



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO



Licenciatura en Física

**“Regiones de Selectividad y Transferencia de
Densidad de Carga en Cúmulos Bimetálicos
Au-M (Con M = Al, Pd, Ag y Pt)
Mediante Análisis de Funciones de Fukui y
Diferencia de Densidades de Carga”**

TESIS

Para obtener el grado de:

FÍSICO

Presenta:

ELIZABETH FLORES GARDUÑO

Director de Tesis:

Dr. J. J. Carlos Quintanar Sierra

Hoja de Contacto para envío de Citatorios.

Nombre de la Alumna: Elizabeth Flores Garduño

Carrera: Física

Número de cuenta: 406111461

Modalidad: Tesis

Correo Electrónico: *foge.liza@gmail.com*

Grado y Nombre del Propietario: Dr. José Manuel Saniger Blesa

Correo Electrónico: *jose.saniger@ccadet.unam.mx*

Grado y Nombre del Propietario: Dra. Elizabeth Chavira Martínez

Correo Electrónico: *chavira@unam.mx*

Grado y Nombre del Propietario (Tutor): Dr. José Jesús Carlos Quintanar Sierra

Correo Electrónico: *carlos_quintanar@ciencias.unam.mx*

Nombre del Suplente: M. en A. Reyna Elizabeth Caballero Cruz

Correo Electrónico: *rcaballero@ciencias.unam.mx*

Nombre del Suplente: Dr. Rodolfo Zanella Specia

Correo Electrónico: *rodolfo.zanella@ccadet.unam.mx*

Agradecimientos

El valor de la gratitud se ejerce cuando una persona experimenta aprecio y reconocimiento por otra que le prestó ayuda. No consiste, necesariamente, en devolver ese favor con otro igual, sino en mostrar afecto y guardar en la memoria ese acto de generosidad. Más que centrarse en la utilidad práctica del servicio recibido, pondera la actitud amable de quien lo hizo.

Ser agradecido es apreciar a cada momento lo que los demás hacen por nosotros y generar con ellos un compromiso de confianza: como estamos conscientes de su ayuda, podremos responder de igual forma cuando ellos requieran la nuestra. Cuando la confianza crece, se convierte en amistad: dos seres humanos comparten emociones, problemas, soluciones y la ayuda fluye siempre en las dos direcciones.

Así quisiera dar:

Gracias a esta casa de estudios.

Gracias a mi asesor Quintanar.

Gracias a Reyna.

Gracias Mommy y Daddy.

Gracias Yiyi.

Gracias Yiyo, Nelis y Che-Che.

Gracias Ale y Bicha.

Gracias Toady, Spaty, Lolis, Penny y Cora.

Y sobre todo gracias Chimino.

Así, "No puedo responder otra cosa que gracias y gracias" (**William Shakespeare**).

Reconocimientos

Un reconocimiento a la Facultad de Ciencias, UNAM, por darme la oportunidad de desarrollar mis capacidades.

Así mismo, al programa de becas PAPIIT, por el apoyo económico.

Un especial agradecimiento a mi asesor el Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra, por su invaluable apoyo, guía y confianza a través de este proyecto.

También un especial agradecimiento y reconocimiento a M. A. Reyna Elizabeth Caballero Cruz, por su guía y asesoría en las cuestiones técnicas y de formato de esta tesis, al igual que la confianza brindada.

Tabla de Contenidos

1. INTRODUCCIÓN A LA NANOCIENCIA.	1
1.1. INTRODUCCIÓN.	1
1.2. NANOPARTÍCULAS Y NANOTECNOLOGÍA.	3
1.3. NANOPARTÍCULAS BIMÉTALICAS.	6
1.3.1. Métodos Ab-initio de Química Cuántica.	6
1.3.2. Métodos del Funcional Densidad.	8
2. PRINCIPIOS DE LA MECÁNICA CUÁNTICA.	9
2.1. FUNCIONES DE ONDA Y OPERADORES.	9
2.2. POSTULADOS DE LA MECÁNICA CUÁNTICA.	14
2.3. ESTADOS ESTACIONARIOS.	16
2.4. PRINCIPIO VARIACIONAL.	18
3. ELEMENTOS BÁSICOS DE MECÁNICA ESTADÍSTICA.	23
3.1. INTRODUCCIÓN.	23
3.2. DISTRIBUCIONES, MACROESTADOS Y MICROESTADOS.	23
3.3. POSTULADO DE ERGODICIDAD.	27
3.4. ENSAMBLES O COLECTIVOS.	27
3.5. ESQUEMA ESTADÍSTICO.	29
3.6. EJEMPLO.	31
3.6.1. Montaje Simple.	31
3.7. PARTÍCULAS DISTINGUIBLES.	33
3.8. MODELO ESTADÍSTICO DE THOMAS-FERMI.	39
4. TEORÍA DEL FUNCIONAL DENSIDAD DFT.	44
4.1. INTRODUCCIÓN.	44
4.2. DENSIDAD DE UN PARTICULA INDIVIDUAL.	44
4.3. TEORÍA CUÁNTICA DEL PROBLEMA DE MUCHOS CUERPOS.	46
4.3.1. Aproximación LCAO.	46
4.3.2. Funciones Gaussianas.	46
4.4. TEOREMA DE HOHENBERG-KHON Y DE KHON-SHAM.	48

4.5. DENSIDAD PARA UN NÚMERO DE ELECTRONES NO INTEGRABLES.	49
4.6. DERIVADAS DE LA ENERGÍA CON RESPECTO AL NÚMERO DE ELECTRONES.	52
5. FUNCIONES DE FUKUI.	54
5.1. FUNDAMENTO.	54
5.2. DUREZA Y FUNCIONES DE FUKUI PARA METALES.	60
5.3. RELACIÓN CON LA TEORÍA ORBITAL.	62
6. TRANSFERENCIA DE CARGA EN CÚMULOS BIMÉTALICOS Au-M.	64
6.1. VISIÓN GENERAL.	64
6.2. MÉTODO QUÍMICO CUÁNTICO.	65
6.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS.	66
7. CONCLUSIONES.	73
Appendices	
A. MULTIPLICADORES DE LAGRANGE.	79
B. UNIDADES ATÓMICAS.	81
C. CONSTANTES USUALES.	82
D. APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER.	83

Índice de figuras

1.1. Nanopartícula de Oro de 20nm de Diámetro [9].	2
1.2. Ejemplos de Nano-tecnología.	5
2.1. Probabilidad Electrónica [22].	10
3.1. Ensamblados Canónico y Gran Canónico [42].	28
5.1. Funciones de Fukui f^- y f^+ [42].	58
5.2. Representa los gaps del HOMO y LUMO [43].	63
6.1. Cúmulo Bimetálico AlAu	69
6.2. Cúmulo Bimetálico PdAu	70
6.3. Cúmulo Bimetálico AgAu	71
6.4. Cúmulo Bimetálico PtAu	72

Índice de cuadros

6.1. Datos del análisis de Fukui y signo del descriptor dual.	66
---	----

Resumen

En el presente trabajo se exhibe la comparación de la transferencia electrónica hacia el átomo de **oro (Au)**, en diferentes sistemas, a partir de un cierto metal M . La hipótesis que se considera, es que los metales con afinidad electrónica menor a la del oro (Au), le transfieren a este densidad de carga. Basado en ello, se estudia los átomos de **aluminio (Al)**, **paladio (Pd)**, **plata (Ag)** y **platino (Pt)** para formar bimetales. Estos sistemas se investigan mediante los siguientes análisis: de poblaciones de Mulliken y de funciones de Fukui para reconocer las regiones de selectividad de densidad electrónica, y además se observa la diferencia de densidades de carga entre el dímero y la suma de cada átomo individual, con el fin de detectar la dirección de dicha transferencia de carga.

El desarrollo de la tesis consta de 7 capítulos, divididos de la siguiente manera: en el **Capítulo 1**, se presenta una introducción a la nanotecnología, donde se desenvuelve una explicación de la motivación para este estudio, además de su importancia, desarrollo y avances, tanto de herramientas matemáticas, como de algunas aplicaciones en la nanociencia.

En el **Capítulo 2**, se expone los principios básicos que siempre hay que tener presentes en la mecánica cuántica, inherentes para el estudio en la transferencias de densidad de carga. Así mismo, en el **Capítulo 3**, se ofrecen los elementos constitutivos en la mecánica estadística, fundamentales para el mismo estudio de la transferencia electrónica.

En el **Capítulo 4**, se presenta una explicación breve sobre la teoría del funcional densidad (DFT), que es la base para el tratado de las funciones de Fukui, que se presentan en el **Capítulo 5**.

Para el **Capítulo 6**, se muestran los datos obtenidos durante el proceso del proyecto, generados mediante el código deMon2k (density of Montréal); y el análisis de los mismos, donde se describen las imágenes de las regiones de selectividad y de transferencia de carga, mediante la paquetería VuChem. Y finalmente en el **Capítulo 7**, se presentan las conclusiones del análisis del capítulo anterior.

Al final, se adjuntan a este tratamiento los anexos pertinentes, con el fin de complementar y dar una mejor explicación a lo expuesto por los capítulos mencionados.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN A LA NANOCIENCIA.

1.1. INTRODUCCIÓN.

El Premio Nobel de física de 1963, Richard Feynman, el 29 de diciembre de 1959 dió una conferencia ante la American Physical Society titulada “Hay mucho sitio en el fondo (There is plenty of room at the bottom)”, en aquella conferencia Feynman trata sobre los beneficios que supondría para la sociedad el que fuéramos capaces de manipular la materia y fabricar artefactos con una precisión de unos pocos átomos, lo que corresponde a una dimensión de 1 nm, aproximadamente. Feynman fue el primero en hablar de técnicas para trazar figuras extremadamente finas mediante haces de electrones, incluso planteó la posibilidad de producir máquinas que nos permitan manipular moléculas [1].

Hoy en día, el desarrollo tecnológico de nuevos materiales han hecho tangibles algunas de las premisas de Feynman, ejemplos de esto, son los discos duros de la reciente generación de computadoras capaces de almacenar una gran cantidad de información en películas magnéticas delgadas, los instrumentos médicos de diagnóstico son más compactos y eficientes, las técnicas de enfriamiento, así como la manipulación por láser hacen más preciso el confinamiento de átomos y moléculas [2].

Todo esto forma parte de lo que hoy se conoce como **nanotecnología**, un universo en el que se utilizan las propiedades físicas de los materiales en escala de nanómetros ($1 \text{ nm} = 0,0000001 \text{ cm}$) [2]. Actualmente existen sensores moleculares capaces de detectar materiales pesados, polímeros conductores, cristales líquidos y ventanas inteligentes para aviones de combate que pueden cambiar de color según la intensidad de la luz. Además, se están elaborando estudios en el campo de la electrónica que permitirán en un futuro el desarrollo de computadoras cuánticas y moleculares [3].

Muy en particular **nanopartículas de oro (Au)**, son importantes para diversos sistemas, ya que tienen múltiples aplicaciones debido a su actividad catalítica, y permiten realizar de manera limpia y eficiente (usando oxígeno de la atmósfera) la oxidación de intermediarios químicos que se usan en la fabricación de productos químicos, agroquímicos y farmacéuticos de alta calidad [4, 5].

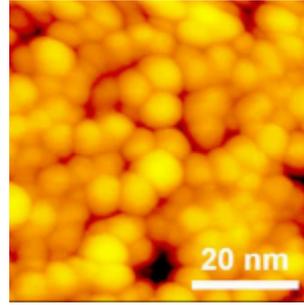


FIGURA 1.1: Nanopartícula de Oro de 20nm de Diámetro [9].

Las nanopartículas de oro, (*Figura 1.1*), cargadas negativamente atrapan oxígeno molecular (O_2) y facilitan la producción de oxígeno atómico a partir de O_2 . Por esta razón, la transferencia de densidad de carga, hacia nanopartículas de Au, hace posible usar el oxígeno molecular en el proceso de oxidación del CO (monoóxido de carbono), lo cual es una idea muy seductora, ya que es un proceso limpio, es decir, no deja subproductos contaminantes, y el O_2 se encuentra disponible de manera libre en la atmósfera [5, 6].

En este trabajo se presenta la comparación de la *transferencia electrónica* hacia el átomo de Au, en diferentes sistemas, a partir de un cierto *metal M*. La hipótesis que se considera, es que los metales con afinidad electrónica menor a la del Au, le transfieren a este carga. Basado en ello, se estudia la capacidad de los átomos de **aluminio (Al)**, **paladio (Pd)**, **plata (Ag)** y **platino (Pt)** para formar bimetales. Estos sistemas se investigan mediante los siguientes análisis: **de poblaciones de Mulliken**, y **de funciones de Fukui**, además de observar la **diferencia de densidades de carga** entre el dímero y la suma de cada átomo individual, con el fin de detectar la dirección de dicha transferencia de carga.

1.2. NANOPARTÍCULAS Y NANOTECNOLOGÍA.

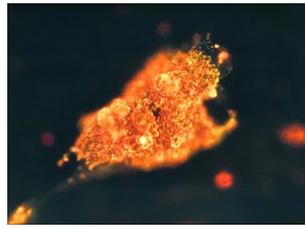
Una **nanopartícula** tiene el tamaño de algunos nanómetros ($1 - 100 \text{ nm}$), y sus propiedades tanto físicas como químicas son diferentes a las que presenta el material en la escala de micrométrica o mayor. Por ejemplo, se han hecho experimentos con el cobre y el oro, donde se comprueba que mejorando su estructura molecular se obtienen mejores cualidades. Si comparamos dos cubos sólidos de cobre de un centímetro cúbico, nos encontraremos que el cobre nanoestructurado puede llegar a resistir cargas cinco veces mayores que el cobre natural. Se puede modificar la resistencia a la fractura, la plasticidad, la elasticidad, el color, la transparencia, la resistencia a la corrosión, la reacción química, el comportamiento eléctrico y magnético, y la resistencia térmica y acústica de cualquier material nanoestructurado [7].

Existen diferentes tipos de nanopartículas, en las cuales es posible distinguir el tipo de organización de la materia.

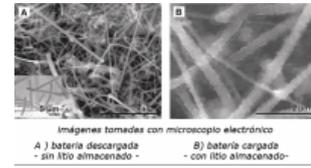
- Los polímeros, se han utilizado como sistemas de administración de fármacos. Recientemente, construcciones híbridas de polímero se han desarrollado solubles en agua [10].
- Nanopartículas cerámicas son sistemas inorgánicos con características porosas que ha surgido recientemente como vehículos de fármacos. Estos vehículos son nanopartículas biocompatibles como el silicio, titania y alúmina, que se pueden utilizar en terapia del cáncer. Sin embargo, una de las preocupaciones principales es que estas partículas no son biodegradables, ya que pueden acumularse en el cuerpo, lo que causa efectos indeseables [10].
- Partículas metálicas, tales como las nanopartículas de óxido de hierro (15-60 nm), generalmente comprenden una clase de agentes que pueden ser superparamagnéticas [10].
- Las nanopartículas de oro, y otros agentes a base de metal, son una nueva categoría de nanopartículas esféricas que consisten en un núcleo dieléctrico cubierto por una delgada cáscara metálica, que es típicamente oro. Estas partículas poseen propiedades ópticas y químicas altamente favorables para la formación de imágenes biomédicas y aplicaciones terapéuticas [10].
- Nanomateriales de carbono, los nanotubos han sido uno de los tipos más utilizados de nanopartículas, debido a su alta conductividad eléctrica y resistencia excelente. Los nanotubos de carbono pueden ser estructuralmente de una sola hoja de grafito enrollada para formar un cilindro transparente. Hay dos clases de nanotubos de carbono de pared única (SWCNT) y de pared múltiple (MWCNT), los MWCNT son más grandes y constan de muchos tubos una dentro de otro [10].
- Los puntos cuánticos, son nanopartículas hechas de materiales semiconductores con propiedades fluorescentes. Crucial para aplicaciones biológicas, los puntos cuánticos deben ser cubiertos con otros materiales permitiendo la dispersión y la prevención de fugas de los metales pesados tóxicos [10].



