Fock (HF), la cual se obtiene de minimizar la energía de un sistema con N electrones incorporando la antisimetría mediante la representación de la función de onda, $\Psi(1, 2, \dots, N)$ de los N electrones como un determinante de Slater en términos de un conjunto $\{\phi_i\}$ de orbitales de HF. Para una molécula, este procedimiento lleva a las ecuaciones canónicas de HF, que en unidades atómicas son,

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{j} - \hat{k} \right] \phi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i^{HF} \phi_i(\vec{r}_1), \quad (3.2)$$

donde \hat{j} es el operador coulombico,

$$\hat{j}f(\vec{r}_1) = \sum_{k=1}^N \int \phi_k^*(\vec{r}_2)\phi_k(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} f(\vec{r}_1) d\vec{r}_2, \quad (3.3)$$

y \hat{k} es el operador de intercambio,

$$\hat{k}f(\vec{r}_1) = \sum_{k=1}^N \int \phi_k^*(\vec{r}_2)f(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(\vec{r}_1) d\vec{r}_2. \quad (3.4)$$

En forma más compacta, podemos escribir

$$[h + \nu_i^{HF}] \phi_i = \epsilon_i^{HF} \phi_i, \quad (3.5)$$

donde las ϕ_i son funciones de un electrón con dependencia en el espacio y el espín, en estas ecuaciones ν_i^{HF} el potencial experimentado por el electrón i , éste potencial es un promedio que se obtiene a través de los orbitales $\phi_k(\vec{r}_1)$ en los cuales se encuentran los otros electrones. De esta manera cada electrón experimenta un potencial promedio diferente (o campo efectivo). Las ϵ_i^{HF} son las energías orbitales correspondientes al estado ϕ_i . Para un sistema de N electrones las N primeras funciones describen los estados ocupados y el resto los orbitales virtuales o desocupados.

Como los orbitales canónicos de HF son ortonormales, al multiplicar a la izquierda por $\phi_i^*(\vec{r}_1)$ e integrar la ecuación 3.5, se obtiene que,

$$\begin{aligned} \epsilon_i^{HF} &= \int \phi_i(\vec{r}_1) h \phi_i(\vec{r}_1) + \\ &\sum_{b \neq i}^N \int \int \left(\frac{\phi_i(\vec{r}_1)^2 \phi_b(\vec{r}_2)^2}{r_{12}} - \frac{\phi_b(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)}{r_{12}} \right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \end{aligned} \quad (3.6)$$

En este esquema de campo efectivo, la energía esta dada por

$$E_N = \sum_a^N \int \phi_a(\vec{r}_1) h \phi_a(\vec{r}_1) + \quad (3.7)$$

$$\frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \iint \left[\frac{\phi_a(\vec{r}_1)^2 \phi_b(\vec{r}_2)^2}{r_{12}} - \frac{\phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_2)}{r_{12}} \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2,$$

donde por simplicidad se utilizan orbitales reales. De manera equivalente

$$\begin{aligned} E_N &= \sum_a^{N-1} \int \phi_a(\vec{r}_1) h \phi_a(\vec{r}_1) + \\ &\frac{1}{2} \sum_a^{N-1} \sum_b^{N-1} \iint \left[\frac{\phi_a(\vec{r}_1)^2 \phi_b(\vec{r}_2)^2}{r_{12}} - \frac{\phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_2)}{r_{12}} \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\ &\int \phi_{HOMO}(\vec{r}_1) h \phi_{HOMO}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \\ &\sum_a^{N-1} \iint \left[\frac{\phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_1)^2}{r_{12}} - \frac{\phi_a(\vec{r}_1) \phi_{HOMO}(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_2) \phi_{HOMO}(\vec{r}_2)}{r_{12}} \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Escribiendo la ecuación 3.7 para $N - 1$ y $N + 1$ electrones se obtienen las siguientes expresiones

$$\begin{aligned} E_{N-1} &= \sum_a^{N-1} \int \phi_a(\vec{r}_1) h \phi_a(\vec{r}_1) + \\ &\frac{1}{2} \sum_a^{N-1} \sum_b^{N-1} \iint \left[\frac{\phi_a(\vec{r}_1)^2 \phi_b(\vec{r}_2)^2}{r_{12}} - \frac{\phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_2)}{r_{12}} \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} E_{N+1} &= \sum_a^N \int \phi_a(\vec{r}_1) h \phi_a(\vec{r}_1) + \\ &\frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \iint \left[\frac{\phi_a(\vec{r}_1)^2 \phi_b(\vec{r}_2)^2}{r_{12}} - \frac{\phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_2)}{r_{12}} \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\ &\int \phi_{LUMO}(\vec{r}_1) h \phi_{LUMO}(\vec{r}_1) + \\ &\sum_a^N \left[\iint \frac{\phi_a(\vec{r}_1) \phi_{HOMO}(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_2) \phi_{HOMO}(\vec{r}_2)}{r_{12}} \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \end{aligned} \quad (3.10)$$

al tomar la diferencia entre 3.9 y 3.8, y por inspección de la ecuación 3.6 se obtiene el potencial de ionización, I , y de manera análoga con las ecuaciones 3.7 y 3.10 se obtiene la afinidad electrónica, A ,

$$I = E_{N-1} - E_N = -\epsilon_{HOMO}^{HF}, \quad (3.11)$$

$$A = E_N - E_{N+1} = -\epsilon_{LUMO}^{HF}. \quad (3.12)$$

Estas ecuaciones expresan el teorema de Koopmans cuando se retira o adiciona un electron en los orbitales frontera, HOMO y LUMO, y no se considera la relajación. Utilizando este último resultado podemos obtener la dureza por aproximaciones finitas mediante la expresión

$$\eta = \epsilon_{LUMO}^{HF} - \epsilon_{HOMO}^{HF}. \quad (3.13)$$

3.2 El método de Kohn-Sham y el teorema de Janak

Aún cuando la DFT es un método basado en el uso de la densidad, en el esquema de partículas no interactuantes se recurre también a las funciones de onda de un electrón. La densidad se construye como

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_i^N n_i \phi_i(\vec{r}_1)^* \phi_i(\vec{r}_1), \quad (3.14)$$

donde los n_i son los números de ocupación.

En el caso de Kohn-Sham (KS) el conjunto de ecuaciones que debe resolverse es

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu_{KS} \right] \phi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i^{KS} \phi_i(\vec{r}_1). \quad (3.15)$$

Esta ecuación aunque semejante a la 3.5 tiene diferencias fundamentales debidas a la forma en que se construye el potencial. Como se muestra adelante, en este caso las ϵ_i^{KS} no son energías de remoción o adición monoeléctricas. En el caso de KS, el funcional de la energía 2.4 está dado por

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \nu(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1, \quad (3.16)$$

donde $T_s[\rho]$ es el funcional de energía cinética de un sistema de electrones independientes pero con la misma densidad del sistema con electrones totalmente interactuantes,

$$T_s[\rho] = \sum_i^N n_i \int \phi_i(\vec{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \sum_i^N n_i t_i.$$

El término $J[\rho]$ es el funcional de la energía coulombica

$$J[\rho] = \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (3.17)$$

y el término $E_{xc}[\rho]$ es la única contribución que no se conoce exactamente y, en consecuencia, se tiene que recurrir a una aproximación o modelo. El término $E_{xc}[\rho]$, llamado funcional de intercambio y correlación, contiene toda la información que se pierde al considerar el sistema de partículas como no interactuantes y también la parte cuántica de interacción electrónica. El último término en el funcional de KS [3.16](#) es la interacción de los electrones con los núcleos.

La parte puramente electrónica del funcional [2.4](#) se escribe como

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (3.18)$$

Con esta ecuación, el potencial electrónico químico en [2.6](#) se puede expresar como

$$\mu = \nu_{KS} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho}, \quad (3.19)$$

donde el potencial efectivo de KS está dado por

$$\nu_{KS}(\vec{r}_1) = \nu(\vec{r}_1) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1)}. \quad (3.20)$$

A diferencia del potencial ν_{HF} en la ecuación [3.5](#), este potencial se construye dependiente de la densidad total y, por lo tanto, es el mismo para toda la nube electrónica.

El significado de los eigen valores orbitales ϵ_i^{KS} se pone de manifiesto al variar la energía con los números de ocupación.

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \frac{\partial T_s}{\partial n_i} + \frac{\partial J}{\partial n_i} + \frac{\partial E_{xc}}{\partial n_i} + \frac{\partial}{\partial n_i} \int \nu(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (3.21)$$

Derivando el funcional de energía cinética se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_s}{\partial n_i} &= \frac{\partial}{\partial n_i} \sum_j n_j t_j \\ &= \sum_j t_j \frac{\partial n_j}{\partial n_i} + \sum_j n_j \frac{\partial t_j}{\partial n_i} \\ &= t_i + \sum_j n_j \frac{\partial t_j}{\partial n_i} \end{aligned} \quad (3.22)$$

donde se ha usado la delta de Kronecker debido a que los números de ocupación son independientes, $\frac{\partial n_i}{\partial n_j} = \delta_{ij}$.

La variación respecto a los números de ocupación, n_i , de los funcionales para las energías coulombica, intercambio y electrón nucleo es

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_i} \left(J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \nu(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \right) &= \\ \int \left(\left(\frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \right) \left(\frac{\partial \rho(\vec{r}_1)}{\partial n_i} \right) + \left(\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \right) \left(\frac{\partial \rho(\vec{r}_1)}{\partial n_i} \right) + \left(\nu(\vec{r}_1) \frac{\partial \rho(\vec{r}_1)}{\partial n_i} \right) \right) d\vec{r}_1 \\ &= \int \nu(\vec{r}_1)_{KS} \left(\frac{\partial \rho(\vec{r}_1)}{\partial n_i} \right) d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (3.23)$$

donde se a utilizado la regla de la cadena de derivadas funcionales y se ha sustituido la ecuación 3.20. A su vez la variación de la densidad con el número de ocupación n_i se puede expresar derivando la ecuación 3.14

$$\frac{\partial \rho}{\partial n_i} = \sum_j^N \left(\delta_{ij} \phi_j^2 + n_j \frac{\partial \phi_j^2}{\partial n_i} \right) = \phi_i^2 + \sum_j^N n_j \frac{\partial \phi_j^2}{\partial n_i}$$

sustituyendo este resultado en 3.23 finalmente se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_i} \left(J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \nu(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \right) = \\ \int \nu(\vec{r}_1)_{KS} \phi_i^2 d\vec{r}_1 + \sum_j^N \int \nu(\vec{r}_1)_{KS} \left(n_j \frac{\partial \phi_j^2}{\partial n_i} \right) d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (3.24)$$

por otra parte, aplicando la operación $\int \phi_i(\vec{r}_1)$ sobre la ecuación 3.15 y despejando la parte de energía cinética se obtiene

$$\int \phi_i(\vec{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \epsilon_i^{KS} - \int \nu_{KS} \phi_i(\vec{r}_1)^2 d\vec{r}_1 = t_i \quad (3.25)$$

donde se han usado orbitales ortonormales, es decir que $\int \phi_j(\vec{r}_1)^2 d\vec{r}_1 = \delta_{ij}$. Sumando las variaciones 3.22, 3.24 como en 3.21 y sustituyendo 3.25 se tiene

