

TESIS QUE PRESENTA
MA. ELBA ORTIZ ROMERO VARGAS
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
ENERO DE 1990

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL AREA DE
QUIMICA CUANTICA DEL DEPARTAMENTO DE
QUIMICA BAJO LA DIRECCION DEL DOCTOR
JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS .

EL EXAMEN DE GRADO SE LLEVO A CABO EL DIA 26 DE ENERO DE
1990 A LAS 17.00 HORAS EN LA SALA CUICACALLI DE LA
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA.

EL JURADO ESTUVO FORMADO POR LOS SIGUIENTES SINODALES:

DR. ANDONI GARRITZ RUIZ	PRESIDENTE
DR. JUVENCIO ROBLES GARCIA	SECRETARIO
DRA. ANNIK VIVIER BUNGE	VOCAL
DR. JOSE ANTONIO CHAMIZO G.	VOCAL
DR. SALVADOR CRUZ G.	VOCAL

INDICE

	Pág
RESUMEN	1
Capítulo I. CRITERIOS DE REACTIVIDAD	3
I.1 Electronegatividad.	3
I.2 Dureza y Blandura.	4
I.3 Cargas, Potencial Electrostatico y Función de Respuesta Lineal.	5
I.4 Orbitales Frontera.	6
Capítulo II. CRITERIOS DE REACTIVIDAD QUIMICA EN LA TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD	8
II.1 El caso spin polarizado.	18
II.2 Eludiendo el problema de la N-diferenciabilidad.	27
Capítulo III. EL METODO DE KOHN-SHAM	47
III.1 Cálculo de potenciales químicos y durezas.	49
III.2 Resultados y discusión.	61
Capítulo IV. ESTADO DE TRANSICION SIMULADO	71
IV.1 Resultados.	74
CONCLUSIONES	78
BIBLIOGRAFIA	80

RESUMEN

En las teorías de reactividad química se abordan conceptos fundamentales que permiten determinar, a priori, por medio de índices de reactividad química, el posible curso de una reacción, su mecanismo y su velocidad. Los criterios que permiten establecer las etapas iniciales de una reacción están dados por las funciones de respuesta inicial.

Tradicionalmente, algunos de estos criterios como electronegatividades o durezas y blanduras de ácidos y bases, han sido conceptos útiles para explicar el comportamiento de una gran variedad de sistemas. Sin embargo, su naturaleza intuitiva ha limitado su aplicación sistemática, ya que existen una multitud de escalas diferentes para su cuantificación. Uno de los objetivos de este trabajo es estudiar algunos de estos índices desde el punto de vista de la teoría de funcionales de la densidad, para desarrollar un lenguaje de funciones de respuesta inicial bien definidas, y, al mismo tiempo, relacionadas con los conceptos tradicionales.

Otro objetivo de este trabajo consiste en utilizar el esquema spin polarizado de la teoría de funcionales de la densidad para introducir nuevos índices de reactividad, como los potenciales químicos de spin, las durezas generalizadas y las funciones de Fukui generalizadas, mediante los cuales es posible estudiar, de manera separada, los efectos debidos a la transferencia de carga y los efectos causados por el cambio en el número de electrones desapareados. Normalmente estos efectos se estudian de manera conjunta.

Finalmente, un punto innovador en esta tesis es la demostración de que es posible eludir las derivaciones con respecto al número de electrones, N , recurriendo a las derivadas con respecto a la densidad o al potencial externo, para obtener índices de reactividad idénticos o relacionados con los anteriores. Esto es de suma importancia ya que no es posible garantizar que el funcional de la densidad sea N -diferenciable. Aquí se establece un esquema teórico para las funciones de respuesta inicial en el caso spin polarizado, que generan una serie de cantidades consistentes con el hecho de que no se permite derivar con respecto a N . Posteriormente, se justifican los nombres de estas cantidades demostrando que, bajo ciertas condiciones, se reducen a las obtenidas invocando la N -diferenciabilidad. Esta similitud se confirmó mediante cálculos atómicos con el método Kohn-Sham.

Adicionalmente, se desarrolla un modelo simple basado en lo que llamamos estado de transición simulado para el cálculo de durezas. Lo interesante de este método es que solo requiere de información acerca del átomo neutro.

CAPITULO 1

CRITERIOS DE REACTIVIDAD

Las funciones de respuesta inicial de un sistema son funciones que lo caracterizan en su estado inicial y que pueden ser utilizadas como criterios de reactividad química¹. Se pueden clasificar en tres tipos: las funciones *globales*, que caracterizan al sistema como un todo; las funciones *locales*, que se expresan en función de las coordenadas de un punto; y las *no locales*, que dependen simultáneamente de las coordenadas de dos puntos.

Es posible interpretar las funciones de respuesta inicial por analogía con criterios de reactividad química tradicionales¹⁻⁴, como electronegatividades, durezas y blanduras de ácidos y bases, distribución de cargas y potencial electrostático, y otros criterios de introducción más reciente como los orbitales de frontera.

En este capítulo, se describen brevemente estos criterios.

I.1 ELECTRONEGATIVIDAD³

El concepto de electronegatividad (χ) es de gran utilidad en la descripción del enlace químico. Su significado es aparentemente simple: la electronegatividad es una medida del poder de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia él^{3b}, y como tal, determina la distribución electrónica. Mide la magnitud de la transferencia de carga en la formación de un enlace polar.

Quizás la definición más general de χ sea la propuesta por Iczkowski y Margrave⁵ (1961):

$$\chi = - \left(\frac{dE}{dN} \right)_Z \quad (1)$$

donde la derivada de la energía electrónica, E, como función del número de electrones, N, es evaluada en el punto correspondiente al sistema neutro (Z es el número atómico). Esta definición concuerda con la idea intuitiva de que, durante la interacción de dos átomos, el de menor pendiente (mayor χ) tiende a sustraer electrones del de mayor pendiente (menor χ), ya que ésto conlleva una disminución en la energía total del sistema.

En el capítulo II se verá que la ec. 1 representa una generalización de la fórmula de Mulliken⁶, $\chi=(I+A)/2$ (I es el primer potencial de ionización y A es la afinidad electrónica) y que ésta es la aproximación por diferencias finitas a la pendiente de la curva de E contra N. La electronegatividad es una función de respuesta inicial global.

1.2 DUREZA Y BLANDURA^{2,7,8}

En una *base blanda*, el sistema donador es de alta polarizabilidad y baja electronegatividad, fácilmente oxidable, y posee orbitales vacíos de baja energía. En una *base dura* el sistema donador es de baja polarizabilidad, de electronegatividad alta, difícil de reducir, y posee orbitales vacíos de alta energía y por lo tanto inaccesibles. En un *ácido blando* el sistema aceptor es de carga positiva pequeña, de tamaño grande, polarizable, y tiene varios electrones externos fácilmente excitables. Finalmente, en un *ácido duro* el sistema aceptor es de carga positiva grande, de tamaño pequeño, poco polarizable, y sus electrones

externos no son fácilmente excitables.

El principio de ácidos y bases duros y blandos, HSAB (por sus siglas en inglés), establece que los ácidos duros se coordinan preferencialmente con bases duras, y los ácidos blandos con bases blandas. La palabra "prefieren" debe interpretarse como mayor velocidad de reacción y mayor conversión al equilibrio.

En el capítulo II se verá como, en la teoría de funcionales de la densidad, es posible establecer los conceptos de dureza y blandura de manera que sean cuantificables.

I.3 CARGAS, POTENCIAL ELECTROSTATICO Y FUNCION DE RESPUESTA LINEAL^{4,9-11}

Las cargas atómicas son un concepto familiar e intuitivo. Se trata de un concepto que se refiere a una propiedad de un átomo en la molécula. Si fuera posible asignar cargas positivas o negativas a cada átomo en la molécula, entonces éstas serían un indicativo de los puntos sensibles a ataques electrofílicos o nucleofílicos.

El procedimiento más ampliamente utilizado para estimar cargas atómicas es el análisis de población de Mulliken⁹. Las cargas constituyen un índice de reactividad global; la densidad electrónica, en cambio, es un índice de reactividad local.

Alternativamente, se puede estimar el potencial electrostático, $V_{es}(\mathbf{r})$, generado en todos los puntos en la vecindad de una molécula por sus electrones y sus núcleos. El uso del potencial electrostático como una guía de las regiones reactivas fué originalmente propuesto por

Bonaccorsi y colaboradores¹⁰. El electrófilo tenderá a ir a la región donde $V_{es}(\mathbf{r})$ es negativo, o sea donde el efecto electrostático de los electrones de la molécula es dominante sobre el efecto de los núcleos, y evitará las regiones donde $V_{es}(\mathbf{r})$ es positivo. Desde luego, esto es antes de la interacción, ya que, cuando el reactivo se acerca, dominan los efectos de polarización, transferencia de carga e intercambio. El potencial electrostático es una función de respuesta inicial de carácter local.

La información acerca de la respuesta que dará el sistema frente a cambios que sufra su entorno es evaluada por medio de la teoría de respuesta lineal¹¹ que permite calcular la respuesta del sistema frente a perturbaciones pequeñas. El coeficiente de respuesta lineal mide los cambios ocasionados en el sistema por un cambio en el potencial externo. Así, por ejemplo, el coeficiente de respuesta lineal de la densidad, $(\delta\rho(\mathbf{r})/\delta\psi(\mathbf{r}'))_N$ representa el cambio que sufre la densidad en el punto dado por el vector \mathbf{r} debido a un cambio del potencial externo en el punto \mathbf{r}' . El coeficiente de respuesta lineal es un criterio de reactividad no local.

I.4 ORBITALES FRONTERA^{7,8}

En 1952, Fukui y colaboradores⁷ propusieron un nuevo índice de reactividad local fundamentado en la teoría de orbitales moleculares de la química cuántica, la densidad electrónica de frontera, que es la densidad de los orbitales moleculares más alto ocupado (HOMO) y más bajo desocupado (LUMO).

La regla de reacciones controladas por orbitales de frontera

establece que la mayoría de las reacciones químicas son susceptibles de llevarse a cabo en la posición y en la dirección en las que el traslape de las densidades de los HOMO y LUMO de los reactivos respectivos sea un máximo. En las especies donantes de electrones el HOMO predomina en la interacción de traslape, mientras el LUMO lo hace en un reactivo aceptor de electrones.

CAPITULO II
CRITERIOS DE REACTIVIDAD QUIMICA EN LA TEORIA DE
FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

La Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) es una descripción alternativa de la mecánica cuántica para sistemas multielectrónicos, con ciertas características que la hacen particularmente atractiva para definir conceptos químicos y físicos¹²⁻¹⁵.

Así como la mecánica cuántica esta sustentada en la ecuación de Schrödinger, la TFD se fundamenta en los teoremas de Hohenberg y Kohn¹⁶, los cuales establecen que: 1) La energía de un sistema multielectrónico en el estado basal es un funcional único de la densidad de carga, $\rho(\mathbf{r})$, y del potencial externo, $v(\mathbf{r})$ (debido a los núcleos):

$$E[\rho, v] = F[\rho] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1)$$

con

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2)$$

donde $T[\rho]$ es el funcional de energía cinética y $V_{ee}[\rho]$ es el funcional de energía de interacción electrón-electrón. 2) Existe un principio variacional, análogo al de la mecánica cuántica, que garantiza que la densidad correcta $\rho(\mathbf{r})$, y la energía, $E[\rho]$, pueden determinarse minimizando el funcional de energía sujeto a la restricción de que la

densidad integre al número total de electrones, N,

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \quad (3)$$

Este principio variacional conduce a las ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\mu = \left(\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{\psi(\mathbf{r})} = \psi(\mathbf{r}) + \left(\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{\psi(\mathbf{r})} \quad (4)$$

en donde μ es el multiplicador de Euler-Lagrange asociado a la restricción (3) y define al potencial químico del sistema.

Ahora bien, a pesar de que el funcional universal de la densidad, $F[\rho]$, es desconocido, en la TFD es posible abordar el tema de reactividad química por medio de la definición de una serie de funciones de respuesta, estableciendo la conexión con conceptos tradicionales en química que, en la mayoría de los casos, nacieron en forma más bien intuitiva. Dichas funciones de respuesta dependen formalmente de $F[\rho]$, así que en la práctica, se proponen y utilizan modelos para éste¹⁴. Hasta el momento, se tienen funciones de respuesta inicial, o sea que miden la capacidad inicial de los reactivos a cambiar. En el camino de clarificación y unificación de conceptos se invoca al esquema de tipo termodinámico de la TFD y a la teoría de perturbaciones¹⁷⁻²³.

En los últimos años se han realizado importantes esfuerzos por generar, a partir de la TFD, una interpretación del gas de electrones inhomogéneo que, por su construcción formal y matemática, puede considerarse como una formulación termodinámica del sistema electrónico.

A partir de ésta se pueden asociar algunos conceptos análogos a los de

la termodinámica (análogos por su estructura matemática, mas nó iguales).

En este esquema teórico de tipo termodinámico^{13,21}, el cambio en la energía al ir de un estado basal a otro está dado por su diferencial total. Si la energía es un funcional de $\rho(\mathbf{r})$ y $\psi(\mathbf{r})$,

$$E = E[\rho, \psi] \quad (5)$$

se tiene que

$$dE = \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho} \right)_{\psi(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \left(\frac{\delta E}{\delta \psi(\mathbf{r})} \right)_{\rho(\mathbf{r})} \delta \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6)$$

pero, de la ec. 1, se puede ver que

$$\rho(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta E[\rho]}{\delta \psi(\mathbf{r})} \right)_{\rho(\mathbf{r})} \quad (7)$$

y substituyendo las ecs. 4 y 7 en la ec. 6 se obtiene:

$$dE = \mu dN + \int \rho(\mathbf{r}) \delta \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (8)$$

lo cual equivale a haber supuesto que la energía es una función de N y un funcional de $\psi(\mathbf{r})$, $E(N, \psi)$, cuya diferencial es:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\psi(\mathbf{r})} dN + \int \left(\frac{\delta E}{\delta \psi(\mathbf{r})} \right)_N \delta \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (9)$$

La comparación entre 8 y 9 permite establecer que

$$\mu = \left(\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{\psi(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\psi(\mathbf{r})} \quad (10)$$

Tradicionalmente, en química, a la derivada de la energía total de un sistema electrónico con respecto al número de electrones se le había interpretado como el negativo de la electronegatividad, χ , de aquí la identificación¹⁷:

$$\chi = -\mu \quad (11)$$

La aproximación por diferencias finitas de la ec. 10 conduce a

$$\chi = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\psi(\mathbf{r})} \approx \frac{(I + A)}{2} \quad (12)$$

que es la definición de electronegatividad, dada por Mulliken,⁶ en términos del primer potencial de ionización I, y de la afinidad electrónica, A.

