

**ESTUDIO DEL FUNCIONAL DE  
HOHENBERG Y KOHN APLICADO  
A SISTEMAS ATOMICOS.**

**TESIS QUE PRESENTA:  
Jorge Garza Olguín**



para la obtención del grado de Maestro en Física.

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
IZTAPALAPA.**

C. B. I.

ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL AREA DE  
QUIMICA CUANTICA DEL DEPARTAMENTO DE  
QUIMICA BAJO LA DIRECCION DEL DOCTOR  
JUVENCIO ROBLES GARCIA.

EL EXAMEN DE GRADO SE LLEVO A CABO EL DIA 27 DE  
MARZO DE 1992 A LAS 10 HORAS EN LA SALA CUICACALLI  
DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA.

EL JURADO ESTUVO FORMADO POR LOS SIGUIENTES SINODALES

DR. LUIS MIER Y TERAN	PRESIDENTE
DR. EUGENIO LEY KOO	VOCAL
DR. JUVENCIO ROBLES GARCIA	SECRETARIO

## INDICE

Introducción.	1
Capítulo I: Revisión de la Teoría de Funcionales de la Densidad.	3
Capítulo II: Consecuencias de la concavidad del funcional de Hohenberg y Kohn.	17
Capítulo III: Modelo del Kernel de la blandura a través de la invariancia traslacional.	32
Capítulo IV: Coeficientes de respuesta en el átomo de hidrógeno y cálculo de la polarizabilidad estática en átomos.	43
Capítulo V: Dureza local dentro del esquema de Kohn-Sham.	50
Conclusiones.	69
Referencias.	71

## INTRODUCCION

Con el surgimiento de las supercomputadoras, la posibilidad de obtener funciones de onda precisas, para describir la estructura electrónica de sistemas microscópicos, es cada día mayor aunque no por esto deja de ser costoso. Sin embargo, en algunas ocasiones la información que se obtiene de la función de onda no es tan tangible, y es claro que hay problemas donde el físico o el químico necesitan de una información rápida y que pueda visualizar más fácilmente en términos de un lenguaje familiar para él.

La Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) para sistemas electrónicos pretende dar esa información rápida y tangible para el físico o el químico, sin dejar de lado el rigor matemático que necesita una teoría fundamental. Es más, en principio es una teoría que aunque funciona sólo para estados basales es exacta, tan exacta como la Mecánica Cuántica tradicional, dado que formalmente es una reformulación de ésta.

Desde su aparición en 1964, la TFD ha mostrado su elegancia y versatilidad en las aplicaciones que la han puesto a prueba, sin embargo hay cuestiones que no se han podido resolver, tanto en aspectos fundamentales como prácticos. En este contexto se ubica el presente trabajo, cuyo objetivo es escudriñar un poco el panorama de algunos problemas aún no resueltos, pretendiendo dejar en claro algunos conceptos y mostrar lo benévolo de esta teoría en una aplicación específica.

Para lograr lo anterior, en el Capítulo I se dará una revisión de la TFD, desde Hohenberg y Kohn hasta nuestros días.

En el Capítulo II consideramos explícitamente la concavidad del funcional de Hohenberg y Kohn para establecer las condiciones y consecuencias en un funcional puramente local, tratando de establecer si este tipo de funcionales sirven para describir átomos, siendo estos sistemas los que se tratarán a lo largo de la tesis. El

Capítulo II nos muestra algo de como se modela el funcional universal, pero no nos quedamos a este nivel sino que en el Capítulo III se propone modelar directamente al kernel de la blandura imponiendo la condición de invariancia traslacional y la restricción de que el número de electrones permanezca fijo en la función de respuesta lineal, teniendo como aplicación inmediata en el Capítulo IV el cálculo de la polarizabilidad estática y en forma colateral la obtención de los coeficientes de respuesta en átomos.

Aunque generalmente se recurre a los modelos, al trabajar en el esquema de Kohn-Sham, que en principio es exacto, se obtiene una expresión exacta para la dureza local en el Capítulo V, tanto para sistemas de capa abierta como de capa cerrada. Presentamos una discusión alrededor de las expresiones que se obtienen, pero además reconsideramos la definición de la dureza local.

Finalmente se presentan las conclusiones ineludibles en un trabajo de tesis y algunas propuestas para continuar este trabajo en el futuro.

## CAPITULO I

### REVISION DE LA TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.

El interés por conocer el mundo microscópico, y cómo ocurren los eventos físicos y químicos a este nivel dió origen a la Mecánica Cuántica siendo su llave maestra la ecuación de Schrödinger<sup>1</sup>. El manejo de esta ecuación ha dado resultados extraordinarios que comparan increíblemente bien con el experimento. Sin embargo, la evaluación de la función de onda es difícil de realizar y aún más cuando se tratan sistemas de muchos electrones.

Una forma alternativa de abordar el problema está dada por la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD)<sup>2</sup>, en la cual en lugar de trabajar con la función de onda, se tiene como variable básica a la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ .

Sin duda alguna la TFD ha demostrado ser una herramienta útil para describir a los sistemas electrónicos y en particular al enlace químico, en términos de cantidades generadas por la propia teoría, distintas a las dadas por la Química Cuántica tradicional. Además ha permitido dar una base fundamental a conceptos formulados de una manera intuitiva y ha generado nuevos parámetros de reactividad química.