(a) Transistor orgánico que imita el funcionamiento de las neuronas [13].



(b) Partículas de oro para iluminar células cancerosas [14].



(c) Baterías con nanohilos de silicio [15].

FIGURA 1.2: Ejemplos de Nano-tecnología.

Actualmente muchos científicos de diversas áreas se han dado a la tarea de encontrar nuevos métodos de síntesis químicos y físicos para la elaboración de nano-partículas. Métodos que permiten un mejor control del tamaño y forma, así como sus propiedades químicas, ópticas, catalíticas y de su estructura para las diversas aplicaciones para las que serán utilizadas [11].

En apoyo a la *sociedad de la información*, la nano-electrónica aumentará la potencia de los ordenadores y los transistores (*Figura 1.2(a)*) para su uso en teléfonos, autos, aparatos domésticos y otros muchos aparatos controlados por microprocesadores. El proyecto BUN, se dedica a sintetizar y estudiar moléculas hechas a la medida para futuros dispositivos mono-moléculares [12].

En la *salud*, permite fabricar biosensores, biometales y biochips para el tratamiento de enfermedades como el cáncer (*Figura 1.2(b)*) y problemas cardiacos. Estos funcionan como implantes en el cuerpo que liberan de manera controlada fármacos para reparar los tejidos dañados [12].

La *fabricación de nanoestructuras* crearán materiales (*Figura 1.2(c)*) con nuevas y mejores propiedades para uso en paneles solares, recubrimientos anticorrosión, herramientas de corte más resistentes, purificadores fotocatalíticos del aire, instrumentos médicos más duraderos, catalizadores químicos y en la industria del transporte [12].

1.3. NANOPARTÍCULAS BIMÉTALICAS.

Los nanopartículas bimetalicas, también llamados **nanoaleaciones**, están formados por dos tipos de átomos metálicos y se caracterizan por el hecho de que sus propiedades químicas y físicas pueden regularse variando el tamaño, el ordenamiento atómico y su composición. Debido a esto es posible modificar dramáticamente sus actividades catalíticas [16].

Resulta importante encontrar la configuración de mínima energía de un nanopartícula con una composición a un tamaño prestablecido, ya que dicha configuración determina su comportamiento físico y químico. Para encontrar de manera teórica dicha configuración, se emplea alguno de los métodos de simulación computacional: [16]

- **Métodos Atomísticos o Clásicos**; Aquí los átomos que forman el material, interactúan mediante potenciales modelo, cuyos parámetros se ajustan a partir de observables experimentales del sistema en cuestión, por lo que también son llamados potenciales semiempíricos [16].
- **Métodos Ab-Initio**; Estos resuelven la ecuación de Schrödinger con diferentes grados de aproximación al hamiltoniano que toma en cuenta las interacciones electrón-electrón, electrón-núcleo y núcleo-núcleo que hay en el sistema. Los únicos datos empíricos que se utilizan son las constantes físicas fundamentales [16].

1.3.1. Métodos Ab-initio de Química Cuántica.

Los programas utilizados en química computacional están basados en diferentes métodos de la química cuántica, que resuelven la ecuación de Schrödinger asociada al hamiltoniano molecular. Métodos que no incluyen ningún parámetro empírico o semi-empírico en sus ecuaciones, son llamados **Métodos “Ab-Initio”** (*De la expresión latina que significa: Desde el principio*). Esto significa que una aproximación está definida a los primeros principios de la teoría cuántica y su resolución es con un margen de error que es cualitativamente conocido de antemano [17].

En 1928, Hartree propuso la teoría orbital, la cual proponía que cada electrón tuviera su función de onda. En 1930 Fock señaló que la función de onda de Hartree era inválida, pues no satisfacía el principio de exclusión de Pauli. Fock también demostró que un producto de Hartree podía hacerse antisimétrico apropiadamente agregando y restando todas las perturbaciones posibles del producto de Hartree, de tal modo formando la función de onda de Hartree-Fock (HF), y por ende nació el tipo más simple del cálculo de estructura electrónica ab-initio, conocido como el **método de Hartree-Fock (HF)** donde el principio de exclusión se agregó como una restricción adicional. Así, la función de onda del sistema de muchos cuerpos pasará ahora a ser la suma de productos entre funciones de onda de un sólo electrón [18].

1.3.2. Métodos del Funcional Densidad.

La **Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, de sus siglas en inglés Density Functional Theory)**, los métodos que se basan en los “**primeros principios**” se derivan en la investigación de la mecánica cuántica, a partir de los años 20, especialmente en el modelo de Fermi-Dirac, y el trabajo de Slater en química cuántica. DFT, se basa en modelar la correlación del electrón vía los funcionales generales de la densidad en lugar de la función de onda [18].

Tales métodos deben sus orígenes modernos al teorema de Hohenberg-Kohn, publicado en 1964, el cual demuestra la existencia de un único funcional el cual determina la energía y la densidad del estado base exactamente. Sin embargo, el teorema no provee la forma de este funcional [18].

Los métodos DFT pueden ser muy precisos bajo un pequeño costo computacional, el inconveniente de los métodos ab-initio, es que no hay manera sistemática de mejorar los métodos, mejorando la forma del funcional. Algunos métodos combinan el intercambio de densidad del funcional con el intercambio de términos Hartree-Fock y son conocidos como métodos de **funcional híbrido** [17]. En la práctica real, la autoconsistencia de los cálculos de Kohn-Sham se llevaban a cabo de forma iterativa, análogo al cálculo del método del campo autoconsistente SCF (con sus siglas en inglés: Self Consistent Field). Similar a la teoría de HF. Recientemente se han formulado funcionales que incluyen una mezcla de Hartree-Fock junto con la correlación DFT [18].

Los métodos de Hartree-Fock y DFT, comenzaron a implementarse en ordenadores a principio de la década de los 60, debido a su naturaleza matemática, la forma más eficiente y práctica para una función de onda asociada a un electrón, son funciones de la familia gaussiana, por sus propiedades de derivabilidad e integrabilidad, ya que si estas funciones no fuesen empleadas, el cálculo se volvería más complicado y más caro computacionalmente hablando. Desde su introducción, los orbitales de tipo gaussiana han dominado los cálculos durante casi medio siglo, y se han realizado enormes esfuerzos para desarrollar conjuntos de funciones de base Gaussianas para Física y Química Cuántica.

Capítulo 2

PRINCIPIOS DE LA MECÁNICA CUÁNTICA.

2.1. FUNCIONES DE ONDA Y OPERADORES.

La teoría de la mecánica cuántica postula que la única información que se tiene a cerca de un sistema físico es la función de onda, que es una función compleja del espacio y del tiempo. Si se modela una partícula como una onda, su ecuación de onda será la ecuación de Schrödinger [19]

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi \quad (2.1)$$

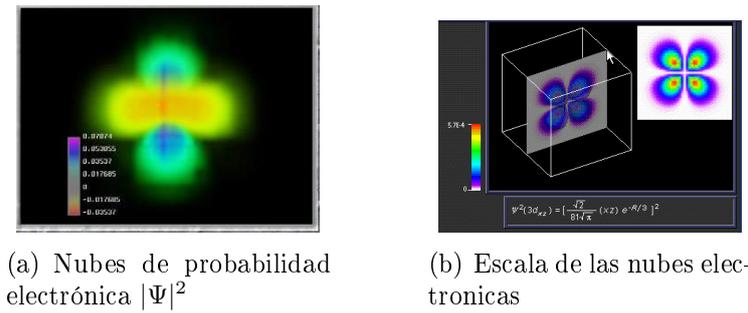
Cuya interpretación estadística, considera la cantidad

$$\int_a^b |\Psi|^2 dx \quad (2.2)$$

como la probabilidad de encontrar la partícula entre a y b en el momento t .

El valor de la función de onda, asociada con una partícula en movimiento, está relacionada con la probabilidad de encontrar a la partícula en un punto en el espacio en algún instante de tiempo t [20], y más aún proporciona una descripción completa del sistema [21].

Una *probabilidad negativa, o compleja*, es algo sin sentido; esto significa que la función de onda no es algo *observable*. Sin embargo el **módulo (o cuadrado)** de la función de onda siempre es **real y positivo** [20], esto quiere decir que es de valor cuadrado integrable [21]. Por esto, a $|\Psi|^2$ se le conoce como la **densidad de probabilidad** (*Figura 2.1*) [20].

(a) Nubes de probabilidad electrónica $|\Psi|^2$

(b) Escala de las nubes electrónicas

FIGURA 2.1: Probabilidad Electrónica [22].

Mientras que un **operador** es un objeto matemático que actúa sobre un vector, devolviendo otro. En el caso de la mecánica cuántica, dichos operadores corresponden a los *observables físicos* cuyas variables dinámicas que pueden ser medidas, esto es, para obtener un resultado tangible como lo sería la posición, el momento y la energía [23].

La notación que se adopta, es mediante índices latinos para las variables electrónicas, y para hacer referencia a variables nucleares se utilizan índices griegos. Es otras palabras, para la posición: $(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_\alpha)$, para el momento: $(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_\alpha)$, o quizá una mezcla de ambos: $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_\alpha)$ [21]. En la mecánica cuántica, la función de onda, es una función de solo de alguno de estos parámetros para cada partícula, y típicamente se denota por $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_\alpha, t)$ [21].

La **notación de Dirac**, proporciona una representación abstracta del algebra lineal que le da soporte a la teoría de la mecánica cuántica, donde [19] $|\Psi\rangle$ se conoce como **ket**, definido por una matriz columna [24],

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

También existe un **espacio dual**, que contiene un conjunto de vectores **bra** $\langle\Psi|$ [21], definida por una matriz renglón, y se considera el conjugado complejo de un vector ket [24],

$$\langle\Psi| = (\psi_1^*, \psi_2^*, \dots, \psi_N^*) \quad (2.4)$$

El producto de un bra y un ket, se define como **producto interno o escalar** [21, 25], se denota por Dirac como $\langle \Phi | \Psi \rangle$ y es simplemente un número complejo, dado por:

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = (\langle \Psi | \Phi \rangle)^* = \int \Phi^* \Psi d\mathbf{r}_i \quad (2.5)$$

O en forma matricial como [24],

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = (\phi_1^*, \phi_2^*, \dots, \phi_N^*) \cdot \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Cabe señalar que los vectores de estado que difieren por solo una constante compleja multiplicativa no nula, describen el mismo estado; así se puede restringir nuestro interés a un conjunto de **vectores normalizados** definidos que el producto escalar resulte la unidad, esto es, $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. [21]

Cada observable \hat{A} tiene asociado un operador en mecánica cuántica que es lineal y hermítico $\hat{A}|\Psi\rangle = a|\Phi\rangle$. Sin embargo, para cada operador existe un conjunto de **estados propios normalizados** digamos $|\chi_N\rangle$ [21],

$$\hat{A}|\chi_N\rangle = \lambda_N|\chi_N\rangle \quad (2.7)$$

Cuya constante λ_N (siempre real para un operador hermitiano), es el valor propio asociado al operador \hat{A} , que satisfacen la ecuación [21].

Si un sistema está en un estado descrito por la función de onda normalizada $|\Psi\rangle$ entonces el **valor de expectación** de un observable \hat{A} esta dado [25],

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\mathbf{r}_i \quad (2.8)$$

El operador más común es el **operador de energía**, que se calcula mediante el hamiltoniano, determinado por la integral [26],

$$E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int \Psi^* H \Psi d\mathbf{r}_i \quad (2.9)$$

Existen otros ejemplos característicos de valores de expectación para las **energías cinética, potencial** y **momento**, dadas por [25, 26],

$$T[\Psi] = \langle \hat{T} \rangle = \int \Psi^* \hat{T} \Psi d\mathbf{r}_i \quad (2.10)$$

$$V[\Psi] = \langle \hat{V} \rangle = \int \Psi^* \hat{V} \Psi d\mathbf{r}_i \quad (2.11)$$

$$\langle \hat{p}_x \rangle = \int \Psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi d\mathbf{r}_i \quad (2.12)$$

Con respecto a la simetría de la función de onda total debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de todas las coordenadas de un fermión. El espín electrónico se debe incluir en este conjunto de coordenadas, siguiendo el **Principio de Exclusión de Pauli** [27].

2.2. POSTULADOS DE LA MECÁNICA CUÁNTICA.

Para resumir, los postulados de la mecánica cuántica según Feynman, para un sistema en el estado $|\Psi\rangle$, son:

- *La probabilidad de un evento en un experimento ideal esta dado por el cuadrado del valor absoluto de un número complejo Ψ , conocido como la amplitud de probabilidad [28]*

$$P = \text{Probabilidad} \quad (2.13)$$

$$\Psi = \text{Amplitud de Probabilidad} \quad (2.14)$$

$$P = |\Psi|^2 \quad (2.15)$$

- *Cuando un evento puede ocurrir en diferentes caminos alternativos, la amplitud de probabilidad para dicho evento, es la suma de las amplitudes de probabilidad de cada camino por separado. Esto es interferencia: [28]*

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 \quad (2.16)$$

$$P = |\Psi_1 + \Psi_2|^2 \quad (2.17)$$

- *Si un experimento se realiza siendo capaz de determinar cual alternativa ha sido tomada, la probabilidad del evento es la suma de las probabilidades para cada camino alternativo. La interferencia se pierde: [28]*

$$P = P_1 + P_2 \quad (2.18)$$

2.3. ESTADOS ESTACIONARIOS.

Cualquier problema en la estructura electrónica de la materia, es cubierto por la **ecuación de Schrödinger** [25], con un vector de estado que evoluciona con el tiempo [21],

$$\hat{H}|\Psi\rangle = i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle \quad (2.19)$$

El operador \hat{H} , se conoce como **Hamiltoniano** y es un operador de energía, el cual para sistemas de núcleo atómico y muchos electrones toma la forma,

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{1}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha|} \\ & + \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2}\sum_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|} \end{aligned} \quad (2.20)$$

cuya masa nuclear m_α y el número atómico Z_α aparecen [21].

Los primeros dos términos del lado derecho representan la **energía cinética** del electrón y del núcleo respectivamente, los términos subsecuentes describen la **energía de interacción electrón-núcleo**, la **energía de interacción electrón-electrón** y la **energía de interacción núcleo-núcleo**, respectivamente [21].