Un aspecto interesante de la identificación de χ como potencial químico, es que los atributos de tipo termodinámico de la electronegatividad concuerdan con la idea intuitiva de estimar la mayor o menor tendencia de flujo de carga electrónica en la interacción de dos átomos, permitiendo justificar el principio de igualación de electronegatividades (originalmente propuesto por Sanderson^{3c}).

De la ec. 10, se desprende que la cuantificación de la electronegatividad requiere del conocimiento de la energía total como

función continua del número de electrones. Aunque en los sistemas atómicos y moleculares N es un número entero hay indicaciones de que, formalmente, N se puede tratar como un parámetro continuo²⁴. Al respecto, los argumentos generalmente aceptados provienen de la mecánica estadística, ya que la situación promedio en un ensamble gran canónico puede llevar a un número no entero de electrones²⁴. Esto está implícito, tanto en la extensión de la teoría de Hohenberg y Kohn para temperatura finita de Mermin²⁵, como en el trabajo de Gyftopoulos y Hatsopoulos²⁶.

En átomos o moléculas aisladas a 0°K , $E(N)$ es una serie de segmentos de líneas rectas conectando valores enteros de N , (figura 1). Si k es un entero y ω es una fracción, $N = k + \omega$

$$\mu = -\chi = \begin{cases} E(k) - E(k-1) = -I & \text{para especies positivas} \\ [E(k+1) - E(k-1)]/2 = -(I+A)/2 & \text{para especies neutras} \\ E(k+1) - E(k) = -A & \text{para especies negativas} \end{cases} \quad (13)$$

La expresión para especies neutras es idéntica a la definición de Mulliken.

Es interesante notar que para especies interactuantes, tales como un átomo en la molécula, la electronegatividad está acotada:

$$A < \chi < I$$

lo cual implica que la electronegatividad de un átomo puede ser controlada por el entorno que lo rodea. Esto tiene implicaciones en catálisis ya que diferencias en la electronegatividad del catalizador

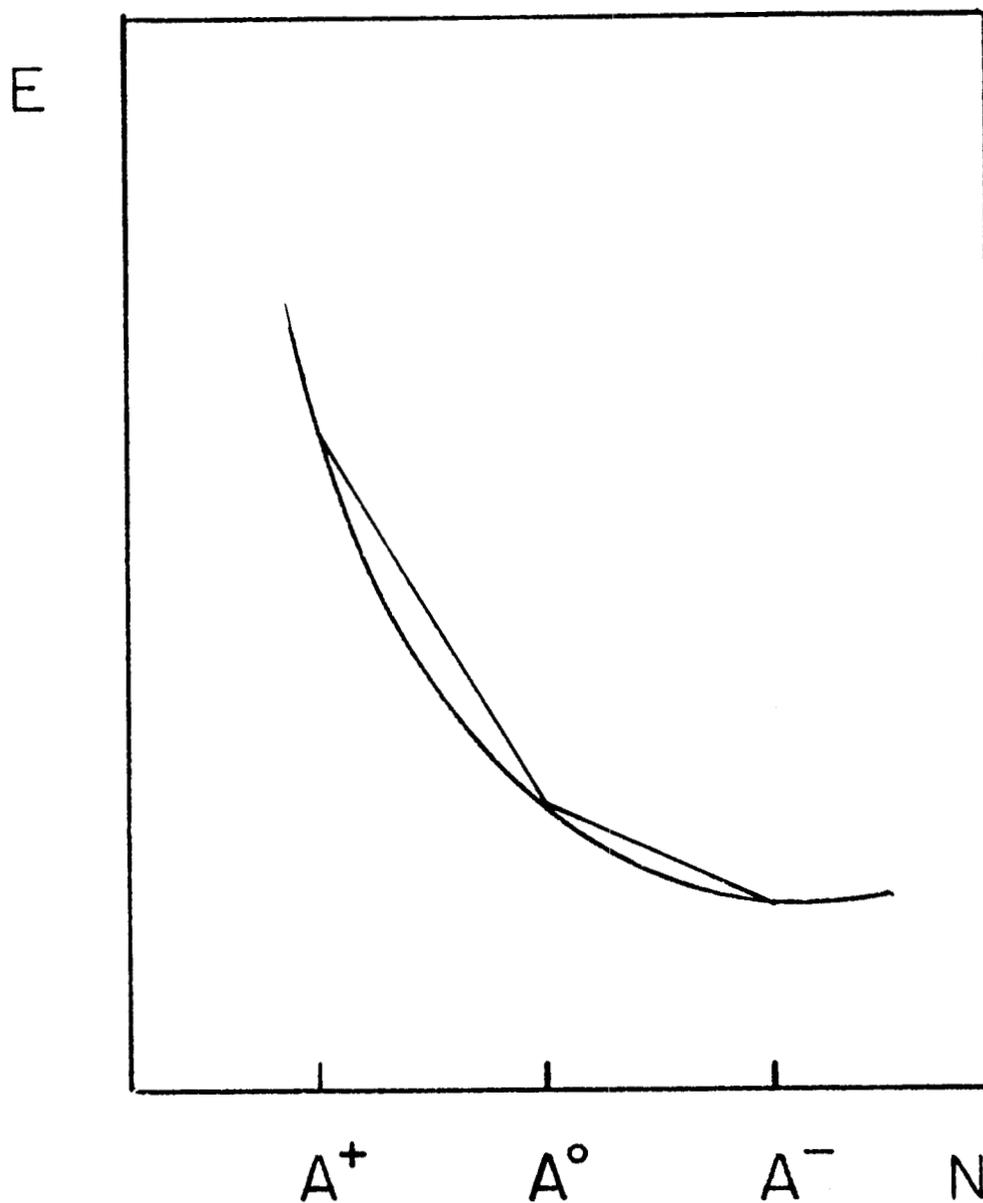


Figura 1. Energía total en función del número de electrones. Los segmentos de recta corresponden a la representación exacta a 0°K (J. P. Perdew, R.G. Parr, M.Levy y J.L. Balduz Jr. , Phys. Rev. Lett. 49,1691 (1982)). La curva corresponde a una interpolación suave entre valores enteros de N .

determinan las características de la quimisorción.¹⁷

De manera similar a la desarrollada para obtener la ec. 9, si se considera $\mu(N, \psi)$ se llega a

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{\psi(\mathbf{r})} dN + \int \left(\frac{\delta \mu}{\delta \psi(\mathbf{r})} \right)_N \delta \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (14)$$

Utilizando las relaciones de Maxwell en la ec. 9 se obtiene:

$$\left(\frac{\delta \mu}{\delta \psi(\mathbf{r})} \right)_N = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{\psi(\mathbf{r})} = f(\mathbf{r}). \quad (15)$$

que es la definición de la función de Fukui $f(\mathbf{r})$ ¹⁹.

Parr y Pearson¹⁸ introducen el concepto de dureza, η ,

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{\psi(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{\psi(\mathbf{r})}. \quad (16)$$

Con estas definiciones la ec. 14 se transforma en

$$d\mu = \eta dN + \int f(\mathbf{r}) \delta \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (17)$$

Las ecs. 8 y 17 constituyen relaciones básicas, ya que la historia de cualquier evento químico está contenida en ellas mediante las funciones de respuesta inicial μ , η , $\rho(\mathbf{r})$ y $f(\mathbf{r})$. Las primeras son funciones de respuesta global, pues caracterizan al sistema atómico o molecular como un todo, mientras que $\rho(\mathbf{r})$ y $f(\mathbf{r})$ contienen información de la capacidad de respuesta del sistema en sitios particulares.

El inverso de la dureza define a la blandura, Δ ,

$$\Delta = \frac{1}{\eta}. \quad (18)$$

En la aproximación de diferencias finitas la dureza, ec. 16, se expresa como:

$$\eta = (I - A). \quad (19)$$

En la ec. 16, puede verse que la dureza es la resistencia a la deformación o al cambio del potencial químico. La definición química es que ésta mide la sensibilidad de χ al cambio en el número de electrones.

Ahora bien, estas definiciones de blandura y dureza además de permitir su cuantificación, proveen de una base teórica al principio de ácidos y bases duros y blandos, el cual establece que los ácidos duros prefieren coordinarse con bases duras, los ácidos blandos prefieren coordinarse con bases blandas^{18,27}.

En la ec. 15, $f(\mathbf{r})$ es la llamada función de Fukui o función frontera ya que, como se verá más adelante, ésta se reduce a los orbitales frontera cuando no se considera la relajación de los orbitales debida a la transferencia de carga. Su análisis permite predecir las regiones moleculares más susceptibles de un ataque electrofílico o nucleofílico, así como los enlaces moleculares que se verían reforzados o debilitados por uno de esos ataques.

De hecho, la ec. 15 provee de tres índices de reactividad ya que $\rho(\mathbf{r})$ como función de N (dentro de un esquema con orbitales), igual que $E(N)$, tiene pendiente discontinua, dependiendo de la dirección de la

transferencia de carga. Un reactivo electrofílico ataca de preferencia un átomo o una molécula con tendencia a perder densidad de carga, o sea a transferir carga en la dirección de N creciente. El índice $f(\mathbf{r})$ puede entonces escribirse para ataques electrofílicos como:

$$f^-(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{\psi(\mathbf{r})}^- \quad (20a)$$

y cuanto mayor sea este índice, mayor será la preferencia por este tipo de reacción .

Análogamente es posible definir

$$f^+(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{\psi(\mathbf{r})}^+ \quad (20b)$$

para ataques nucleofílicos y

$$f^0(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{\psi(\mathbf{r})}^0 \quad (20c)$$

para ataques por radicales libres. En la aproximación de diferencias finitas éstas se transforman en

$$f^+(\mathbf{r}) \approx \rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_N(\mathbf{r}) \quad (21a)$$

$$f^-(\mathbf{r}) \approx \rho_N(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r}) \quad (21b)$$

$$f^0(\mathbf{r}) \approx [\rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r})] / 2 \quad (21c)$$

donde $\rho_{N+1}(\mathbf{r})$, $\rho_{N-1}(\mathbf{r})$ y $\rho_N(\mathbf{r})$ son las densidades para el sistema negativo, positivo y neutro respectivamente.

En una teoría de orbitales moleculares, si se desprecia la relajación de los orbitales al producirse la transferencia de carga ,

$$f^-(\mathbf{r}) \approx \rho_N(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r}) \approx \rho_{\text{HOMO}}(\mathbf{r}) \quad (22a)$$

que es el resultado de la teoría de orbitales frontera. Análogamente

$$f^+(\mathbf{r}) \approx \rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_N(\mathbf{r}) \approx \rho_{\text{LUMO}}(\mathbf{r}) \quad (22b)$$

y

$$f^0(\mathbf{r}) \approx [\rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r})] / 2 \approx [\rho_{\text{HOMO}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{LUMO}}(\mathbf{r})] / 2. \quad (22c)$$

De aquí que la teoría de orbitales frontera es equivalente a la suposición de que la dirección preferida al acercarse un reactivo a otro es aquella que produce el mayor cambio en el potencial químico del sistema. Es decir, los sitios favorables al efectuarse una reacción son los de $f(\mathbf{r})$ más grande (ver ec. 17).

Nuevos conceptos que han surgido en la TFD son los de dureza local, $\eta(\mathbf{r})^{22}$, y blandura local, $\omega(\mathbf{r})^{19}$, expresados por

$$\eta(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta\mu}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right)_{\omega(\mathbf{r})} = \frac{1}{N} \int \frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (23)$$

y

$$\Delta(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_{\psi(\mathbf{r})}. \quad (24)$$

Las durezas y las blanduras locales están relacionadas con su versión global por las cantidades

$$\Delta = \int \Delta(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (25)$$

$$\eta = \int \eta(\mathbf{r}) \, f(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}, \quad (26)$$

$\eta(\mathbf{r})$ y $\Delta(\mathbf{r})$ son inversos en el sentido de que:

$$\int \eta(\mathbf{r}) \, \Delta(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = 1. \quad (27)$$

Una relación importante se obtiene utilizando la regla de la cadena en la ec. 24 y las definiciones de $f(\mathbf{r})$ y Δ , produciendo

$$\Delta(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{\psi(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{\psi(\mathbf{r})} = \Delta \, f(\mathbf{r}). \quad (28)$$

A $\Delta(\mathbf{r})$ se le asocia¹⁹ con la densidad local de estados al nivel de Fermi, en metales a $T = 0^\circ\text{K}$.

Al determinar $\eta(\mathbf{r})$ dentro del esquema Kohn-Sham se observa que el término dominante, a distancias grandes, es el potencial

electrostático²². Esto demuestra que $\eta(\mathbf{r})$ constituye una generalización del potencial electrostático debido a una distribución electrónica. El conocimiento de los potenciales electrostáticos^{4,10} alrededor de una molécula ayuda a establecer cuales sitios y regiones son atractivos para ataques electrofílicos. Además permite predecir la magnitud relativa de la reactividad hacia un electrófilo.

El conjunto de ecuaciones presentadas muestra la utilidad de la TFD para proporcionar un marco formal que permite cuantificar y unificar diversos criterios de reactividad química. El análisis realizado hasta el momento corresponde al caso spin restringido (SR). En la siguiente sección se derivan las expresiones correspondientes a las funciones de respuesta inicial en el caso spin polarizado dentro del esquema consistente en suponer diferenciabilidad en N , y, posteriormente, se abordará el tema con un enfoque que no involucra derivadas con respecto a N .

El formalismo de la TFD en el caso spin polarizado^{14,28,29}, SP, permite analizar el tema de reactividad química desde un punto de vista más general, el cual distingue, en la interacción de las especies, entre los cambios por transferencia de carga y los cambios producidos por la redistribución de la densidad de spin de cada una de las especies interactuantes.

II.1 EL CASO SPIN POLARIZADO (SP)¹⁴

Es posible mejorar la descripción de la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos separando la densidad de carga en sus componentes de spin

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (29)$$

donde \uparrow se refiere al spin α , y \downarrow a spin β , y

$$\int \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_{\uparrow}, \quad \int \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_{\downarrow} \quad (30)$$

tal que

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N. \quad (31)$$

En la TFD esto implica que la energía total es un funcional de las funciones independientes $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ y $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ en lugar de $\rho(\mathbf{r})$. Otro conjunto alternativo de funciones independientes es el formado por $\rho(\mathbf{r})$, ec 29, y la densidad de spin, $\rho_s(\mathbf{r})$ ³⁰:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (32a)$$

tal que

$$\int \rho_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = N_s \quad (32b)$$

donde N_s es el número de spin.