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_i^{KS} + \sum_j \left[n_j \frac{\partial t_j}{\partial n_i} + n_j \int \nu_{KS} \frac{\partial \phi_j^2}{\partial n_i} \right] \quad (3.26)$$

Nuevamente operando sobre la ecuación 3.15, puede transformarse en

$$\sum_j n_j \left[t_j + \int \nu_{KS} \phi_j(\vec{r}_1)^2 d\vec{r}_1 \right] = \sum_j n_j \epsilon_j^{KS} \int \phi_j(\vec{r}_1)^2 d\vec{r}_1 \quad (3.27)$$

obteniendo la variación de las ϕ_j respecto a los n_i manteniendo los n_j constantes se obtiene

$$\sum_j n_j \frac{\partial t_j}{\partial n_i} + \sum_j n_j \int \nu_{KS} \frac{\partial \phi_j(\vec{r}_1)^2}{\partial n_i} d\vec{r}_1 = \sum_j n_j \epsilon_j^{KS} \frac{\partial}{\partial n_i} \int \phi_j^2(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (3.28)$$

la derivada del lado derecho de esta expresión es cero resultando

$$\sum_j n_j \left[\frac{\partial t_j}{\partial n_i} + \int \nu_{KS} \frac{\partial \phi_j(\vec{r}_1)^2}{\partial n_i} d\vec{r}_1 \right] = 0 \quad (3.29)$$

Finalmente sustituyendo 3.29 en la ecuación 3.26 se obtiene

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_i^{KS} \quad (3.30)$$

Resultado que se conoce como el teorema de Janak [41]. De esta manera, el orbital de KS ϵ_i^{KS} es una medida del cambio de la energía cuando se cambia el número de electrones en el i -ésimo orbital, y por esta razón se les denomina electronegatividades orbitales. Tanto en el teorema de Koopmans como en el de Janak, se ha supuesto que las funciones ϕ_i no son modificadas por un cambio en el número de electrones en ϕ_j . En el Teorema de Janak esto es menos claro, pero en este caso los n_i son independientes y el manejo de las ecuaciones lleva a la conclusión 3.29.

Capítulo 4

Teorema de Koopmans y Dureza en el Esquema de Kohn-Sham

4.1 Obtención de las ecuaciones.

Como se presentó en el capítulo anterior el teorema de Koopmans es aplicable en el esquema de Hartree-Fock, en esta sección se muestra la versión DFT de este teorema. Algunos resultados con esta aproximación han sido presentados con anterioridad en otros trabajos [30] [31], pero en esta sección se desglosarán con mayor detalle cada uno de los términos y se ampliarán los cálculos en átomos y moléculas.

Primero, definiré el operador h como

$$h = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu(\vec{r}). \quad (4.1)$$

donde $\nu(\vec{r})$ es el potencial externo.

La ecuación 3.16 para un sistema de N electrones puede escribirse de la siguiente manera

$$E_{KS}^N = \sum_i^{N-1} \int \phi_i(\vec{r}_1) h \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_i^{N-1} \sum_j^{N-1} \iint \frac{\phi_i(\vec{r}_1)^2 \phi_j(\vec{r}_2)^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho^N] +$$

$$\int \phi_{HOMO}(\vec{r}_1) h \phi_{HOMO}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \sum_j^{N-1} \int \frac{\phi_{HOMO}(\vec{r}_1)^2 \phi_j(\vec{r}_2)^2}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\phi(\vec{r}_1)_{HOMO}^2 \phi(\vec{r}_2)_{HOMO}^2}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (4.2)$$

Procediendo de la misma manera que lleva al teorema de Koopmans, se utilizan las expresiones para las energías E_{KS}^{N-1} y E_{KS}^{N+1} ,

$$E_{KS}^{N-1} = \sum_i^{N-1} \int \phi_i(\vec{r}_1) h \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_i^{N-1} \sum_j^{N-1} \int \int \frac{\phi_i(\vec{r}_1)^2 \phi_j(\vec{r}_2)^2}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho^{N-1}], \quad (4.3)$$

para un sistema de $N - 1$ electrones, y

$$E_{KS}^{N+1} = \sum_i^N \int \phi_i(\vec{r}_1) h \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{\phi_i(\vec{r}_1)^2 \phi_j(\vec{r}_2)^2}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \sum_i^N \int \frac{\phi_i(1)^2 \phi_{LUMO}(\vec{r}_2)^2}{\vec{r}_{12}} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\phi_{LUMO}(\vec{r}_1)^2 \phi_{LUMO}(\vec{r}_2)^2}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho^{N+1}], \quad (4.4)$$

para el sistema de $N + 1$ electrones.

Por otra parte, también se puede escribir

$$\epsilon_i^{KS} = \int \phi_i(\vec{r}_1) h \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \sum_{j \neq i} \int \frac{\phi_j(\vec{r}_2)^2 \phi_i(\vec{r}_1)^2}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_2 + \int \int \frac{\phi_i(\vec{r}_1)^2 \phi_i(\vec{r}_2)^2}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int \phi_i(\vec{r}_1) \left[\frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \right] \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1, \quad (4.5)$$

realizando las diferencias entre las ecuaciones 4.3 y 4.2 y por inspección de la ecuación 4.5 se tiene

$$I = E_{KS}^{N-1} - E_{KS}^N = -\epsilon_{HOMO}^{KS} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_{HOMO}(\vec{r}_1) \rho_{HOMO}(\vec{r}_2)}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int \rho_{HOMO}(\vec{r}_1) \left(\frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \right) d\vec{r}_1 + E_{XC}[\rho^{N-1}] - E_{XC}[\rho^N]. \quad (4.6)$$

Procediendo de la misma manera, pero ahora con la ecuación 4.4 se tiene

$$A = E_{KS}^N - E_{KS}^{N+1} = -\epsilon_{LUMO}^{KS} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_{LUMO}(\vec{r}_1)\rho_{LUMO}(\vec{r}_2)}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int \rho_{LUMO}(\vec{r}_1) \left(\frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \right) d\vec{r}_1 + E_{XC}[\rho^N] - E_{XC}[\rho^{N+1}]. \quad (4.7)$$

En las ecuaciones 4.6 y 4.7 los términos $E_{XC}[\rho^{N-1}]$ y $E_{XC}[\rho^{N+1}]$ se refieren a la energía de intercambio y correlación correspondientes a las expresiones

$$E_{XC}^{N-1} = E_{XC}[\rho - \rho_{HOMO}], \quad (4.8)$$

$$\text{y} \quad E_{XC}^{N+1} = E_{XC}[\rho + \rho_{LUMO}]. \quad (4.9)$$

4.2 Evaluación de las ecuaciones 4.6 y 4.7

Todos los términos de las ecuaciones pueden evaluarse después de los ciclos SCF utilizando los coeficientes finales. Estos sirven para construir la matriz de densidad, que a su vez, se utiliza para construir la densidad y obtener las energías y potenciales necesarios recurriendo a las rutinas del programa deMon2k. Las ϵ_i^{KS} corresponden a los eigenvalores de las ecuaciones de Kohn-Sham 3.15. En las tablas 4.1 y 4.2 se presentan valores para algunos átomos y moléculas. Todos los cálculos fueron hechos con el funcional VWN, la base DZVP, criterio de tolerancia para el SCF ¹ de 10^{-5} y *grid* (malla de integración numérica) adaptativo con tolerancia de 10^{-5} . Los términos de tipo coulombico

$$\frac{1}{2} \int \frac{\phi_{HOMO}(\vec{r}_1)^2 \phi_{HOMO}(\vec{r}_2)^2}{\vec{r}_{12}} d1d2 \quad \text{y} \quad \frac{1}{2} \int \frac{\phi_{LUMO}(\vec{r}_1)^2 \phi_{LUMO}(\vec{r}_2)^2}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (4.10)$$

se evaluaron de forma numérica. Para probar las integrales se calculó la energía coulombica para varios átomos y moléculas a partir de las matrices de repulsión por orbitales moleculares.

¹Para ver el significado de VWN, DZVP y SCF reaccorra al apéndice ??

Z	ϵ_{HOMO}^{KS}	ϵ_{LUMO}^{KS}	Z	ϵ_{HOMO}^{KS}	ϵ_{LUMO}^{KS}
1	-0.261	-0.074	15	-0.231	-0.151
2	-0.570	0.516	16	-0.254	-0.225
3	-0.116	-0.077	17	-0.316	-0.305
4	-0.206	-0.010	18	-0.381	0.386
5	-0.150	-0.143	19	-0.096	-0.074
6	-0.223	-0.221	20	-0.141	-0.045
7	-0.306	-0.156	21	-0.153	-0.144
8	-0.266	-0.259	22	-0.176	-0.162
9	-0.373	-0.372	23	-0.188	-0.179
10	-0.490	0.768	24	-0.170	-0.097
11	-0.113	-0.082	25	-0.208	-0.035
12	-0.175	-0.022	26	-0.182	-0.031
13	-0.110	-0.107	27	-0.193	-0.020
14	-0.167	-0.139			

Tabla 4.1: Valores propios para los orbitales frontera de algunos átomos en hartrees

Molécula	ϵ_{HOMO}^{KS}	ϵ_{LUMO}^{KS}	Molécula	ϵ_{HOMO}^{KS}	ϵ_{LUMO}^{KS}
Br ₂	-0.256	-0.177	N ₂ O	-0.316	-0.065
C ₂	-0.293	-0.289	NH	-0.286	-0.171
CH	-0.212	-0.208	NH ₂	-0.246	-0.187
CN	-0.349	-0.295	O ₂	-0.250	-0.175
COS	-0.281	-0.072	O ₃	-0.295	-0.233
CS ₂	-0.256	-0.107	OH	-0.261	-0.258
Cl ₂	-0.274	-0.167	P ₂	-0.268	-0.130
F ₂	-0.352	-0.228	S ₂	-0.215	-0.177
IBr	-0.245	-0.175	SO ₂	-0.296	-0.167
H ₂ O	-0.257	0.035	NH ₃	-0.212	0.051
H ₂ S	-0.231	-0.013	CH ₄	-0.317	0.085

Tabla 4.2: Valores propios para los orbitales frontera de algunas moléculas en hartrees.

Orbitales	1s	2s	2px	2py	2pz	LUMO
1s	5.920	1.446	1.419	1.419	1.419	0.938
2s	1.446	1.011	0.982	0.982	0.982	0.666
2px	1.419	0.982	1.029	0.928	0.928	0.642
2py	1.419	0.982	0.928	1.029	0.928	0.696
2pz	1.419	0.982	0.928	0.928	1.029	0.642
LUMO	0.938	0.666	0.642	0.697	0.642	0.560

Tabla 4.3: Matriz de términos coulómicos para el Ne en hartrees.

Orbitales	A1	A2	B2	A1	B1	LUMO
A1	4.687	1.039	0.895	0.993	1.028	0.497
A2	1.039	0.762	0.683	0.661	0.699	0.426
B2	0.895	0.683	0.668	0.605	0.619	0.406
A1	0.993	0.661	0.605	0.733	0.654	0.378
B1	1.028	0.699	0.619	0.654	0.737	0.390
LUMO	0.497	0.426	0.406	0.378	0.390	0.344

Tabla 4.4: Matriz de términos coulómicos para el H_2O en hartrees.