Finalmente cabe señalar, que si se resuelve la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, entonces la ecuación de *valores propios* para el hamiltoniano, y la *función de onda dependiente del tiempo* toma una forma particular, mediante la siguiente separación de variables [21],

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_\alpha, t) = \tilde{\Psi}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_\alpha)\Theta(t) \quad (2.21)$$

Siendo ε una constante de separación, conocida como energía electrónica, entonces se llega a que [21],

$$\hat{H}_{el}\tilde{\Psi}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_\alpha) = \varepsilon_{el}\tilde{\Psi}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_\alpha) \quad (2.22)$$

O en notación de Dirac,

$$H|\Psi\rangle = \varepsilon|\Psi\rangle \quad (2.23)$$

$$i\frac{d}{dt}\Theta(t) = E\Theta(t) \quad (2.24)$$

La ecuación ordinaria (2.24) es fácilmente resuelta, así que las funciones propias del hamiltoniano con energía E toman la forma [21],

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_\alpha, t) = \tilde{\Psi}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_\alpha, t) \cdot \exp(-iEt) \quad (2.25)$$

Estados que son *funciones propias* del hamiltoniano, se conocen como *estados estacionarios*. Usualmente, se trabaja directamente con la ecuación independiente del tiempo, es decir con la ecuación (2.22), y por ende con los *estados propios* del hamiltoniano, dejando a un lado por el momento a la ecuación exponencial dependiente del tiempo [21], por la sencillez para resolver.

2.4. PRINCIPIO VARIACIONAL.

El **Principio Variacional** establece que para cualquier función, el *valor esperado de un operador es mayor o igual al mínimo valor propio* [30], en otras palabras: Dado un sistema cuyo hamiltoniano es H . Si $|\tilde{\Psi}\rangle$ es cualquier función normalizada que satisface las condiciones de contorno del problema, entonces [31],

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq \varepsilon_0 \quad (2.26)$$

Cada medición particular de la energía (ε) esta dada por los valores propios de \hat{H} , Siendo ε_0 el valor propio mínimo posible de H [31].

Dada una función de prueba $|\tilde{\Psi}\rangle$, que depende de un conjunto de parámetros, entonces el valor de expectación para la energía esta dada por [25]:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} = \frac{\int \tilde{\Psi}^* H \tilde{\Psi} d\mathbf{r}_i}{\int \tilde{\Psi}^* \tilde{\Psi} d\mathbf{r}_i} \quad (2.27)$$

El proceso para minimizar la energía, se realiza mediante una expansión de $\tilde{\Psi}$ en términos de los *estados propios normalizados* de \hat{H} [25],

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\Phi\rangle \quad (2.28)$$

Donde $|\Phi\rangle$ es un conjunto dado de N de funciones base, entonces el problema de encontrar el conjunto óptimo de coeficientes c_i , se puede reducir a la diagonalización de una matriz. Para ello se considera que las funciones base son reales y ortonormales [25],

$$\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle = \delta_{ij} \quad (2.29)$$

,

El valor de expectación, puede ser escrito en forma matricial como [24],

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_{ij} c_i \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle c_j = \sum_{ij} c_i c_j H_{ij} \quad (2.30)$$

El problema de minimizar una función como (2.30) sujeto a una restricción, esta dado [24]

$$\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = \sum_{ij} c_i c_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \sum_i c_i^2 = 1 \quad (2.31)$$

Se resuelve mediante el **método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange**. Y para ello se construye una función [24],

$$L(c_1, \dots, c_N, E) = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle - E(\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle - 1) = \sum_{ij} c_i c_j H_{ij} - E(\sum_i c_i^2 - 1) \quad (2.32)$$

Se considera que cada c_1, c_2, \dots, c_{N-1} son términos independientes, pero c_N se determina por la condición de restricción (2.31); y escogiendo a E como multiplicador indeterminado, se puede encontrar $\frac{\partial L}{\partial c_N}$ que sea cero, y así [24, 25],

$$\frac{\partial L}{\partial c_k} = 0 = \sum_j c_j H_{kj} + \sum_i c_i H_{ik} - 2E c_k ; k = 1, 2, \dots, N-1, N \quad (2.33)$$

Debido a que $H_{ij} = H_{ji}$, ya que el hamiltoniano es hermitiano y simétrico. Se obtiene [24]

$$\sum_j H_{ij} c_j - E c_i = 0 \quad (2.34)$$

La cuál tiene la forma de un problema de valores propios estándar para una matriz \mathbf{H} , [24]

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{c} \quad (2.35)$$

Usando el hecho de que \mathbf{H} es simétrica, la ecuación (2.35) se puede resolver mediante N vectores propios ortonormales \mathbf{c}^α que correspondan a cada valor propio E_α , de tal manera que: $E_0 \leq e_1 \leq \dots \leq E_{N-1}$ [24].

Así se genera N soluciones para $|\tilde{\Psi}\rangle$ mediante su expansión en coeficientes,

$$|\tilde{\Psi}_\alpha\rangle = \sum_{i=1}^N c_i^\alpha |\Phi_i\rangle = \sum_{i=1}^N C_{i\alpha} |\Phi_i\rangle ; \alpha = 0, 1, \dots, N-1 \quad (2.36)$$

Con $C_{i\alpha} = c_i^\alpha$, la matriz de los vectores propios (C) [24].

Y satisfacen el hecho de que son ortonormales entre sí [24],

$$\langle \tilde{\Psi}_\alpha | \tilde{\Psi}_\beta \rangle = \sum_{ij} c_i^\alpha c_i^\beta \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \sum_i c_i^\alpha c_i^\beta = \delta_{\alpha\beta} \quad (2.37)$$

Noté, que los *valores propios* E_α es el *valor esperado o de expectación del hamiltoniano* con respecto a $|\tilde{\Psi}_\alpha\rangle$. En particular el *menor valor propio* E_0 es la *mejor aproximación al estado de energía base* de \hat{H} . Más aún, el principio variacional asegura que: [24, 25],

$$E_0 = \langle \tilde{\Psi}_0 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_0 \rangle \geq \varepsilon_0 \quad (2.38)$$

Capítulo 3

ELEMENTOS BÁSICOS DE MECÁNICA ESTADÍSTICA.

3.1. INTRODUCCIÓN.

La **mecánica estadística** proporciona el nexo de unión entre la descripción mecánica (cuántica o clásica) y termodinámica de un sistema. Su objetivo es deducir las propiedades macroscópicas de un sistema (entropía, capacidad calorífica, tensión superficial, viscosidad ...) a partir de propiedades microscópicas (geometría molecular, interacciones intermoleculares, masas moleculares ...) [32].

3.2. DISTRIBUCIONES, MACROESTADOS Y MICROESTADOS.

Dado un sistema físico con un número grande (puede ser del orden del número de Avogadro) de N entidades elementales (partículas, moléculas, etc), en el cuál se determina sus niveles de energía. Usualmente se tendrá una estructura de niveles discretos, como la del átomo de hidrógeno o los estados rotacionales de las moléculas. Pero también es posible tener una estructura continua de niveles, como los de la energía cinética de las moléculas que conforman un gas ideal [32].

Un sistema de N partículas a una temperatura T tendrá distintas partículas repartidas en los niveles $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ (la discusión se hará entre niveles discretos de energía para simplificarla).

La energía total del sistema será:

$$U = \sum_{l=1}^N \epsilon(l) \quad (3.1)$$

donde $\epsilon(l)$ es la energía de la l -ésima partícula. Teniendo que las energías de interacción entre partículas son mucho más pequeñas que sus energías ϵ propias [33, 34, 35, 36]. Es decir, la suma de las energías de todas las partículas en un determinado nivel evaluada en todos los niveles ocupados.

Entonces la **distribución** relaciona a la energía de una sola partícula, para cada microestado del conjunto de N partículas idénticas que interactúan débilmente, y se le debe asociar una identificación del estado en que se encuentra. De forma que, la distribución es un conjunto de números $(n_1, n_2, \dots, n_j, \dots)$ donde la distribución típica del número n_j se define como el número de partículas en el estado j , que tiene energía ϵ_j . Esta distribución será a menudo, un conjunto infinito, la etiqueta j debe contener a todos los posibles estados de una partícula. El conjunto de los números $(n_1, n_2, \dots, n_j, \dots)$ en la distribución es simplemente $\{n_j\}$ [35].

Por otra parte la distribución de los niveles, trata de un conjunto de números $(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$ siendo ahora el número típico n_i definido como el **número de partículas en el nivel i** , que tiene energía ϵ_i y degeneración g_i , donde la **degeneración** se define como el **número de estados que pertenecen a ese nivel** [35].

Se define un **microestado** del sistema como un estado descrito por todas las variables microscópicas que caracterizan cada una de las entidades elementales que constituyen el sistema. Por ejemplo, clásicamente, las posiciones y los momentos de cada una de las partículas determinan un microestado descrito por esas $6N$ variables. Cuánticamente, en cada instante de tiempo, el sistema está descrito por una función de onda, o en un estado estacionario descrito por un conjunto completo de números cuánticos [32].

Se define un **macroestado** como un estado descrito por un número pequeño de magnitudes macroscópicas (como: la energía total U , el volumen V , la presión media P , la temperatura T , etc) [32].

Teniendo en cuenta ambos conceptos, se tiene que para un macroestado determinado existen numerosos microestados compatibles con él.

Actualmente en la mecánica cuántica, un microestado, es un estado cuántico en todo el ensamble; que puede ser descrito por una función de onda única de N partículas, que contiene toda la información posible sobre el estado del sistema. Por lo que, los microestados como los estados cuánticos son discretos. Ahora, aunque el macroestado (N, U, V) tiene un enorme número de microestados posibles, el número no deja de ser definido y finito. Este número será llamado Ω y jugará un papel muy importante en el tratamiento estadístico del sistema [35, 34].

3.3. POSTULADO DE ERGODICIDAD.

Un principio básico, que rige gran parte de la mecánica estadística es que: **Todos los microestados accesibles son igualmente probables**. Este postulado debe ser tratado como una hipótesis, el cual se basa, en que cualquier medición física que se realiza en un tiempo distinto de cero, y en el momento de la medición del sistema se han pasado a través de un gran número de microestados, por lo que, da un promedio de en todos los microestados accesibles.

Ya que los **microestados** Ω del sistema no estan con certeza en el momento de interés, se les asocia un promedio igual sobre todas las posibilidades. Esto a menudo se llama un **ensamble promedio**, que se puede visualizar como una replica de la medición en un conjunto de sistemas idénticos y luego se hace un promedio sobre todo el conjunto [34, 35, 36]. Notando que la igualdad de los promedios del ensamble y el tiempo implica uniformidad en el sistema termodinámico.

3.4. ENSAMBLES O COLECTIVOS.

Un **colectivo o ensamble** es un conjunto de microestados de un sistema compatibles con un determinado macroestado del sistema. La teoría permite obtener las variables macroscópicas de un sistema a partir del *estudio estadístico* de los microestados que conforman el colectivo.

Dependiendo de que magnitudes macroscópicas definan el macroestado, algunos de los colectivos más importantes son:

- **Colectivo Microcanónico:** El macroestado está definido por las magnitudes (N, U, V) , donde U es la energía total, V el volumen total y N es el número de partículas [32].
- **Colectivo Canónico:** El macroestado está definido por las magnitudes (T, V, N) , donde T es la temperatura absoluta del sistema, V el volumen total y N el número de partículas. Es pues, un sistema que se encuentra en contacto con una fuente o foco de calor (*Figura 3.1(a)*) [32].
- **Colectivo Gran Canónico:** El macroestado está definido por las magnitudes (T, V, μ) , donde μ es el potencial químico, T la temperatura absoluta y V el volumen total del sistema. Se trata de un sistema en contacto con un foco térmico y de partículas (*Figura 3.1(b)*) [32].

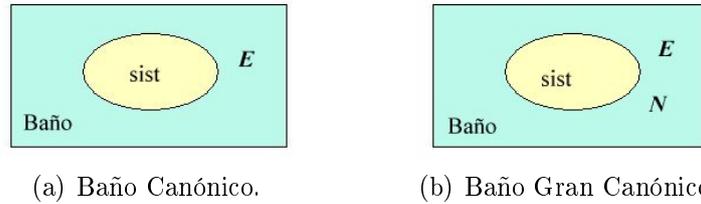


FIGURA 3.1: Ensamblajes Canónico y Gran Canónico [42].

3.5. ESQUEMA ESTADÍSTICO.

La manera de hacer un análisis, es considerar un sistema aislado que consta de un número fijo N de partículas idénticas que interactúan débilmente, contenidas en un volumen V y energía interna U fijos [35]. Entonces la descripción estadística para este macroestado es:

1. Resolver el problema de una partícula; el cual es puramente mecánico, y puesto que implica sólo una partícula, el problema es soluble en muchos casos de interés. Los estados de una partícula son etiquetados por $j (= 0, 1, 2, \dots)$. Las energías correspondientes son ϵ_j . Notando que estas energías dependen de V (para un gas) o de V/N el volumen por partícula (para un sólido).
2. Enumerar las posibles distribuciones; los posibles conjuntos de los números de distribución $\{n_j\}$ debe contener una distribución válida que satisface las condiciones que implica el macroestado,

$$\sum_j n_j = N \quad (3.2)$$

$$\sum_j n_j \epsilon_j = U \quad (3.3)$$

Donde (3.2) especifica que la distribución contiene el número correcto de partículas. (3.3) seguida de (3.1) garantiza que la distribución corresponde con el valor correcto de U .

3. Contar los microestados correspondientes a cada distribución; para un sistema grande, cada distribución $\{n_j\}$ se asocia con un número grande de microestados. Este número tiene una dependencia de t sobre $\{n_j\}$. El resultado es muy diferente para un conjunto de partículas localizadas (en el que las partículas se distinguen por su localidad) y para un conjunto de partículas en un gas (en el que las partículas son fundamentalmente indistinguibles).
4. Encontrar la distribución promedio; de acuerdo con el postulado de ergodicidad de todos los microestados, el número $t(\{n_j\})$ es el **peso estadístico** de la distribución $\{n_j\}$. Entonces, la *media ponderada* correcta sobre todas las distribuciones posibles $\{n_j\}$ determina el promedio de la distribución $\{n_j\}_{prom}$. Y esta distribución promedio, es la que describe la **distribución de equilibrio térmico**.

3.6. EJEMPLO.

Para poder describir las propiedades de un sistema grande (un caso real en termodinámica), se describe primeramente las propiedades de un sistema pequeño utilizando el esquema anterior.

3.6.1. Montaje Simple.

El macroestado que se considera es un conjunto de $N = 4$ partículas distinguibles. Donde se etiqueta a cada partículas como A, B, C y D , respectivamente. Y tiene una energía total $U = 4\epsilon$, donde ϵ es constante (cuyo valor depende de V).

Por lo que se puede resolver el problema como:

Paso I. Como el problema es mecánico, hay que resolver para dar los posibles estados de una partícula. Tomando la solución a los estados de energías (no degenerada) $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots$. Y por conveniencia se etiquetan estos estados $j = 0, 1, 2, \dots$ con $\epsilon_j = j\epsilon$.

Paso II. Definiendo los números de distribución como $\{n_j\}$ con $j = 0, 1, 2, \dots$, notando que las distribuciones posibles deben satisfacer

$$\begin{aligned} \sum n_j &= 4 \\ \sum \epsilon_j n_j &= 4\epsilon \\ (\text{es decir, } n_j j &= 4) \end{aligned}$$

Por lo que hay cinco distribuciones posibles:

Distribución	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	...
1	3	0	0	0	1	0	...
2	2	1	0	1	0	0	...
3	2	0	2	0	0	0	...
4	1	2	1	0	0	0	...
5	0	0	4	0	0	0	...