En el caso spin polarizado el funcional de energía total del sistema en términos de $\rho(\mathbf{r})$ y $\rho_s(\mathbf{r})$ en presencia de un potencial externo, $\psi(\mathbf{r})$, y un campo magnético externo en la dirección z, $B(\mathbf{r})$, está dado por

$$E[\rho, \rho_s, \psi, B] = F[\rho, \rho_s] + \int \psi(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu_B \int B(\mathbf{r}) \rho_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (33)$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr. Ya que la densidad de carga total y la densidad de spin son funciones independientes, el proceso de minimización se debe llevar a cabo considerando las variaciones con respecto a ambas. Imponiendo las restricciones 31 y 32b, se encuentra que la variación con respecto a $\rho(\mathbf{r})$ es:

$$\mu_N = \left(\frac{\delta E[\rho, \rho_S]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{\rho_S, \omega, B} = \omega(\mathbf{r}) + \left(\frac{\delta F[\rho, \rho_S]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{\rho_S} \quad (34a)$$

y, en el caso de la variación con respecto a $\rho_S(\mathbf{r})$

$$\mu_S = \left(\frac{\delta E[\rho, \rho_S]}{\delta \rho_S(\mathbf{r})} \right)_{\rho, \omega, B} = -\mu_B B(\mathbf{r}) + \left(\frac{\delta F[\rho, \rho_S]}{\delta \rho_S(\mathbf{r})} \right)_{\rho} \quad (34b)$$

donde, μ_N y μ_S son los multiplicadores de Euler-Lagrange. En términos de ρ_\uparrow , ρ_\downarrow el funcional de energía del sistema está dado por

$$E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = F[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] + \int \omega(\mathbf{r}) \{\rho_\uparrow(\mathbf{r}) + \rho_\downarrow(\mathbf{r})\} d\mathbf{r} - \mu_B \int B(\mathbf{r}) \{\rho_\uparrow(\mathbf{r}) - \rho_\downarrow(\mathbf{r})\} d\mathbf{r} \quad (35)$$

y, en este caso las ecuaciones de Euler Lagrange se expresan como

$$\mu_\uparrow = \left(\frac{\delta E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_\uparrow(\mathbf{r})} \right)_{\rho_\downarrow, \omega, B} = \omega(\mathbf{r}) + \left(\frac{\delta F[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_\uparrow(\mathbf{r})} \right)_{\rho_\downarrow} - \mu_B B(\mathbf{r}) \quad (36a)$$

$$\mu_{\downarrow} = \left(\frac{\delta E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})} \right)_{\rho_{\uparrow}, \psi, B} = \psi(\mathbf{r}) + \left(\frac{\delta F[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})} \right)_{\rho_{\uparrow}} + \mu_B B(\mathbf{r}). \quad (36b)$$

Desde luego, estos dos esquemas son equivalentes ya que se pueden escribir las ecuaciones de transformación de un conjunto de variables a otro. Usando las ecuaciones 29-36 se puede demostrar que

$$\mu_{\uparrow} = \mu_N + \mu_S \quad (37a)$$

$$\mu_{\downarrow} = \mu_N - \mu_S \quad (37b)$$

o bien,

$$\mu_N = \frac{1}{2} \left(\mu_{\uparrow} + \mu_{\downarrow} \right) \quad (38a)$$

$$\mu_S = \frac{1}{2} \left(\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow} \right). \quad (38b)$$

Si se deja libre la variación de $\rho_S(\mathbf{r})$, entonces $\mu_S = 0$ y

$$\mu_N = \mu_{\uparrow} = \mu_{\downarrow} \quad (38c)$$

que sería el caso spin restringido.

Recurriendo de nuevo a la descripción termodinámica³⁰, la diferencial de la energía en términos del funcional dado por la ec. 33 es

$$\begin{aligned}
dE = & \int \left(\frac{\delta E[\rho, \rho_s]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{\rho_s, \psi, B} \delta \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \int \left(\frac{\delta E[\rho, \rho_s]}{\delta \rho_s(\mathbf{r})} \right)_{\rho, \psi, B} \delta \rho_s(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \\
& + \int \left(\frac{\delta E[\rho, \rho_s]}{\delta \psi(\mathbf{r})} \right)_{\rho, \rho_s, B} \delta \psi(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \int \left(\frac{\delta E[\rho, \rho_s]}{\delta B(\mathbf{r})} \right)_{\rho, \rho_s, \psi} \delta B(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{39}$$

De la ec.33 se obtienen las derivadas funcionales ecs. 34a y 34b, y :

$$\left(\frac{\delta E[\rho, \rho_s]}{\delta \psi(\mathbf{r})} \right)_{\rho, \rho_s, B} = \rho(\mathbf{r}) \tag{40a}$$

$$\left(\frac{\delta E[\rho, \rho_s]}{\delta B(\mathbf{r})} \right)_{\rho, \rho_s, \psi} = -\mu_B \rho_s(\mathbf{r}) \tag{40b}$$

de modo que la ec 39 se reescribe como

$$dE = \mu_N dN + \mu_s dN_s + \int \rho(\mathbf{r}) \delta \psi(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} - \mu_B \int \rho_s(\mathbf{r}) \delta B(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \tag{41}$$

Por otro lado, si se considera la energía como una función de las variables independientes N y N_s , y un funcional de $\psi(\mathbf{r})$ y $B(\mathbf{r})$, esto es $E(N, N_s, \psi(\mathbf{r}), B(\mathbf{r}))$, se encuentra que

$$\begin{aligned}
dE = & \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N_s, \psi, B} dN + \left(\frac{\partial E}{\partial N_s} \right)_{N, \psi, B} dN_s \\
& + \int \rho(\mathbf{r}) \delta \psi(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} - \mu_B \int \rho_s(\mathbf{r}) \delta B(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}.
\end{aligned} \tag{42}$$

La comparación de las ecs. 41 y 42 produce

$$\mu_N = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N_s, \Omega, B} \quad (43a)$$

$$\mu_s = \left(\frac{\partial E}{\partial N_s} \right)_{N, \Omega, B} \quad (43b)$$

La primera de estas relaciones es el equivalente de la definición del potencial químico en el caso spin restringido excepto por el hecho de que se llevó a cabo a un valor fijo de N_s . La segunda relación es la definición del potencial químico de spin, ya que es una medida de la tendencia del sistema a cambiar la polarización de spin.

μ^{SR} (ec 10) es, como ya se mencionó, una medida de la tendencia del sistema a aceptar o ceder carga. Ahora bien, si se evalúa el potencial químico siguiendo una trayectoria con número de spin constante permitiendo cambios en la energía por transferencia de carga, se tiene μ_N . En cambio, para una trayectoria en donde lo que permanece constante es el número total de electrones y lo que varía es la magnetización del spin, se tiene μ_s . La interpretación física de estas cantidades es que μ_N mide la tendencia del sistema a aceptar o ceder carga, cuando la magnetización es constante, mientras que μ_s mide la tendencia del sistema a cambiar la polarización del spin sin variar la carga. Desde el punto de vista de reactividad química μ_s proporciona información muy interesante, ya que, para un valor fijo de N , los diferentes valores de

N_s se pueden interpretar como diferentes estados de valencia del sistema. Por lo tanto los valores de la derivada de la energía con respecto a N_s dan una medida de la tendencia del sistema a cambiar a un estado de valencia mas favorable para que la reacción se lleve a cabo.

Así mismo, el potencial químico del sistema

$$\mu = \mu_N + \mu_s \left(\frac{\partial N_s}{\partial N} \right)_{\omega, B} \quad (44)$$

contiene la concertación de los efectos por transferencia de carga y por polarización del spin. En química, tradicionalmente se estudian este tipo de cambios concertados, no obstante, parece interesante analizar los índices de reactividad global, μ_N y μ_s en forma aislada. Esto se realizará posteriormente.

Como μ_N y μ_s deben ser constantes en todo el espacio ocupado por la molécula se puede ver que cuando dos especies interactúan para formar una molécula hay dos tipos de igualación: la igualación del potencial químico^{3c}, en que se lleva a cabo la transferencia de carga, y la igualación del potencial de spin, en que se lleva a cabo la "transferencia de spin", lo que corresponde en realidad a rearrreglos de las densidades de spin que producen cambios en los valores de N_s para los átomos en la molécula.

De las eqs. 34 se puede observar que μ_N y μ_s son funciones de N , N_s , $\omega(\mathbf{r})$ y $B(\mathbf{r})$, por lo tanto sus diferenciales son

$$d\mu_N = \eta_{NN} dN + \eta_{NS} dN_s + \int f_{NN}(\mathbf{r}) \delta\omega(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu_B \int f_{SN}(\mathbf{r}) \delta B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (45a)$$

y

$$d\mu_s = \eta_{SN} dN + \eta_{SS} dN_s + \int f_{NS}(\mathbf{r}) \delta\omega(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu_B \int f_{SS}(\mathbf{r}) \delta B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (45b)$$

Las cantidades:

$$\eta_{NN} = \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial N} \right)_{N_s, \omega, B} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{N_s, \omega, B} \quad (46a)$$

$$\eta_{NS} = \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial N_s} \right)_{N, \omega, B} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial N_s} \right)_{\omega, B} = \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial N} \right)_{N_s, \omega, B} = \eta_{SN} \quad (46b)$$

$$\eta_{SS} = \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial N_s} \right)_{N, \omega, B} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N_s^2} \right)_{N, \omega, B} \quad (46c)$$

son las durezas generalizadas que se encuentran tomando las relaciones de Maxwell en la ec. 42, y las funciones de fukui generalizadas³⁰ son:

$$f_{NN}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial \omega(\mathbf{r})} \right)_{N, N_s, B} = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{N_s, \omega, B} \quad (47a)$$

$$f_{SN}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\mu_B} \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial B(\mathbf{r})} \right)_{N, N_s, \omega} = \left(\frac{\partial \rho_s(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{N_s, \omega, B} \quad (47b)$$

$$f_{NS}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \omega(\mathbf{r})} \right)_{N, N_s, B} = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N_s} \right)_{N, \omega, B} \quad (47c)$$

$$f_{SS}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\mu_B} \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial B(\mathbf{r})} \right)_{N, N_S, \omega} = \left(\frac{\partial \rho_S(\mathbf{r})}{\partial N_S} \right)_{N, \omega, B} \quad (47d)$$

En la relación de la ec. 46a, η_{NN} es el equivalente de la dureza global en el caso spin-restringido, excepto por el hecho de que la derivada es llevada a cabo a un valor fijo de N_S . La cantidad η_{NS} mide variaciones en el potencial químico con respecto a cambios con respecto al número de spin, o, alternativamente, mide cambios en el potencial de spin con respecto a cambios en el número de electrones. La dureza de spin, η_{SS} , es similar a la dureza en el sentido de que corresponde a una segunda derivada de la energía, pero, en este caso, con respecto al número de spin. Las cantidades μ_s , η_{NS} y η_{SS} pueden usarse, junto con μ_N y η_{NN} , como criterios de reactividad global ya que ellos caracterizan a las especies como un todo.

Las cantidades $f_{SN}(\mathbf{r})$, $f_{NS}(\mathbf{r})$ y $f_{SS}(\mathbf{r})$ son el equivalente de la función de Fukui, $f_{NN}(\mathbf{r})$, para el caso spin restringido. Dentro de la presente aproximación se puede ver que $f_{NS}(\mathbf{r})$ y $f_{SS}(\mathbf{r})$ proveen información de la respuesta inicial de un sistema a cada tipo de ataque, ya que miden los cambios de la densidad total o de spin con respecto a los cambios en el número total de electrones o el número de spin. El conjunto de las cuatro ecs 47 puede ser usado como criterios de reactividad local, ya que sus valores varían de un punto a otro dentro de la molécula.

En resumen, si se considera a la energía como un funcional de $\rho(\mathbf{r})$, $\rho_S(\mathbf{r})$, $\omega(\mathbf{r})$ y de $B(\mathbf{r})$, por medio del principio variacional se determinan las ecuaciones de Euler-Lagrange con las cuales se evalúa μ_N y μ_s . Si a

esta expresión se le deriva con respecto a N (ó a N_s) se obtienen las durezas globales. Por otro lado, si se deriva funcionalmente al funcional universal con respecto al potencial externo (eléctrico o magnético) se obtiene la densidad (total o de spin) la cual, al derivarla con respecto al número de electrones (N ó N_s), conduce a la respectiva función de Fukui.

Un requisito para las funciones de respuesta inicial (E , ρ , μ), dentro de este contexto, es que éstas sean funciones suaves de N y que exista su primera y segunda derivada con respecto a N ²⁴. Esta suposición representa un serio problema, desde el punto de vista formal, ya que, a la fecha, no es posible garantizar que el funcional exacto sea N -diferenciable. Aunque, en la práctica, se hace uso de funcionales de la energía aproximados expresados por funciones N -diferenciables, es importante establecer un esquema teórico para las funciones de respuesta inicial que describen reactividad química sin invocar la diferenciabilidad con respecto al número de electrones. Este es el objetivo de la siguiente sección.

II.2 ELUDIENDO EL PROBLEMA DE LA N -DIFERENCIABILIDAD³¹

Extendiendo al caso spin polarizado las definiciones dadas por Berkowitz y Parr²⁰ para durezas y blanduras y las propiedades de la función de respuesta lineal estática, en esta sección demostraremos que no es necesario invocar la N -diferenciabilidad al calcular electronegatividades, durezas y funciones de Fukui generalizadas. Así, esta descripción provee un fuerte sustento a la teoría de reactividad

química basada en la TFD.

Consideremos que el número de electrones y el número de spin del sistema permanecen constantes y que los cambios en la densidad electrónica y en la densidad de spin son producidos únicamente por cambios en el potencial externo y en el campo magnético. Los cambios producidos por transferencia de carga serán interpretados, indirectamente, en términos de los cambios producidos por el potencial externo sobre la densidad electrónica en una región finita del espacio. Del mismo modo, los cambios debidos a variaciones en N_s serán interpretados como la redistribución de la densidad de spin dentro del sistema en cuestión.