Para evaluar la energía coulóbica a partir de las matrices simplemente se recurre a la suma de los elementos multiplicando por los correspondientes números de ocupación. Para el caso más general de espín polarizado se tiene que

$$J = \frac{1}{2} \left[\sum_{ij} n_i^\alpha n_j^\alpha J_{ij}^{\alpha\alpha} + 2 \sum_{ij} n_i^\beta n_j^\alpha J_{ij}^{\beta\alpha} + \sum_{ij} n_i^\beta n_j^\beta J_{ij}^{\beta\beta} \right], \quad (4.11)$$

donde los n_i y n_j son los números de ocupación y los $J_{ij}^{\sigma\sigma'}$ los elementos de matriz con σ y $\sigma' = \alpha$ ó β . Como ejemplo se presentan las tablas 4.3 y 4.4, que son las matrices coulóbicas del Ne y el H_2O . Debido a que las ocupaciones de los orbitales virtuales son cero (por ejemplo el LUMO), estos orbitales no contribuyen a la energía coulóbica.

Para determinar el potencial de ionización usando 4.6 solo se utiliza el penúltimo elemento de la matriz, por ejemplo 1.029 para el He y 0.737 para el H₂O (ver tablas 4.4 y 4.3). El elemento de matriz necesario para el cálculo de la afinidad (ecuación 4.7) es, en este caso, 0.560 para el He y 0.344 para el H₂O. Con objeto de probar el procedimiento usado en el cálculo de las integrales coulómbicas en la tabla 4.5 se comparan las energías coulómbicas obtenidas numéricamente con la del cálculo SCF de referencia.

Atomo	Ec. 4.11	NIST (LDA)	deMon2k*	Δ_1	Δ_2
	J	J_{NIST}	J_{deMon}		
H	0.306	0.283	0.306	0.023	0.023
He	0.200	0.200	0.200	0.000	0.000
Li	0.401	0.399	0.401	0.002	0.002
Be	0.711	0.712	0.711	-0.001	-0.001
B	1.154	1.150	1.154	0.003	0.003
C	1.773	1.763	1.773	0.011	0.011
N	2.601	2.580	2.601	0.021	0.021
O	3.645	3.633	3.645	0.012	0.012
F	4.960	4.954	4.960	0.006	0.006
Ne	6.577	6.573	6.577	0.004	0.004
Na	7.995	7.973	7.995	0.022	0.022
Mg	9.563	9.567	9.563	-0.004	-0.004
Al	11.258	11.267	11.258	-0.010	-0.010
Si	13.174	13.177	13.174	-0.003	-0.003
P	15.314	15.307	15.314	0.008	0.008
S	17.664	17.669	17.664	-0.005	-0.005
Cl	20.265	20.277	20.265	-0.013	-0.013
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Tabla 4.5: Energías de Coulomb para algunos átomos en hartrees, continua...

Atomo	Ec. 4.11	NIST (LDA)	deMon2k*	Δ_1	Δ_2
	J	J_{NIST}	J_{deMon}		
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
Ar	23.131	23.146	23.131	-0.015	-0.015
K	25.727	25.738	25.727	-0.011	-0.011
Ca	28.503	28.521	28.503	-0.017	-0.017
Sc	31.733	31.856	31.733	-0.123	-0.123
Ti	35.374	35.523	35.374	-0.149	-0.149
V	39.357	39.516	39.357	-0.159	-0.159
Cr	44.245	44.187	44.245	0.058	0.058
Mn	48.342	48.509	48.342	-0.167	-0.167
Fe	53.314	53.530	53.314	-0.216	-0.216
Co	58.664	58.917	58.664	-0.253	-0.253

Tabla 4.5 (continuación): Energías de Coulomb para algunos átomos en hartrees:

*Ver apéndice, $\Delta_1 = J - J_{NIST}$, $\Delta_2 = J_{NIST} - J_{deMon}$

Molécula	Ec. 4.11	deMon2k*	Δ
	J	J_{deMon}	
C ₂	50.5649	50.5647	0.0002
CH	20.8605	20.8608	-0.0003
CN	62.3760	62.3765	-0.0005
COS	309.5916	309.5914	0.0002
CS ₂	479.8879	479.8879	0.0000
Cl ₂	481.8382	481.8375	0.0007
F ₂	129.0579	129.0575	0.0004
N ₂ O	147.5183	147.5183	0.0000
NH	29.9142	29.9146	-0.0004
NH ₂	32.9783	32.9775	0.0008
⋮	⋮	⋮	⋮

Tabla 4.6: Energías de Coulomb para algunas moléculas, continua...

Molécula	Ec. 4.11 J	deMon2k* J_{deMon}	Δ
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
O ₂	100.2487	100.2486	0.0001
O ₃	176.5300	176.5301	-0.0001
OH	41.3197	41.3198	-0.0001
P ₂	369.2739	369.2741	-0.0002
S ₂	424.8071	424.8071	0.0000
SO ₂	356.0597	356.0597	0.0001
H ₂ O	46.6742	46.6740	0.0002
H ₂ S	190.5934	190.5935	-0.0001
NH ₃	39.1444	39.1441	0.0003
CH ₄	32.7639	32.7638	0.0001

Tabla 4.6 (continuación): Energías de Coulomb para algunas moléculas en hartrees, *Ver apéndice, $\Delta = J - J_{deMon}$.

La segunda integral de las ecuaciones 4.6 y 4.7

$$\int \rho_{HOMO}^{\sigma}(\vec{r}_1) \left(\frac{\delta E_{XC}^{\sigma}}{\delta \rho^{\sigma}(\vec{r}_1)} \right) d\vec{r}_1 \quad \text{y} \quad \int \rho_{LUMO}^{\sigma}(\vec{r}_1) \left(\frac{\delta E_{XC}^{\sigma}}{\delta \rho^{\sigma}(\vec{r}_1)} \right) d\vec{r}_1, \quad (4.12)$$

puede calcularse directamente mediante la matriz de densidad del orbital correspondiente y la matriz de intercambio y correlación. En la forma de espín polarizado el procedimiento es

$$\int \rho_i^{\sigma}(\vec{r}_1) \left(\frac{\delta E_{XC}^{\sigma}}{\delta \rho^{\sigma}(\vec{r}_1)} \right) d\vec{r}_1 = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}^i V_{\mu\nu}^{xc,\sigma}, \quad (4.13)$$

donde $\sigma = \alpha$ o β , i representa al orbital molecular, $P_{\mu\nu}^i$ es el elemento de la matriz densidad correspondiente al orbital i , $V_{\mu\nu}^{xc,\sigma}$ el elemento de la matriz de intercambio y correlación de espín σ , y μ y ν son el número de orbitales atómicos construidos mediante gaussianas contraídas. También se puede recurrir a expansiones funcionales de la energía para evaluar de forma numérica este tipo de términos mediante el siguiente procedimiento.

$$\begin{aligned}
E[\rho_0 + \lambda\delta\rho] &= E[\rho_0] + \lambda \int \left(\frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho(\vec{r}_1)} \right) \delta\rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \\
\frac{\lambda^2}{2} \int \int \left(\frac{\delta^2 E[\rho]}{\delta\rho(\vec{r}_1)\delta\rho(\vec{r}_2)} \right) \delta\rho(\vec{r}_1)\delta\rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \dots,
\end{aligned} \tag{4.14}$$

y

$$\begin{aligned}
E[\rho_0 - \lambda\delta\rho] &= E[\rho_0] - \lambda \int \left(\frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho(\vec{r}_1)} \right) \delta\rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \\
\frac{\lambda^2}{2} \int \int \left(\frac{\delta^2 E[\rho]}{\delta\rho(\vec{r}_1)\delta\rho(\vec{r}_2)} \right) \delta\rho(\vec{r}_1)\delta\rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \dots.
\end{aligned} \tag{4.15}$$

Restando 4.14 y 4.15 se obtiene

$$\int \left(\frac{\delta E}{\delta\rho(\vec{r}_1)} \right) \delta\rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \frac{E[\rho + \lambda\delta\rho] - E[\rho - \lambda\delta\rho]}{2\lambda}. \tag{4.16}$$

De la misma manera que en la ecuación 2.44 las variaciones $\delta\rho$ se aproximan como la densidad orbital, es decir que $\delta\rho \approx \rho_i$. Para el caso de la energía de intercambio y correlación en el esquema de espín polarizado, la ecuación 4.16 se transforma en

$$\int \left(\frac{\delta E_{xc}^\sigma}{\delta\rho^\sigma(\vec{r}_1)} \right) \rho_i^\sigma(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \frac{E_{xc}[\rho^\sigma + \lambda\rho_i^\sigma] - E_{xc}^\sigma[\rho^\sigma - \lambda\rho_i^\sigma]}{2\lambda} \tag{4.17}$$

Resultados de estas integrales para algunos átomos y moléculas se presentan en las siguientes tablas (Tablas 4.7 y 4.8), como se mencionó anteriormente, se utilizó un funcional VWN y una base DZVP.

	Ec.(4.13)	Ec. (4.17)	Δ		Ec.(4.13)	Ec. (4.17)	Δ
H	-0.389461	-0.346997	0.04246	P	-0.459509	-0.444778	0.01473
He	-0.786736	-0.759426	0.02731	S	-0.527340	-0.512036	0.01530
Li	-0.168106	-0.165422	0.00268	Cl	-0.597020	-0.580962	0.01606
Be	-0.339154	-0.320934	0.01822	Ar	-0.829341	-0.805254	0.02409
B	-0.387841	-0.373633	0.01421	K	-0.163087	-0.159534	0.00355
C	-0.521862	-0.503676	0.01819	Ca	-0.273448	-0.262029	0.01142
N	-0.661496	-0.639265	0.02223	Sc	-0.636032	-0.652056	-0.01602
O	-0.768319	-0.744118	0.02420	Ti	-0.274723	-0.276259	-0.00154
F	-0.879239	-0.852376	0.02686	V	-0.295284	-0.289832	0.00545
Ne	-1.236243	-1.192944	0.04330	Cr	-0.298105	-0.292850	0.00526
Na	-0.180308	-0.176749	0.00356	Mn	-0.331696	-0.328581	0.00311
Mg	-0.319301	-0.302828	0.01647	Fe	-0.338164	-0.334935	0.00323
Al	-0.282599	-0.271519	0.01108	Co	-0.342651	-0.339184	0.00347
Si	-0.371826	-0.358378	0.01345				

Tabla 4.7: Evaluación de la integral 4.12, para algunos átomos,
 $\lambda = 1, \delta\rho = \rho_{HOMO}$. En hartrees.

	Ec.(4.13)	Ec.(4.17)	Δ		Ec.(4.13)	Ec.(4.17)	Δ
Br ₂	-0.712	-0.724	0.012	N ₂ O	-0.832	-0.874	0.042
C ₂	-0.529	-0.558	0.029	NH	-0.617	-0.641	0.024
CH	-0.487	-0.506	0.019	NH ₂	-0.548	-0.578	0.030
CN	-0.581	-0.613	0.032	O ₂	-0.791	-0.817	0.026
COS	-0.680	-0.710	0.030	O ₃	-0.913	-0.955	0.042
CS ₂	-0.627	-0.652	0.025	OH	-0.710	-0.738	0.028
Cl ₂	-0.745	-0.768	0.023	P ₂	-0.591	-0.618	0.027
F ₂	-1.093	-1.133	0.040	S ₂	-0.531	-0.547	0.016
IBr	-0.669	-0.673	0.004	SO ₂	-0.826	-0.862	0.036

Tabla 4.8: Evaluación de la integral 4.12 para algunas
moléculas, $\lambda = 1, \delta\rho = \rho_{HOMO}$, en hartrees.