Paso III. Un microestado especifica el estado de cada una de las cuatro partículas. Tenemos que contar el número de microestados para cada una de las cinco distribuciones. Para hacer la distribución 1 por ejemplo, podemos identificar los cuatro posibles microestados:

- (i) A está en el estado $j = 4$; B, C y D están en estado $j = 0$
- (ii) B se encuentra en el estado $j = 4$, las otras están en estado $j = 0$
- (iii) C está en el estado $j = 4$, las otras están en estado $j = 0$
- (iv) D se encuentra en estado $j = 4$, las otras están en estado $j = 0$

Por lo tanto $t^{(1)} = 4$. Para las otras distribuciones $t^{(2)} = 12$, $t^{(3)} = 6$, $t^{(4)} = 12$, $t^{(5)} = 1$. Así las distribuciones extienden las partículas entre los estados tanto como sea posible teniendo la mayoría de microestados, y por lo tanto son los más probables. El número total de microestados es igual a la suma $t^{(1)} + t^{(2)} + t^{(3)} + t^{(4)} + t^{(5)}$, es decir, $\Omega = 35$ para este ejemplo.

La fórmula general para este caso es

$$t(\{n_j\}) = \frac{N!}{\prod_j n_j!} \quad (3.4)$$

donde el denominador $\prod n_j!$ representa el producto extendido $n_0!n_1!n_2!\dots n_j!\dots$

Paso IV. El valor medio de cada número de distribución ahora puede obtenerse a través de un promedio igual sobre cada microestado, fácilmente se calcula como una media ponderada a lo largo de las cinco distribuciones posibles, utilizando los valores de t como el peso. Por ejemplo

$$\begin{aligned} (n_{0prom}) &= (n_0^{(1)}t^{(1)} + (n_0^{(2)}t^{(2)} + \dots))/\Omega \\ &= (3 \times 4 + 2 \times 12 + 2 \times 6 + 1 \times 12 + 0 \times 1)/35 \\ &= 60/35 = 1,71 \end{aligned}$$

Lo mismo ocurre con n_1, n_2 , etc., finalmente

$$\{n_j\}_{prom} = (1,71, 1,14, 0,69, 0,34, 0,11, 0,0\dots)$$

El resultado es parecido a una curva exponencial hacia abajo, el resultado general de un conjunto grande.

3.7. PARTÍCULAS DISTINGUIBLES.

En mecánica cuántica se reconoce que las moléculas no sólo son idénticas, sino que pueden ser distinguibles o indistinguibles, dependiendo de la configuración y descripción del microestado.

Un caso especial, es aquel macroestado que contiene un conjunto de N partículas idénticas distinguibles (localizadas), las partículas se encuentran en un volumen fijo V y tienen energía interna fija U . El sistema esta mecánica y térmicamente aislado, donde se consideran conjuntos suficientemente grandes, para que las otras cantidades termodinámicas (T, S , etc) esten bien definidas [34, 35, 36]. Por otra parte, se etiqueta al estado $j (= 0, 1, 2, \dots)$; donde las energías correspondientes ϵ_j . Estos estados dependerán del volumen por partícula (V/N) para el conjunto localizado.

La distribución en los estados $\{n_j\}$ deben satisfacer las dos condiciones (3.2) y (3.3). De manera, que las partículas pueden ser contadas como objetos macroscópicos. Un microestado especifica el estado para cada partícula distinta. Los posibles arreglos de N objetos en pilas con n_j , que se representa por la ecuación (3.4). Así, la distribución térmica se obtiene mediante la evaluación del promedio de la distribución $\{n_j\}_{prom}$. Lo que implica el promedio ponderado de todas las distribuciones posibles (según lo permitido por (3.2) y (3.3)), utilizando los valores de t (ecuación (3.4)) como pesos estadísticos.

Como $\ln x$ es una función creciente para x , entonces se toma el logaritmo de (3.4) se obtiene,

$$\ln t = \ln N! - \sum_j \ln n_j! \quad (3.5)$$

Supongase que todos los n 's son lo suficientemente grandes para que se pueda utilizar la aproximación de Stirling y eliminar los factoriales, para obtener

$$\ln t = (N \ln N - N) - \sum_j (n_j \ln n_j - n_j) \quad (3.6)$$

Así, para encontrar el valor máximo del $\ln t$ en (3.6) se denotan los cambios en los números de distribución como diferenciales, y el resultado se iguala a cero. Usando el hecho de que N es constante, da

$$\begin{aligned} d(\ln t) &= 0 - \sum_j dn_j (\ln n_j + n_j/n_j - 1) \\ &= - \sum_j \ln n_j^* dn_j = 0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

donde los dn_j 's representan los cambios permitidos en los números de la distribución requerida $\{n_j^*\}$.

Por supuesto no todos los cambios se permiten. Sólo aquellos que mantienen los valores correctos de N (3.2) y U (3.3). Generando dos condiciones restrictivas, obtenidos de la diferenciación de (3.2) y (3.3),

$$d(N) = \sum_j dn_j = 0 \quad (3.8)$$

$$d(U) = \sum_j \epsilon_j dn_j = 0 \quad (3.9)$$

Donde se encuentra el máximo restringido utilizando el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange. De manera que se añaden múltiplos arbitrarios de (3.8) y (3.9) a (3.7), tal que

$$\sum_j (-\ln n_j^* + \alpha + \beta \epsilon_j) dn_j = 0 \quad (3.10)$$

para cualquier valor de las constantes α y β . Entonces la solución se da para cada término individual en la suma de (3.10) es igual a cero, eligiendo los valores específicos de α y β . De manera que, la distribución más probable $\{n_j^*\}$ se dará por

$$(-\ln n_j^* + \alpha + \beta \epsilon_j) = 0 \quad (3.11)$$

por lo que se puede escribir la ecuación (3.11) como

$$n_j^* = \exp(\alpha + \beta \epsilon_j) \quad (3.12)$$

siendo está es la **distribución de Boltzmann**.

Para determinar los multiplicadores tenemos que, α se determina a partir del número fijo de partículas N , y puede considerarse como un potencial para ese número de partículas. Entonces sustituyendo (3.12) en (3.2) se obtiene,

$$N = \sum_j n_j = \exp(\alpha) \sum_j \exp(\beta \epsilon_j) \quad (3.13)$$

ya que $\exp(\alpha) = A$, es un factor en cada término de la distribución, A es una constante de normalización para la distribución, elegido el modo en que la distribución describe las propiedades térmicas del número N de partículas. Donde se puede introducir una función determinada por $A = N/Z$, siendo Z la función de partición, definida por $Z = \sum_j \exp(\beta \epsilon_j)$. De modo que la distribución de Boltzmann (3.12) queda como

$$n_j = A \exp(\beta \epsilon_j) = (N/Z) \exp(\beta \epsilon_j) \quad (3.14)$$

De manera similar β está determinado asegurando que la distribución describe un conjunto con la energía correcta U , y se puede interpretar como un potencial de energía. Entonces, sustituyendo la distribución térmica (3.14) en (3.3) se obtiene

$$\begin{aligned} U &= \sum_j n_j \epsilon_j = (N/Z) \sum_j \epsilon_j \exp(\beta \epsilon_j) \\ & \text{o} \\ U/N &= \sum_j \epsilon_j \exp(\beta \epsilon_j) / \sum_j \exp(\beta \epsilon_j) \end{aligned} \quad (3.15)$$

El valor apropiado de β da precisamente la energía interna sobre partícula (U/N) especificada por el macroestado determinado por (U, V, N) , β está totalmente especificada por (3.15), y se puede describir como un **potencial de energía**, en que la ecuación da una *correlación directa* entre (U/N) y β .

Ahora se consideran dos sistemas P y Q que están en contacto térmico entre sí, y aislados con el resto del entorno. Con P un número fijo de partículas localizadas N_P , y con estados de energía ϵ_j . El sistema Q contiene N_Q partículas cuyos estados de energía son ϵ'_k . De modo que, las distribuciones correspondientes son $\{n_j\}$ para P y $\{n'_k\}$ para Q . Con las restricciones sobre la distribución

$$\sum_j n_j = N_P \quad (3.16)$$

$$\sum_k n'_k = N_Q \quad (3.17)$$

$$\sum_j n_j \epsilon_j + \sum_k n'_k \epsilon'_k = U \quad (3.18)$$

la distribución más probable se da maximizando $\ln t$ con t , sujeta las condiciones (3.16), (3.17) y (3.18). Usando los multiplicadores α_P , α_Q y β , tal que cada término de ambas sumas es igual a cero por separado, de modo que

$$\begin{aligned} n_j^* &= \exp(\alpha_P + \beta \epsilon_j) \\ n'_k^* &= \exp(\alpha_Q + \beta \epsilon'_k) \end{aligned}$$

Siendo que tanto el sistema P como Q tienen distribuciones de equilibrio térmico del tipo de Boltzmann, con valores propios particulares de α , pero ambas distribuciones tienen el mismo valor de β ; por lo tanto, β es una función solamente de T .

3.8. MODELO ESTADÍSTICO DE THOMAS-FERMI.

El modelo de **Thomas-Fermi (TF)**, para un gas electrónico homogéneo ofrece el fundamento en el moderno DFT. Las dos principales hipótesis del modelo de TF son las siguientes:

1. El electrón en un átomo o cualquier sistema de muchos electrones, se mueven bajo un *potencial efectivo*. La distribución electrónica resulta de alimentar dos electrones dentro de un volumen h^3 , en un espacio fase $6D$; de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli.
2. El potencial efectivo se determina mediante cargas nucleares y su distribución electrónica.

Para calcular la energía electrónica, considere el espacio $3D$ que se divide en celdas cúbicas pequeñas, cada celda de longitud l , volumen $\Delta V = l^3$, que contiene ΔN electrones. El sistema esta a $0K$, las celdas son independientes, y los electrones se mueven de manera independiente uno del otro. La expresión familiar para la energía de una partícula en una caja cúbica (con energía potencial como cero) es: [25]

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \left(\frac{h^2}{8ml^2} \right) (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \left(\frac{h^2}{8ml^2} \right) R^2 \quad (3.19)$$

donde $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$ etc,

R es el radio de la esfera que descrito por los números cuánticos.

Para números cuánticos altos, es decir R grande, el número de niveles de energía distintos, con la energía no mayor a ε , se tiene

$$\Phi(\varepsilon) = \left(\frac{1}{8} \right) \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \left(\frac{\pi}{6} \right) \left(\frac{8ml^2\varepsilon}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.20)$$

Se define la **densidad de estados** $g(\varepsilon)$ a una energía ε , como el número de estados entre ε y $\varepsilon + \delta\varepsilon$ [25], como

$$g(\varepsilon)\delta\varepsilon = \Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon) = \left(\frac{\pi}{4} \right) \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}\delta\varepsilon + O((\delta\varepsilon)^2) \quad (3.21)$$

Para calcular la energía total de la celda con ΔN electrones, se necesita $f(\varepsilon)$, la probabilidad para el estado con energía ε de estar ocupado por un electrón. Dado por la **estadística de Fermi-Dirac** [25],

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp[\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)]}; \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (3.22)$$

donde ε_F (energía de Fermi), es la mas alta energía de un estado ocupado. Para $f(\varepsilon)$ será 1 cuando $\varepsilon < \varepsilon_F$, es decir todos los estados están ocupados, mientras que $f(\varepsilon)$ será 0 cuando $\varepsilon > \varepsilon_F$, esto es, que todos los estaos están no ocupados [25]. Así la energía cinética total de los electrones en está celda es

$$\Delta\varepsilon = 2 \int \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) = \left(\frac{8\pi}{5}\right) \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3 \varepsilon_F^{3/2} \quad (3.23)$$

Usando unidades atómicas, se obtiene las contribuciones de todas las celdas, y la energía cinética total TF se convierte en un funcional de densidad electrónica

$$T_{TF}[\rho] = c_{TF} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.24)$$

donde la constante $c_{TF} = 2,8712$. La ecuación (5.10), se conoce como **aproximación de densidad local (LDA)** para la energía cinética de un sistema de muchos electrones.

La energía electrónica total de un átomo de carga nuclear Z , y descuidando los efectos cuánticos entre dos electrones, tal como el intercambio y la correlación, pero incluyendo la repulsión de Coulomb, se escribe como;

$$E_{TF}(\rho) = c_{TF} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \left(\frac{\rho(\mathbf{r})}{r}\right) + \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\right) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.25)$$

El término $(-Z/r)$ se le conoce como **potencial externo** (atracción electrón-nuclear).

Para obtener la ecuación diferencial, para determinar la densidad electrónica, ahora se lleva acabo mediante el método de multiplicadores de Lagrange en la cual la densidad se mantiene normalizada al número total de electrones. Donde además el multiplicador de Lagrange μ_{TF} se identifica como el **potencial químico de Tomas-Fermi** [25]; Obteniendo así la ecuación de Euler-Lagrange para la densidad electrónica,

$$\mu_{TF} = \frac{\delta E_{TF}[\rho]}{\delta \rho} = \left(\frac{5}{3}\right) c_{TF} \rho^{2/3}(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r}) \quad (3.26)$$

Se puede mejorar el modelo TF, incorporando los efectos entre dos electrones dentro de $E_{TF}[\rho]$, el funcional de intercambio de energía local de Dirac (con c_x la constante de intercambio de Dirac)

$$E_X[\rho] = -c_X \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}; \quad c_X = \frac{3}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} = 0,7386 \quad (3.27)$$

con el potencial de intercambio proporcional a $\rho^{1/3}(\mathbf{r})$, el funcional de energía de correlación local,

$$E_C[\rho] = - \int \rho(\mathbf{r}) \nu_C[\rho] d\mathbf{r} \quad (3.28)$$

donde el potencial de correlación $\nu_C[\rho]$, se encuentra dado por,

$$\nu_C[\rho] = \frac{(a + b\rho^{-1/3}(\mathbf{r}))}{(a + \frac{3b}{4} \rho^{-1/3}(\mathbf{r}))}; \quad a = 9,810, \quad b = 28,583 \quad (3.29)$$

En DFT, los **tres funcionales** de densidad $E_{TF}[\rho]$, $E_X[\rho]$, y $E_C[\rho]$, son algunas veces empleados como funcionales **no locales** [25].

Capítulo 4

TEORÍA DEL FUNCIONAL DENSIDAD DFT.