Los primeros en dar la idea de trabajar con la densidad electrónica fueron Thomas y Fermi en 1927<sup>3,4</sup> de manera independiente. Pero no es sino hasta 1964 cuando Hohenberg y Kohn (HK)<sup>5</sup>, dan una base sólida a esta idea, estableciendo los dos teoremas que son los pilares de la TFD.

#### TEOREMA I

El primer teorema provee una relación funcional entre la energía del sistema electrónico independiente del tiempo en su

estado basal y la densidad electrónica, estableciéndola de la siguiente manera

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r})v(\vec{r}), \quad (1.1)$$

siendo  $v(r)$  el potencial externo impuesto sobre la nube electrónica. Por ejemplo para el caso de átomos  $v(r)=-Z/r$ , siendo  $Z$  la carga nuclear. A  $F[\rho]$  se le conoce como funcional universal, recibiendo este nombre porque es una cantidad que no depende del potencial externo que se está tratando, teniendo básicamente dos contribuciones: la energía cinética electrónica  $T[\rho]$ , y la repulsión electrón-electrón  $V_{ee}[\rho]$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})],$$

con lo que la expresión de la energía toma la siguiente forma:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r})v(\vec{r}) \quad (1.2)$$

## TEOREMA II

El segundo teorema nos asegura un principio variacional para la energía en términos de  $\rho(r)$

$$E[\rho(\vec{r})] \geq E[\rho_0(\vec{r})], \quad (1.3)$$

en esta desigualdad  $\rho_0(r)$  es la densidad electrónica del estado basal, y  $\rho(r)$  es una densidad de prueba que cumple con las mismas condiciones a la frontera que  $\rho_0(r)$ .

La ec. (1.1) nos muestra que dada una densidad electrónica se puede evaluar a la energía, sin embargo de todo el conjunto de densidades bien comportadas solo se tomarán en cuenta aquellas que cumplan con la restricción de normalización,

$$N[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \quad (1.4)$$

siendo  $N$  el número de electrones que constituyen al sistema.

Esta restricción se incorpora recurriendo a la técnica de multiplicadores de Lagrange mediante el parámetro  $\mu$ , para obtener a la densidad que minimice a la energía, esto es

$$\delta\{E[\rho(\vec{r})] - \mu N[\rho(\vec{r})]\} = 0, \quad (1.5)$$

que nos lleva a la ecuación de Euler-Lagrange

$$\mu = \left( \frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_v$$

que al utilizar la ec. (1.1) toma la forma

$$\mu = \frac{\delta F}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) \quad (1.6)$$

Para resolver un problema específico es necesario saber qué es  $F[\rho]$ , desafortunadamente éste no se conoce exactamente hasta el momento y quizás no se llegue a conocer por mucho tiempo, por lo que es necesario modelarlo. Generalmente para obtener un modelo, la gente se guía principalmente por la intuición física, más que por otra cosa. Al tener el funcional modelo, se le aplican una serie de pruebas para comprobar su aplicabilidad según el problema que se esté tratando. De esta manera se ha obtenido una gran variedad de funcionales. Dentro de estos se encuentran el de Thomas-Fermi, Thomas-Fermi-Dirac, Thomas-Fermi-Dirac-Weizsacker, el modelo puramente local, los que contienen correcciones por expansión en gradientes, etc.<sup>2</sup>

La mayoría de estos modelos han sido construidos para describir sistemas donde  $N$  es grande, aunque en general no se presta atención a las condiciones que debe de cumplir éste para asegurar un mínimo, esto es, que la segunda derivada funcional sea

mayor que cero<sup>6</sup>, ni se han estudiado las consecuencias a las que puede conducirnos el imponer esta condición.

Un modelo muy socorrido en estos tiempos es el de Kohn-Sham (KS)<sup>7</sup>. En este modelo se hace una separación del funcional universal de tal manera que se escriba explícitamente la parte de la energía cinética que se conoce exactamente (la correspondiente a un sistema de partículas independientes)

$$T_S[\rho(\vec{r})] = \sum_i^N \langle \varphi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (1.7)$$

donde la suma es sobre los N spin-orbitales  $\{\varphi_i\}$  de KS. Por otro lado, la parte clásica de la energía de repulsión electrón-electrón (el término Coulómbico) se conoce exactamente,

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.8)$$

y todos los efectos cuánticos quedan contenidos en el término que se conoce como intercambio y correlación  $E_{xc}[\rho]$ , por lo que

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.9)$$

y la densidad se construye en términos de los spin-orbitales de KS,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (1.10)$$

La correspondiente ecuación de Euler-Lagrange para este modelo será

$$\mu = \frac{\delta T_S}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta J}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) \quad (1.11)$$

y si definimos un potencial efectivo  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  como

$$v_{\text{eff}}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{\delta J}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.12)$$

obtenemos que

$$\mu = \frac{\delta T_s}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (1.13)$$

Esta ecuación se puede construir de otra manera si suponemos que los N electrones no-interactuantes se mueven en un potencial externo  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , para los que tenemos N ecuaciones monoeléctricas

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r})\right)\varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (1.14)$$

que se obtienen al minimizar a  $E[\rho]$  y tomando como restricción

$$\int d\vec{r}\varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}) = \delta_{ij}$$

Se tiene así un esquema autoconsistente\*, el cual consiste en dar una  $\rho(\mathbf{r})$  de prueba, construyendo a partir de ésta el  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  de la ec.(1.12) que al sustituirlo en la ec.(1.14) obtenemos un conjunto de  $\{\varphi_i\}$  con el que construimos a la densidad electrónica de la ec.(1.10) y así sucesivamente.