Una vez obtenidos los tres primeros términos de las ecuaciones 4.6 y 4.7 el resto es trivial, en la tabla 4.9 se presentan valores de los términos de la ecuación 4.6 para algunos átomos, en la 4.10 sus potenciales de ionización y afinidades electrónicas en la tabla 4.13. Lo mismo se hace para algunas moléculas en las tablas 4.11, 4.12 y 4.14. A continuación se presentan también las durezas por diferencias finitas en las tablas 4.15 y 4.16, para algunos átomos y moléculas. Los valores experimentales se obtuvieron de las referencias [37], [35] para átomos y de [34], [39], [40] para algunas moléculas.

Atomo	$-\epsilon_{HOMO}^{KS}$	$\frac{1}{2}J_{HOMO}$	$\int \rho_{HOMO} \nu_{XC} d\vec{r}$	$E_{XC}[\rho - \rho_{HOMO}]$	$-E_{XC}$
H	0.261	0.306	-0.347	-0.284	0.616
He	0.570	0.499	-0.759	-1.687	2.416
Li	0.116	0.119	-0.165	-1.523	1.665
Be	0.206	0.174	-0.321	-5.935	6.256
B	0.150	0.223	-0.374	-3.195	3.552
N	0.223	0.287	-0.504	-4.319	4.804
C	0.306	0.350	-0.639	-5.664	6.283
O	0.266	0.383	-0.656	-7.415	7.862
F	0.373	0.449	-0.804	-9.067	9.666
Ne	0.490	0.515	-1.193	-28.040	29.239
Na	0.113	0.114	-0.177	-13.398	13.555
Mg	0.175	0.145	-0.303	-38.296	38.602
Al	0.110	0.144	-0.272	-17.183	17.444
Si	0.167	0.179	-0.358	-19.229	19.577
P	0.231	0.212	-0.445	-21.407	21.841
S	0.223	0.233	-0.470	-23.822	24.170
Cl	0.299	0.264	-0.558	-26.182	26.628
Ar	0.381	0.295	-0.805	-72.294	73.103
K	0.096	0.094	-0.160	-31.494	31.639
Ca	0.141	0.113	-0.262	-85.133	85.396
Sc	0.153	0.257	-0.652	-36.231	36.844
Ti	0.158	0.127	-0.240	-39.132	39.769
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Tabla 4.9: Desglose de los términos de la ecuación 4.6 para algunos átomos, en hartrees, continúa...

Atomo	$-\epsilon_{HOMO}^{KS}$	$\frac{1}{2}J_{HOMO}$	$\int \rho_{HOMO} \nu_{XC} d\vec{r}$	$E_{XC}[\rho - \rho_{HOMO}]$	$-E_{XC}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
V	0.162	0.131	-0.245	-42.139	42.854
Cr	0.170	0.136	-0.293	-46.169	46.452
Mn	0.169	0.139	-0.258	-48.697	49.478
Fe	0.182	0.146	-0.282	-51.915	52.874
Co	0.193	0.153	-0.302	-55.369	56.420

Tabla 4.9 (continuación): Desglose de los términos de la ecuación 4.6 para algunos átomos, en hartrees.

	I (ec 4.6)	$I_{exp.}$	Δ		I (ec 4.6)	$I_{exp.}$	Δ
H	0.552	0.500	0.052	P	0.432	0.385	0.047
He	1.039	0.904	0.135	S	0.334	0.381	-0.047
Li	0.211	0.198	0.013	Cl	0.451	0.477	-0.026
Be	0.380	0.343	0.037	Ar	0.680	0.579	0.101
B	0.356	0.305	0.051	K	0.175	0.160	0.015
C	0.492	0.414	0.078	Ca	0.256	0.225	0.031
N	0.636	0.534	0.102	Sc	0.371	0.241	0.130
O	0.439	0.500	-0.061	Ti	0.681	0.251	0.430
F	0.617	0.640	-0.023	V	0.762	0.248	0.514
Ne	1.011	0.792	0.219	Cr	0.296	0.249	0.047
Na	0.207	0.189	0.018	Mn	0.830	0.273	0.557
Mg	0.323	0.281	0.042	Fe	1.005	0.290	0.715
Al	0.244	0.220	0.024	Co	1.094	0.290	0.804
Si	0.336	0.300	0.036				

Tabla 4.10: Potenciales de ionización para algunos átomos, en hartrees.

Molécula	$-\epsilon_{HOMO}$	J_H	$\int \rho_H \nu_{XC} dr$	$E_{XC}[\rho - \rho_H]$	$-E_{XC}$
Br ₂	0.256	0.340	-0.712	-438.383	-439.099
C ₂	0.293	0.489	-0.467	-9.414	-9.849
CH	0.212	0.559	-0.487	-4.719	-5.188
CH ₄	0.317	0.489	-0.572	-15.439	-16.051
CN	0.349	0.547	-0.540	-10.872	-11.288
CO ₂	0.341	0.509	-0.879	-51.603	-52.512
COS	0.281	0.392	-0.680	-92.472	-93.171
CS ₂	0.256	0.323	-0.627	-133.194	-133.837
Cl ₂	0.274	0.390	-0.745	-132.787	-133.544
F ₂	0.352	0.653	-1.093	-47.347	-48.462
H ₂ O	0.257	0.737	-0.841	-20.947	-21.805
H ₂ S	0.231	0.459	-0.604	-61.749	-62.362
IBr	0.245	0.313	-0.669	-646.734	-647.399
NH	0.286	0.679	-0.617	-6.066	-6.666
NH ₂	0.246	0.525	-0.497	-6.557	-6.952
NH ₃	0.212	0.630	-0.684	-18.014	-18.723
O ₂	0.250	0.616	-0.791	-15.121	-15.911
OH	0.261	0.750	-0.665	-7.791	-8.288
P ₂	0.268	0.353	-0.591	-108.911	-109.518
S ₂	0.215	0.358	-0.531	-47.972	-48.504

Tabla 4.11: Desglose de términos de la ec. 4.6 para algunas moléculas, en hartrees.

Molécula	I (ec. 4.6)	I_{exp}	Δ
Br ₂	0.429	0.386	0.043
C ₂	0.506	0.419	0.087
CH	0.473	0.391	0.082
CN	0.499	0.500	-0.001
COS	0.496	0.411	0.085
CS ₂	0.433	0.370	0.063
Cl ₂	0.482	0.422	0.060
F ₂	0.700	0.577	0.123
IBr	0.397	0.360	0.037
NH	0.610	0.470	0.140
NH ₂	0.406	0.409	-0.003
O ₂	0.557	0.444	0.113
OH	0.469	0.478	-0.009
P ₂	0.460	0.387	0.073
S ₂	0.395	0.344	0.051
NH ₃	0.553	0.398	0.155
H ₂ O	0.643	0.464	0.179
CH ₄	0.600	0.500	0.100
CO ₂	0.625	0.506	0.119
H ₂ S	0.469	0.386	0.083

Tabla 4.12: Potenciales de ionización para algunas moléculas, en hartrees.

	A (ec. 4.7)	A_{exp}	Δ		A (ec. 4.7)	A_{exp}	Δ
H	0.051	0.028	0.023	P	-0.002	0.027	-0.029
He	-0.713	0.003	-0.716	S	0.044	0.076	-0.032
Li	0.005	0.002	0.003	Cl	0.096	0.133	-0.037
Be	-0.127	0.011	-0.138	Ar	-0.531	0.000	-0.531
B	-0.023	0.010	-0.033	K	0.009	0.018	-0.009
C	0.000	0.046	-0.046	Ca	-0.037	0.001	-0.038
N	-0.080	-0.003	-0.077	Sc	-0.087	0.007	-0.094
O	-0.034	0.054	-0.088	Ti	-0.103	0.000	-0.103
F	0.021	0.125	-0.104	V	-0.078	0.019	-0.097
Ne	-0.989	0.000	-0.989	Cr	0.006	0.025	-0.019
Na	0.005	0.020	-0.015	Mn	-0.174	0.000	-0.174
Mg	-0.088	0.000	-0.088	Fe	-0.154	0.006	-0.160
Al	0.000	0.016	-0.016	Co	-0.175	0.024	-0.199
Si	0.032	0.051	-0.019				

Tabla 4.13: Afinidades electrónicas para algunos átomos, unidades en hartrees.

	A (ec. 4.7)	A_{exp}	Δ		A(ec. 4.7)	A_{exp}	Δ
Br ₂	0.025	0.054	0.029	O ₂	-0.061	0.016	0.077
C ₂	0.102	0.121	0.019	O ₃	0.032	0.077	0.045
CH	-0.005	0.027	0.032	OH	-0.033	0.067	0.100
CN	0.100	0.142	0.042	P ₂	0.007	0.023	0.016
COS	-0.085	0.000	0.085	S ₂	0.036	0.061	0.025
CS ₂	-0.024	0.000	0.024	SO ₂	0.003	0.041	0.038
Cl ₂	0.002	0.037	0.035	NH ₃	-0.155	-0.206	-0.051
F ₂	-0.069	0.046	0.115	H ₂ O	-0.157	-0.235	-0.078
IBr	0.029	0.094	0.065	CH ₄	-0.175	-0.287	-0.112
NH	-0.065	0.014	0.079	CO ₂	-0.166	-0.140	0.026
NH ₂	-0.054	0.028	0.082	H ₂ S	-0.113	-0.077	0.036

Tabla 4.14: Afinidades electrónicas para algunas moléculas, unidades en hartrees.

Atomo	η (ecs. 4.6 y 4.7)	η_{exp}	Δ
H	0.501	0.472	0.029
He	1.751	0.901	0.850
Li	0.206	0.196	0.010
Be	0.507	0.332	0.175
B	0.379	0.295	0.084
C	0.491	0.367	0.124
N	0.716	0.537	0.179
O	0.473	0.447	0.026
F	0.596	0.515	0.081
Ne	2.000	0.792	1.208
Na	0.202	0.169	0.033
Mg	0.411	0.281	0.130
Al	0.244	0.204	0.040
Si	0.304	0.249	0.055
P	0.433	0.358	0.075
S	0.290	0.304	-0.014
Cl	0.355	0.344	0.011
Ar	1.211	0.579	0.632
K	0.166	0.141	0.025
Ca	0.293	0.224	0.069
Sc	0.458	0.234	0.224
Ti	0.784	0.251	0.533
V	0.841	0.229	0.612
Cr	0.291	0.224	0.067
Mn	1.005	0.273	0.732
Fe	1.159	0.285	0.874
Co	1.269	0.265	1.004

Tabla 4.15: Durezas para algunos átomos, en hartrees.