4.1. INTRODUCCIÓN.

Es imposible hallar la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para sistemas de muchas partículas, sin embargo se han desarrollado diversos métodos para resolver el problema de muchos cuerpos, tomando en cuenta aproximaciones en el hamiltoniano para que éste adquiera una forma más simple. El método desarrollado por la teoría de funcionales de la densidad con la LDA (aproximación de densidad local), es uno de los más reconocidos para calcular propiedades tanto del estado base como, de forma menos exacta, de estados excitados de átomos, moléculas y sólidos. [40]

4.2. DENSIDAD DE UNA PARTÍCULA INDIVIDUAL.

Considere una función de onda normalizada para un sistema de N electrones, dado por $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, donde \mathbf{x}_i denota un conjunto de coordenadas espaciales y de spin, para el i -ésimo electrón, es decir, $\mathbf{x}_i \equiv (\mathbf{r}_i, s_i)$. Ψ postula contener toda la información acerca del sistema. Se puede definir la **matriz de densidad reducida** de una partícula individual (**RDM**); y de el RDM de un par de partículas [25], como sigue:

$$\rho_1(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}'_1) = N \int \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (4.1)$$

$$\Gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2|\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = (1/2)N(N-1) \int \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (4.2)$$

En las ecuaciones (4.1) y (4.2), los números antes de los signos de integrales ocurren debido a que los electrones no son distinguibles y el par de electrones, respectivamente. La densidad de una partícula individual $\rho(\mathbf{x})$ se define como el elemento de la diagonal de la matriz de densidad de la partícula individual $\rho_1(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}'_1)$ [25],

$$\rho(\mathbf{x}) = N \int \psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \psi^*(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (4.3)$$

El promedio de spin de la densidad electron individual esta dado por

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{s} \quad (4.4)$$

Donde $\rho(\mathbf{r})$ cumple tres propiedades importantes:

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0, \text{ para toda } \mathbf{r}; \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N; \quad \int |\nabla(\rho r)^{1/2}|^2 d\mathbf{r} < \infty \quad (4.5)$$

4.3. TEORÍA CUÁNTICA DEL PROBLEMA DE MUCHOS CUERPOS.

4.3.1. Aproximación LCAO.

La función de onda de un sistema de electrones se puede escribir en términos de orbitales moleculares o funciones de onda monoeléctricas como un producto directo o antisimétrico de éstos. Los orbitales moleculares necesarios se generan mediante una combinación lineal de orbitales atómicos (aproximación LCAO), donde lo más importante de este esquema es la elección de las funciones base Φ_j^{at} [40]

$$\Psi = \sum_i^N c_{ij} \Phi_j^{at} \quad (4.6)$$

4.3.2. Funciones Gaussianas.

Las funciones gaussianas se basan en combinaciones lineales de funciones primitivas [40], las cuales tienen la forma:

$$g(\alpha, \mathbf{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (4.7)$$

donde α es una constante que determina el tamaño o extensión radial de la función y c es la constante de normalización tal que

$$\int_{\Omega} g^2 = 1 \quad (4.8)$$

Una vez obtenidas las funciones gaussianas primitivas, se toman combinaciones lineales de éstas para obtener las funciones gaussianas base [40]

$$\chi_{\mu} = \sum_l d_{\mu l} g_l \quad (4.9)$$

donde $d_{\mu l}$ son constantes fijas dado un conjunto base.

4.4. TEOREMA DE HOHENBERG-KHON Y DE KHON-SHAM.

Para poder entender la teoría del funcional de densidad es necesario nombrar dos de los teoremas formulados por Hohenberg y Kohn y sus consecuencias inmediatas.

TEOREMA 4.1

(Primer Teorema de Hohenberg-Kohn). Existen una correspondencia uno a uno entre el estado base de la densidad $\rho(\mathbf{r})$, de un sistema de muchos electrones y el potencial externo que se genera al suponer la aproximación de Born-Oppenheimer. Una consecuencia inmediata es que el valor esperado del estado base de cualquier observable \hat{A} es un único funcional de densidad electrónica exacta del estado base [40]

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (4.10)$$

TEOREMA 4.2

(Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn). Sea \hat{A} el operador hamiltoniano \hat{H} el estado base del funcional de energía total $\hat{H}[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho]$ tiene la forma

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.11)$$

donde el funcional de densidad de Hohenberg-Kohn, $F_{HK}[\rho]$ es universal para todo sistema de muchos electrones. $E_{V_{ext}}$ alcanza su valor mínimo (igual a la energía total del estado base) para la densidad del estado base correspondiente a V_{ext} [40].

La implicación más importante que resaltar de estos dos teoremas. Es que se puede observar la correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base y el potencial externo descrita en el primer teorema. Dado un sistema de muchos electrones con un potencial externo existe una única

función de onda del sistema definida en la ecuación de Schrödinger. A partir de esta función de onda se obtiene una densidad electrónica que contiene la misma información que la función de onda exacta [40].

TEOREMA 4.3

(Teorema de Kohn-Sham). La densidad exacta del estado base $\rho(\mathbf{r})$ de un sistema de N electrones es:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) \quad (4.12)$$

donde las funciones de onda electrónicas $\phi_i(\mathbf{r})$ son las N soluciones de menor energía de la ecuación de Kohn-Sham

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (4.13)$$

En este caso la densidad sirve como parámetro de convergencia ya que la densidad final debe ser consistente con el Hamiltoniano de Kohn-Sham.

4.5. DENSIDAD PARA UN NÚMERO DE ELECTRONES NO INTEGRABLES.

En DFT, la energía del estado base de un átomo o molécula se escribe en términos de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y el potencial externo $\nu(\mathbf{r})$ [25]

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r}) \quad (4.14)$$

donde $F[\rho]$ es el funcional de Hohenberg-Kohn

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (4.15)$$

donde

$T[\rho]$, representa el funcional de la energía cinética.

$V_{ee}[\rho]$, representa el funcional de la energía de interacción electrón-electrón.

Al minimizar la energía total, sujeto a que el número total de electrones N es fijo

$$N = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) \quad (4.16)$$

se tiene que la ecuación de Euler-Lagrange, es de la forma,

$$\mu = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) = \nu(\mathbf{r}) + \frac{\delta f}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (4.17)$$

donde μ , el multiplicador de Lagrange, se conoce como el **potencial químico**. El **potencial externo** $\nu(\mathbf{r})$ es el responsable de mantener los electrones confinados en una región del espacio.

El punto inicial para DFT, en la reactividad química, es el identificar el concepto de **electronegatividad** χ , relacionada mediante el potencial químico [25]

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\nu} = -\chi \quad (4.18)$$

El **potencial químico** en DFT, mide la *tendencia de escape de los electrones* de algún sistema. Esto es, los electrones fluyen apartir de regiones con un alto potencial químico hacia regiones con un bajo potencial químico, hasta el punto en el cuál μ se vuelve constante a través del espacio [25].

El segundo punto, es identificar el concepto de **dureza química** η ,

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right) \quad (4.19)$$

La **dureza química** es una propiedad global del sistema y mide la resistencia impuesta por este al cambio en su distribución electrónica [42].

Es importante mencionar, que cuando se considera la derivada de una cantidad a un potencial externo constante, significa que los cambios en la cantidad se analizan para una posición fija del núcleo.

En un sistema abierto con fluctuaciones en el número de partículas, se describen por un ensamble o mezcla estadística de estados puros. Sea N_0 un número entero de electrones, y N el promedio en el intervalo $N_0 < N < N_0 + 1$. En este caso Γ es el ensamble de N_0 electrones, con una función de onda Ψ_{N_0} , y probabilidad $1 - \tau$, y para $N_0 + 1$ electrones, con función de onda Ψ_{N_0+1} , con probabilidad τ , donde $0 < \tau < 1$ [25].

Ahora a través de la restricción en busca del mínimo de energía sobre todos los ensambles Γ , obteniendo una densidad sobre un número dado de electrones, de modo que la densidad del estado base y la energía del estado base para N electrones, sujeto a un potencial químico externo $\nu(\mathbf{r})$ estan dados por,

$$\rho_N(\mathbf{r}) = \rho_{N_0+\tau}(\mathbf{r}) = (1 - \tau)\rho_{N_0}(\mathbf{r}) + \tau\rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) \quad (4.20)$$

Y

$$E_N = E_{N_0+\tau} = (1 - \tau)E_{N_0} + \tau E_{N_0+1} \quad (4.21)$$

donde $\rho_{N_0}(\mathbf{r})$ y E_{N_0} , representa la densidad en el estado base y la energía en el estado base en un sistema de N_0 electrones, mientras que $\rho_{N_0+1}(\mathbf{r})$ y E_{N_0+1} , corresponde a un sistema de N_0+1 electrones, en ambos casos sujeto a un potencial externo $\nu(\mathbf{r})$ [25].

4.6. DERIVADAS DE LA ENERGÍA CON RESPECTO AL NÚMERO DE ELECTRONES.

Reescribiendo la ecuación (4.21), y tomando el límite cuando $\tau \rightarrow 0$ se tiene

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{E_{N_0+\tau} - E_{N_0}}{\tau} = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_\nu^+ = \mu^+ = -A \quad (4.22)$$

y para el intervalo entre $N_0 - 1$ y N_0 , se tiene

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{E_{N_0} - E_{N_0+\tau}}{\tau} = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_\nu^- = \mu^- = -I \quad (4.23)$$

donde I y A , son el primer **potencial de ionización** y la **afinidad electrónica**, respectivamente.

Una importante consecuencia del comportamiento de la energía como función del número de electrones, es que las primeras derivadas μ^- y μ^+ no son iguales. Desde una perspectiva química, esta diferenciación con respecto a la adición y eliminación de carga, es importante, debido a que las especies químicas responden diferente ante estos dos procesos. La derivada μ^- , responde a la **eliminación de carga**, y la derivada μ^+ , responde a la **adición de carga** [25].

Note, que el promedio aritmético

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_\nu^0 = \mu^0 = \frac{1}{2}(\mu^- + \mu^+) = -\frac{1}{2}(I + A) \quad (4.24)$$

corresponde a la definición de *electronegatividad dada por Mulliken*.

Así, se conoce las aproximaciones diferenciales finitas

$$\mu = -\chi \approx -\frac{1}{2}(I + A) \quad (4.25)$$

Y

$$\eta \approx I - A \quad (4.26)$$

Capítulo 5

FUNCIONES DE FUKUI.

5.1. FUNDAMENTO.

El comportamiento de un átomo o una molécula se caracteriza por parámetros en la química, y se ha utilizado para predecir la reactividad química. La electronegatividad χ , definida por Mulliken como el promedio del potencial de ionización I y la afinidad electrónica A , $\chi = \frac{1}{2}(I + A)$, tal parámetro es útil en la medición de la tendencia de las especies de atraer electrones [38].

La teoría del funcional densidad, tiene un extraordinario potencial para cuantificar conceptos químicos. Así la electronegatividad se identifica como el negativo del potencial químico μ , el cual es el multiplicador de Lagrange en la ecuación de Euler-Lagrange en DFT [38], el cuál expresa la tendencia de un electrón a escapar de la nube electrónica [39]

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\nu(\mathbf{r})} = -\chi \quad (5.1)$$

donde E es la energía electrónica total, N es el número de electrones, y $\nu(\mathbf{r})$ es el potencial electrostático externo que un electrón en \mathbf{r} siente debido al núcleo.

De forma similar, se define de manera natural la dureza ν , que es

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{\nu(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{\nu(\mathbf{r})} \quad (5.2)$$

el cual tiene una aproximación de diferencia finita $\eta = I - A$.

Es importante notar que la evaluación de los cambios en la energía relativos al número de electrones y al potencial químico externo, generan un conjunto de propiedades globales y locales, que dan cuenta

de la reactividad del sistema y su selectividad, respectivamente.

En particular, entre los índices globales se incluyen el potencial químico μ , la dureza ν , en el sentido que de estos caracterizan las especies en su totalidad.

Para entender a detalle el mecanismo de los parámetros de reactividad local son necesarios para diferenciar el comportamiento reactivo de átomos que forman moléculas. La **función de Fukui** (f), es uno de los más comunes parámetros de reactividad local.

La **función de Fukui**, se asocia principalmente con la respuesta de la función de densidad de un sistema al cambio en el número de electrones N , bajo la acción de un potencial externo constante $\nu(\mathbf{r})$ [41], los cuales reflejan reflejan la sensibilidad del potencial químico frente a una perturbación externa, expresada como la variación en la densidad electrónica de los diferentes sitios de la molécula frente al cambio en el número de electrones, donde el hecho de que el potencial externo sea constante implica que los núcleos permanecen estáticos. En la medida en que se observa un mayor cambio en la densidad electrónica, el sistema será más reactivo en un punto \mathbf{r} , debido a que se genera un gradiente de potencial químico que induce una mayor transferencia de carga [39].

Las expresiones del funcional de densidad en esta idea, son las funciones de Fukui, definidas por Parr y Yang. La función de Fukui se denota por $f(\mathbf{r})$, se define como el cambio de carga en la densidad electrónica [41] de los orbitales en la frontera **LUMO** (por sus siglas en inglés: Lower Unoccupied Molecular Orbital (inferior orbital molecular no ocupado)) y **HOMO** (por sus siglas en inglés: highest Occupied Molecular Orbital (más alto orbital molecular ocupado)) [39], debido a un cambio infinitesimal del número de electrones [41]. Esto es, [41]

$$f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{\nu(\mathbf{r})} = \left(\frac{\delta \mu}{\delta \nu(\mathbf{r})} \right)_N \quad (5.3)$$

donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica, y

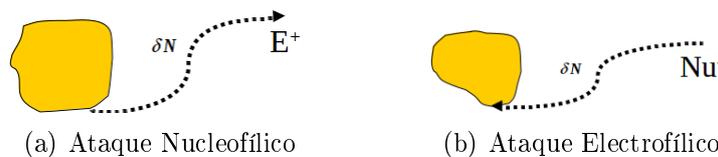
$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.4)$$

teniendo en cuenta que se pierde o gana un electrón ($\partial N = 1$), permite estimar la reactividad local frente al ataque nucleofílico $f^+(\mathbf{r})$, ó electrofílico $f^-(\mathbf{r})$ [39], como se indica:

$$f^+(\mathbf{r}) \approx \rho_{LUMO}(\mathbf{r}) \quad (5.5)$$

$$f^-(\mathbf{r}) \approx \rho_{HOMO}(\mathbf{r}) \quad (5.6)$$

Sin embargo, dada la discontinuidad de la variación de la densidad electrónica con respecto al número de electrones N , se utiliza la aproximación de diferencias finitas, introduciendo las derivadas por la derecha, es decir al agregar electrones al sistema.

FIGURA 5.1: Funciones de Fukui f^- y f^+ [42].

En consecuencia $f^-(\mathbf{r})$ puede calcularse como la diferencia de cargas netas de cada átomo en la molécula neutra y el respectivo ión, después de que se le retira un electrón (*Figura 5.1(a)*). De forma similar para $f^+(\mathbf{r})$, será la diferencia de cargas del anión y el átomo neutro (*Figura 5.1(b)*).

Considerando en cada caso el signo correspondiente al cambio del número de electrones $\Delta N < 0$ para $f^-(\mathbf{r})$ y $\Delta N > 0$ para $f^+(\mathbf{r})$ [39],

Resultando las siguientes ecuaciones

$$f(\mathbf{r})^+ = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{\nu(\mathbf{r})}^+ = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\rho_{N+\varepsilon}(\mathbf{r}) - \rho_N(\mathbf{r})}{\varepsilon} \quad (5.7)$$

$$f(\mathbf{r})^- = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{\nu(\mathbf{r})}^- = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^-} \frac{\rho_N(\mathbf{r}) - \rho_{N-\varepsilon}(\mathbf{r})}{\varepsilon} \quad (5.8)$$

Las regiones de una molécula que pueden aceptar electrones con un cambio mínimo de la energía, son lugares donde $f^+(\mathbf{r})$ es mayor. Por tanto, la molécula es susceptible a un ataque electrofílico en esos sitios (*Figura 5.1(b)*). De manera similar, las regiones de la molécula que pueden ceder electrones con un cambio mínimo de energía son lugares donde $f^-(\mathbf{r})$ es grande, y en esos sitios es susceptible a un ataque nucleofílico (*Figura 5.1(a)*). En la teoría del funcional de densidad (DFT), las funciones de Fukui son los indicadores de regioselectividad de las zonas de transferencia electrónica [41].

La catálisis química, es un problema de la reactividad química, donde es posible aplicar una función de Fukui en una actividad catalítica para metales. Se asocia la fórmula $\left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_{T,V}$ a un ensamble gran canónico para ciertas distribuciones de densidad de carga, estas fluctuaciones se determinan por la catálisis [38].