Este esquema de trabajo en principio es exacto, pero desafortunadamente no se conoce a  $E_{xc}[\rho]$  y sólo se han dado modelos a éste para problemas prácticos.

Una generalización de lo anterior es cuando se trata de trabajar con números de ocupación fraccionarios, pudiendo escribir a la energía cinética de partículas independientes como

---

\* Autoconsistente en el sentido del campo autoconsistente de Hartree-Fock

$$T_S[\rho(\vec{r})] = \sum_i n_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (1.15)$$

buscando los  $n_i$  ( $0 \leq n_i \leq 1$ ) óptimos (los que minimizan a  $T_S[\rho]$ ), y construyendo con los  $\varphi_i$  a la densidad electrónica

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (1.16)$$

El número de  $\varphi_i$  permitidos en la ec.(1.16) es arbitrario, sin embargo tienen que cumplir con

$$N = \sum_i n_i \quad (1.17)$$

siendo  $N$  el número de electrones.

Lo anterior nos permite tener un esquema de interpolación para sistemas con números fraccionarios de electrones lo que es necesario para tratar átomos en moléculas, además de darle un sentido físico a los eigenvalores de KS ya que según el celebrado teorema de Janak<sup>8</sup>, la dependencia de la energía total con respecto a los números de ocupación está dada por

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon_i \quad (1.18)$$

donde  $i$  va desde 1 hasta  $N$ .

Una extensión del formalismo presentado es cuando sometemos al sistema a la acción de un campo magnético externo  $B(\mathbf{r})$ , teniendo que recurrir a la versión spin-polarizado de la TFD la cual se discutirá más adelante.

Gracias a los teoremas de HK se tiene a la TFD sobre una base sólida. Además, al desarrollar la teoría, se manifiesta una analogía formal con la Termodinámica Clásica, pues se está describiendo a la nube electrónica como un fluido inhomogéneo cuántico.

En este sentido, se toman como variables naturales de la energía del sistema electrónico al número de electrones (N) y al potencial externo ( $v(\mathbf{r})$ ),

$$E = E(N, v(\vec{r})) \quad (1.19)$$

En la ec. anterior, se resalta el hecho de que la energía es una función de N (paréntesis redondo) y de que tiene una dependencia funcional en  $v(\mathbf{r})$  (paréntesis cuadrado).

Para ejemplificar la analogía termodinámica supóngase que hay cambios en N y en  $v(\mathbf{r})$ , que ocasionan cambios en E por lo que se puede escribir la diferencial total

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v dN + \int d\vec{r} \left( \frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \delta v(\vec{r}) \quad (1.20)$$

Se ha llegado a establecer que la derivada de la energía con respecto a N es igual a la constante  $\mu$  (multiplicador de Lagrange de la ec.(1.6)), identificándola además con el negativo de la electronegatividad ( $\chi$ ) del sistema y ya que nos encontramos en un lenguaje termodinámico se le dió el nombre de potencial químico<sup>9</sup>, dado que lo que  $\mu$  mide es la tendencia de escape de los electrones del sistema, así que

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad (1.21)$$

Esto se ve fácilmente si se recurre a la regla de la cadena, dado que

$$\left( \frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_v = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \left( \frac{\delta N}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_v$$

y de la ec.(1.4) tenemos que

$$\left( \frac{\delta N}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_v = 1 \quad (1.22)$$

lo que nos lleva a

$$\left( \frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_v = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = \mu$$

con lo que demostramos que el potencial químico es igual al multiplicador de Lagrange de la ec.(1.5).

Por otra parte, de la ec.(1.1)

$$\left( \frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_N = \rho(\vec{r}) \quad (1.23)$$

Con estos resultados la ec. (1.20) puede escribirse como

$$dE = \mu dN + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \delta v(\vec{r}) \quad (1.24)$$

siendo una ecuación fundamental similar a las de la Termodinámica reversible macroscópica, que nos indica el cambio de un estado basal a otro para algún sistema electrónico.

Para llegar a la ec.(1.24) se ha supuesto la diferenciabilidad de E con respecto a N y a  $v(\mathbf{r})$ , manteniendo tal suposición a lo largo de todo el trabajo.<sup>10</sup>

La ec.(1.24) nos muestra que  $\mu$  y  $\rho(\mathbf{r})$  miden la magnitud de los cambios en la energía cuando cambian N y  $v(\mathbf{r})$  respectivamente. Debido al lenguaje que se está utilizando, se les puede llamar coeficientes de respuesta, sin embargo, al tratar de obtener derivadas de  $\mu$  o de  $\rho(\mathbf{r})$  es necesario definir otros coeficientes de respuesta.

## DUREZA Y BLANDURA GLOBALES<sup>11</sup>.

La dureza global es la segunda derivada de la energía con respecto a  $N$ .

$$\eta \equiv \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v \quad (1.25)$$

Al inverso de esta cantidad se le conoce como blandura global

$$s = \frac{1}{2\eta} = \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_v \quad (1.26)$$

Estas cantidades dan una medida de qué tan polarizable es un sistema electrónico, a más blando más polarizable<sup>12</sup>. Además, permiten demostrar el principio de ácidos y bases duros y blandos<sup>11</sup>.