El punto de partida hace uso del funcional de energía en términos de ρ , ρ_s , el potencial externo $\omega(\mathbf{r})$ y el campo magnético $B(\mathbf{r})$, ec. 33. Las ecuaciones de Euler Lagrange, ecs. 34a y 34b son:

$$\mu_N = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{\rho_s, \omega, B} = \omega(\mathbf{r}) + \left(\frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{\rho_s} \quad (48a)$$

$$\mu_s = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho_s(\mathbf{r})} \right)_{\rho, \omega, B} = -\mu_B B(\mathbf{r}) + \left(\frac{\delta F}{\delta \rho_s(\mathbf{r})} \right)_{\rho} \quad (48b)$$

Definimos el potencial intrínseco, u_N ,

$$u_N(\mathbf{r}) = - \left(\frac{\delta F[\rho, \rho_s]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{\rho_s} = \omega(\mathbf{r}) - \mu_N \quad (49a)$$

y el potencial intrínseco de spin

$$u_s(\mathbf{r}) = - \left(\frac{\delta F[\rho, \rho_s]}{\delta \rho_s(\mathbf{r})} \right)_\rho = M(\mathbf{r}) - \mu_s \quad (49b)$$

donde $M(\mathbf{r}) = -\mu_B B(\mathbf{r})$, los cuales permiten introducir los kernels de durezas generalizadas

$$\eta_{NN}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \left(\frac{\delta u_N(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right)_M = \frac{\delta^2 F[\rho, \rho_s]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \quad (50a)$$

$$\eta_{SN}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \left(\frac{\delta u_s(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right)_\rho = \frac{\delta^2 F[\rho, \rho_s]}{\delta \rho_s(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} = - \left(\frac{\delta u_N(\mathbf{r}')}{\delta \rho_s(\mathbf{r})} \right)_M = \eta_{NS}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \quad (50b)$$

$$\eta_{SS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \left(\frac{\delta u_s(\mathbf{r})}{\delta \rho_s(\mathbf{r}')} \right)_\rho = \frac{\delta^2 F[\rho, \rho_s]}{\delta \rho_s(\mathbf{r}) \delta \rho_s(\mathbf{r}')} \quad (50c)$$

Si se definen las durezas locales

$$\eta_{NN}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \int \eta_{NN}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (51a)$$

$$\eta_{SN}(\mathbf{r}) = \eta_{NS}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \int \eta_{NS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (51b)$$

$$\eta_{SS}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \int \eta_{SS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (51c)$$

y, si los kernels de blandura se definen como

$$\Delta_{NN}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta u_N(\mathbf{r}')} \right)_{\mathbf{M}} \quad (52a)$$

$$\Delta_{NS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta u_S(\mathbf{r}')} \right)_{\mathbf{S}} \quad (52b)$$

$$\Delta_{SN}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \left(\frac{\delta \rho_S(\mathbf{r})}{\delta u_N(\mathbf{r}')} \right)_{\mathbf{M}} \quad (52c)$$

$$\Delta_{SS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \left(\frac{\delta \rho_S(\mathbf{r})}{\delta u_S(\mathbf{r}')} \right)_{\mathbf{S}}, \quad (52d)$$

y las blanduras locales como

$$\Delta_{NN}(\mathbf{r}) = \int \Delta_{NN}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (53a)$$

$$\Delta_{NS}(\mathbf{r}) = \int \Delta_{NS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (53b)$$

$$\Delta_{SN}(\mathbf{r}) = \int \Delta_{SN}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (53c)$$

$$\Delta_{SS}(\mathbf{r}) = \int \Delta_{SS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (53d)$$

entonces se cumple que los kernels de blandura y dureza son inversos, es decir,

$$\int \Delta_{NN}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \eta_{NN}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (54a)$$

$$\int \Delta_{NS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \eta_{NS}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (54b)$$

$$\int \Delta_{SN}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \eta_{SN}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (54c)$$

$$\int \Delta_{SS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \eta_{SS}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \quad (54d)$$

Igualmente las durezas y las blanduras locales son inversos,

$$\int \Delta_{NN}(\mathbf{r}) \eta_{NN}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 \quad (55a)$$

$$\int \Delta_{NS}(\mathbf{r}) \eta_{NS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 \quad (55b)$$

$$\int \Delta_{SN}(\mathbf{r}) \eta_{SN}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 \quad (55c)$$

$$\int \Delta_{SS}(\mathbf{r}) \eta_{SS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1. \quad (55d)$$

Se puede observar que en la definición de durezas locales siempre se tiene la misma función de peso $\rho(\mathbf{r})/N$ que hace a los kernels de dureza cuadrático integrables.

Con el fin de rescatar los conceptos de blandura y dureza así como

la función de Fukui se hace uso de las funciones de respuesta lineal.

La respuesta lineal de un sistema multielectrónico a una perturbación estática pequeña es convenientemente expresada en términos de la densidad de carga inducida, $\delta\rho(\mathbf{r})$, ó de la densidad de spin inducida, $\delta\rho_S(\mathbf{r})$, en la forma

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \int \left(\frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\delta\psi(\mathbf{r}')} \right)_M \delta\psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \int \left(\frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\delta M(\mathbf{r}')} \right)_\psi \delta M(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (56a)$$

$$\delta\rho_S(\mathbf{r}) = \int \left(\frac{\delta\rho_S(\mathbf{r})}{\delta\psi(\mathbf{r}')} \right)_M \delta\psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \int \left(\frac{\delta\rho_S(\mathbf{r})}{\delta M(\mathbf{r}')} \right)_\psi \delta M(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (56b)$$

donde las derivadas $(\delta\rho(\mathbf{r})/\delta\psi(\mathbf{r}'))_M$, $(\delta\rho(\mathbf{r})/\delta M(\mathbf{r}'))_\psi$, $(\delta\rho_S(\mathbf{r})/\delta\psi(\mathbf{r}'))_M$ y $(\delta\rho_S(\mathbf{r})/\delta M(\mathbf{r}'))_\psi$ son las susceptibilidades eléctricas y magnéticas.

Dado que N y N_S son constantes

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) = 0, \quad (57a)$$

$$\int \delta\rho_S(\mathbf{r}) = 0 \quad (57b)$$

si se integra la ec. 56 en todo el espacio se deducen las propiedades

$$\int \left(\frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\delta\psi(\mathbf{r}')} \right)_M d\mathbf{r} = 0 \quad (58a)$$

$$\int \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta M(\mathbf{r}')} \right)_{\mathcal{U}} d\mathbf{r} = 0 \quad (58b)$$

$$\int \left(\frac{\delta \rho_s(\mathbf{r})}{\delta \mathcal{U}(\mathbf{r}')} \right)_{\mathbf{M}} d\mathbf{r} = 0 \quad (58c)$$

$$\int \left(\frac{\delta \rho_s(\mathbf{r})}{\delta M(\mathbf{r}')} \right)_{\mathcal{U}} d\mathbf{r} = 0 \quad (58d)$$

válidas para variaciones arbitrarias de los potenciales externos.

Ahora bien, para llegar a las expresiones para la blandura local se utiliza la regla de la cadena

$$\left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \mathcal{U}(\mathbf{r}')} \right)_{\mathbf{M}} = \int \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta u_N(\mathbf{r}'')} \right)_{\mathbf{M}} \left(\frac{\delta u_N(\mathbf{r}'')}{\delta \mathcal{U}(\mathbf{r}')} \right)_{\mathbf{M}} d\mathbf{r}'' \quad (59)$$

De la ec. 49a se obtiene

$$\left(\frac{\delta u_N(\mathbf{r})}{\delta \mathcal{U}(\mathbf{r}')} \right)_{\mathbf{M}} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta \mathcal{U}(\mathbf{r}')} \right)_{\mathbf{M}} \quad (60)$$

y substituyendo 52a y 60 en 59 se obtiene

$$\left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \mathcal{U}(\mathbf{r}')} \right)_{\mathbf{M}} = -\alpha_{NN}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \alpha_{NN}(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta \mathcal{U}(\mathbf{r}')} \right)_{\mathbf{M}} \quad (61a)$$

Con un procedimiento similar se llega a las relaciones

$$\left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta M(\mathbf{r}')} \right)_{\mathcal{A}} = -\Delta_{SN}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \Delta_{SN}(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \mu_S}{\delta M(\mathbf{r}')} \right)_{\mathcal{A}} \quad (61b)$$

$$\left(\frac{\delta \rho_S(\mathbf{r})}{\delta \mathcal{A}(\mathbf{r}')} \right)_{\mathcal{M}} = -\Delta_{NS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \Delta_{NS}(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \mu_N}{\delta \mathcal{A}(\mathbf{r}')} \right)_{\mathcal{M}} \quad (61c)$$

$$\left(\frac{\delta \rho_S(\mathbf{r})}{\delta M(\mathbf{r}')} \right)_{\mathcal{A}} = -\Delta_{SS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \Delta_{SS}(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta \mu_S}{\delta M(\mathbf{r}')} \right)_{\mathcal{A}} \quad (61d)$$

Integrando las ecs. 61 sobre la variable \mathbf{r} , y haciendo uso de las condiciones dadas por 58 resulta que

$$\left(\frac{\delta \mu_N}{\delta \mathcal{A}(\mathbf{r}')} \right)_{\mathcal{M}} = \frac{\Delta_{NN}(\mathbf{r}')}{\Delta_{NN}} \quad (62a)$$

$$\left(\frac{\delta \mu_N}{\delta \mathcal{A}(\mathbf{r}')} \right)_{\mathcal{M}} = \frac{\Delta_{NS}(\mathbf{r}')}{\Delta_{NS}} \quad (62b)$$

$$\left(\frac{\delta \mu_S}{\delta M(\mathbf{r}')} \right)_{\mathcal{A}} = \frac{\Delta_{SN}(\mathbf{r}')}{\Delta_{SN}} \quad (62c)$$

$$\left(\frac{\delta \mu_S}{\delta M(\mathbf{r}')} \right)_{\mathcal{A}} = \frac{\Delta_{SS}(\mathbf{r}')}{\Delta_{SS}} \quad (62d)$$

donde la blandura global se define como

$$\Delta_{NN} = \int \Delta_{NN}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (63a)$$

$$\Delta_{NS} = \int \Delta_{NS}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (63b)$$

$$\Delta_{SN} = \int \Delta_{SN}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (63c)$$

$$\Delta_{SS} = \int \Delta_{SS}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \quad (63d)$$

Ahora bien, como $\eta_{NS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \eta_{SN}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, entonces $\Delta_{NS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Delta_{SN}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, $\Delta_{NS}(\mathbf{r}) = \Delta_{SN}(\mathbf{r})$ y $\Delta_{NS} = \Delta_{SN}$, por lo tanto comparando las ecs. 62b y 62c se encuentra que

$$\left(\frac{\delta\mu_N}{\delta\psi(\mathbf{r})} \right)_M = \left(\frac{\delta\mu_S}{\delta M(\mathbf{r})} \right)_{\psi} \quad (64)$$

Este resultado es consistente con el hecho de que $(\delta\rho(\mathbf{r})/\delta M(\mathbf{r}'))_{\psi} = (\delta\rho_S(\mathbf{r})/\delta\psi(\mathbf{r}'))_M$ como puede apreciarse en las ecs. 61b y 61c.

Finalmente, substituyendo 62 en 55 y usando 64 se encuentra que

$$\int \left(\frac{\delta\mu_N}{\delta\psi(\mathbf{r})} \right)_M \eta_{NN}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = \frac{1}{\Delta_{NN}} = \eta_{NN} \quad (65a)$$

$$\int \left(\frac{\delta\mu_N}{\delta\psi(\mathbf{r})} \right)_M \eta_{NS}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = \frac{1}{\Delta_{NS}} = \eta_{NS} \quad (65b)$$

$$\int \left(\frac{\delta\mu_N}{\delta\psi(\mathbf{r})} \right)_M \eta_{SN}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{\Delta_{SN}} = \eta_{SN} \quad (65c)$$

$$\int \left(\frac{\delta\mu_N}{\delta\psi(\mathbf{r})} \right)_M \eta_{SS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{\Delta_{SS}} = \eta_{SS}. \quad (65d)$$

Así se puede ver que las definiciones dadas permiten identificar a las cantidades llamadas blanduras como inversos de las cantidades llamadas durezas, y en todos los casos se tiene que la función peso es la misma, $(\delta\mu_N/\delta\psi(\mathbf{r}))_M$. Utilizando la ec. 64 en las ecs. 62a y 62d resulta que

$$\frac{\Delta_{NN}(\mathbf{r}')}{\Delta_{NN}} = \frac{\Delta_{SS}(\mathbf{r}')}{\Delta_{SS}} \quad (66)$$

lo que implica que ambas blanduras son similares y solo difieren por una constante multiplicativa.

El desarrollo presentado en esta sección muestra que no es necesario invocar a la N-diferenciabilidad para definir una serie de cantidades que están conectadas con criterios de reactividad química. Sin embargo, aunque de hecho se ha hablado de durezas y blanduras, así como de la función $(\delta\mu_N/\delta\psi(\mathbf{r}))_M$, es necesario justificar los nombres demostrando que estas cantidades son similares a las que se establecieron en el contexto de N-diferenciabilidad. Para ello se calculan ciertas diferencias de energía.

En particular, el primer potencial de ionización puede escribirse como:

$$\begin{aligned}
 I &= E[\rho^+, \rho_s^+] - E[\rho^0, \rho_s^0] \\
 &= E[\rho^+, \rho_s^+] - E[\rho^{SRo}, \rho_s^{SRo}=0] - \left\{ E[\rho^0, \rho_s^0] - E[\rho^{SRo}, \rho_s^{SRo}=0] \right\}
 \end{aligned} \tag{67}$$

y la afinidad electrónica como:

$$\begin{aligned}
 A &= E[\rho^0, \rho_s^0] - E[\rho^-, \rho_s^-] \\
 &= E[\rho^{SRo}, \rho_s^{SRo}=0] - E[\rho^-, \rho_s^-] - \left\{ E[\rho^{SRo}, \rho_s^{SRo}=0] - E[\rho^0, \rho_s^0] \right\}
 \end{aligned} \tag{68}$$

En la segunda igualdad, tanto para I como para A, se ha introducido la expresión para la energía del estado basal en el caso spin restringido $E[\rho^{SRo}, \rho_s^{SRo}=0]$ ya que ésta, junto con la propiedad

$$\left(\frac{\delta^2 F[\rho, \rho_s]}{\delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho_s(\mathbf{r})} \right) \Bigg|_{\rho^{SRo}, \rho_s^{SRo}} = 0, \tag{69}$$

como se verá más adelante, permitirá reducir estas cantidades a situaciones familiares.