Debe tenerse presente que las *funciones de Fukui son siempre positivas y valores negativos no tienen significado físico*, pues son función de la densidad de carga. También es interesante resaltar que para moléculas muy grandes, la densidad electrónica puede diluirse y en consecuencia se apreciarán diferencias tan pequeñas que no permiten dar cuenta de la selectividad en la reactividad [39].

5.2. DUREZA Y FUNCIONES DE FUKUI PARA METALES.

En la formulación de Kohn-Sham para la teoría del funcional densidad a una temperatura finita, se obtiene la ecuación autoconsistente

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{eff}(\mathbf{r}) - \mu \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (5.9)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 f(\varepsilon_i - \mu) \quad (5.10)$$

$$\nu_{eff}(\mathbf{r}) = \nu(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta F_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (5.11)$$

donde $f(\varepsilon_i - \mu)$ es la función de Fermi

$$f(\varepsilon_i - \mu) = \frac{1}{1 + \exp[\beta(\varepsilon_i - \mu)]} \quad (5.12)$$

y $\psi_i(\mathbf{r})$, son los orbitales normalizados de Kohn-Sham. $F_{XC}[\rho]$, es el funcional de energía libre de intercambio y correlación.

De la ecuación (5.10), y recordando que,

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.13)$$

se tiene que,

$$N = \int g(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu) d\varepsilon \quad (5.14)$$

donde $g(\varepsilon)$, es la densidad de estados a la energía ε , dada por,

$$g(\varepsilon) = \sum_i \delta(\varepsilon_i - \varepsilon) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \delta(\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon) d\mathbf{k} \quad (5.15)$$

A $T = 0$, μ es igual a la energía de Fermi ε_F , y

$$f(\varepsilon_i - \mu) = \quad (5.16)$$

y a $T = 0$, por tanto se tiene

$$N = \int_0^\mu g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (5.17)$$

y así

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{1}{\eta} = g(\varepsilon_F) \quad (5.18)$$

donde V es el volumen y la estructura de la red permanece sin alteraciones en la diferenciación. Para un metal, en el cero absoluto, el recíproco de la dureza es la densidad de estados al nivel de Fermi. Usando la ecuación (5.18), se tiene

$$f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \eta g(\varepsilon_F, \mathbf{r}) = \frac{g(\varepsilon_F, \mathbf{r})}{g(\varepsilon_F)} \quad (5.19)$$

La función de Fukui, es la densidad de estados local normalizada al nivel Fermi. La normalización $\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$ corresponde a $\int g(\varepsilon_F, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = g(\varepsilon_F)$. [38]

5.3. RELACIÓN CON LA TEORÍA ORBITAL.

Los conceptos de electronegatividad χ y dureza η , han sido introducidos

$$\chi = \frac{(I + A)}{2} \quad y \quad \eta = \frac{(I - A)}{2} \quad (5.20)$$

donde I y A son el potencial de ionización y la afinidad electrónica respectivamente de cualquier sistema químico. La base teórica de estas cantidades descansa en el formalismo del funcional densidad. Desde un marco de trabajo de la **teoría del orbital molecular (MO)**, para los enlaces químicos, contiene los valores de χ y η , para los fragmentos de enlace. [44]

Dentro del teorema de Koopman, las energías de los orbitales en las fronteras están dadas por,

$$-\varepsilon_{HOMO} = I \quad y \quad -\varepsilon_{LUMO} = A \quad (5.21)$$

En la (*Figura 5.2*), el gap de energía entre el HOMO y el LUMO es igual a 2η .

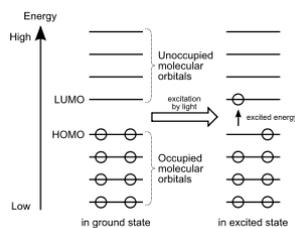


FIGURA 5.2: Representa los gaps del HOMO y LUMO [43].

La cantidad $(I - A) = 2\eta$, se visualiza como la energía de repulsión de dos electrones en el **SOMO** (por sus siglas en inglés: Singly Occupied Molecular Orbital (orbital molecular individual ocupado)).

Así, (*Figura 5.2*), muestra una manera gráfica y concisa para el significado del concepto de dureza química: moléculas duras tienen un gap HOMO-LUMO mayor, y para moléculas suaves tienen un gap HOMO-LUMO pequeño. [44]

Capítulo 6

TRANSFERENCIA DE CARGA EN CÚMULOS BIMÉTALICOS Au-M.

6.1. VISIÓN GENERAL.

Para analizar la distribución de densidad de carga de las partículas bimetalicas (dímeros) **Au-M** (con **M = Al, Pd, Ag y Pt**), se calcula la diferencia entre la densidad del dímero y la suma de las densidades de cada átomo aislado [$\rho(\text{AuM}) - (\rho(\text{Au}) + \rho(\text{M}))$]; Para explorar las regiones que pueden ceder densidad electrónica, y las regiones pueden aceptar densidad electrónica dentro del dímero, se hace un análisis de la funciones de Fukui, y se calcula $f^+(\mathbf{r})$ y $f^-(\mathbf{r})$.

$$f(\mathbf{r})^+ = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{\nu(\mathbf{r})}^+ = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\rho_{N+\varepsilon}(\mathbf{r}) - \rho_N(\mathbf{r})}{\varepsilon} \quad (6.1)$$

$$f(\mathbf{r})^- = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{\nu(\mathbf{r})}^- = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^-} \frac{\rho_N(\mathbf{r}) - \rho_{N-\varepsilon}(\mathbf{r})}{\varepsilon} \quad (6.2)$$

Las regiones de una molécula que pueden aceptar electrones con un cambio mínimo de la energía, son lugares donde $f^+(\mathbf{r})$ es mayor. Por tanto, la molécula es susceptible a un ataque electrofílico en esos sitios. De manera similar, las regiones de la molécula que pueden ceder electrones con un cambio mínimo de energía son lugares donde $f^-(\mathbf{r})$ es grande, y en esos sitios es susceptible a un ataque nucleofílico. En la teoría del funcional de densidad (DFT), las funciones de Fukui son los indicadores de regioselectividad de las zonas de transferencia electrónica [41].

6.2. MÉTODO QUÍMICO CUÁNTICO.

Todos los cálculos se realizan dentro del formalismo de la teoría del funcional densidad (DFT), y se emplea la aproximación del gradiente generalizado (generalized gradient approximation) de Perdew, Burke y Ernzerhof. Los orbitales electrónicos y los estados propios se describen con orbitales gaussianos localizados. El cómputo numérico se lleva a cabo mediante el uso del código deMon2k (density of Montréal), para ello se utiliza una variación adecuada para el potencial de Coulomb, que permite el cálculo de las integrales de repulsión electrónica en cuatro centros. El potencial de intercambio y correlación se calcula vía la integración numérica a partir de la función auxiliar [45].

Para cada uno de los átomos en cuestión, se describen como se indica abajo:

- Para el átomo de aluminio, se utiliza el potencial de core efectivo con 4 electrones de valencia propuesto por Schwedtfeger et al.
- Para el átomo de plata, se usa el potencial de core quasi-efectivo con 14 electrones de valencia propuesto por Schwedtfeger et al.
- Para el átomo de paladio y platino se utiliza el potencial de core efectivo relativista con 14 electrones de valencia propuesto por Schwedtfeger et al.
- Y finalmente para el átomo de oro, se usa el potencial de core efectivo relativista con 14 electrones de valencia propuesto por Schwedtfeger et al.

Además de emplear el conjunto de bases GEN-A2*, para los átomos *Al, Au, Ag, Pd, Pt*.

En la optimización de la geometría, se utiliza el método quasi-Newton [46]. Las geometrías moleculares y orbitales se visualizan mediante el programa de VuChem. Obteniendo así los resultados descritos por la siguiente sección.

6.3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS.

Los valores de la Función Condensada de Fukui, y las cargas atómicas de Mulliken para la partícula bimetalica $Au-M$ con $M = Al, Pd, Ag$ y Pt , se muestra en la *Tabla 6.1*, ordenados de forma ascendente de acuerdo a su afinidad electrónica de cada átomo:

ÁTOMO	f^- (HOMO)	f^+ (LUMO)	PROMEDIO	DIFERENCIA
<i>Al</i>	0,447	0,702	0,575	+0,254
<i>Au</i>	0,553	0,298	0,425	-0,254
<i>Pd</i>	0,265	0,426	0,346	+0,161
<i>Au</i>	0,735	0,574	0,654	-0,161
<i>Ag</i>	0,240	0,651	0,445	+0,411
<i>Au</i>	0,760	0,349	0,555	-0,411
<i>Pt</i>	0,544	0,519	0,332	-0,024
<i>Au</i>	0,456	0,481	0,468	+0,024

CUADRO 6.1: Datos del análisis de Fukui y signo del descriptor dual.

Para el análisis de los valores, se hace uso de la definición del descriptor dual, dada por la siguiente resta (6.3):

$$\Delta f(\mathbf{r}) = f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r}) \quad (6.3)$$

A partir de la interpretación dada por las funciones de Fukui, se hace notar que el signo del descriptor dual, es importante para caracterizar la reactividad del sitio dentro del dímero. De tal forma, que si $\Delta f(\mathbf{r}) > 0$, el sitio favorece un ataque nucleofílico (cede electrones), mientras que si $\Delta f(\mathbf{r}) < 0$, entonces el sitio favorece un ataque electrofílico (acepta electrones).

Entonces, al observar el signo de los datos de la columna Diferencia en la *Tabla 6.1*, se tiene que:

- $\Delta f(\mathbf{r}) > 0$, para el **Al**, **Pd** y **Ag**; esto implica, que estos átomos tiene comportamiento como agente nucleofílico, y se presupone una transferencia de densidad de carga electrónica hacia el **Au**.
- Por otro lado, $\Delta f(\mathbf{r}) < 0$, para **Pt**, lo que significa que tiene comportamiento como agente electrofílico, y estos se supondría transferencia de densidad de carga a partir del **Au**.

Más allá de una indagación debido al signo de la transferencia de carga mediante el descriptor dual, es necesario un análisis de imágenes en las regiones de selectividad y las diferencias de densidad. La asimetría de la distribución de carga se indica con un sistema de colores donde en cualquiera de las *Imágenes o Figuras* el verde se considera el cero. Para las *Figuras* 6.1 (a), 6.2 (a), 6.3 (a), 6.4 (a); los colores del amarillo hacia el rojo indican zonas que pueden transferir carga. Mientras que las *Figuras* 6.1 (b), 6.2 (b), 6.3 (b), 6.4 (b); los mismos colores indican zonas que pueden recibir carga. Y para las *Figuras* 6.1 (c), 6.2 (c), 6.3 (c), 6.4 (c); nuevamente el verde es el cero, y los colores hacia el azul indican zonas con déficit de carga y hacia el rojo zonas con exceso de carga.

En todas las figuras, la densidad de carga del lado izquierdo de la imagen esta representada por el metal **M** en cuestión, mientras que la densidad de carga del lado derecho de la imagen esta representada por la partícula de **Au**.

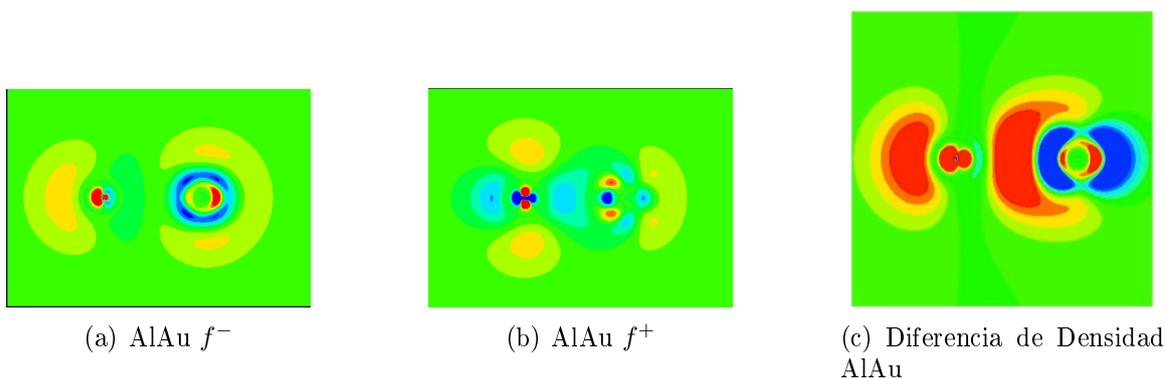


FIGURA 6.1: Cúmulo Bimetálico AlAu

Bimetálico AlAu.

Para el caso del *AlAu*, la *Figura 6.1 (a)*, indica zonas con gran disposición de transferencia para el *Al* hacia la parte exterior izquierda y para el *Au* hacia su parte exterior derecha. Por otro lado, la *Figura 6.1 (b)*, se observa que las zonas para recibir carga son mas notorias para el *Al* que para el *Au*. En la *6.1 (c)*, indica plenamente que la transferencia de carga es a partir del átomo de *Al* hacia el *Au*, a pesar de la disposición que hubiese parecido tener el *Al* para adquirir dicha carga, esto se debe a que la afinidad electrónica del *Al* ($43kJ/mol$) es demasiado pequeña en comparación al *Au* ($223kJ/mol$). También se observa entre ambos átomos una sección amarilla y rojo que indica el enlace covalente entre ellos.

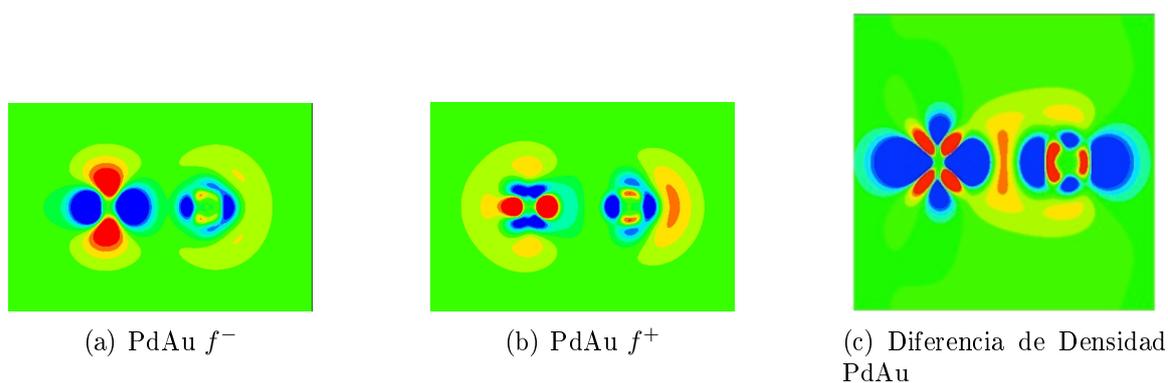


FIGURA 6.2: Cúmulo Bimetálico PdAu

Bimetálico PdAu.

Para el PdAu, las regiones de la *Figura 6.2 (a)*, que ceden carga son más significativas en el Pd que en el Au. Y la *Figura 6.2 (b)*, las regiones para adquirir carga muestran una tendencia hacia el Au; entonces la predicción dada por las funciones de Fukui concuerdan con la *Figura 6.2 (c)*, donde la dirección de la transferencia de carga esta dada a partir del Pd hacia el Au. Donde también se observa el enlace covalente entre el Pd y el Au, indicada por una franja amarillo y naranja entre ambos átomos.