## FUNCION DE FUKUI.

Cuando hay cambios en  $N$ , necesariamente  $\rho(\mathbf{r})$  sufrirá cambios. Estos cambios son medidos por la función de Fukui<sup>13</sup>

$$f(\vec{r}) \equiv \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_v \quad (1.27)$$

que es una cantidad que al depender de la posición (parámetro local), nos indicará cuales son los sitios donde se prefiere un ataque nucleofílico, electrofílico o por un radical libre. Cuando se integra sobre todo el espacio

$$\int d\vec{r} f(\vec{r}) = \int d\vec{r} \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_v$$

resulta que la condición de normalización para  $f(\mathbf{r})$  es

$$\int d\vec{r} f(\vec{r}) = 1 \quad (1.28)$$

Siendo esto una consecuencia de la restricción (1.4).

De lo que se ha visto hasta ahora es claro que hay cantidades globales (números) y locales (dependen de la posición), sin embargo se ha tratado de tener una versión local de algunas cantidades globales tales como la dureza y la blandura. Estas cantidades se pueden construir a partir de unas cantidades no-locales llamadas kernels y que serán definidas a continuación.

#### KERNEL DE LA BLANDURA Y DE LA DUREZA<sup>14</sup>.

Si introducimos un potencial intrínseco  $u(\mathbf{r})$ , definido como

$$u(\vec{r}) \equiv v(\vec{r}) - \mu \quad (1.29)$$

y recurriendo a la ec.(1.6)

$$u(\vec{r}) = - \frac{\delta F}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.30)$$

Se puede definir el kernel de la dureza  $\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , tal que

$$-2\eta(\vec{r}, \vec{r}') \equiv \frac{\delta u(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r}')} = \frac{\delta u(\vec{r}')}{\delta \rho(\vec{r})} = - \frac{\delta^2 F}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} \quad (1.31)$$

Análogamente se define el kernel de la blandura  $s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ,

$$-s(\vec{r}, \vec{r}') \equiv \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta u(\vec{r}')} = \frac{\delta \rho(\vec{r}')}{\delta u(\vec{r})} \quad (1.32)$$

La relación de inversos entre las derivadas funcionales

$$\int d\vec{r} \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta u(\vec{r}')} \frac{\delta u(\vec{r}')}{\delta \rho(\vec{r})} = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.33)$$

y las definiciones (1.31) y (1.32) nos muestran la reciprocidad entre el kernel de la blandura y el kernel de la dureza

$$2 \int d\vec{r}' s(\vec{r}, \vec{r}') \eta(\vec{r}', \vec{r}'') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'') \quad (1.34)$$

### BLANDURA Y DUREZA LOCAL

Teniendo definidos los kernels así, podemos ahora definir a la blandura local<sup>13</sup>

$$s(\vec{r}) = \int d\vec{r}' s(\vec{r}, \vec{r}') \quad (1.35)$$

y a la dureza local<sup>15</sup>

$$\eta(\vec{r}'') = \frac{1}{N} \int d\vec{r}' \eta(\vec{r}', \vec{r}'') \rho(\vec{r}') \quad (1.36)$$

Para ver la relación entre  $s(\mathbf{r})$  y  $\eta(\mathbf{r})$ , tómesese la ec.(1.34), multiplíquese por  $\rho(\mathbf{r}'')$  e integrese sobre  $\mathbf{r}''$

$$2 \int d\vec{r}' s(\vec{r}, \vec{r}') \int d\vec{r}'' \eta(\vec{r}', \vec{r}'') \rho(\vec{r}'') = \int d\vec{r}'' \rho(\vec{r}'') \delta(\vec{r} - \vec{r}'')$$

que al tomar en cuenta (1.36) se convierte en

$$2 \int d\vec{r}' s(\vec{r}, \vec{r}') \eta(\vec{r}') = \frac{\rho(\vec{r})}{N}$$

integrando nuevamente sobre  $\mathbf{r}$  se tiene la relación de inversos entre la blandura y dureza local

$$2 \int d\vec{r}' \eta(\vec{r}') s(\vec{r}') = 1 \quad (1.37)$$

Por otra parte, una forma alternativa de la blandura local es

$$s(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \mu} \right) \quad (1.38)$$

al integrarla sobre todo el espacio y dado que la derivada es un operador lineal

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

Comparando esta relación con la ec.(1.26) se obtiene una relación entre la blandura global y la blandura local

$$s = \int d\vec{r} s(\vec{r}) \quad (1.39)$$

Retomando la definición (1.38) y recurriendo a la regla de la cadena,

$$s(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \mu} \right)_\nu = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_\nu \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_\nu$$

y de las ecs. (1.26) y (1.27) se llega a una relación entre la blandura local y la función de Fukui

$$s(\vec{r}) = s f(\vec{r}) \quad (1.40)$$

Para encontrar una relación entre la dureza global y la dureza local, tómesese la ec.(1.37) y divídase entre la blandura global con lo que

$$\frac{1}{2s} = \int d\vec{r} \eta(\vec{r}) \frac{s(\vec{r})}{s}$$

y si se toman en cuenta las ecs. (1.26) y (1.40) obtenemos la relación buscada

$$\eta = \int d\vec{r} \eta(\vec{r}) f(\vec{r}) \quad (1.41)$$

Con lo anterior se han mostrado algunas cantidades que ha generado la TFD, pudiendo construir a partir de éstas y de una manera exacta la función de respuesta lineal<sup>14</sup>

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \left( \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta v(\vec{r}')} \right)_N = -s(\vec{r}, \vec{r}') + \frac{s(\vec{r})s(\vec{r}')}{s} \quad (1.42)$$

A modo de cuadro sinóptico en la figura 1 se da la interrelación que existe entre las cantidades generadas por la TFD, mostrando que se pueden dividir en tres grandes bloques, de cantidades globales, locales y no-locales.