Molécula	η (ecs. 4.6 y 4.7)	η_{exp}	Δ
Br ₂	0.332	0.530	0.198
C ₂	0.298	0.405	0.107
CH	0.364	0.404	0.040
CN	0.358	0.479	0.121
COS	0.411	0.399	-0.012
CS ₂	0.370	0.581	0.211
Cl ₂	0.385	0.457	0.072
F ₂	0.531	0.480	-0.051
IBr	0.266	0.768	0.502
NH	0.457	0.719	0.262
NH ₂	0.381	0.675	0.294
O ₂	0.427	0.460	0.033
OH	0.411	0.535	0.124
P ₂	0.364	0.502	0.138
S ₂	0.282	0.453	0.171
NH ₃	0.603	0.708	0.105
H ₂ O	0.699	0.800	0.101
CH ₄	0.786	0.775	-0.011
CO ₂	0.646	0.791	0.145
H ₂ S	0.463	0.582	0.119

Tabla 4.16: Durezas para algunas moléculas, en hartrees.

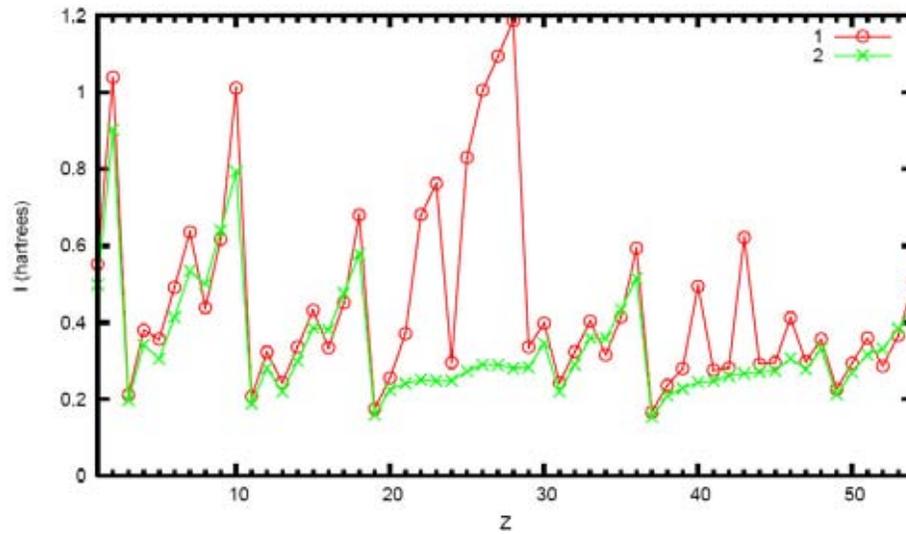


Figura 4.1: Potencial de ionización.

1: Valores obtenidos con 4.6.

2: Valor experimental

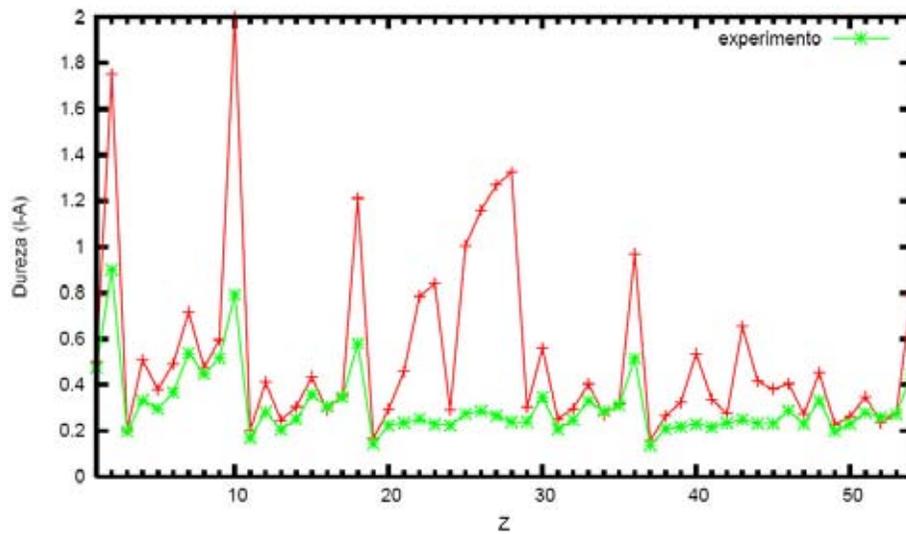


Figura 4.2: Dureza obtenida con las ecuaciones 4.6 y 4.7, en hartrees.

Capítulo 5

Dureza y discontinuidad en el potencial de intercambio y correlación de Kohn-Sham.

En el capítulo anterior se presentó un método que permite estimar potenciales de ionización, afinidades electrónicas y durezas con un solo cálculo. Como puede observarse en los resultados suele haber discrepancias respecto al valor experimental sobre todo en cuanto a la afinidad electrónica se refiere. Como se verá mas adelante es posible salvar el cálculo de la afinidad electrónica y obtener buenos resultados para la dureza siempre y cuando el funcional de intercambio y correlación se comporte adecuadamente.

Una de las principales causas de las discrepancias en los resultados es debida a la naturaleza del funcional de intercambio y correlación, debiendo tener el comportamiento asintótico correcto y teniendo que considerarse la existencia de discontinuidad del funcional al variar los números de electrones. Un mal comportamiento asintótico se refleja en malos resultados cuando se utilizan las energías ϵ_i^{KS} , para evaluar la dureza. En cambio la discontinuidad del funcional es de carácter más general, esta última se puede visualizar como en la figura 5.1, que es equivalente a la 2.2 pero con la diferencia de que los puntos están unidos por segmentos de recta en vez de una curva, y como consecuencia la segunda derivada de la energía respecto al número de

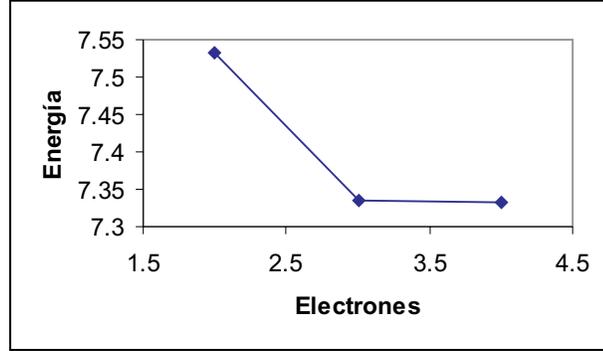


Figura 5.1: Energía en función de el número de electrones para el Li.

electrones (N) en los puntos donde N es un entero no esta definida y las derivadas por la izquierda y por la derecha son cero. Sin embargo hay resultados que se mantienen si se hacen las siguientes consideraciones:

$$n_i \begin{cases} = 1 & \text{para los orbitales con } N < N_0 \\ = \omega & \text{para orbitales con } N = N_0 \text{ y } 0 < \omega < 1 \\ = 0 & \text{para orbitales con } N > N_0 \end{cases}$$

Por medio de un procedimiento que no se expondrá, se obtiene, para las condiciones anteriores, que

$$\mu^+ = \epsilon_{N_0+1}^{KS}(N_0 + 1) = -A, \quad (5.1)$$

$$\mu^- = \epsilon_{N_0}^{KS}(N_0) = -I, \quad (5.2)$$

$$\eta = (\mu^+ - \mu^-)\delta(N - N_0) = I - A, \quad (5.3)$$

donde $\epsilon_M^{KS}(K)$ indica el valor propio del orbital M asociado a un sistema de K electrones. El resultado de la ecuación 5.3 es el mismo que el de la ecuación 2.36, esto se debe por que a pesar de la discontinuidad, hay información que permanece en la segunda derivada [43].

Para poder ver la discontinuidad en la derivada funcional del intercambio y correlación se sigue el siguiente procedimiento.

Se obtiene la derivada funcional como en las ecuaciones 3.19 y 3.20 pero por la derecha y la izquierda resultando

$$\mu^+ = \nu_{N_0-\tau}^{KS} + \left(\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \right)_{N_0-\tau}, \quad (5.4)$$

$$\mu^- = \nu_{N_0+\tau}^{KS} + \left(\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \right)_{N_0+\tau} \quad (5.5)$$

donde

$$\nu_{N_0-\tau}^{KS} = \left[\nu(\vec{r}_1) + \left(\frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \right) + \left(\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \right) \right]_{N_0-\tau}, \quad (5.6)$$

$$\nu_{N_0+\tau}^{KS} = \left[\nu(\vec{r}_1) + \left(\frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \right) + \left(\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \right) \right]_{N_0+\tau}. \quad (5.7)$$

y τ es un infinitesimal positivo. Sin embargo, el funcional de energía coulombica y el potencial externo son continuos respecto a N y por lo tanto

$$\left[\nu(\vec{r}_1) + \left(\frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \right) \right]_{N_0+\tau} = \left[\nu(\vec{r}_1) + \left(\frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \right) \right]_{N_0-\tau}$$

y realizando la diferencia entre las ecuaciones 5.4 y 5.5 y recurriendo a 5.1 y 5.2 se obtiene que

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \right) + \left(\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \right) \right]_{N_0+\tau} - \left[\left(\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \right) + \left(\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \right) \right]_{N_0-\tau} = I - A \\ & = \epsilon_{N_0+1}^{KS}(N_0 + 1) - \epsilon_{N_0}^{KS}(N_0) = \eta \end{aligned} \quad (5.8)$$

Como puede apreciarse, mediante la ecuación 5.8 es posible obtener la dureza con tan solo dos cálculos, uno sobre el sistema de N_0 electrones y otro con $N_0 + 1$ electrones, mediante las energías de los orbitales HOMO correspondientes. No obstante,

como se mencionó al inicio de este capítulo estos cálculos son sensibles al funcional usado, debiendo tener este último el comportamiento asintótico correcto [36]. Debe tenerse en cuenta la diferencia entre este resultado y 3.13 o teorema de Koopmans.

El siguiente paso en la obtención de la discontinuidad, consiste en recurrir a un sistema de electrones no interactuantes, es decir que $E_{xc} = 0$ y que además $\epsilon_{N_0+1}^{KS}(N_0+1) = \epsilon_{N_0+1}^{KS}(N_0)$, entonces se puede escribir

$$\left[\left(\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \right) \right]_{N_0+\tau} - \left[\left(\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \right) \right]_{N_0-\tau} = \epsilon_{N_0+1}^{KS}(N_0) - \epsilon_{N_0}^{KS}(N_0). \quad (5.9)$$

La diferencia entre las ecuaciones 5.8 y 5.9 es la discontinuidad del potencial de intercambio y correlación

$$\begin{aligned} \left[\left(\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \right) \right]_{N_0+\tau} - \left[\left(\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \right) \right]_{N_0-\tau} &= \epsilon_{N_0+1}^{KS}(N_0+1) - \epsilon_{N_0+1}^{KS}(N_0) \\ &= \Delta_{xc}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

La dureza para un sistema de N_0 electrones puede obtenerse combinando las ecuaciones 5.8 y 5.10

$$\eta = I - A = \epsilon_{N_0+1}^{KS}(N_0) - \epsilon_{N_0}^{KS}(N_0) + \Delta_{xc} \quad (5.11)$$

Como resultado, se obtiene que la discontinuidad hace la diferencia entre $\epsilon_{LUMO}^{KS} - \epsilon_{HOMO}^{KS}$ y $\epsilon_{LUMO}^{HF} - \epsilon_{HOMO}^{HF}$.