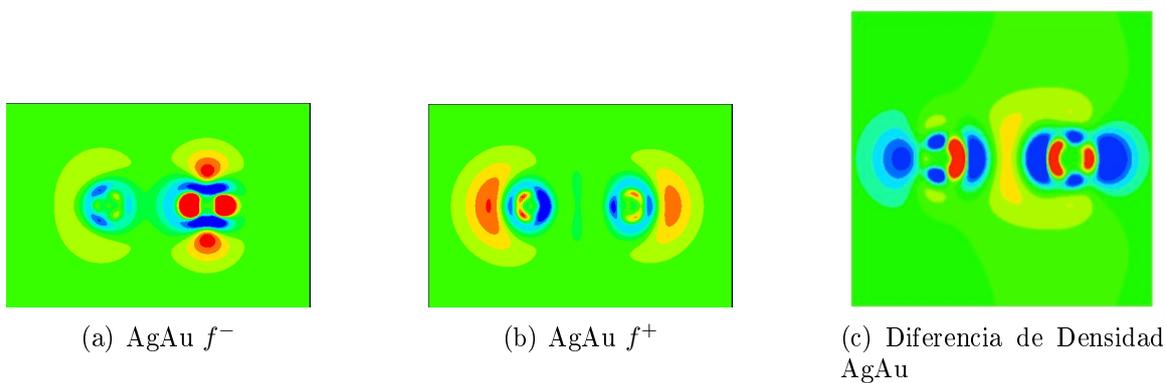


FIGURA 6.3: Cúmulo Bimetálico AgAu

Bimetálico AgAu.

En el caso *AgAu*, en la *Figura 6.3 (a)*, las zonas más significativas para ceder carga son las del *Au*, aunque la *Ag* también tienen esa disposición. En la *Figura 6.3 (b)*, las zonas para aceptar carga se observan tanto para *Ag* como para *Au*. En la *Figura 6.3 (c)*, se observa que toda la transferencia de carga es adquirida por *Au* a partir de *Ag*; También se observa una franja amarilla entre los dos átomos, que respresenta el enlace covalente entre ellos.

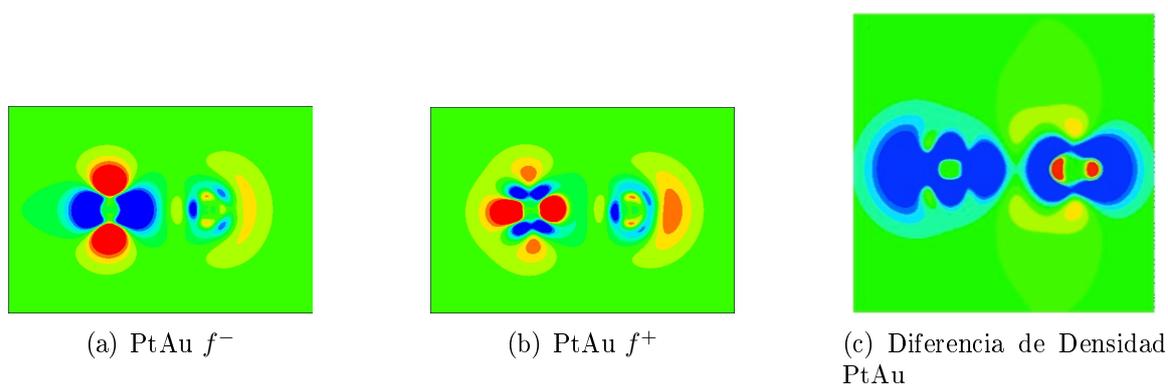


FIGURA 6.4: Cúmulo Bimetálico PtAu

Bimetálico PtAu.

En el caso del *PtAu*, la *Figura 6.4 (a)* se observa que la región para ceder carga es más significativa en el Pt en comparación del Au, mientras que en la *Figura 6.4 (b)*, las zonas para aceptar carga se presentan más en Au que en el Pt. Así concuerdan las predicciones dadas por Fukui con la *Figura 6.4 (c)*, donde el Pt cede totalmente la carga hacia el Au. Al igual se observa aunque en menor medida el enlace covalente entre el Pt y Au, indicada por una franja amarilla muy delgada.

Capítulo 7

CONCLUSIONES.

- En resumen los átomos de *Al*, *Pd*, *Ag*, y *Pt*, le transfiere densidad de carga al *Au*.
- Para los cuatro metales mencionados se comprobó la hipótesis, que metales con menor afinidad electrónica que el oro le ceden carga.
- Como el *Pd* y *Ag*, se encuentran en el mismo período en la tabla periódica, su comportamiento como agente nucleofílico es muy similar.
- La predicción de la dirección de transferencia de carga dada por el descriptor dual concuerda con los resultados de transferencia de carga determinada con diferencia de densidades, con excepción del *Pt*.
- Se observa que las funciones de Fukui predicen razonablemente las zonas de la molécula que pueden ceder y las que pueden aceptar carga, con excepción del *Al*.
- Se puede decir que los metales que mejor transfieren carga son *Ag*, *Pd* y *Pt*.
- Los resultados del análisis de poblaciones de Mulliken indican que en todos los casos el oro recibe carga y con ello concuerdan razonablemente con los resultados de obtenidos con el método de diferencia de densidades.

Bibliografía

- [1] <http://www.slideshare.net/jorlusal/nanotecnologia-presentation-862491>
- [2] <http://www.conacyt.mx/comunicacion/revista/221/Articulos/Nanoparticulas/Nano1.html>
- [3] <http://www.angelfire.com/mac2/proyecto/art2.htm>
- [4] Sheldon R.A.; “Heterogeneous Catalytic Oxidation and Fine Chemicals”; Stud. Surf. Sci. Catal. 66, 33-54 (1991).
- [5] Masatake Haruta.; “Gold Rush”; NATURE, Vol. 437; 20 October 2005.
- [6] A. Sanchez, Uzi Landman, et al; “When Gold is not Noble: Nanoscale Catalysts”; J. Phys. Chem. A 1999, 103, 9573-9578.
- [7] <http://nanotecnologiaarquitectura.blogspot.mx/2008/07/diferencias-entre-materiales-comunes-y.html>
- [8] www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC21897732/
- [9] <http://www.nanotecnologia.cl/desarrollan-biosensor-que-detecta-celulas-de-cancer-basado-en-nanotecnologia/>
- [10] www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC21897732/
- [11] Alejandro Torres Castro, Enrique López Cuéllar, Antonio Gracia Loera, Ubaldo Ortíz Méndez; “Elaboración de Nanopartículas Metálicas y Bimetalicas mediante Destacado Iónico.”; Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica CIIDIT-UANL.
- [12] <http://ec.europa.eu>
- [13] <http://biqfr.blogspot.mx/2010/01/crean-el-primer-transistor-organico-que.html>
- [14] <http://www.elmundo.es/elmundosalud/2006/03/21/oncologia/1142964050.html>
- [15] <http://blogs.creamoselfuturo.com/nano-tecnologia/2009/04/20/baterias-de-ion-litio-con-nanohilos-de-silicio-i/>

-
- [16] <http://www.revista.unam.mx/vol.11/num3/art30/int30b.html>
- [17] <http://es.wikipedia.org>
- [18] catarina.udlap.mx/u_dla/tales/documentos/lfa/.../capitulo2.pdf
- [19] Díaz Gonzalo; “Introducción a la Computación Cuántica”; P. Universidad Católica de Chile, Facultad de Ingeniería, Tópicos en Ciencia de la Computación; 09 de agosto de 2011.
- [20] <http://www.nuclecu.unam.mx/vieyra/node18.html>
- [21] Peter David Haynes; “Linear-Scaling Methods in ab-initio Quantum Mechanical Calculations”; A dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy; Christ’s College, University of Cambridge; July 1998.
- [22] <http://www.nucleares.unam.mx/vieyra/node18.html>
- [23] <http://www.uncachodeciencia.org/wp-content/uploads/apuntes-fc.pdf>
- [24] Attila Szabo y Neil S. Ostlund; “Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory”; Dover Publications, Inc; Mineola, New York.
- [25] Robert C. Parr y Weitao Yang; “Density-Functional Theory of Atoms and Molecules.”; University of North Carolina; Oxford University Press.
- [26] Andrew R. Leach; “Molecular Modelling. Principles and Applications”; Longman.
- [27] <http://tcam.qui.uam.es/ismanuel/FQC/operadores-handout.pdf>
- [28] Richard P. Feynman, Robert B. Leighton, Mathew Sands; “The Feynman Lectures on Physics. Vol 3”; Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- [29] Ramón Castañeda Priego; “Mecánica Estadística”; División de Ciencias e Ingenierías de la Universidad de Guanajuato
- [30] <http://pwp.etb.net.co/azacipac/main-hilbert/node46.html>
- [31] <http://www.ua.es/cuantica/docencia/qf1I/Tema4/node7.html>
- [32] <http://forum.lawebdefisica.com/content/42-Macroestados-y-microestados>
- [33] Kerson Huang; “Statistical Mechanics”; Second Edition; John Wiley and Sons, 1987.
- [34] Donald A. McQuarrie; “Statistical Mechanics”; Indiana University; Harper-Collins Publisher
- [35] Tony Guenault; “Statistical Physics”; Second Edition; Springer 2007

- [36] R.K. Pathria; "Statistical Mechanics"; Department of Physics, University of Waterloo, Ontario, Canada; Second edition; Butterworth-Heinemann.
- [37] Herbert B. Callen; "Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics"; Second Edition; John Wiley and Sons, 1985.
- [38] Weitao Yang and Robert G. Parr; "Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis."; Department of Chemistry, University of North Carolina; June 3, 1985; Proc. Natl. Acad. Sci. USA Vol. 82, pp. 6723-6726, October 1985, Chemistry.
- [39] Cristina Valencia Uribea, Eduard Alejandro Tobóna, Fernando Figueredo, Diana Patricia Henao; "Fototoxicidad de Medicamentos Sulfas y su Reactividad frente al Oxígeno Molecular Singulete."; Rev Soc Quím Perú. 74 (4), 2008.
- [40] www.catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lfa/.../capitulo3.pdf
- [41] Pratim Kumar Chattaraj, "Chemical Reactivity Theory. A Density Functional View", CRC. Press, Taylor & Francis Group, 2009.
- [42] agalano.com/Cursos/QC/P9 - DFT.ppt
- [43] <http://en.wikipedia.org/wiki/Excimer>
- [44] Ralph G. Pearson, "Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory ", Department of Chemistry, University of California, Santa Barbara, August 11, 1986, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. Vol. 83, pp. 8440-8441, November 1986 Chemistry
- [45] A. M. Koster, J. U. Reveles, J. M. del Campo; "Efficient and Reliable Numerical Integration of Exchange-Correlation Energies and Potentials"; J. Chem. Phys. 121 3417 (2004).
- [46] J. U. Reveles, A. M. Koster; "Geometry Optimization in Density Functional Methods"; J. Comp. Chem. 25, 1109 (2004).
- [47] Gallezot P.; "Selective Oxidation with Air on Metal Catalysts"; Catal. Today 37, 405-418 (1997).
- [48] Bond G. C. & Thompson D. T.; "Catalysis by Gold"; Catal. Rev. Sci. Eng. 41 319-388 (1995).
- [49] Fu Q., Saltsburg H. & Flytzani-Stephanopoulos M.; "Active Non-Metallic Au and Pt species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts"; Science 301,935-938 (2003).
- [50] Bailie J. E. & Hutchings G. J.; "Promotion by Sulfur of Gold Catalysts for Crotylalcohol Formation From Crotonaldehyde Hydrogenation"; Chem. Commun. 215 (1999).
- [51] Mohr C., Hofmeister H., Lucas M. & Claus P.; "Gold Catalysts for the Partial Hydrogenation of Acrolein", Chemie Ingenieur Technik 71, 869-873 (1999).

- [52] Biella S., Prati L. & Rossi M.; “Selectivity Control in the Oxidation of Phenylethane-1,2-diol with Gold Catalyst.”; *Inorg. Chim. Acta* 349, 253-257 (2003).
- [53] Biella S., Prati L. & Rossi M.; “Selective Oxidation of D-Glucose on Gold Catalyst.”; *J. Catal.* 206, 242-247 (2002).
- [54] Carrettin S., McMorn P., Johnston P., Griffin K. & Hutchings G. J.; “Selective Oxidation of Glycerol to Glyceric Acid using a Gold Catalyst in Aqueous Sodium Hydroxide”; *Chem. Commun.* 696-697 (2002).
- [55] Carrettin S. et al.; “Oxidation of Glycerol Using Supported Pt, Pd and Au Catalysts”; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 1329-1336 (2003).
- [56] Bokwon Yoon, Hannu Hakkinen, Uzi Landman, et al.; “Charging Effects on Bonding and Catalyzed Oxidation of CO on Au₈ Clusters on MgO”; *SCIENCE* 307, 403 (2005).
- [57] P.A.M Dirac; “The Principles of Quantum Mechanics”; Fourth Edition; Oxford at the Clarendon Press
- [58] John P. McKelvey; “Solid State Physics. For Engineering and Materials Science”; Department of Physics, the Pennsylvania State University; Krieger Publishing Company, Malabar Florida 1993.
- [59] Ashley H. Carter; “Classical and Statistical Thermodynamics.”; Prentice Hall.
- [60] C. David Sherrill; “An Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory”; School of Chemistry and Biochemistry; Georgia Institute of Technology; June 2000.
- [61] Ira N. Levine; “Quantum Chemistry”; Chemistry Department; Cuarta Edición.
- [62] Gabriel Cuevas; “Introducción a la Química Computacional”.
- [63] Robert Eisberg y Robert Resnick; “Física Cuántica. Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos y Partículas”; Limusa Noriega Editores.
- [64] A. Requena y F. Romero; “La Aproximacion de Born Oppenheimer”.
- [65] [http://www.dav.sceu.frba.utn.edu.ar/homovideos/gomez_eisa_jose/Proyecto%20grupal\(unodos\)/trabajo/Funciones – modif/index.htm](http://www.dav.sceu.frba.utn.edu.ar/homovideos/gomez_eisa_jose/Proyecto%20grupal(unodos)/trabajo/Funciones%20modif/index.htm)
- [66] <http://ar.answers.yahoo.com>
- [67] <http://www.luventicus.org/laboratorio/AbInitio/index.html>
- [68] www.mri-dt.com/pdf/referencias_costos_tiempos.pdf

Apéndice A

MULTIPLICADORES DE LAGRANGE.