### CANTIDADES GENERADAS POR LA TFD

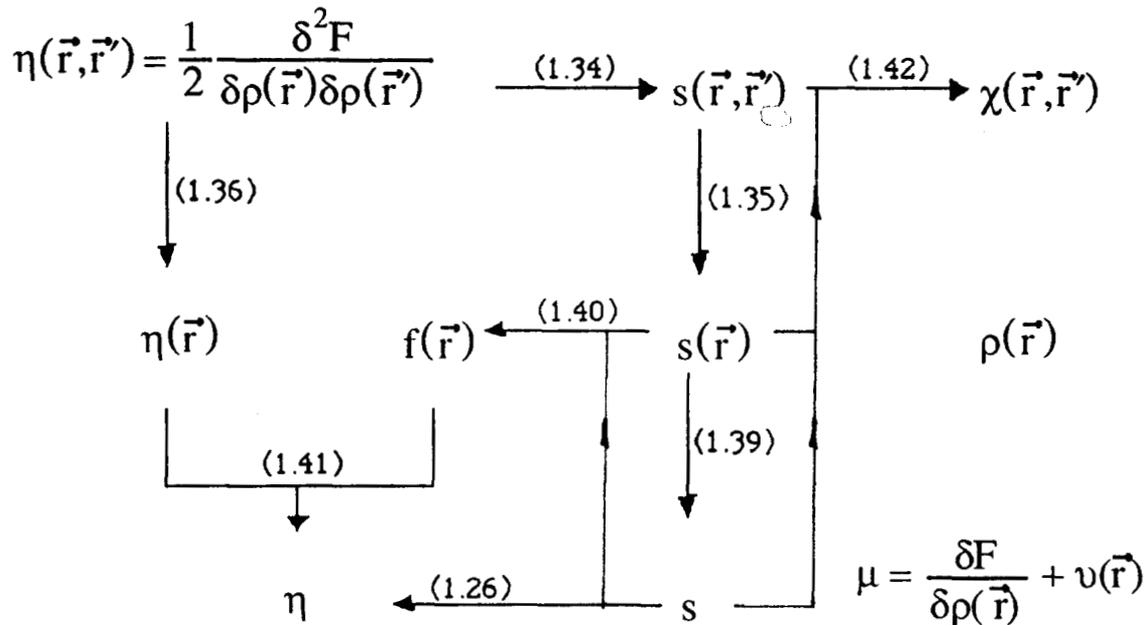


FIGURA 1. Interrelación de las cantidades generadas por la TFD. Los números entre paréntesis indican la ecuación que relaciona las cantidades a tratar.

Es claro que teniendo  $F[\rho]$  se puede obtener toda la información de nuestro sistema, pero como ya se mencionó anteriormente no se conoce y por lo tanto no se sabe exactamente como se comportan las cantidades que se muestran en la fig. 1. Hasta ahora solo se han podido estudiar en su totalidad a las cantidades globales, por ejemplo, se sabe empíricamente que la dureza global es una cantidad positiva definida.

En cuanto a las cantidades locales solo se tiene información completa de la densidad electrónica, y se ha estudiado parcialmente a la función de Fukui y a la blandura local, pero aunque no se sabe como se comportan exactamente, sí se les ha podido asociar un significado físico de manera convincente. Sin embargo, de la dureza local no se sabe mucho, por no decir que nada.

Como se han presentado las cosas hasta ahora tal parece que el tener a  $F[\rho]$  nos libraría de muchos problemas, y efectivamente una opción hasta ahora ha sido la de hacer modelos de  $F[\rho]$ . Pero si se está interesado en obtener a las cantidades dadas por la TFD, una opción alternativa no explorada hasta ahora y que se presenta en este trabajo, sería el modelar directamente al kernel de la dureza o al kernel de la blandura y a partir de éstos obtener toda la información que se quiera. En particular, una cantidad de mucho interés, y difícil de calcular que se relaciona con el fenómeno de someter a un sistema electrónico a la acción de un campo externo, es la polarizabilidad estática. Mostraremos, en el Capítulo IV que un modelo simple del kernel de la blandura permite obtener muy buenos valores de polarizabilidades estáticas atómicas.

## CAPITULO II

### CONSECUENCIAS DE LA CONCAVIDAD DEL FUNCIONAL DE HOHENBERG Y KOHN.+

Como ya se mencionó en el Capítulo I generalmente en el modelaje de funcionales se recurre a la intuición física, sin embargo no suele considerarse el tipo de consecuencias a las que nos puede llevar el tomar en cuenta la concavidad (hacia arriba) del funcional de Hohenberg y Kohn implicada por el principio variacional.