Ahora, si se considera un desarrollo funcional en serie de Taylor de la energía del mismo sistema con una carga neta, alrededor de la energía del mismo sistema con carga neta cero, correspondiente al caso

spin restringido, se obtiene, a segundo orden,

$$\begin{aligned}
E[\rho, \rho_s] &= E[\rho^{SR_0}, 0] \\
&+ \int \left\{ \left(\frac{\delta F[\rho, \rho_s]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right) \Big|_{\rho^{SR_0}, 0} + v(\mathbf{r}') \right\} \left(\rho(\mathbf{r}') - \rho^{SR_0}(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}', \\
&+ \int \left\{ \left(\frac{\delta F[\rho, \rho_s]}{\delta \rho_s(\mathbf{r}')} \right) \Big|_{\rho^{SR_0}, 0} + M(\mathbf{r}') \right\} \rho_s(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (70) \\
&+ \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 F[\rho, \rho_s]}{\delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r})} \right) \Big|_{\rho^{SR_0}, 0} \left(\rho(\mathbf{r}) - \rho^{SR_0}(\mathbf{r}) \right) \left(\rho(\mathbf{r}') - \rho^{SR_0}(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\
&+ \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 F[\rho, \rho_s]}{\delta \rho_s(\mathbf{r}') \delta \rho_s(\mathbf{r})} \right) \Big|_{\rho^{SR_0}, 0} \rho_s(\mathbf{r}) \rho_s(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}.
\end{aligned}$$

Por otro lado, si se considera un desarrollo funcional en serie de Taylor del potencial químico de un sistema con una carga neta, alrededor del potencial químico del mismo sistema con carga neta cero, correspondiente al caso spin restringido, se obtiene, utilizando las ecs. de Euler-Lagrange y truncando a segundo orden,

$$\mu_N - \mu_N^{SR_0} = \int \left(\frac{\delta^2 F[\rho, \rho_s]}{\delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r})} \right) \Big|_{\rho^{SR_0}, 0} \left(\rho(\mathbf{r}') - \rho^{SR_0}(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}'. \quad (71)$$

Análogamente, para μ_s se obtiene

$$\mu_s - \mu_s^{SRo} = \int \left(\frac{\delta^2 F[\rho, \rho_s]}{\delta \rho_s(\mathbf{r}') \delta \rho_s(\mathbf{r})} \right) \bigg|_{\rho_s^{SRo}, 0} \left(\rho_s(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}' \quad (72)$$

donde $\mu_s^{SRo} = 0$.

A partir de la ec. 70 se puede evaluar la diferencia de energía para sistemas neutros $\{ E[\rho^o, \rho_s^o] - E[\rho^{SRo}, \rho_s^{SRo}=0] \}$, ya que substituyendo la ec. 71 y la ec. 72 en la ec. 70, para una carga neta igual a cero, haciendo uso de las ecs. de Euler-Lagrange, y recordando que $\int \rho^{SRo}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, $\int \rho^o(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, $\int \rho_s^o(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_s^o$ y $\mu_s^{SRo} = 0$, se obtiene que

$$E[\rho^o, \rho_s^o] - E[\rho^{SRo}, \rho_s^{SRo}=0] = - \frac{1}{2} N_s^o \mu_s^o. \quad (73)$$

Para determinar el potencial de ionización expresado en la ec. 67 sólo falta evaluar la diferencia de energía entre el catión $E[\rho^+, \rho_s^+]$ y el átomo neutro spin restringido $E[\rho^{SRo}, \rho_s^{SRo}]$. Procediendo de manera semejante a la descrita para llegar a la ec. 73 y recordando que en este caso:

$$\int \left(\rho^+(\mathbf{r}') - \rho^{SRo}(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}' = -1 \quad \text{y} \quad \int \rho_s^+(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = N_s^+$$

se llega a

$$I = -\mu_N^{SRo} - \frac{1}{2} (\mu_N^+ - \mu_N^{SRo}) + \frac{1}{2} N_S^+ \mu_S^+ - \frac{1}{2} N_S^o \mu_S^o. \quad (74)$$

Análogamente

$$A = -\mu_N^{SRo} - \frac{1}{2} (\mu_N^- - \mu_N^{SRo}) - \frac{1}{2} N_S^- \mu_S^- + \frac{1}{2} N_S^o \mu_S^o. \quad (75)$$

De este modo se tiene que

$$\frac{I + A}{2} = -\frac{1}{4} \left\{ 2\mu_N^{SRo} + \mu_N^+ + \mu_N^- - N_S^+ \mu_S^+ + N_S^- \mu_S^- \right\}. \quad (76)$$

$$I - A = \frac{1}{2} \left\{ \mu_N^- - \mu_N^+ + N_S^+ \mu_S^+ + N_S^- \mu_S^- - 2 N_S^o \mu_S^o \right\} \quad (77)$$

Para establecer la conexión de las ecs. 76 y 77 con el potencial químico y la dureza se hace uso de la ec. 71 evaluada para el catión

$$\mu_N^+ - \mu_N^{SRo} = \int \left(\frac{\delta^2 F[\rho, \rho_S]}{\delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r})} \right) \bigg|_{\rho^{SRo}, 0} \left(\rho^+(\mathbf{r}') - \rho^{SRo}(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}' \quad (78)$$

$$= \int \eta_{NN}^{SRo}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left(\rho^+(\mathbf{r}') - \rho^{SRo}(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}'.$$

Así, de la condición de kernel inverso,

$$\int \Delta_{NN}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \eta(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (79)$$

se obtiene, multiplicando por $\rho^+(\mathbf{r}') - \rho^{SRo}(\mathbf{r}')$, substituyendo la ec. 78 e integrando sobre \mathbf{r}' , que

$$\int \Delta_{NN}^{SRo}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \left(\mu_N^+ - \mu_N^{SRo} \right) d\mathbf{r}'' \approx \rho^+(\mathbf{r}) - \rho^{SRo}(\mathbf{r}) \quad (80)$$

y

$$\Delta_{NN}^{SRo}(\mathbf{r}) \approx \frac{\rho^+(\mathbf{r}) - \rho^{SRo}(\mathbf{r})}{\left(\mu_N^+ - \mu_N^{SRo} \right)}. \quad (81)$$

Integrando sobre \mathbf{r}

$$\Delta_{NN}^{SRo} = \int \Delta_{NN}^{SRo}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \approx \frac{-1}{\left(\mu_N^+ - \mu_N^{SRo} \right)} \quad (82)$$

y

$$\eta_{NN}^{SRo} = \frac{1}{\Delta_{NN}^{SRo}} \approx - (\mu_N^+ - \mu_N^{SRo}) \quad (83)$$

por lo tanto

$$\left(\frac{\delta\mu_N}{\delta\omega(\mathbf{r})} \right)_M = \frac{\Delta_{NN}^{SRo}(\mathbf{r})}{\Delta_{NN}^{SRo}} \approx - (\rho^+(\mathbf{r}) - \rho^{SRo}(\mathbf{r})). \quad (84)$$

Del mismo modo para el anión se puede demostrar que

$$\Delta_{NN}^{SRo} = \int \Delta_{NN}^{SRo}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \approx \frac{1}{(\mu_N^- - \mu_N^{SRo})} \quad (85)$$

$$\eta_{NN}^{SRo} = \frac{1}{\Delta_{NN}^{SRo}} \approx (\mu_N^- - \mu_N^{SRo}) \quad (86)$$

y

$$\left(\frac{\delta\mu_N}{\delta\omega(\mathbf{r})} \right)_M = \frac{\Delta_{NN}^{SRo}(\mathbf{r})}{\Delta_{NN}^{SRo}} \approx (\rho^-(\mathbf{r}) - \rho^{SRo}(\mathbf{r})) \quad (87)$$

Ahora bien, si en la ec. 84 se desprecian los efectos de relajación asociados con el paso del átomo neutro al catión, entonces

$$f^-(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta\mu_N^-}{\delta\omega(\mathbf{r})} \right)_M \approx \rho_{HOMO}^-(\mathbf{r}). \quad (88)$$

Igualmente de la ec. 87 :

$$f^+(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta\mu_N^+}{\delta\psi(\mathbf{r})} \right)_M \approx \rho_{\text{LUMO}}(\mathbf{r}). \quad (89)$$

Estas dos relaciones muestran que, bajo ciertas condiciones, la función $(\delta\mu_N/\delta\psi(\mathbf{r}))_M$ se reduce a los orbitales de frontera y, por lo tanto, el nombre de función de Fukui parece adecuado. Cabe destacar que la conexión entre $(\delta\mu_N/\delta\psi(\mathbf{r}))_M$ y los orbitales de frontera presentada en esta sección no requiere de asociar a esta cantidad con $(\delta\rho(\mathbf{r})/\delta N)_{\psi,M}$, que fué el camino seguido por Yang y Parr²³.

Para el caso de las segundas derivadas con respecto a $\rho_s(\mathbf{r})$ se tiene, de la ec. 72, que para el catión

$$\begin{aligned} \mu_s^+ &= \int \left(\frac{\delta^2 F[\rho, \rho_s]}{\delta\rho_s(\mathbf{r}')\delta\rho_s(\mathbf{r})} \right) \Bigg|_{\rho^{\text{SR}_0}, 0} \left(\rho_s^+(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}' \\ &= \int \eta_{ss}^{\text{SR}_0}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left(\rho_s^+(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (90)$$

Multiplicando la ec. de los kernels inversos

$$\int \Delta_{ss}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \eta_{ss}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (91)$$

por $\rho_s^+(\mathbf{r}')$ e integrando sobre \mathbf{r}' , substituyendo 90 y despejando se tiene

que

$$\Delta_{SS}^{SRo}(\mathbf{r}) \approx \frac{\rho_S^+(\mathbf{r}')}{\mu_S^+} \quad (92)$$

que, al integrar sobre \mathbf{r} , lleva a que

$$\Delta_{SS}^{SRo} \approx \frac{N_S^+}{\mu_S^+} \quad (93)$$

$$\eta_{SS}^{SRo} \approx \frac{\mu_S^+}{N_S^+} \quad (94)$$

y

$$\left(\frac{\delta\mu_N}{\delta\psi(\mathbf{r})} \right)_M = \frac{\Delta_{SS}^{SRo}(\mathbf{r})}{\Delta_{SS}^{SRo}} \approx \frac{\rho_S^+(\mathbf{r})}{N_S^+} \quad (95)$$

Similarmente para el anión

$$\Delta_{SS}^{SRo}(\mathbf{r}) \approx \frac{\rho_S^-(\mathbf{r}')}{\mu_S^-} \quad (96)$$

$$\Delta_{SS}^{SRo} \approx \frac{N_S^-}{\mu_S^-} \quad (97)$$

$$\eta_{SS}^{SRo} \approx \frac{\mu_S^-}{N_S^-} \quad (98)$$

y

$$\left(\frac{\delta\mu_N}{\delta\omega(\mathbf{r})} \right)_M = \frac{\Delta_{SS}^{SRo}(\mathbf{r})}{\Delta_{SS}^{SRo}} \approx \frac{\rho_S^-(\mathbf{r})}{N_S^-}. \quad (99)$$

Sí en las ec. 95 y 99 se desprecian los efectos de relajación entre el caso spin polarizado y el caso spin restringido, pero se impone la condición $N_\uparrow = N_\downarrow$, entonces estas ecs. se reducen a $\rho_{\text{HOMO}}(\mathbf{r})$ y $\rho_{\text{LUMO}}(\mathbf{r})$ respectivamente, de manera que se recuperan las ecs. 88 y 89. Si se despejan μ_N^+ , μ_N^- , μ_S^+ y μ_S^- de las ecs. 83, 86, 94 y 98, y se substituyen en las ecs. 76 y 77 se llega a que

$$\frac{I + A}{2} = -\mu_N^{SRo} + \frac{1}{4} \left[(N_S^+)^2 - (N_S^-)^2 \right] \eta_{SS}^{SRo} \quad (100)$$

y

$$I - A = \eta_{NN}^{SRo} + \frac{1}{2} \left[(N_S^+)^2 + (N_S^-)^2 \right] \eta_{SS}^{SRo} - N_S^0 \mu_S^0. \quad (101)$$

En el caso spin restringido estas expresiones se reducen a

$$\frac{I + A}{2} = -\mu_N^{SRo} \quad (102)$$

$$I - A = \eta_{NN}^{SRo} \quad (103)$$

Esto demuestra que es posible recobrar a segundo orden, y en el contexto SR, la identificación de $(I+A)/2$ con el negativo del potencial químico y la identificación de $(I-A)$ con la dureza, aún en un esquema en el que no se permite derivar con respecto a N .

En resumen, en esta sección, se ha establecido la generalización de la TFD al caso spin polarizado obteniendo criterios de reactividad química globales, locales y no locales sin invocar la N -diferenciabilidad del funcional de la densidad. Así mismo, se ha demostrado que dentro de este contexto las cantidades definidas μ_N , μ_S , η_{NN} , η_{SS} y $(\delta\mu_N/\delta\psi(\mathbf{r}))_M$ efectivamente se pueden denominar potencial químico, potencial de spin, dureza, dureza de spin y función de Fukui respectivamente.

CAPITULO III
EL METODO DE KOHN SHAM

El modelo escogido para el cálculo de los criterios de reactividad presentados en el capítulo anterior es el de Kohn y Sham³² (KS).

Dado que el funcional universal exacto es desconocido, en la práctica se acostumbra separar, de $F[\rho]$, todos los componentes que se pueden calcular exactamente, y el resto se modela. De esta manera:

$$F[\rho] = J[\rho] + G[\rho] \quad (1)$$

donde $J[\rho]$ es la energía de repulsión coulombica clásica,

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

y $G[\rho]$ es el funcional que contiene a la energía cinética $T[\rho]$ y a las energías de intercambio y correlación $K_{xc}[\rho]$,

$$G[\rho] = T[\rho] + K_{xc}[\rho]. \quad (3)$$

En el modelo de Kohn-Sham³², $T[\rho]$ se aproxima por la energía cinética de un sistema de N electrones no interactuantes, $T_s[\rho]$, la diferencia entre ésta y la energía cinética exacta se absorbe en la definición de la energía de intercambio y correlación, es decir

$$E_{xc}[\rho] = K_{xc}[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]), \quad (4)$$

donde

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^{oc} T_{si}[\rho_i] = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^{oc} \int \frac{\nabla \rho_i(\mathbf{r}) \cdot \nabla \rho_i(\mathbf{r})}{\rho_i(\mathbf{r})} d\mathbf{r}, \quad (5)$$

y

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{oc} \rho_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{oc} n_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (6)$$

Las n_i son las ocupaciones electrónicas de cada uno de los orbitales de Kohn-Sham $\{\phi_i\}$. Los orbitales de Kohn-Sham tienen densidades $\rho_i(\mathbf{r})$ que suman a la densidad exacta (ec. 6). Finalmente el funcional de energía se expresa como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \omega(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (7)$$

La forma de obtener las ecs. de KS consiste en llevar a cabo la variación sobre el conjunto de orbitales $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$, imponiendo la restricción de que formen un conjunto ortonormal. Así, substituyendo las ecs. 5 y 6 en la ec.7 y llevando a cabo la variación se llega al conjunto de ecuaciones monoeléctricas acopladas

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \omega_{ef}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (8)$$

donde

$$\omega_{ef} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \omega(\mathbf{r}). \quad (9)$$

El conjunto de ecuaciones monoeléctricas se resuelve autoconsistentemente para determinar $\{\epsilon_i\}$ y $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$. La solución de este sistema de ecuaciones conduce a la energía, a la densidad del estado basal y a todas las cantidades derivables de estas. Dentro de este esquema sólo falta modelar la energía de intercambio y correlación y en este trabajo se utiliza la aproximación local de Gunnarsson y Lundqvist³³.