Para poder obtener Δ_{xc} de un modo práctico es necesario evitar el cálculo de $N_0 + 1$ electrones. En este capítulo se muestra un tratamiento mediante teoría de perturbaciones de un cuerpo, haciendo una corrección de segundo orden y aproximando el potencial de Kohn-Sham mediante $\nu^{KS}[\rho_{N_0+1}] \approx \nu^{KS}[\rho_{N_0} + \rho_L]$. Con esta metodología la dureza puede expresarse con el siguiente desarrollo

$$\eta = I - A = \epsilon_{LUMO}^{KS}(N_0) - \epsilon_{HOMO}^{KS}(N_0) + \int \phi_{LUMO}^*(\vec{r}) \left(\nu^{KS}(\vec{r})|_{\rho_{N_0+\rho_{LUMO}}} - \nu^{KS}(\vec{r})|_{\rho_{N_0}} \right) \phi_{LUMO}(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_{i \neq LUMO} \frac{\phi_{LUMO} | \left(\nu^{KS}(\vec{r})|_{\rho_{N_0+\rho_{LUMO}}} - \nu^{KS}(\vec{r})|_{\rho_{N_0}} \right) \phi_{LUMO}(\vec{r}) d\vec{r} |^2}{\epsilon_{LUMO}^{KS} - \epsilon_i^{KS}} \quad (5.12)$$

En las siguientes tablas se presentan los resultados obtenidos para la ecuación 5.12 incorporando resultados de otros modelos con fines de comparación.

Molécula	$(I - A)^a$	$\epsilon_{LUMO}^{KS} - \epsilon_{HOMO}^{KS}$	ec. 5.8	$(I - A)^b$	ec. 5.12	ec. 5.12 ^c	ec. 3.13
H ₂ O	0.496	0.279	0.492	0.636	0.548	0.518	0.540
NH ₃	0.434	0.246	0.437	0.555	0.478	0.456	0.467
PH ₃	0.415	0.235	0.415	0.540	0.514	0.496	0.415
CH ₄	0.511	0.342	0.514	0.603	0.544	0.529	0.537
C ₂ H ₄	0.423	0.202	0.445	0.577	0.562	0.537	0.408
HCN	0.518	0.220	0.511	0.647	0.628	0.603	0.478
HCl	0.496	0.261	0.485	0.617	0.573	0.533	0.507
H ₂ S	0.408	0.202	0.404	0.548	0.507	0.489	0.415
H ₂ CO	0.430	0.125	0.434	0.570	0.566	0.537	0.470
FH	0.628	0.382	0.614	0.797	0.706	0.654	0.680
F ₂	0.548	0.129	0.559	0.753	0.783	0.761	0.731
CO ₂	0.544	0.316	0.570	0.753	0.764	0.750	0.588
CO	0.570	0.246	0.559	0.728	0.698	0.669	0.621
Cl ₂	0.382	0.110	0.390	0.467	0.478	0.463	0.470

Tabla 22: Durezas para algunas moléculas, en hartrees. Usando la base aug-cc-pVTZ, el funcional de intercambio y correlación PBE y el método de Hartree-Fock, y utilizando el comportamiento asintótico correcto.

^a obtenida mediante tres cálculos, catión, anión y especie neutra.

^b utilizando las ecuaciones 4.6 y 4.7.

Capítulo 6

Análisis de Resultados.

En el transcurso de esta trabajo se presentaron básicamente, dos rutas para obtener la dureza a partir de la definición de Parr, a saber $\eta = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_\nu$. Primero a partir de las derivadas funcionales y después mediante diferencias finitas.

La primer ruta presenta grandes obstáculos debido a la dificultad de poder resolver un kernel de la dureza que incluya el término coulombico correcto. Los resultados mostrados en la figura 2.3 son demasiado desalentadores, si la ecuación 2.50 reproduce el comportamiento coulombico correcto entonces se esperaría ver al menos cierta tendencia o comportamiento periódico en las durezas obtenidas tal como en los primeros tres puntos de la gráfica. Se atribuye a una inestabilidad en las integrales numéricas la causa de tales resultados, siendo otro obstáculo más cuando se recurre a esta ruta para calcular la dureza.

El método de aproximaciones finitas ofrece una ruta de menor dificultad debido a que solo se requiere de cálculos de energía mas algunos términos de corrección o complementarios. Para esta metodología se presentaron dos opciones, una, transportando el teorema de Koopmans a DFT de KS y otra, encontrando la discontinuidad del funcional de intercambio y correlación.

En la aproximación de tipo Koopmans se puede reproducir satisfactoriamente el potencial de ionización para los elementos representativos de la tabla periódica y

varias moléculas neutras con un promedio en las diferencias absolutas entre el valor calculado y el experimental ($\sum_i^N \frac{|\Delta_i|}{N}$) de 0.058 y una desviación estándar (σ) de 0.05 para átomos, y para moléculas $\sum_i^N \frac{|\Delta_i|}{N}=0.08$ y $\sigma=0.05$., por lo general, se sobrestima el valor experimental. Las mayores discrepancias se encontraron para los gases nobles y las moléculas F₂, O₂, NH₃, H₂O, CH₄ y CO₂. En el caso de los metales de transición donde hay grandes desviaciones al valor experimental es posible que deban incluirse efectos de relajación de los orbitales así como también, utilizar funcionales con el correcto comportamiento asintótico.

Para las afinidades electrónicas, la aproximación de tipo Koopmans arrojan estadísticas parecidas $\sum_i^N \frac{|\Delta_i|}{N}=0.068$ y $\sigma=0.06$ para átomos excepto gases nobles y $\sum_i^N \frac{|\Delta_i|}{N}=0.055$ y $\sigma=0.03$ para moléculas. Sin embargo la tendencia observada es mala. Se tiende a subestimar el valor experimental, las moléculas NH₃, H₂O y CH₄ fueron la excepción.

En lo que se refiere a las durezas, en las tablas 6.1 y 6.2 se hace la comparación de los resultados obtenidos con las ecuaciones 4.6 y 4.7 en los dos programas utilizados (deMon2k y NWChem).

	deMon2k ^a		NWChem ^b		η_{exp}
	Ecs. 4.6 y 4.7	$\epsilon_{LUMO}^{KS} - \epsilon_{HOMO}^{KS}$	Ecs. 4.6 y 4.7	$\epsilon_{LUMO}^{KS} - \epsilon_{HOMO}^{KS}$	
H ₂ O	0.699	0.292	0.518	0.279	0.800
NH ₃	0.603	0.263	0.456	0.246	0.708
CH ₄	0.786	0.402	0.529	0.342	0.775
H ₂ S	0.463	0.218	0.489	0.202	0.582
F ₂	0.531	0.124	0.761	0.129	0.480
Cl ₂	0.385	0.107	0.463	0.110	0.457

Tabla 6.1: Durezas, comparación de resultados en deMon2k y NWChem.

a Usando la base DZVP y el funcional VWN.

b Usando la base aug-cc-pVTZ y el funcional PBE,
con el comportamiento asintótico correcto.

Como puede observarse, la menor diferencia cuadrática media y desviación

	deMon2k ^a		NWChem ^b		$\sum_i^N \frac{ \Delta_i }{N}$	σ
	Ecs. 4.6 y 4.7	$\epsilon_{LUMO}^{KS} - \epsilon_{HOMO}^{KS}$	Ecs. 4.6 y 4.7	$\epsilon_{LUMO}^{KS} - \epsilon_{HOMO}^{KS}$		
H ₂ O	0.101	0.508	0.164	0.521	0.324	0.222
NH ₃	0.105	0.445	0.153	0.462	0.291	0.189
CH ₄	0.011	0.373	0.172	0.433	0.247	0.193
H ₂ S	0.119	0.364	0.034	0.380	0.224	0.174
F ₂	0.051	0.356	0.273	0.351	0.258	0.143
Cl ₂	0.072	0.350	0.010	0.347	0.195	0.179
$\sum_i^N \frac{ \Delta_i }{N}$	0.077	0.399	0.134	0.416		
σ	0.040	0.063	0.097	0.069		

Tabla 6.2: Durezas, sus diferencias al valor experimental y sus estadísticas.

a Usando la base DZVP y el funcional VWN.

b Usando la base aug-cc-pVTZ y el funcional PBE,
con el comportamiento asintótico correcto.

estándar corresponden a los cálculos hechos con deMon2k a pesar de no contar con el comportamiento asintótico correcto en el funcional. Ya que los valores propios obtenidos con ambos programas son equiparables, se puede inferir que la diferencia se debe al buen método de integración numérica en deMon2k.

La molécula que presentó mayor discrepancia es H₂O y la mejor calculada fué Cl₂. La principal causa de esto puede ser la presencia de puentes de hidrógeno, aún en estado gaseoso, durante la determinación experimental de los potenciales de ionización y afinidad electrónica.

Conclusiones.

La dureza es un concepto que surge de manera empírica para tratar de explicar la reactividad química y la estabilidad de las sustancias. Para poder establecer un orden de reactividad se han propuesto diversas escalas a partir de datos empíricos, sin embargo estas escalas (LFER) son de uso limitado y se basan en la comparación de la reactividad relativa entre sustancias en diferentes series de reacciones. El concepto de dureza absoluta, pretende establecer una escala a partir de fundamentos teóricos que permita ordenar las sustancias en base a su dureza absoluta (no relativa o comparativa).

La dureza absoluta a mostrado en muchas ocasiones dar el orden de reactividad esperado a partir de los conceptos y escalas empíricas. Sin embargo, en los casos que esto no ocurre es posible que la definición no este completa o que los métodos de evaluación no sean los correctos.

En esta tesis se estudiaron dos rutas para evaluar la dureza absoluta, una construyendo el kernel de la dureza y a partir de este obtener la dureza y otro a partir de diferencias finitas usando un desarrollo tipo Koopmans de las ecuaciones de Kohn -Sham o también evaluando la discontinuidad del funcional de intercambio y correlación. La primer ruta muestra varios obstáculos (cómo resolver el kernel y evaluar las expresiones) y el modelo ensayado no mostró buenos resultados. Mediante la segunda opción se obtuvieron expresiones de relativamente fácil evaluación y con resultados con muy buena tendencia en sistemas de capa cerrada pero encontrando desviaciones significativas en elementos de transición, el método que incorpora la discontinuidad muestra mejores resultados frente al de tipo Koopmans. La comparación

entre los resultados obtenidos para la aproximación de tipo Koopmans en deMon2K y en NwChem muestra que en deMon2K se obtuvieron los mejores resultados.

Apéndice

Integrales numéricas

En deMon2k la integración numérica [42] es utilizada para calcular potenciales y energías de intercambio y correlación. Un esquema general del flujo seguido por el programa se presenta en la siguiente figura.