En la búsqueda de un mínimo se impone la condición de extremo, obteniendo con ésto la ecuación de Euler-Lagrange, ¿pero que información se puede obtener al utilizar explícitamente la condición de mínimo funcional a través de la segunda derivada?.

Se sabe que la cantidad a minimizar es:

$$\Omega[\rho(\vec{r})] = E[\rho(\vec{r})] - \mu N[\rho(\vec{r})] \quad (2.1)$$

manteniendo a  $v(\mathbf{r})$  constante en todo momento. Supóngase que  $\rho_0(\mathbf{r})$  representa la densidad del estado basal, que al hacerle un incremento  $\delta\rho(\mathbf{r})$  nos dá una nueva densidad

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}) \quad (2.2)$$

que simultáneamente ocasiona un incremento en  $\Omega[\rho_0(\mathbf{r})]$  el cual lo podemos representar como

$$\Delta\Omega = \Omega[\rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})] - \Omega[\rho_0(\vec{r})] \quad (2.3)$$

o de una manera alternativa, como un desarrollo en series funcional

$$\Delta\Omega = \delta\Omega + \frac{1}{2}\delta^2\Omega + \dots \quad (2.4)$$

---

+ Parte de este capítulo fue presentado en el V Simposio de Estudiantes de posgrado en Química "Fernando Romo", 10-11 de Octubre de 1991, UAM-I, México D. F.

definiendo a  $\delta\Omega$  como la primera variación y a  $\delta^2\Omega$  como la segunda variación<sup>6</sup>.

La condición de extremo (generalmente se piensa en un mínimo) es que la primera variación sea igual a cero, pudiéndola visualizar de la siguiente manera

$$\delta\Omega = \int d\vec{r} \left( \frac{\delta\Omega}{\delta\rho(\vec{r})} \right)_\nu \delta\rho(\vec{r}) = 0 \quad (2.5)$$

y dado que  $\delta\rho(\mathbf{r})$  es arbitrario resulta que

$$\left( \frac{\delta\Omega}{\delta\rho(\vec{r})} \right)_\nu = 0 \quad (2.6)$$

que junto con la ec. (2.1) permite obtener la ecuación de Euler-Lagrange

$$\left( \frac{\delta E}{\delta\rho(\vec{r})} \right)_\nu - \mu = 0$$

Al imponer la condición de extremo en la ec.(2.4), el cambio de  $\Omega[\rho_0(\mathbf{r})]$  queda de la siguiente forma

$$\Delta\Omega = \frac{1}{2} \delta^2\Omega + \dots \quad (2.7)$$

Dado que el principio variacional nos asegura que  $\Omega[\rho_0(\mathbf{r})]$  tiene un mínimo, la  $\Omega$  evaluada en cualquier  $\rho(\mathbf{r})$  dará un valor mayor o igual al que se tiene en el mínimo, llevándonos a que

$$\Delta\Omega \geq 0 \quad (2.8)$$

Truncando la serie (2.7) a segundo orden se tiene que

$$\Delta\Omega = \frac{1}{2} \delta^2\Omega ,$$

de donde se infiere que (a segundo orden),  $\delta^2\Omega$  debe de tener el mismo signo que  $\Delta\Omega$ .

Por lo tanto, la condición de concavidad está expresada en la siguiente desigualdad

$$\delta^2\Omega \geq 0 \quad (2.9)$$

Si se define a la segunda variación como

$$\delta^2\Omega \equiv \iint d\vec{r}d\vec{r}' \frac{\delta^2\Omega}{\delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}')} \delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}') \quad (2.10)$$

siendo

$$\frac{\delta^2\Omega}{\delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}')}$$

la segunda derivada funcional, que al tomar en cuenta la ec. (1.1) se transforma en

$$\frac{\delta^2\Omega}{\delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}')} = \frac{\delta^2F}{\delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}')}$$

Utilizando ahora la definición del kernel de la dureza (ec. (1.31)),

$$2\eta(\vec{r},\vec{r}') = \frac{\delta^2F}{\delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}')}$$

la segunda variación queda de la siguiente manera

$$\delta^2\Omega = 2 \iint d\vec{r}d\vec{r}' \eta(\vec{r},\vec{r}') \delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}') \quad (2.11)$$

En esta ecuación queda de manifiesto la íntima relación que guarda el kernel de la dureza y el principio variacional.

Ahora bien, al proponer un modelo para  $F[\rho]$ , ¿qué debemos exigirle para que cumpla con las ecs. (2.6) y (2.9)?.

El funcional más sencillo que se puede llegar a proponer es de la forma

$$H[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} G(\vec{r}, \rho(\vec{r})) \quad (2.12)$$

siendo  $G$  una función de la densidad e incluso podría ser una función explícita de la posición, pero no le permitimos tener dependencia en derivadas de la densidad ni en derivadas de la posición. Es decir,  $H$  es un funcional local de  $\rho(\mathbf{r})$ .