III.1 CALCULO DE POTENCIALES QUIMICOS Y DUREZAS

Utilizando las ecs. 6, 7 y 8 se pueden determinar potenciales químicos, durezas, y funciones de Fukui, en el esquema N diferenciable, reconociendo que un cambio en el número de electrones corresponde, en el formalismo KS a un cambio en la ocupación del HOMO, n_H , o del LUMO, n_L . Sin embargo, debe de notarse que aunque esta teoría interpola suavemente a la energía total entre valores enteros de N, la curva real para átomos aislados a 0°K tiene pendiente discontinua (ver figura 1 en el capítulo II). Así, para la evaluación de las derivadas en el átomo neutro, A^0 , se debe considerar el proceso $A^{\delta+} \longrightarrow A^{\delta-}$ en el límite $\delta \rightarrow 0$, lo cual requiere que E sea suave sólo en la región entre $N + \delta$ y $N - \delta$. Esto establece cuales son los orbitales relevantes de acuerdo a la configuración del átomo neutro, ya que para algunos casos puede haber más de un orbital involucrado en el proceso⁴⁰.

El caso más simple de tratar dentro de este formalismo es el de átomos de capa abierta en los cuales al pasar del ión positivo, al átomo neutro y al ión negativo, se involucra un sólo orbital:

ϵ_{LUMO}			
		X	XX
ϵ_{HOMO}	XX	XX	XX
	ión positivo	átomo neutro	ión negativo

Janak³⁴ ha demostrado que la derivada de la energía total (ec. 7) con respecto a la ocupación de uno de los orbitales conduce a

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{n_j \neq n_i} = \epsilon_i \quad (10)$$

Esta expresión es válida para cualquier $E_{xc}[\rho]$ e incluye efectos de relajación. Para evaluar la derivada de E con respecto a N, se hace uso de la regla de la cadena,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\text{cs}} = \sum_{i=1}^{\text{oc}} \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{n_j \neq n_i} \left(\frac{\partial n_i}{\partial N} \right)_{n_j \neq n_i}$$

Ahora bien, si suponemos que el cambio en el número de electrones ocurre en el HOMO, entonces

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\text{cs}} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_H} \right)_{n_j \neq n_H} = \epsilon_H \quad (11)$$

y por lo tanto, utilizando la ec. 10 del capítulo II

$$\mu = -\chi = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\text{H}} = \epsilon_{\text{H}}. \quad (12)$$

Esta importante relación permite asociar al potencial químico con el eigenvalor del último orbital ocupado.

La manera más directa ³⁵ de calcular durezas de átomos de capa abierta es a través de la relación

$$\eta_{\text{NN}}^{\text{SRo}} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{\text{H}} = \left(\frac{\partial \epsilon_{\text{H}}}{\partial n_{\text{H}}} \right)_{\text{H}} \quad (13)$$

donde el cálculo de la derivada del eigenvalor con respecto a la ocupación se puede hacer en forma numérica utilizando datos de ϵ_{H} en función de n_{H} . Hemos ³⁵ desarrollado una manera más simple de evaluar estas cantidades utilizando la expresión

$$\eta_{\text{NN}}^{\text{SRo}} = \frac{1}{2} \left\langle r^{-1} \right\rangle_{\text{HOMO}}^{\text{SRo}} \quad (14)$$

que se basa en el modelo del estado de transición simulado (capítulo IV). Lo interesante de esta expresión es que las durezas así determinadas sólo requieren de información acerca del átomo neutro lo cual simplifica enormemente los cálculos.

Dentro del esquema en el que no aparecen derivadas con respecto a N , el potencial químico se expresa como $\mu = (\delta E / \delta \rho(\mathbf{r}))_{\nu}$. En el contexto KS, aplicando el principio variacional se obtiene:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) \quad (15)$$

donde μ , el multiplicador de Euler-Lagrange asociado con el requisito de número de partículas constante, es el potencial químico del sistema, uniforme en todo el espacio.

En este esquema, también, es posible demostrar que el potencial químico es exactamente el eigenvalor del último orbital ocupado ϵ_H , partiendo de que el potencial químico es constante en todo el espacio, aún a distancias grandes,

$$\mu = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (16)$$

En este límite

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \lim_{r \rightarrow \infty} \left(-\frac{1}{r} \right) = 0 \quad (17)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) \right\} = 0 \quad (18)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left(\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left(\sum_{i=1}^{oc} T_{si}[\rho_i] \right). \quad (19)$$

Como a distancias grandes el orbital dominante es el HOMO se puede simplificar la expresión anterior,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left(\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\delta T_{SH}[\rho_H]}{\delta \rho_H(\mathbf{r})}. \quad (20)$$

Ahora bien, la derivada funcional expresada en la última ecuación se puede calcular utilizando la forma funcional dada en la ec. 5. El resultado es:

$$\frac{\delta T_{SH}[\rho_H]}{\delta \rho_H(\mathbf{r})} = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho_H(\mathbf{r})|^2}{\rho_H^2(\mathbf{r})} - \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 \rho_H(\mathbf{r})}{\rho_H(\mathbf{r})}. \quad (21)$$

Por otro lado, para distancias grandes, la ec. 8 lleva a una densidad orbital de la forma³⁶ $\rho_i(\mathbf{r}) \approx \exp \{ -2(-2\varepsilon_i)^{1/2} r \}$. Substituyendo este comportamiento en la ec. 21 se obtiene que

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\delta T_{SH}[\rho_H]}{\delta \rho_H(\mathbf{r})} = \varepsilon_H \quad (22)$$

y por lo tanto, utilizando los resultados de las ecs. 17, 18 y 22 en la ec.16, se llega a que

$$\mu = \epsilon_H \quad (23)$$

que es idéntico a la ec. 12 que se obtuvo por argumentos que suponían la validez de la N diferenciabilidad. Este resultado muestra que en ambos esquemas el potencial químico de KS es igual al eigenvalor del último orbital ocupado.

En cuanto a las durezas, el resultado que se obtiene en el esquema no-N-diferenciable es equivalente y se reduce, bajo ciertas condiciones, a la misma expresión, I-A. Así, la reducción de la ec. 83 del capítulo II al caso KS-SR utilizando la ec. 23, es:

$$\eta_{NN}^{SRo} = - (\mu_N^{SR+} - \mu_N^{SRo}) = - (\epsilon_H^{SR+} - \epsilon_H^{SRo}). \quad (24)$$

La generalización del método de Kohn-Sham al caso spin polarizado^{14,28-29} en ausencia de un campo magnético externo puede ser escrita como:

$$E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = T_s[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] + J[\rho] + E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] + \int \psi(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (25)$$

donde $T_s[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$ se define de manera análoga a la ec. 5,

$$\begin{aligned}
T_s[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] &= \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \sum_{i=1}^{oc} T_{s i \sigma}[\rho_{i\sigma}] \\
&= \frac{1}{8} \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \sum_{i=1}^{oc} \int \frac{\nabla \rho_{i\sigma}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \rho_{i\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{i\sigma}(\mathbf{r})} d\mathbf{r},
\end{aligned} \tag{26}$$

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{oc} \rho_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{oc} n_{i\sigma} |\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2 \tag{27}$$

y

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\uparrow(\mathbf{r}) + \rho_\downarrow(\mathbf{r}) \tag{28a}$$

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \rho_\uparrow(\mathbf{r}) - \rho_\downarrow(\mathbf{r}). \tag{28b}$$

Imponiendo las restricciones de ortonormalidad del conjunto de spin orbitales se llega a las ecs. de Euler-Lagrange

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \omega_{ef}^\sigma(\mathbf{r}) \right] \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \tag{29}$$

donde

$$\omega_{ef}^\sigma = \frac{\delta E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})} + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \omega(\mathbf{r}). \tag{30}$$

La generalización del teorema de Janak al caso SP es

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_{i\sigma}} \right)_{n_j \neq n_{i\sigma}} = \varepsilon_{i\sigma} \tag{31a}$$

de aquí que

$$\mu_{\sigma} = \left(\frac{\partial E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\partial N_{\sigma}} \right)_{\omega} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_{H\sigma}} \right)_{n_j \neq n_{H\sigma}} = \varepsilon_{H\sigma} \quad (31b)$$

con lo cual

$$\mu_{\uparrow} = \varepsilon_{H\uparrow} \quad \text{y} \quad \mu_{\downarrow} = \varepsilon_{H\downarrow} \quad (32)$$

o bien, utilizando las ecs. 38a y 38b del capítulo II,

$$\mu_N = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_{H\uparrow} + \varepsilon_{H\downarrow} \right) \quad (33a)$$

y

$$\mu_S = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_{H\uparrow} - \varepsilon_{H\downarrow} \right) \quad (33b)$$

La reducción del caso spin polarizado al caso spin restringido demanda que $\varepsilon_{H\uparrow}$ y $\varepsilon_{H\downarrow}$ sean el mismo orbital (el correspondiente al caso spin restringido).

El cálculo de las durezas en el caso N-diferenciable puede obtenerse por diferenciación numérica de los eigenvalores al combinar la ec. 31 con la ec. 48a del capítulo II,

$$\eta_{NN} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{N_S, \omega, B} = \left(\frac{\partial \mu_N}{\partial N} \right)_{N_S, \omega, B} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial (\varepsilon_{H\uparrow} + \varepsilon_{H\downarrow})}{\partial N} \right)_{N_S, \omega, B} \quad (34a)$$

$$\eta_{SS} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N_S^2} \right)_{N, \omega, B} = \left(\frac{\partial \mu_S}{\partial N_S} \right)_{N, \omega, B} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial (\varepsilon_{H\uparrow} - \varepsilon_{H\downarrow})}{\partial N_S} \right)_{N, \omega, B} \quad (34b)$$

Estos cálculos no son simples, porque pueden involucrar estados excitados difíciles de evaluar, dependiendo del punto de referencia seleccionado para el cálculo de las derivadas. Si el punto de referencia corresponde a $N_s = 0$, entonces $\eta_{NN} = \eta_{NN}^{SR_0}$, y $\eta_{ss}^{SR_0}$ se puede estimar en términos de la diferencia de energía total de los casos spin polarizado y spin restringido. Es decir, si se lleva a cabo un desarrollo en serie de Taylor alrededor de algún punto de referencia, la cantidad $N - N_0$ representa el cambio en el número total de electrones, y $N_s - N_{s_0}$ representa el cambio en el número total de electrones desapareados. La energía total queda entonces expresada, a segundo orden, como:

$$\begin{aligned}
E(N, N_s) &= E(N, N_s)|_0 + (N - N_0) \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N_s}|_0 + (N_s - N_{s_0}) \left(\frac{\partial E}{\partial N_s} \right)_{N}|_0 \\
&+ \frac{1}{2!} \left[(N - N_0)^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{N_s}|_0 + 2(N - N_0)(N_s - N_{s_0}) \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial N_s} \right) \right]_0 \quad (35) \\
&+ (N_s - N_{s_0})^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N_s^2} \right)_{N}|_0 + \dots
\end{aligned}$$

Sin embargo, cuando el estado de referencia es un estado sin magnetizar, o sea spin restringido (SR), tal que $N_{s_0} = 0$, las derivadas impares de E con respecto a N_s se anulan por simetría, obteniéndose:

$$E(N, N_s) = E^{SR_0}(N, 0) + (N - N_0) \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{N_s} \Big|_{SR} + \quad (36)$$

$$\frac{1}{2!} \left[(N - N_0)^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{N_s} \Big|_{SR} + (N_s)^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N_s^2} \right)_{N_s} \Big|_{SR} \right] + \dots$$

Con los parámetros de reactividad definidos en las ecs. 43a, 46a y 46b del capítulo II, en la ec. 36 se llega a

$$E(N, N_s) = E^{SR_0}(N, 0) + (N - N_0) \mu_N^{SR_0} + \quad (37)$$

$$\frac{1}{2} (N - N_0)^2 \eta_{NN}^{SR_0} + \frac{1}{2} (N_s)^2 \eta_{ss}^{SR_0} + \dots$$

La ec. 37 nos permite estimar $\eta_{ss}^{SR_0}$, ya que si N_0 es igual a N ,

$$\eta_{ss}^{SR_0} = 2 \frac{E^{SP}(N, N_s) - E^{SR_0}(N, 0)}{N_s^2} \quad (38)$$

En esta expresión la diferencia $E^{SP}(N, N_s) - E^{SR_0}(N, 0)$ es una cantidad negativa y representa la diferencia de energía promedio entre multipletes. Cabe señalar que Slater³⁷ identificó al lado derecho de la ec 38, en el método χ_α , con la aparición de estados ferromagnéticos si la densidad de estados al nivel de Fermi es mayor que el inverso de la segunda derivada de la energía con respecto a N_s ($\eta_{ss}^{SR_0}$).

Es interesante observar que si se utilizan las ecs. 37 y 38, se puede demostrar que el primer potencial de ionización,

$$I = E(\text{i3n positivo}) - E(\text{3tomo neutro})$$

$$= I^{\text{SR}} + [(N_s^+)^2 - (N_s^0)^2] \eta_{ss}^{\text{SRo}} ; \quad (39)$$

y la afinidad electr3nica:

$$A = E(\text{3tomo neutro}) - E(\text{i3n negativo})$$

$$= A^{\text{SR}} + [(N_s^0)^2 - (N_s^-)^2] \eta_{ss}^{\text{SRo}}. \quad (40)$$

Estas expresiones permiten analizar el comportamiento de I y de A en t3rminos de dos contribuciones, una debida al cambio en el n3mero de electrones, y la otra debida al cambio de la polarizaci3n del spin, a segundo orden.

Ahora bien, siguiendo un camino similar al desarrollado para llegar al resultado de la ec. 23, es posible mostrar que en el caso SP del esquema no-N-diferenciable,

$$\mu_{\uparrow} = \epsilon_{H\uparrow} \quad \text{y} \quad \mu_{\downarrow} = \epsilon_{H\downarrow} \quad (41)$$

y

$$\mu_N = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{H\uparrow} + \epsilon_{H\downarrow} \right) \quad \text{y} \quad \mu_S = \frac{1}{2} \left(\epsilon_{H\uparrow} - \epsilon_{H\downarrow} \right) \quad (42)$$

que es id3ntico al esquema de N-diferenciabilidad.