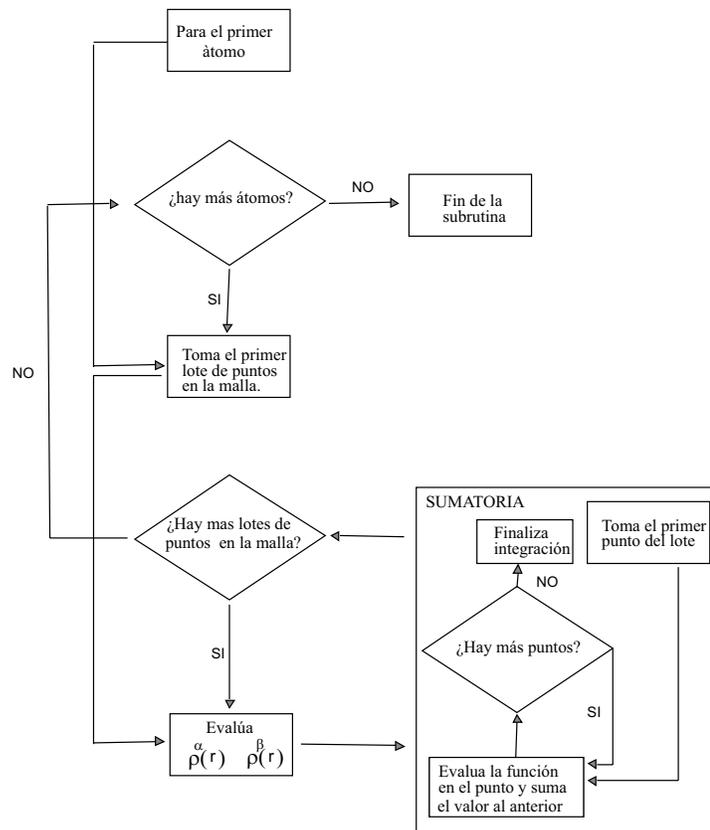


Figura 1: Método numérico de integración.

Cálculo del Kernel Local

En esta sección se muestra la parte SUMATORIA de la figura 1 durante el cálculo de la blandura y la dureza usando un kernel local.

```

DO IGP=1,NGPB
r = SQRT(GRDVEC(1,LLGPB+IGP-1)**2.0 + GRDVEC(2,LLGPB+IGP-1)**2.0
$   + GRDVEC(3,LLGPB+IGP-1)**2.0)
DO I = 1, 5
IF (RHO(IGP) .GT. RHOTHRESH) THEN
    TERMINO1(IGP) = C(I)*(2.0/P(I)-1.0)**2.0*RHO(IGP)**(2.0/P(I)-2.0)
    TERMINO2(IGP) = r**(5.0/P(I)-3.0)*INTEGA(I)**(P(I)-1.0)
    TERMINO3(IGP) = 2.0*RHO(IGP)**(2.0/P(I)-1.0)*r**(5.0/P(I)-3.0)
    TERMINO4(IGP) =(P(I)-1.0)*INTEGA(I)**(P(I)-2.0)*
$           (2.0*RHO(IGP)**(2.0/P(I)-1.0)* r**(5.0/P(I)-3.0))/P(I)
    KERNEL(IGP) = KERNEL(IGP) +(TERMINO1(IGP)*TERMINO2(IGP) +
$           TERMINO3(IGP)*TERMINO4(IGP))
END IF
END DO
IF (RHOA(IGP) .GT. 0.0) THEN
    KERNEL(IGP)=KERNEL(IGP)+(10.0/9.0)*CF*
$           RHO(IGP)**(-1.0/3.0)+ (4.0/9.0)*CD*RHO(IGP)**(-2.0/3.0)
END IF
SOFT = SOFT + GRDVEC(4,LLGPB+IGP-1)/KERNEL(IGP)
END DO

```

Las constantes p_i y C_i fueron evaluadas con anterioridad y medidas en los vectores $P(I)$ y $C(I)$, también las integrales $\int \rho(\vec{r}_1)^{2/p_i} \vec{r}_1^{5/p_i-3} d\vec{r}$ se evaluaron con anterioridad y se guardaron en el vector INTEGA, la densidad se calcula como $\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta$ y se guarda en RHO. La descripción de las variables TERMINO es la siguiente

$$\begin{aligned}
\text{TERMINO1} &\Leftrightarrow 2C_i \left(\frac{2}{p_i} - 1 \right) \rho(\vec{r}_1)^{2/p_i-2} \\
\text{TERMINO2} &\Leftrightarrow \vec{r}_1^{5/p_i-3} \left(\int \rho(\vec{r}_1)^{2/p_i} \vec{r}_1^{5/p_i-3} d\vec{r} \right)^{(p_i-1)} \\
\text{TERMINO3} &\Leftrightarrow 2\rho(\vec{r}_1)^{(2/p_i-1)} \vec{r}_1^{5/p_i-3}
\end{aligned}$$

$$\text{TERMINO4} \Leftrightarrow \frac{(p_i-1)}{p_i} (2\rho(\vec{r}_1)^{2/p_i-1} \vec{r}_1^{5/p_i-3}) \left(\int \rho(\vec{r}_1)^{2/p_i} \vec{r}_1^{5/p_i-3} d\vec{r} \right)^{(p_i-2)}$$

Energía coulóbica en *deMon2k*

En las tablas 2.2, 4.5 y 4.6 se presentó una columna con valores de energía coulóbica obtenidos en *deMon2k*. Estos valores se estiman mediante la diferencia de los valores de dos variables de la rutina del SCF. Primero debe aclararse que *deMon2k* no calcula integrales de cuatro centros, en vez de ello sigue el siguiente esquema

$$\int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \approx 2 \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\tilde{\rho}(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \int \int \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}_1)\tilde{\rho}(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

donde $\tilde{\rho}$ es una densidad auxiliar que permite realizar las integrales en menor tiempo.

Para obtener las energias de Coulomb, se utilizaron las variables EHARTREE y E CORE, cuyo significado se muestra a continuación

$$\begin{aligned} \text{EHARTREE} &\Leftrightarrow \sum_i n_i \int \phi_i(\vec{r}_1) h(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \\ &\quad + \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\tilde{\rho}(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \frac{1}{2} \int \int \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}_1)\tilde{\rho}(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ \text{E CORE} &\Leftrightarrow \sum_i n_i \int \phi_i(\vec{r}_1) h(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \end{aligned} \tag{1}$$

De manera que la energía coulóbica se estima mediante la diferencia

$$J_{deMon} = \text{EHARTREE} - \text{E CORE}.$$

Los valores obtenidos para átomos son prácticamente iguales a los que se obtienen por integración numérica de las densidades y comparables a los de la base de datos del NIST [37](ver tablas 2.2 y 4.5).

Por otra parte el cálculo por integración numérica se realizó con el mismo esquema mostrado en la figura 1 y aprovechando la subrutina EPOT que calcula el

potencial electrostático. El cuidado que debe tenerse es pasar los parámetros correctamente, primero, después de calcular las densidades se llama el cálculo del potencial

```
CALL EPOT(PJMO,NSTO,ESPJ,LLGPB,NGPB)
```

donde PJMO es una matriz densidad, NSTO es el número de funciones base, ESPJ un vector que almacena el potencial, LLGPB el límite inferior de los puntos en el lote y NGPB el número de puntos en el lote. Dentro de la rutina EPOT, deben modificarse las siguientes líneas

```
CALL GRIDVEC(IATOM,LLGPB+IGP-1,RAC)  
CALL GRIDVEC(JATOM,LLGPB+IGP-1,RBC)
```

finalmente se hace la SUMATORIA

```
DO IGP=1,NGPB  
  CIJ = CIJ + GRDVEC(4,LLGPB+IGP-1)*RHOI(IGP)*ESPJ(IGP)  
END DO
```

Si se desean los términos coulómicos como en las tablas 4.3 y 4.4, se mandan por vez solo los coeficientes del orbital requerido en lugar de toda la matriz densidad PJMO.

Algunos símbolos encontrados en esta tesis.

ΔG :	Cambio de energía libre de Gibbs.
n :	capítulo 1 número de moles, en el resto del texto números de ocupación.
R :	Constante universal de los gases.
T :	Temperatura absoluta.
K :	Constante de equilibrio, K_o se refiere a un equilibrio de referencia. En el capítulo 2 son las constantes en la expansión de la serie de Neumman.
ΔH :	Cambio de Entalpía
ΔS :	Cambio de Entropía
E° :	Potencial de electrodo estándar.
pK_a :	$-\log$ de la constante de acidéz K_a .
α y β :	Parámetros en la ecuación de Edwards.
S_A y S_B :	Parámetros intrínsecos en la ecuación de Pearson.
σ_A y σ_B :	Parámetros extrínsecos en la ecuación de Pearson.
η :	Dureza química o absoluta (Deben considerarse conceptos equivalentes).
E_A y E_B :	Parámetros en la ecuación de Drago y Wayland que miden el grado de carácter iónico en un enlace entre las especies A y B.
C_A y C_B :	Parámetros en la ecuación de Drago y Wayland que miden el grado de carácter covalente en un enlace entre las especies A y B.
D_A y D_B :	Parámetros en la ecuación de Hancock y Martell que corrigen efectos estéricos en un enlace entre las especies A y B.
ρ :	Densidad electrónica.
$E_{TF}[\rho]$:	Funcional de la densidad de Thomas-Fermi.
E_ρ :	Energía como un funcional de la densidad.
C_F :	Constante de Fermi.
Z :	Número atómico.

\vec{r} :	Vector de posición.
ν :	Potencial externo.
N :	Número de electrones.
μ :	Potencial electrónico químico.
δ :	Diferencial funcional.
d :	Diferencial total.
∂ :	Diferencial parcial.
$H[\rho, N]$:	Cualquier funcional H , con dependencia funcional respecto a ρ y que es función de N .
$F[\rho]$:	Funcional universal de Hohenberg y Kohn
$E(N, \nu)$:	Energía como una función de N y funcional de ν .
$\eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$:	Kernel de la dureza.
$f(\vec{r})$:	Función de Fukui.
$\eta(\vec{r})$:	Dureza local.
$s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$:	Kernel de la blandura.
$s(\vec{r})$:	Blandura local.
$\delta((\vec{r}_1, \vec{r}_2)$:	Función delta de Dirac.
S :	Blandura (el inverso de la dureza o dureza absoluta).
$E(N_0)$:	Energía como una función del número de electrones.
A :	Afinidad electrónica vertical.
I :	Potencial de Ionización vertical.
a, b, c :	Constantes en la aproximación parabólica.
m :	Pendiente de una recta secante o tangente a una parábola.
η^- :	Dureza a partir de la segunda derivada de la energía obtenida al derivar por la izquierda.
η^+ :	Dureza a partir de la segunda derivada de la energía obtenida al derivar por la derecha.
$f(\vec{r})^+$:	Función de Fukui electrofílica.
$f(\vec{r})^-$:	Función de Fukui nucleofílica.
$f(\vec{r})^0$:	Función de Fukui para ataque de radical.
ρ_{HOMO} :	Densidad del HOMO.

ρ_{LUMO} :	Densidad del LUMO.
$g(\vec{r})$:	Kernel local de la dureza.
C_D :	Constante de Dirac.
C_i :	Constantes en la expansión de Fabien Tran.
$J[\rho(\vec{r}_1), \rho(\vec{r}_2)]$:	Funcional de la densidad para la energía coulombica.
\hat{T} :	Operador de energía cinética.
\hat{V} :	Operador de energía potencial.
Ψ :	Función de onda de Schrödinger.
ϵ_i^{HF} :	Energías orbitales de Hartree-Fock
ϕ :	función orbital de Hartree-Fock o Kohn-Sham.
ϵ_i^{KS} :	Electronegatividades orbitales o de Kohn-Sham.