Si se llega a tener un incremento  $h(\mathbf{r})$  en la densidad, tenemos que

$$\Delta H = H[\rho(\vec{r}) + h(\vec{r})] - H[\rho(\vec{r})] \quad (2.13)$$

con

$$H[\rho(\vec{r}) + h(\vec{r})] = \int d\vec{r} G(\vec{r}, \rho(\vec{r}) + h(\vec{r})) \quad (2.14)$$

que al hacer un desarrollo en series de Taylor alrededor de  $h(\mathbf{r})=0$

$$G(\vec{r}, \rho + h) = G(\vec{r}, \rho) + \frac{dG}{d\rho(\vec{r})} h(\vec{r}) + \frac{1}{2} \frac{d^2G}{d\rho(\vec{r})^2} h(\vec{r})^2 + \dots \quad (2.15)$$

donde utilizamos la notación de derivada total dado que nos restringiremos al caso en que no aparecen derivadas de  $G$  con respecto a  $\mathbf{r}$ .

Entonces,  $H[\rho+h]$  queda como

$$H[\rho(\vec{r}) + h(\vec{r})] = \int d\vec{r} G(\vec{r}, \rho) + \int d\vec{r} \frac{dG}{d\rho(\vec{r})} h(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{d^2G}{d\rho(\vec{r})^2} h(\vec{r})^2 + \dots$$

sustituyendo lo anterior en la ec. (2.13) resulta que

$$\Delta H = \int d\vec{r} \frac{dG}{d\rho(\vec{r})} h(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{d^2G}{d\rho(\vec{r})^2} h(\vec{r})^2 + \dots$$

Comparando la última expresión con la ec. (2.4) se puede decir que

$$\delta H = \int d\vec{r} \frac{dG}{d\rho(\vec{r})} h(\vec{r}) \quad (2.16)$$

y

$$\delta^2 H = \int d\vec{r} \frac{d^2 G}{d\rho(\vec{r})^2} h(\vec{r})^2 \quad (2.17)$$

El imponer la condición de extremo en la ec. (2.16) nos lleva a

$$\delta H = \int d\vec{r} \frac{dG}{d\rho(\vec{r})} h(\vec{r}) = 0$$

y como  $h(\mathbf{r})$  es totalmente arbitrario se tiene

$$\frac{dG}{d\rho(\vec{r})} = 0 \quad (2.18)$$

Por otra parte, la condición de concavidad nos indica que

$$\delta^2 H = \int d\vec{r} \frac{d^2 G}{d\rho(\vec{r})^2} h(\vec{r})^2 \geq 0$$

cumpléndose solo si

$$\frac{d^2 G}{d\rho(\mathbf{r})^2} \geq 0 \quad (2.19)$$

ya que aunque  $h(\mathbf{r})$  es arbitraria  $h(\mathbf{r})^2$  siempre será positiva. Para la demostración de esta afirmación se trabajará por comodidad en una dimensión y a la cantidad  $d^2 G/d\rho(\mathbf{r})^2$  se le designará por la letra P, quedando por demostrar

$$\int_a^b dx P(x) h(x)^2 \geq 0 \quad (2.20)$$

Supóngase que en algún  $x_0 \in (a,b)$ ,  $P(x_0) = -2\beta$  con  $\beta > 0$ , y ya que  $P(x)$  es una función continua, existe un  $\alpha$  tal que

$$a \leq x_0 - \alpha, \quad b \geq x_0 + \alpha$$

$$P(x_0) < -\beta \quad (x_0 - \alpha \leq x \leq x_0 + \alpha)$$

Sin pérdida de generalidad se construye una  $h(x)$ , por ejemplo

$$h(x) = \begin{cases} \text{sen}[\pi(x-x_0)/\alpha] & \text{para } x \in (x_0 - \alpha \leq x \leq x_0 + \alpha) \\ 0 & \text{para } x \notin (x_0 - \alpha \leq x \leq x_0 + \alpha) \end{cases}$$

con esto

$$I = \int_a^b dx P(x)h(x)^2 = \int_{x_0 - \alpha}^{x_0 + \alpha} dx P(x)h(x)^2$$

teniendo

$$I = P(x_0) \int_{x_0 - \alpha}^{x_0 + \alpha} dx h(x)^2$$

que al hacer el cambio de variable

$$u = \frac{\pi(x - x_0)}{\alpha}$$

resulta ser

$$I = P(x_0) \frac{\alpha}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} du \text{sen}^2 u = -2\beta\alpha \leq 0$$

Por lo tanto, para que la ec. (2.20) se pueda cumplir,  $P(x)$  no puede tomar valores negativos demostrando así la condición (2.19).

Entonces todo funcional de la forma (2.12) tiene que cumplir con las ecs. (2.18) y (2.19), llamándoles las condiciones de extremo y concavidad respectivamente, y así poder garantizar un mínimo.

## FUNCIONAL PURAMENTE LOCAL.

Con el trabajo de Parr, Gadre y Bartolotti<sup>16</sup> se intenta representar al funcional universal en una forma muy sencilla, por ejemplo, a la contribución de la energía cinética le dan la forma

$$T[\rho(\vec{r})] = A \int d\vec{r} \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}}$$

y a la energía de repulsión electrón-electrón

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = B \int d\vec{r} \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}$$

A y B son parámetros que se ajustan de alguna manera dependiendo de lo que se esté tratando e incluso en algunos trabajos se les permite tener dependencia en el número de electrones  $N^{16,17}$ . Entonces al proponer lo anterior, la energía toma la siguiente forma

$$E[\rho(\vec{r})] = A \int d\vec{r} \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} + B \int d\vec{r} \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} + \int d\vec{r} v(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (2.21)$$

Por lo que, en realidad lo novedoso de esta propuesta es reemplazar un término altamente no-local como es  $J[\rho]$  y la parte de intercambio, por una parte totalmente local proporcional a  $\rho(\mathbf{r})^{4/3}$ . La parte que contiene a  $\rho(\mathbf{r})^{5/3}$  aparece en el trabajo original de Thomas y Fermi.