Como se describi3 en el cap3tulo II, el c3lculo de las durezas generalizadas en el esquema no-N-diferenciable depende de la trayectoria de la transferencia de carga y del punto que se tome como referencia al evaluarlos. Dado que en el m3todo de KS con el potencial local de Gunnarsson y Lundqvist, el c3lculo de aniones es pr3cticamente

imposible, en este trabajo se determinan las durezas generalizadas siguiendo la trayectoria para la transferencia de carga desde el catión hacia el átomo neutro, y como punto de referencia se elige el caso spin restringido. Así, utilizando las ecs. 83 y 94 del capítulo II, junto con los resultados de las ecs. 23 y 42 de este capítulo se obtiene

$$\eta_{NN}^{SRo} = - (\mu_N^+ - \mu_N^{SRo}) = - \left[\frac{1}{2} \left(\epsilon_{H\uparrow}^+ + \epsilon_{H\downarrow}^+ \right) - \epsilon_H^o \right] \quad (43)$$

y

$$\eta_{SS}^{SRo} = \frac{\mu_s^+}{N_s^+} = \frac{1}{2} \frac{(\epsilon_{H\uparrow}^+ - \epsilon_{H\downarrow}^+)}{N_s^+} \quad (44)$$

Las relaciones presentadas en esta sección muestran como se pueden determinar potenciales químicos y durezas en términos de cantidades obtenidas por medio de cálculos Kohn-Sham. En la siguiente sección se presentan resultados.

III.2 RESULTADOS Y DISCUSION

La información obtenida para los índices de reactividad global dentro del esquema en el que se permite derivar con respecto a N se reporta en las Tablas I y II. En todos los casos se utilizó el método Kohn-Sham con la aproximación local al intercambio de Gunnarsson y Lundqvist³³. Se presentan resultados para átomos de capa abierta con número atómico entre 2 y 54. Como ejemplos de aplicación de los índices de reactividad se determinan el primer potencial de ionización y la afinidad electrónica. Los resultados de estas cantidades se presentan

en las tablas III y IV.

En la Tabla I se presentan el potencial químico debido a la transferencia de carga, μ_N , el potencial químico de spin, μ_s y, en la última columna, el resultado del cálculo para el potencial químico en el caso spin restringido. Se puede observar que μ^{SR} contiene todas las características tradicionales de la electronegatividad, es decir, ésta aumenta conforme crece el número atómico en un período de la tabla periódica y disminuye a lo largo de una familia. Así pues los valores más grandes de μ^{SR} corresponden a la familia de los halógenos, mientras que los valores menores corresponden a la familia de los metales alcalinos. También se puede observar que $\mu_N \approx \mu^{SR}$.

En cuanto a los potenciales de spin, se puede notar que estos datos se comportan de la manera esperada. Todos ellos son negativos debido a que en la curva E versus N_s , el punto $N_s = 0$ corresponde a un máximo. En valor absoluto, la familia del nitrógeno es la que presenta el mayor valor de μ_s , mientras que la familia del boro es la que presenta los valores menores. Es decir, a lo largo de un período de la tabla periódica los valores de μ_s se incrementan y empiezan a disminuir cuando se rebasa la configuración de capa semillena.

En la tabla II se presentan resultados para las durezas η_{NN} y η_{SS} .

En la segunda columna se reportan valores de η_{NN} obtenidos con la ec. 13, la tercera columna muestra la dureza de spin calculada con la ec. 38, mientras que en la última columna se reportan las durezas obtenidas vía la aproximación dada por la ec 14. Es interesante observar que las tendencias concuerdan con el conocimiento empírico que se tiene sobre esta propiedad (ver sección I.2). Además se puede observar que la aproximación en términos del valor esperado de r^{-1} del HOMO,

concuenda muy bien con los valores obtenidos mediante diferenciación numérica, ec. 13.

Ahora bien, dada la abundancia de escalas empíricas de potencial químico por transferencia de carga (χ) y la escasez de escalas de potencial de spin, en este trabajo se valoran estas cantidades, junto con las η_{NN} y η_{SS} , aplicándolas al cálculo de potenciales de ionización y afinidades electrónicas, ya que éstos se pueden comparar con los valores experimentales. La evaluación de I y A se realiza, en este trabajo, con la ayuda del desarrollo en serie para la energía en función del número de electrones y el número de spin. Para el cálculo de estas cantidades (ecs 39 y 40) se hizo uso de la dureza de spin calculada con la ec. 38.

En relación a los valores obtenidos para el potencial de ionización, ec. 39, es notable observar, en la tabla III, que cuando I^{SR} es considerado como $\mu_N^{SRo} + \eta_{NN}^{SRo}$, donde η_{NN}^{SRo} es evaluada como la derivada numérica, ec. 13, $I_{calculada}$ es muy cercana a los valores de $I_{experimental}$, siendo el error cometido siempre es menor que un eV. En la tercera columna se reportan los potenciales de ionización cuando las durezas estan dadas por la ec. 14. Puede notarse que, también en este caso, los valores obtenidos concuerdan satisfactoriamente con los valores experimentales.

Para las afinidades electrónicas se encuentran conclusiones similares. En la tabla IV se presentan las afinidades electrónicas calculadas mediante la ec. 40. El cálculo de A^{SR} se efectuó con la relación $A^{SR} = \mu_N^{SRo} - \eta_{NN}^{SRo}$. En la columna llamada A_{NUM} la dureza se calculó con la ec. 13, mientras que en la siguiente columna se utilizó la ec. 14. Puede notarse que los errores relativos cometidos en el

cálculo de A son mucho mayores que en el caso de los potenciales de ionización, lo cual es de esperarse ya que el cálculo de la afinidad electrónica requiere de la inclusión de derivadas de orden superior. La relevancia de los parámetros de reactividad calculados se manifiesta con los excelentes resultados obtenidos en el cálculo de I y A .

Los cálculos de durezas en el esquema que elude el problema de N -diferenciabilidad se reportan en la tabla V . Esta tabla presenta evidencia numérica de que las cantidades definidas con las ecs 43 y 44 son efectivamente durezas generalizadas, ya que estas cantidades se comportan manteniendo las características y tendencias ya conocidas. Además esto es confirmado en la aplicación de estas cantidades al cálculo de I (tabla VI) con la ec. 74 del capítulo II.

Tabla I. Potenciales químicos de átomos en el estado basal (en eV).

Atomo	μ_N^a	$-\mu_s^b$	μ^{SR^c}
Li	2.654	0.898	2.991
B	3.748	0.781	3.921
C	5.107	1.706	5.659
N	6.462	2.725	7.515
O	9.129	1.975	9.503
F	11.546	1.044	11.628
Na	2.656	0.787	2.932
Al	2.840	0.511	2.947
Si	4.062	1.050	4.364
P	5.291	1.618	5.831
S	7.178	1.100	7.370
Cl	8.950	0.562	8.991
K	2.325	0.589	2.519
Ga	2.821	0.505	2.926
Ge	3.999	0.980	4.270
As	5.133	1.449	5.592
Se	6.771	0.946	6.929
Br	8.264	0.469	8.296
Rb	2.253	0.531	2.422
In	2.841	0.445	2.966
Sn	3.899	0.845	4.114
Sb	4.897	1.228	5.257
Te	6.269	0.788	6.392
I	7.509	0.385	7.534

^a potencial químico calculado con la ec. 33a

^b potencial de spin calculado con la ec. 33b

^c potencial químico spin restringido calculado con la ec. 12

Tabla II. Durezas de átomos en el estado basal (en eV).

Atomo	^a η_{NN}	^b $-\eta_{SS}$	^c $\frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_H$
Li	4.72	0.68	4.86
B	8.16	0.50	8.22
C	10.00	0.62	10.54
N	11.80	0.68	12.84
O	13.54	0.72	15.10
F	15.24	0.72	17.34
Na	4.60	0.56	4.44
Al	5.60	0.32	5.38
Si	6.80	0.36	6.66
P	7.92	0.38	7.88
S	8.98	0.46	9.06
Cl	10.00	0.40	10.20
K	3.84	0.46	3.60
Ga	5.74	0.26	5.34
Ge	6.66	0.36	6.24
As	7.48	0.34	7.06
Se	7.84	0.34	8.24
Br	8.96	0.33	8.58
Rb	3.66	0.42	3.36
In	5.34	0.34	4.78
Sn	6.04	0.29	5.44
Sb	6.64	0.39	6.02
Te	7.22	0.28	6.58
I	7.74	0.27	7.10

^a η_{NN} calculada con la ec. 13 del texto.

^b η_{SS} calculada con la ec. 38 del texto.

^c calculada con el modelo simple fundamentado en los efectos de apantallamiento, ec. 14 del texto.

Tabla III. Potenciales de ionización (en eV).

Atomo	$I_{\text{NUM}}^{\text{a}}$	$I \langle r^{-1} \rangle_i^{\text{b}}$	$I_{\text{EXP}}^{\text{c}}$
Li	5.69	5.76	5.39
B	8.25	8.28	8.30
C	11.59	11.86	11.26
N	15.12	15.64	14.54
O	14.47	15.25	13.61
F	18.17	19.22	17.42
Na	5.51	5.43	5.14
Al	5.92	5.81	5.98
Si	8.31	8.59	8.15
P	10.74	10.72	10.48
S	10.71	10.75	10.36
Cl	13.39	13.49	13.01
K	4.67	4.55	4.34
Ga	5.93	5.73	6.00
Ge	8.14	7.93	7.90
As	10.18	9.97	9.81
Se	10.00	10.20	9.76
Br	12.27	12.08	11.84
Rb	4.47	4.32	4.18
In	5.67	5.49	5.79
Sn	7.58	7.28	7.34
Sb	9.58	9.20	8.64
Te	9.31	8.99	9.01
I	11.00	10.68	10.41

^a I_{NUM} ec. 39 del texto con $I^{\text{SR}} = \mu_{\text{N}} + \eta_{\text{NN}}$, y η_{NN}

evaluada con la ec. 13

^b igual al caso a, pero la dureza se evalúa con la ec. 14

^c Valores experimentales tomados de C.E. Moore, NSRDS-NBS 34, Natl. Bur. Stand, Washington D.C., 1970.

Tabla IV. Afinidades electrónicas(en eV).

Atomo	^a A _{NUM}	A $\langle r^{-1} \rangle_i^a$	^b A _{EXP}
Li	0.29	0.22	0.62
B	0.59	0.56	0.28
C	2.21	1.94	1.27
N	-0.08	-0.60	0.00
O	1.65	0.87	1.46
F	3.65	2.60	3.40
Na	0.35	0.74	0.55
Al	0.63	0.74	0.44
Si	2.56	2.29	1.39
P	0.97	0.94	0.75
S	2.19	2.15	2.08
Cl	3.79	2.69	3.62
K	0.37	0.49	0.50
Ga	1.25	0.65	0.30
Ge	1.84	2.05	1.20
As	1.00	1.21	0.80
Se	2.50	2.30	2.02
Br	3.65	3.93	3.36
Rb	0.39	0.54	0.49
In	0.76	1.25	0.30
Sn	1.84	2.14	1.25
Sb	0.94	1.25	0.40
Te	2.37	2.69	1.05
I	3.50	3.83	3.06

^aA^{SR} = $\mu_N - \eta_{NN}$. Ver pie de tabla III.

^bValores experimentales tomados de H. Hotop y W.C. Lineberger

J.Phys. Chem. Ref. Data Suppl. 4, 539 (1975).

Tabla V. Durezas de átomos en el estado basal (eV).

Atomo	η_{NN}^a	$-\eta_{ss}^b$
Li	3.578	0.898
B	9.807	0.781
C	11.575	0.853
N	13.025	0.908
O	14.289	0.987
F	16.782	1.044
Na	4.162	0.787
Al	6.415	0.511
Si	7.527	0.525
P	8.446	0.539
S	9.268	0.550
Cl	10.645	0.562
K	3.657	0.589
Ga	6.605	0.505
Ge	7.363	0.490
As	7.971	0.483
Se	8.510	0.473
Br	9.485	0.469
Rb	3.555	0.531
In	6.003	0.445
Sn	6.578	0.422
Sb	7.030	1.021
Te	7.426	0.394
I	8.152	0.385

^aEc. 83 del capítulo II

^bec. 94 del capítulo II.

Tabla VI. Potenciales de ionización (en eV).

Atomo	I^a	I_{EXP}^b
Li	5.23	5.39
B	9.21	8.30
C	12.73	11.26
N	16.30	14.54
O	14.18	13.61
F	18.45	17.42
Na	5.41	5.14
Al	6.41	5.98
Si	8.92	8.15
P	11.40	10.48
S	10.63	10.36
Cl	13.47	13.01
K	4.64	4.34
Ga	6.48	6.00
Ge	8.69	7.90
As	10.79	9.81
Se	10.00	9.76
Br	12.34	11.84
Rb	4.46	4.18
In	6.15	5.79
Sn	8.04	7.34
Sb	11.32	8.64
Te	9.12	9.01
I	11.03	10.41

^aSubstituyendo las ecs. 23, 43 y 44 en la ec. 74 del capítulo II.

^breferencia c de la tabla III.

CAPITULO IV

ESTADO DE TRANSICION SIMULADO^{35,38}

En este capítulo se describe el cálculo de energías de ionización y ciertas diferencias de energía como ejemplos de aplicación de algunos de los índices de reactividad determinados en el capítulo II, a través de un modelo simple basado en efectos de apantallamiento.

En la teoría Kohn-Sham la derivada de la energía con respecto al número de electrones del i -ésimo orbital, esta dada por el multiplicador de Euler-Lagrange, ϵ_i ³⁴,

$$\left(\frac{\partial E[\rho]}{\partial n_i} \right)_{n_j = n_i} = \epsilon_i. \quad (1)$$

Utilizando esta expresión, junto con el teorema del valor medio, es posible determinar diferencias de energía por el método que se conoce como del estado de transición (ET)³⁷. El estado de transición corresponde a la configuración electrónica que se encuentra en el punto medio entre las configuraciones del estado inicial y final: por ejemplo, el ET para la energía de ionización de un electrón en el i -ésimo orbital de un átomo neutro es el obtenido removiendo medio electrón del i -ésimo orbital, y su energía es, de acuerdo a la ecuación 1, el i -ésimo eigenvalor proveniente de un cálculo autoconsistente para tal configuración. La buena concordancia entre los potenciales de ionización calculados y los resultados experimentales^{3,38-43} sugiere que este procedimiento toma en cuenta efectos de relajación y de correlación⁴²,

lo cual es una mejora apreciable con respecto a los valores obtenidos utilizando el teorema de Koopmans⁴⁴ ya que estos no contienen efectos de relajación por la remoción del electrón del átomo neutro.