El método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange, está vinculado a la resolución de problemas de optimización de campos escalares sujetos a alguna restricción de las variables [65]. ★

Suponga que se desea encontrar los puntos estacionarios de una función, dada por ejemplo, $f(x, y) = 4x^2 + 3x + 2y^2 + 6y = 0$ sujeto a la restricción $y = 4x + 2$. ★

En el método de Lagrange, la restricción se escribe en la forma $g(x, y) = 0$, ★

$$g(x, y) = y - 4x + 2 = 0 \quad (\text{A.1})$$

Para encontrar los puntos estacionarios, primero se determina la derivada total df , que debe ser igual a cero, ★

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = (8x + 3)dx + (4y + 6)dy = 0 \quad (\text{A.2})$$

Sin la restricción, los puntos estacionarios se determinan con ambas derivadas parciales igual a cero, ya que x y y son independientes. ★

Pero bajo la restricción, x y y no son independientes, pero están relacionadas mediante la derivada de la función g : ★

$$dg = \frac{\partial g}{\partial x} dx + \frac{\partial g}{\partial y} dy = -4dx + dy = 0 \quad (\text{A.3})$$

La derivada de la acción, se multiplica por un parámetro λ (el multiplicador de Lagrange) y se le suma a la derivada total df : ★

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial g}{\partial y} \right) dy = 0 \quad (\text{A.4})$$

El valor del multiplicador se obtiene igualando cada término entre paréntesis de (A.4) a cero, ★

$$8x + 3 - 4\lambda = 0 \tag{A.5}$$

y

$$4y + 6 - \lambda = 0 \tag{A.6}$$

De este par de ecuaciones, se obtiene una ecuación que relaciona x con y ; y si se combina con la ecuación de la restricción, permite identificar el punto estacionario, que es $(-\frac{59}{72}, -\frac{23}{18})$. ★

El método de los multiplicadores de Lagrange provee de una poderosa aproximación, con una extensa aplicación a problemas bajo acciones dinámicas y en mecánica cuántica. ★

♣ Cabe señalar que se agrega un multiplicador de Lagrange, por cada restricción a la que es sometida la función.

★ “Molecular Modelling. Principles and Applications”; Andrew R. Leach; Longman.

Apéndice B

UNIDADES ATÓMICAS.

Símbolo	Cantidad	Valor en u.a	Valor en el Sistema Internacional
m_e	Masa del electrón	1	$9,110 \times 10^{-31} kg$
e	Carga del electrón	1	$1,609 \times 10^{-19} C$
\hbar	$h/2\pi$ (Unidad de momentum)	1	$1,055 \times 10^{-34} Js$
h	Constante de Planck	2π	$6,626 \times 10^{-34} Js$
a_0	Radio de Bohr (Unidad de longitud)	1	$5,292 \times 10^{-11} m$
E_H	Hartree (Unidad de energía)	1	$4,360 \times 10^{-18} J^*$
c	Velocidad de la luz	137,036	$2,998 \times 10^8 m/s$
μ_B	Magnetón de Bohr	0,5	$9,274 \times 10^{-24} J/T$
μ_N	Magnetón nuclear	$2,723 \times 10^{-4}$	$5,050 \times 10^{-24} J/T$
$4\pi\epsilon_0$	Permitividad del vacío	1	$1,113 \times 10^{-10} C^2/Jm$
μ_0	Permeabilidad del vacío	$6,692 \times 10^{-4}$	$1,257 \times 10^{-6} N s^2/C^2$

♣ *1 u.a. = 627,51 kcal/mol; 1 kcal/mol = 4,184 kJ/mol. [62]

Apéndice C

CONSTANTES USUALES.

Cantidad	Símbolo	Valor
Velocidad de la luz en el vacío	c	$2,998 \times 10^8 m/s$
Magnitud de la carga del electrón	e	$1,602 \times 10^{-19} C$
Constante de Planck	$h; \hbar = \frac{h}{2\pi}$	$6,626 \times 10^{-34} Jseg ; 1,055 \times 10^{-34} = 0,6582 \times 10^{-15} eVseg$
Constante de Boltzmann	k	$1,381 \times 10^{-23} J/K = 8,617 \times 10^{-5} eV/K$
Número de Avogadro	$N_0 N_a$	$6,023 \times 10^{23} mol$
Constante en la ley de Coulomb	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$	$8,988 \times 10^9 Nm^2/C^2$
Masa en reposo del electrón	m_e	$9,109 \times 10^{-31} kg = 0,511 MeV/c^2$
Masa en reposo del protón	m_p	$1,672 \times 10^{-27} kg = 938,3 MeV/c^2$
Masa en reposo del neutrón	m_n	$1,675 \times 10^{-27} kg = 939,6 MeV/c^2$
Unidad de masa atómica ($C^{12} = 12$)	u	$1,661 \times 10^{-27} kg = 931,5 MeV/c^2$
Magnetón de Bohr	$\mu_b = \frac{e\hbar}{2m_e}$	$9,27 \times 10^{-24} Am^2(J/T)$
Magnetón nuclear	$\mu_n = \frac{e\hbar}{2m_p}$	$5,05 \times 10^{-27} Am^2(J/T)$
Radio de Bohr	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	$5,29 \times 10^{-11} = 0,529 \text{Å}$
Energía de Bohr	$E_1 = -\frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2}$	$-2,17 \times 10^{-18} J = -13,6 eV$
Longitud de onda de Compton para el electrón	$\lambda_C = \frac{h}{m_e c}$	$2,43 \times 10^{-12} m$
Constante de estructura fina	$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}$	$7,30 \times 10^{-3} \simeq \frac{1}{137}$
kT a temperatura ambiente	$k300K$	$0,0258 eV \simeq \frac{1}{40} eV$

♣ $1eV = 1,602 \times 10^{-19} J$ $1J = 6,242 \times 10^{18} eV$ $1A = 10^{-10} m$ $1F = 10^{-15} m$
 $1 barn = 10^{-28} m^2$ [63]

Apéndice D

APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER.

La masa relativamente grande de los núcleos atómicos, es tal vez uno de los hechos más importantes en la química y la física molecular. Si no fuera por este hecho, no sería posible la localización razonable, de los núcleos dentro de las moléculas. [64]

Así en un sistema físico tiene variables que cambian lentamente, y variables que cambian rápidamente. Un desacoplamiento tal, entre las variables lentas y las rápidas, es la base de la aproximación de Born Oppenheimer. [64]

En un sistema molecular, los electrones y los núcleos están confinados en un volumen correspondiente al tamaño de la molécula. El desacoplamiento entre las velocidades de los núcleos y las de los electrones permiten plantear la resolución del sistema molecular (aproximación Born-Oppenheimer) de la siguiente manera: [64]

Primero a los núcleos se les asigna posiciones fijas y entonces el movimiento de los electrones en el entorno nuclear fijo se determina a partir de la ecuación de Schrödinger. La distribución electrónica resultante origina un campo actuando sobre los núcleos, y estos se mueven gobernados por la energía potencial de interacción de los núcleos y el campo de los electrones. Para moléculas estables, las posiciones de equilibrio de los núcleos son aquellas en las cuales la fuerza sobre cada núcleo debida al campo total es cero. Los núcleos no permanecerán siempre en sus posiciones de equilibrio, y el abandono de estas ocasionara la aparición de fuerzas restauradoras, las cuales, en primera aproximación, dependen linealmente de los desplazamientos nucleares individuales. [64]

Para operar como se ha expuesto, se considera el hamiltoniano electrónico que describe el movimiento de N electrones en un campo de M cargas puntuales [24]

$$H_{el} = \left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\alpha}|} + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \quad (D.1)$$

Y requiere que $\Psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_{\alpha})$, satisfaga la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo [21]

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\alpha}|} + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_{\alpha}) = \varepsilon_{el}(\mathbf{r}_{\alpha}) \Psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_{\alpha}) \quad (D.2)$$

Esto es, $H_{el} \Psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_{\alpha}) = \varepsilon_{el}(\mathbf{r}_{\alpha}) \Psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_{\alpha})$

Donde la dependencia del valor propio ε_{el} en la posición nuclear es conocida.

Las coordenadas nucleares no aparecen explícitamente en Ψ . La energía total para un núcleo fijo, debe incluir la constante de repulsión nuclear [24]

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{el} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}|} \quad (D.3)$$

Como los electrones se mueven de manera más rápida que los núcleos es razonable que la aproximación para el hamiltoniano (2.20), reemplacen las coordenadas electrónicas por los valores promedio sobre la función de onda electrónica. Esto genera un hamiltoniano nuclear para el movimiento de los núcleos en un campo promedio de los electrones [24]

$$\begin{aligned} H_{nuc} &= - \sum_{\alpha=1}^m \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_{i=1}^2 \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\alpha}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}|} \\ &= - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \varepsilon_{el}(\mathbf{r}_{\alpha}) + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}|} \\ &= - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \varepsilon_{tot}(\mathbf{r}_{\alpha}) \end{aligned} \quad (D.4)$$

La energía total $\varepsilon_{tot}(\mathbf{r}_{\alpha})$, provee de un potencial para un movimiento nuclear. Esta función constituye una energía potencial superficial, reflejando que un núcleo en la aproximación de Born-Oppenheimer sigue adelante sobre la superficie de una energía potencial, que se obtiene de resolver el hamiltoniano electrónico. [24]

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger nuclear $H_{nuc}\Psi_{nuc} = \varepsilon\Psi_{nuc}$, describe la rotación, vibración y translación de una molécula. Y ε , es la aproximación de Born-Oppenheimer a la energía total de (2.23), incluyendo las energías electrónicas, vibracionales, rotacionales y translacionales. [24]

La aproximación correspondiente a la función de onda total de (2.23) es,

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_\alpha) = \Psi_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_\alpha)\Psi_{nuc}(\mathbf{r}_\alpha) \quad (\text{D.5})$$

Átomo de Helio.

Para el análisis del átomo de Helio, se debe tomar en cuenta las interacciones entre electrones de manera que, el operador hamiltoniano \hat{H} , tiene funciones propias ortonormales, por lo que la función arbitraria Ψ se puede expresar como una combinación lineal de funciones propias de \hat{H} , como se hace en la aproximación Born-Oppenheimer; entonces

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n \quad (\text{D.6})$$

De manera que para un estado arbitrario se tiene,

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_m \rangle \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m \varepsilon_m \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle \\ &= \sum_n |c_n|^2 \varepsilon_n \geq \varepsilon_0 \sum_n |c_n|^2 \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

Con ε_0 la energía en el estado base. Siendo Ψ normalizada, tenemos que $\sum_n |c_n|^2 = 1$, entonces $\varepsilon_0 \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$.

De esta forma ahora se puede ver que el Hamiltoniano se escribe como, $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$, y escogiendo $\Psi = \Psi_0$, siendo Ψ_0 las funciones propias de \hat{H}_0 que corresponde al valor propio ε_0 entonces,

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 + \hat{H}' | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle \\ &= \varepsilon_0 + \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

Así se usa el método variacional al estado base del átomo de Helio, de modo que se escoge la función Ψ como una función propia del hamiltoniano, sin el término de repulsión entre los electrones, de modo que

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi_{100}(1)\Psi_{100}(2) \\ &= R_{10}(r_1)Y_{00}(\Theta_1, \Phi_1)R_{10}(r_2)Y_{00}(\Theta_2, \Phi_2)\end{aligned}\tag{D.9}$$

Además se sabe que,

$$Y_{00}(\Theta, \Phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \quad R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}\tag{D.10}$$

Entonces

$$\Psi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-Z/a_0(r_1+r_2)}\tag{D.11}$$

Si se sustituye Z por un parámetro varacional ζ , es decir

$$\Psi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^3 e^{-\zeta/a_0(r_1+r_2)}\tag{D.12}$$

Ahora si se hace que $\Psi = f_1 f_2$ donde

$$\begin{aligned}f_1 &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\zeta r_1/a_0} \\ f_2 &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\zeta r_2/a_0}\end{aligned}$$

De esta manera tenemos que el hamiltoniano se reescribe como

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_1^2 - \frac{\zeta e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_2^2 - \frac{\zeta e^2}{r_2} \right) + (\zeta - Z) \frac{e^2}{r_1} + (\zeta - Z) \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}\tag{D.13}$$

Donde se ha sumado y restado los términos en ζ . Sabiendo que los términos que se encuentran encerrados dentro del primer paréntesis son la suma de los dos hamiltonianos correspondientes a un electrón que se mueve en un potencial electrostático dado por $\frac{-\zeta e^2}{r}$.

Por lo que se tiene que

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_1^2 - \frac{\zeta e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_2^2 - \frac{\zeta e^2}{r_2} \right) \Psi = 2 \left(\frac{\zeta e^2}{2a_0} \right) \Psi = 2(-13,6\zeta^2) \Psi\tag{D.14}$$

Y

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 2 \left(-\frac{\zeta e^2}{2a_0} \right) + (\zeta - Z)e^2 \langle \Psi | \frac{1}{r_1} | \Psi \rangle + (\zeta - Z)e^2 \langle \Psi | \frac{1}{r_2} | \Psi \rangle + (\zeta - Z)e^2 \langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle \quad (\text{D.15})$$

entonces tenemos que para

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \frac{1}{r_1} | \Psi \rangle &= \langle f_1 f_2 | \frac{1}{r_1} | f_1 f_2 \rangle \\ &= \langle f_1 | \frac{1}{r_1} | f_1 \rangle \langle f_2 | f_2 \rangle \\ &= \langle f_1 | \frac{1}{r_1} | f_1 \rangle \\ &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty e^{-\frac{2\zeta r_1}{a_0}} \frac{r_1^2}{r_1} dr_1 \int_0^\pi \sin \Theta_1 d\Theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \\ &= 4 \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty r_1 e^{-\frac{2\zeta r_1}{a_0}} dr_1 \\ &= 4 \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^3 \left(\frac{1}{4} \left(\frac{a_0}{\zeta} \right)^2 \right) \\ &= \frac{\zeta}{a_0} \end{aligned} \quad (\text{D.16})$$

Y para $\langle \Psi | \frac{1}{r_2} | \Psi \rangle = \frac{\zeta}{a_0}$; ahora para $\langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle$ tenemos, que sea

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\bar{r}_1 - \bar{r}_2} = \frac{1}{(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \alpha)^{1/2}} = \sum_0^\infty \frac{r^l}{r^{l+1}} P_l(\cos \alpha)$$

con $P_l(\cos \alpha) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\Theta_1, \Phi_1) Y_{lm}(\Theta_2, \Phi_2)$ asi tenemos que

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_0^\infty \frac{r^l}{r^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\Theta_1, \Phi_1) Y_{lm}(\Theta_2, \Phi_2)$$

Se integra la ecuación, obteniendo

$$\langle \Psi | \frac{1}{r_{12}} | \Psi \rangle = \frac{5}{8} \frac{\zeta}{a_0}$$

Así se tiene que

$$\begin{aligned}\langle\psi|\hat{H}|\Psi\rangle &= 2\left(-\frac{\zeta e^2}{2a_0}\right) + 2(\zeta - Z)\frac{e^2\zeta}{a_0} + \frac{5}{8}\frac{e^2\zeta}{a_0} \\ &= \left(-\frac{e^2}{2a_0}\right)\left(4Z\zeta + 2\zeta^2 + \frac{5}{4}\zeta\right)\end{aligned}\quad (\text{D.17})$$

Ahora, se minimiza la expresión

$$\frac{d}{d\zeta}\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \left(-\frac{e^2}{2a_0}\right)\left(4Z + 2\zeta + \frac{5}{4}\right) = 0 \quad (\text{D.18})$$

Entonces el mínimo de energía se tiene cuando

$$\zeta = Z - \frac{5}{8} \quad (\text{D.19})$$

Lo cual sustituye este valor en (D.17), donde se obtiene para una energía de $-77,45eV$. Siendo la función de onda

$$\Phi = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z - \frac{5}{16}}{a_0}\right)^3 \exp -\frac{Z - 5/16(r_1 + r_2)}{a_0} \quad (\text{D.20})$$

Teniendo que los electrones se mueven de manera independiente en un campo producido por una carga nuclear igual a $(Z - \frac{5}{16})e$; y la diferencia de carga nuclear con la carga real es Ze , que representa una aproximación del efecto de apantallamiento de la carga que siente cada electrón debido a la presencia del otro.