Abreviaturas

aug-cc-pVTZ: Augmented Consistent Correlation Polarized Valence Triple Zeta. Función base aumentada que es consistente con la correlación, triple zeta y con valencia polarizada.

deMon: Densité de Montréal. Programa de química computacional para realizar cálculos basados en DFT

deMon2k: Una de las versiones más recientes de deMon (2006).

DFT: Density Functional Theory

HOMO: High Occuped Molecular Orbital. Se refiere al último orbital atómico o molecular ocupado

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital. Primer orbital atómico o molecular desocupado.

DZVP: Double Zeta Valence with Polarization. Se refiere al tipo de funciones base usadas para construir los orbitales atómicos y moleculares.

PBE: Perdew, Burke, Ernzerhof. Es un funcional de intercambio y correlación del tipo GGA.

LDA: Local Density Aproximation. Aproximación al funcional de la energía de intercambio y correlación donde la densidad es la única variable.

LFER: Linear Free Energy Relationships. Correlaciones de tipo empírico para cuantificar la reactividad química.

GGA: Generalized Gradient Aproximation. Aproximación al funcional de la energía de intercambio y correlación donde la densidad y su gradiente son las variables.

NwChem: Programa de química computacional para realizar cálculos tipo Hartree Fock y DFT en procesadores en paralelo.

SCF: Self Consistent Field (Campo Auto Consistente).

VWN: Vosko Wilk Nusair. Funcional de intercambio y correlación del tipo LDA.

Publicación (Abstract)

Chemical hardness and the discontinuity of the Kohn-Sham exchange-correlation potential [44]

José L. Gázquez and Jorge Garza

Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A. P. 55-534, México, Distrito Federal 09340, Mexico

Fernando D. Hinojosa and Alberto Vela

Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, A. P. 14-740, México, Distrito Federal 07000, México

(Received 23 February 2007; accepted 25 April 2007; published online 5 June 2007)

Chemical hardness, identified as the difference between the vertical first ionization potential I and the vertical electron affinity A , is analyzed in the context of the ionization theorems to derive expressions for its evaluation at different levels of approximation that arise as a direct consequence of the derivative discontinuity of the exchange-correlation potential. The quantities involved in these expressions incorporate indirectly the effects of the discontinuity, but their values may be calculated with any functional of the local density approximation, generalized gradient approximation, or optimized effective potential type, with or without derivative discontinuity, and with or without the correct asymptotic behavior. By comparison with the vertical energy difference values of I and A , which requires the calculation of the N -, $(N-1)$ -, and $(N+1)$ -electron systems, it is found, for a set of 14 closed shell molecules, that the difference between the eigenvalues of the highest occupied molecular orbitals of the N - and $(N+1)$ -electron systems leads to rather accurate values, when the correct asymptotic behavior is incorporated, and that a second-order one-body perturbation approach that only requires information from the N -electron system leads to reasonable values. 2007 American Institute of Physics

Bibliografía

- [1] ÉTIENNE-FRANCOIS GEOFFROY,
Table des differents rapports observés en Chimie entre différentes substancias,
[Memoires de l'Académie royal des sciences](#), 202-212 (1718).
- [2] BERGMAN TORBERN OLOF , Disquisitio de attractionibus electivis, Frank
Cass Publishers, Gran Bretaña, 2 ed., pp. 382, (1970).
- [3] LAVOISIER A. LAURENT , Tratado Elemental de Química,Ed. Alfaguara,
España (1982).
- [4] COHEN BENJAMIN R., The Element of the Table: Visual Discourse and the
Preperiodic Representation of Chemical Classification, Virginia Tech, [Project
Muse](#), **12**, 41-75, (2004).
- [5] BARTLETT PAUL D. and SMALL GILBERT, The Kinetics of Attack by Nu-
cleophilic Reagents upon the Alcoholic Carbon of β -Propiolactone, [J. Am. Chem.
Soc.](#), **72**(11), 4867-4869, (1950).
- [6] BERGMAN TORBERN OLOF, Sciagraphia regni mineralis, secundum principia
proximo digesti, Leipzig: Bibliopolio Eruditorum, pp. 166, (1782).
- [7] CHATT JOSEPH and MANN FREDERICK G. , Tetra-aryl phosphonium, ar-
sonium, and stibonium salts. Part I. A new method of preparation,[J. Chem. Soc.](#),
London, 1192-1196, (1940)
- [8] AHRLAND S, CHATT JOSEPH and DAVIES N R., The relative affinities of
ligand atoms for acceptor molecules and ions, [Quart. Rev. Chem. Soc.](#), London,
12, 265-276, (1958).

- [9] PEARSON RALPH G., Hard and Soft Acids and Basis, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533-3539, (1963).
- [10] WELLS PETER R., Linear Free Energy Relationships, *Chem. Rev.*, **63**(2), pp. 171 - 219, (1963).
- [11] EDWARDS JOHN O. , Correlation of Relative Rates and Equilibria with a Double Basicity Scale, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1540 - 1547, (1954).
- [12] C. GARDNER SWAIN and CARLETON B. SCOTT, Quantitative Correlation of Relative Rates. Comparison of Hydroxide Ion with Other Nucleophilic Reagents toward Alkyl Halides, Esters, Epoxides and Acyl Halides, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**(1), 141-147, (1953).
- [13] GOLDSCHMIDT VICTOR MORITZ, Crystal structure and chemical constitution, *Trans. Faraday Soc.*, **25**, 253-283, (1929).
- [14] RUSSELL S. DRAGO and BRADFORD B. WAYLAND, A Double-Scale Equation for Correlating Enthalpies of Lewis Acid-Base Interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3571-3577, (1965).
- [15] PEARSON RALPH G., Chemical Hardness, Wiley-VCH, 1 ed., New York,(1997)
- [16] R.D. HANCOCK and A.E. MARTELL, Lewis Acid-Base Behavior in Aqueous Solution: Some Implications for Metal Ions in Biology, *Advances in Inorganic Chemistry* , Academic Press, **42**, 89-143, (1995).
- [17] L. H. THOMAS, Calculation of atomic fields, *Proc. Camb. Philos. Soc.* **33**, 542-548, (1927).
- [18] P. HOHENBERG AND W. KOHN, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*,**136**, 864-871, (1964).
- [19] P. GERLINGS, F. DE PROFT and W. LANGENAKER, Conceptual Density Functional Theory, , *Chem. Rev.*, **103**, 1793-1873, (2003).
- [20] PARR ROBERT G. and YANG WEITAO, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York, (1989).

-
- [21] NALEWAJSKI ROMAN F., PARR ROBERT G., Legendre transforms and Maxwell relations in density functional theory ,*J. Chem. Phys.*, **77**, 399-407, (1982).
- [22] PARR ROBERT G. and PEARSON R. G., Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7512-7516, (1983).
- [23] MULLIKEN R. S., A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities, *J. Chem. Phys.*, **2**, 782-793,(1934).
- [24] GHOSH and BERKOWITZ, A classical fluid-like approach to the density-functional formalism of many-electron systems, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2976-2983, (1985).
- [25] BERKOWITZ M. and PARR ROBERT. G., "Molecular hardness and softness, local hardness and softness, hardness and softness kernels, and relations among these quantities", *J. Chem. Phys.*, **88**, 2554-2557, (1998)
- [26] PARR ROBERT. G. and YANG WEITAO, Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity, *J. of the Am. Chem. Soc.*, **106**, 4049-4050, (1984).
- [27] TRAN FABIEN, Approximation to the classical Coulomb energy for atoms, *Phys. Lett. A*, **310**, 177-181, (2003).
- [28] FUENTEALBA P., A local model for the hardness kernel and related reactivity parameters in density functional theory, *J. Chem. Phys.*, **103**, 6571-6575, (1995).
- [29] ARFKEN GORGE, Mathematical Methods for Physicist, Academic Press, New York, 2 ed., 137-139, (1970).
- [30] VARGAS RUBICELIA, Aplicaciones de la Teoría de Funcionales de la Densidad Espín Polarizado a Problemas de Reactividad en Química, Tesis de Doctorado en Ciencias, UAM Iztapalapa,(1997)

-
- [31] VARGAS RUBICELIA, GARZA JORGE and CEDILLO ANDRES, Koopmans-like Approximation in the Kohn-Sham Method and the Impact of the Frozen Core Approximation on the Computation of the Reactivity Parameters of the Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 8880-8892 (2005).
- [32] JOUBERT DANIEL, Eigenvalue spectrum of the independent-fermion kinetic-energy kernel, *Phys. Rev. A*, **54**, 2479-2481, (1996).
- [33] GARZA JORGE and VELA ALBERTO, Comment on “ Eigenvalue spectrum of the independent-fermion kinetic-energy kernel” , *Phys. Rev. A*, **58**, 3358-3359, (1998).
- [34] DAVID J. TOZER, FRANK DE PROFT, Computation of the Hardness and the Problem of Negative Electron Affinities in Density Functional Theory , *J. Phys. Chem. A*, **109**, 8923-8929, (2005).
- [35] T. ANDERSEN, H. K. HAUGEN and H. HOTOP , *J. of Phys. Chem. Ref. Data*, Binding Energies in Atomic Negative Ions: III , **28**, 1511-1533, (1999).
- [36] R. VAN LEEUWEN, Density functional approach to the many-body problem: key concepts and exact functionals, *Adv. Quant. Chem.*, Academic Press, **43**, 24-94, (2003).
- [37] MARTIN W.C., MUSGROVE A. et all, Energias de Ionización, NIST, disponibles en <http://physics.nist.gov/PhysRefData/>
- [38] KOTOCHIGOVA SVETLANA , LEVINE ZACHARY H. et all, Atomic Reference Data for Electronic Structure Calculations, NIST, disponible en <http://physics.nist.gov/PhysRefData/DFTdata/contents.html>
- [39] LARRY A. CURTISS, R. KRISHNAN, POPLE JOHN A., Gaussian-2 theory: Use of higher level correlation methods, quadratic configuration interaction geometries, and second-order Møller-Plesset zero-point energies, *J. Chem. Phys.*, **103**, 4192-4200,(1995).

-
- [40] LARRY A. CURTISS, PAUL C. REDFERN, KRISHNAN RAGHAVACHARI, and JOHN A. POPLE , Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of ionization potentials and electron affinities, *J. Chem. Phys.*, **109**, 42-55, (1998).
- [41] JANAK J. F., Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon_i$ in density-functional theory, *Phys. Rev. B*, **18**, 7165-7168, (1978).
- [42] KOESTER A.M., FLORES-MORENO ROBERTO, REVELES J. ULISES, Efficient and reliable numerical integration of exchange-correlation energies and potentials, *J. Chem. Phys.*, **121**, 681-690, (2004)
- [43] AYERS P. W. and PARR ROBERT G., Variational Principles for Describing Chemical Reactions: The Fukui Function and Chemical Hardness Revisited, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2010-2018, (2000).
- [44] GAZQUEZ JOSE L. , GARZA JORGE , HINOJOSA FERNANDO D. and VELA ALBERTO , Chemical hardness and the discontinuity of the Kohn-Sham exchange-correlation potential, *J. Chem. Phys.*, **126**, 214105-8, (2007).