Sin embargo, en el estado de transición se requiere de un cálculo autoconsistente para un átomo, en el cual se ha removido medio electrón. En este capítulo se presenta un modelo simple basado en efectos de apantallamiento, para simular los efectos del ET a partir de las propiedades del estado basal del sistema.

El punto de partida es el de suponer que la interacción coulombica y la de intercambio se puede reemplazar por una constante de apantallamiento promedio $S(n_i)$, cuyo valor depende del número de ocupación del i -ésimo orbital, n_i . Así, la ecuación monoeléctronica toma la forma

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z - S(n_i)}{r} \right] \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (2)$$

y por lo tanto

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

donde ν_i es el número cuántico principal del i -ésimo orbital.

Se sigue de la ec. (2) que la diferencia entre el eigenvalor del átomo neutro $\epsilon_i(n_i^0)$ y el eigenvalor correspondiente al ET $\epsilon_i(n_i^T)$ está dada por

$$\epsilon_i(n_i^T) - \epsilon_i(n_i^0) = \frac{1}{2} \frac{[Z - S(n_i^0)]^2 - [Z - S(n_i^T)]^2}{\nu_i^2} \quad (4)$$

En este punto es importante recordar que el potencial efectivo se comporta como $-Z/r$ cuando $r \rightarrow 0$ y como $-(Z-N+1)/r$ cuando $r \rightarrow \infty$. La media aritmética entre estos dos extremos es $-[Z - \frac{1}{2}(N-1)]/r$, la cual produce una constante de apantallamiento de la forma $S(n_i) \approx (N-1)/2$, de aquí que:

$$S(n_i^T) - S(n_i^o) = \frac{1}{2} (n_i^T - n_i^o). \quad (5)$$

Ahora en este punto, recordamos⁹ que el valor promedio $\langle r^{-1} \rangle$ para un orbital hidrogenoide está dado por

$$\langle r^{-1} \rangle_i = \frac{Z - S(n_i)}{\nu_i^2}. \quad (6)$$

con lo que podemos reescribir 4 en la forma

$$\varepsilon_i(n_i^T) = \varepsilon_i(n_i^o) + \frac{1}{2}(n_i^T - n_i^o) \langle r^{-1} \rangle_i - \frac{(n_i^T - n_i^o)^2}{8\nu_i^2} \quad (7)$$

la cual da el eigenvalor del ET en términos de los números de ocupación y de las cantidades ε_i y $\langle r^{-1} \rangle_i$ que dependen exclusivamente del estado basal.

Para la energía de ionización I_i , $(n_i^T - n_i^o) = -\frac{1}{2}$,

$$I_i = -\varepsilon_i^o + \frac{1}{4} \langle r^{-1} \rangle_i^o + 1/32 \nu_i^2. \quad (8)$$

Sí i corresponde al último orbital ocupado, como $\chi = -\varepsilon_i$ podemos ver, de la ec. 7, que η_{NN}

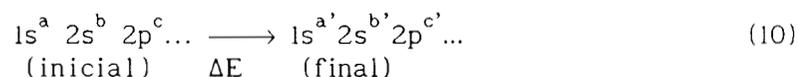
$$\eta_{NN} = \frac{1}{2} \langle r^{-1} \rangle_{\text{HOMO}}^0 \quad (9)$$

que es precisamente la ec. 14 del capítulo III.

IV.1 RESULTADOS

Los resultados obtenidos con la ec. 8 se presentan en la tabla VII, donde se comparan con los valores obtenidos por medio del ET y Koopmans. Puede verse que el estado de transición simulado (ec. 8) concuerda bastante bien con el ET, y produce mejores resultados para los orbitales internos que la aproximación de Koopmans.

El modelo presentado también puede ser aplicado en la determinación de energías de excitación. Esto es, si los estados inicial y final del átomo, para un proceso dado, son



entonces el ET está definido como $1s^{(a+a')/2} 2s^{(b+b')/2} 2p^{(c+c')/2} \dots$ donde a, b, c representan los números de ocupación. De acuerdo a la ec. 1, la energía para tal transición está dada por

$$\Delta E = (a'-a)\varepsilon(n_{1s}^T) + (b'-b)\varepsilon(n_{2s}^T) + (c'-c)\varepsilon(n_{2p}^T) + \dots \quad (11)$$

donde $\varepsilon(n_i^T)$ son los multiplicadores de Lagrange en el estado de transición. Sustituyendo la ec. 7 en la ec. 10 se pueden estimar

energías de excitación utilizando solo información del átomo en el estado basal.

En la tabla VIII se presentan los resultados obtenidos para energías de transición multielectrónica producidas por rayos X. Puede verse que en general, el ET simulado concuerda mejor con los resultados obtenidos con el ET y con los obtenidos directamente por diferencias de energías totales que con los obtenidos con la aproximación de Koopmans.

En general se puede concluir que la presente aproximación puede ser muy útil para determinar energías de ionización y de transición usando únicamente información del átomo neutro.

Tabla VII. Energías de ionización orbital para algunos átomos (eV).

Atomo	Orbital	Exp ^a	Koopmans ^b	ET ^b	Este trabajo ^b
He	1s	24.60	29.71	26.73	28.17
Be	1s	121.09	137.89	128.75	133.01
	2s	9.33	10.07	9.18	9.25
Ne	1s	870.22	909.68	877.29	894.87
	2s	48.43	49.59	45.17	47.11
	2p	21.58	26.38	22.27	23.28
Ar	1s	3205.80	3253.74	3205.70	3225.55
	2s	326.27	324.47	312.47	319.07
	2p	250.62	264.08	250.74	254.67
	3s	29.39	32.21	29.78	30.31
	3p	15.75	17.26	15.52	15.56

^aValores tomados de H.S. Brandi, M.M. De Matos Y R. Ferreira. Chem. Phys. Lett. 73, 597 (1980).

^bLos datos fueron obtenidos de cálculos autoconsistentes χ_{α} usando los valores de α reportados en K.Schwartz Phys Rev B5, 2466 (1972). Para la aproximación de Koopmans en el método χ_{α} ver K.D. Sen, Z. Naturforsch 34a, 901 (1979). La columna titulada "Este trabajo" fue determinada utilizando la ec. 8 del texto.

Tabla VIII. Comparación de energías de transición de dos y tres electrones producidas por rayos X (eV)^a.

Atomo	(Estado inicial,final)	Koopmans	ET ^b	Este trabajo
N	(1s ⁻² 2p ⁻¹ , 2s ⁻¹ 2p ⁻²)	838.66	875.94	903.42
Ne	(1s ⁻² 2p ⁻² , 2s ⁻¹ 2p ⁻³)	1743.45	1801.95	1810.38
K	(1s ⁻² 2p ⁻⁴ , 2s ⁻¹ 2p ⁻⁵)	6622.21	6916.91	6617.04
Fe	(1s ⁻² 2p ⁻² , 2s ⁻¹ 2p ⁻³)	12688.77	12994.90	12828.36
Ni	(1s ⁻² 2p ⁻² , 2s ⁻¹ 2p ⁻³)	14788.14	15124.75	15102.71
Si	(1s ⁻¹ 2p ⁻¹ , 2s ⁻²)	1693.92	1675.96	1637.86
Ca	(1s ⁻¹ 2p ⁻¹ , 2s ⁻²)	3576.69	3563.90	3490.70
Ti	(1s ⁻¹ 2p ⁻¹ , 2s ⁻²)	4366.91	4356.85	4270.86
Si	(1s ⁻¹ 2p ⁻² , 2p ⁻³)	1857.19	1600.85	1777.46
Ca	(1s ⁻¹ 2p ⁻² , 2p ⁻³)	3859.15	3280.90	3738.06

^aVer pie de tabla I.

^bValores tomados de K.D. Sen. J Phys B11, L577 (1978).

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado evidencia de que la teoría de funcionales de la densidad provee, además de una descripción cuantitativa de la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos, una descripción de criterios de reactividad química en concordancia con los resultados tradicionales publicados en la literatura. Sin embargo, falta considerar una multitud de factores antes de poder describir la trayectoria de reacción. Este es un primer paso en esa dirección.

La teoría de funcionales de la densidad aborda el tema de reactividad química definiendo una serie de funciones de respuesta inicial y establece la conexión con los conceptos tradicionales, así mismo introduce una jerarquía de índices de reactividad global, local y no-local.

Mediante la extensión de la TFD al caso spin polarizado se pueden analizar, en forma separada, los efectos por transferencia de carga y los efectos por la redistribución de carga debidos a cambios en el número de spin. Normalmente los estudios experimentales efectuados en esta dirección, miden los efectos concertados de ambas cantidades. Lo novedoso en esta tesis es incorporar formalmente y de manera explícita los efectos debidos a cambios en N_s .

Otro aspecto importante en este trabajo es la demostración de que no es necesario invocar la N -diferenciabilidad ya que, tanto en el caso

spin polarizado como en el caso spin restringido, es posible rescatar la descripción de criterios de reactividad química sin tener que derivar con respecto a N . Por otro lado, en el formalismo presentado en el capítulo II todas las cantidades que aparecen provienen de la teoría exacta de funcionales de la densidad, y no dependen, ni de una descripción de tipo orbital, ni de aproximaciones de tipo partículas independientes. Sin embargo, es interesante señalar que la evaluación de los diversos criterios en el esquema en el que no se recurre a la N -diferenciabilidad, puede llevarse a cabo utilizando los métodos tradicionales de la química cuántica. Este hecho permitirá hacer uso, en un futuro cercano, de los criterios desarrollados en este trabajo en sistemas de interés experimental, aún cuando no se conozca el funcional exacto.

BIBLIOGRAFIA

1. G. Klopman (Ed.), *Chemical reactivity and reactions paths*. Wiley, New York, 1974.
2. R.G. Pearson, *Hard and soft acids and bases*. Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, PA, 1973.
3. a) K.D. Sen, C.K. Jorgensen (Eds), *Electronegativity. Structure and bonding* 66, 1987.
b) L. Pauling, *The nature of the chemical bond*. 3a. Ed. Cornell University Press, New York, 1960.
c) R.T. Sanderson, *Science* 121, 207 (1955).
4. a) B.M. Deb (Ed.), *The force concept in Chemistry* Van Nostrand Reinhold Co. New York, 1981.81.
b) P. Politzer y D.G. Truhlar (Eds.), *Chemical Applications of atomic and molecular electrostatic potentials*, Plenum, New York, 1981.
5. R.P. Iczkowski y J.C. Magrave, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3547 (1961).
6. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 2, 782 (1934).
7. K. Fukui, *Theory of orientation and stereoselection*. Springer Verlag, New York, 1973.
8. K. Fukui, T. Yonezawa y H. Shingu, *J. Chem. Phys.* 20, 722 (1952).
9. J.P. Lowe, *Quantum Chemistry*. Academic Press, New York, 1978.
10. R. Bonaccorsi, E. Scrocco, y J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* 52, 5270 (1970).
11. a) J.C. Stoddart, *J. Phys. C* 8, 3391 (1975).
b) A. Vela. *Tesis Doctorado*, UAM-Itztapalapa, México, 1988.

12. R.O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. of Mod. Phys.* 61, 689 (1989).
13. R.G. Parr y W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.
14. W. Kohn y P. Vashishta. *Theory of the inhomogeneous electron gas*. S. Lundqvist, y N.H. March (Eds.), Plenum Press, New York, 1983.
15. R. Ehrdal y V. H. Smith. Jr.(Eds.), *Density Matrices and Density Functionals*, R. Reidel Publ. Co, Dordrecht 1987.
16. P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
17. R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy y W. Palke, *J. Chem. Phys.* 68, 3801 (1978).
18. R.G. Parr, y R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 7512 (1983).
19. W. Yang y R.G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 82, 6723 (1985).
20. M. Berkowitz y R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* 88, 2554 (1988).
21. a) R.G. Parr, *Ann. Rev. Chem.* 34, 631 (1983).
b) S.K. Ghosh, M. Berkowitz y R.G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 81, 8028, (1984).
c) R. F. Nalewajski y R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* 77, 399 (1982).
22. M. Berkowitz, S.K. Ghosh y R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 6811 (1985).
23. W. Yang y R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 4049 (1984).
24. J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy y J.L. Balduz, *Phys. Rev. Letts.* 49, 1691 (1982).
25. N.D. Mermin, *Phys. Rev. A* 137, 1441 (1965).
26. E.P. Gyftopoulos y G.M. Hatsopoulos, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 60, 786 (1968).
27. R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.* 64, 561 (1987).

28. S. H. Vosko, J.P. Perdew, *Can. J. Phys.* 53, 1385 (1975).
29. U. von-Barth y L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
30. a) M. Galván, A. Vela y J.L. Gázquez, *J. Phys. Chem.* 92, 6470 (1988).
b) M. Galván, *Tesis Doctorado*, UAM-Iztapalapa, México, 1988.
31. J.L. Gázquez, M. Galván y A. Vela, *Theochem* (sometido).
32. W. Kohn y L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1143 (1965).
33. O. Gunnarsson y B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13, 4274 (1976).
34. J.F. Janak, *Phys. Rev. B* 18, 7165 (1978).
35. J.L. Gázquez y E. Ortiz, *J. Chem. Phys.* 81, 2741 (1984).
36. N.C. Handy, M.T. Marron y M.Y. Silverstone, *Phys. Rev.* 180, 45 (1969).
37. J.C. Slater. *Quantum theory of molecules and solids*. Vol 4. McGraw Hill, New York, 1974.
38. J.L. Gázquez , E. Ortiz y J. Robles, *Chem. Phys. Letts.* 109, 394 (1984).
39. a) K.D. Sen, *J. Phys. B* 11, L577 (1978); *J. Chem. Phys.* 71, 1035 (1979); *J. Chem. Phys.* 73, 4704 (1980); *J. Chem. Phys.* 75, 5971 (1981).
b) K.D. Sen, P. C. Schmidt y Weiss, *J. Chem. Phys.* 75, 1037, (1981).
40. a) L.J. Bartolotti, S.R. Gadre y R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2945 (1980).
b) J. Robles y L.J. Bartolotti, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 3723 (1984).
41. J. Schwartz, *J. Phys. B* 11, 1339 (1979).
42. N.H. Beebe, *Chem Phys Letts.* 19, 290 (1973).
43. Y. Guo y M.A. Whitehead, *Phys. Rev. A* 39, 2317 (1989).
44. T.A. Koopmans, *Physica* 1, 104 (1932).