En la búsqueda del mínimo se debe de tomar en cuenta la restricción (1.4), quedando el funcional

$$H[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \left[ A\rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} + B\rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} + (v(\vec{r}) - \mu)\rho(\vec{r}) \right] \quad (2.22)$$

que al compararlo con la ec. (2.12) resulta que

$$G(\vec{r}, \rho(\vec{r})) = A\rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} + B\rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} + (v(\vec{r}) - \mu)\rho(\vec{r}) . \quad (2.23)$$

Sabemos que la ec.(2.23) debe cumplir con las ecs. (2.18) y (2.19) necesariamente para alcanzar un mínimo, entonces lo que se pretende es encontrar las restricciones resultantes sobre A, B y  $\mu$  cuando se imponen dichas condiciones de extremo y concavidad. Para hacer esta tarea se tienen varias opciones, por ejemplo que A y B sean simplemente constantes, o que A sea una constante y B una función de N o viceversa, y una última posibilidad es que ambas sean funciones de N. Sin embargo, para nuestro análisis solo tomaremos en cuenta tres casos, pudiendo extraer de éstos toda la información que nos interesa.

#### CASO I: A y B $\in$ R.

Al no tener dependencia en N las condiciones (2.18) y (2.19) resultan ser

$$\frac{5}{3}A\rho(\vec{r})^{\frac{2}{3}} + \frac{4}{3}B\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} + v(\vec{r}) - \mu = 0 \quad (2.24)$$

y

$$\frac{10}{9}A\rho(\vec{r})^{-\frac{1}{3}} + \frac{4}{9}B\rho(\vec{r})^{\frac{2}{3}} \geq 0 , \quad (2.25)$$

siendo (2.24) la ecuación de Euler-Lagrange.

La ec. (2.25) se puede reorganizar un poco, y dadas las propiedades de la densidad

$$5A + \frac{2B}{\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}}} \geq 0 \quad (2.26)$$

Para continuar con el análisis hay que tomar en cuenta que en estos sistemas electrónicos (tipo Thomas - Fermi) la densidad diverge en el origen y tiende a cero cuando  $r$  tiende a infinito<sup>16</sup>.

Al tomar el límite en que  $r$  tiende a cero en la relación (2.26) resulta que

$$5A \geq 0$$

llevándonos a que  $A \geq 0$  necesariamente. Pero si se toma el límite en que  $r$  tiende a infinito obtenemos

$$B \geq 0$$

Por lo tanto para llegar a tener un mínimo,  $A$  y  $B$  tienen que ser positivas definidas. Nótese que esta conclusión resulta de utilizar solamente la condición de concavidad. Pero si queremos más información hay que acoplar las dos condiciones. Para ésto primero multiplicamos por  $\rho(r)$  y sumamos  $2/3B\rho(r)^{1/3}$  a (2.25) en ambos lados, con lo que

$$\frac{5}{3}A\rho(\vec{r})^{\frac{2}{3}} + \frac{4}{3}B\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \geq \frac{2}{3}B\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (2.27)$$

De la relación (2.24) obtenemos

$$\frac{5}{3}A\rho(\vec{r})^{\frac{2}{3}} + \frac{4}{3}B\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \geq \mu - v(\vec{r})$$

que al sustituirla en la desigualdad (2.27) resulta que

$$\mu - v(\vec{r}) \geq \frac{2}{3}B\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (2.28)$$

teniendose que cumplir para toda  $r$ .

Cuando se toma el límite en que  $r$  tiende a infinito en la relación (2.28), y dado que la densidad y el potencial externo tienden a cero

$$\mu \geq 0 .$$

Este resultado como es bien sabido, no es correcto para sistemas atómicos.

Al tomar el límite en que  $r$  tiende a cero, el potencial externo y la densidad divergen, obteniendo la siguiente desigualdad

$$-v(\vec{r}) \geq \frac{2}{3}B \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}}$$

o bien

$$\frac{Z}{r} \geq \frac{2}{3}B \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} , \quad (2.29)$$

esta última desigualdad no nos proporciona información alguna sobre  $B$ , pero sí nos dá una relación entre el potencial externo y la densidad, teniendose que cumplir para que el modelo propuesto nos sirva en la descripción de átomos.

Para verificar la desigualdad (2.29) es necesario cambiar de representación ya que dependiendo del problema a tratar nos conviene trabajar en la representación  $(N, \rho(\mathbf{r}))$ ,  $(\mu, v(\mathbf{r}))$ , ó  $(\mu, \rho(\mathbf{r}))$ , siendo la conexión entre éstas, una simple transformada de Legendre<sup>18</sup>. En particular al trabajar en la representación  $(N, \rho(\mathbf{r}))$  se tiene que

$$-v(\vec{r}) = \left( \frac{\delta F}{\delta v(\vec{r})} \right)_N$$

con lo cual en estos modelos locales se tiene una relación algebraica entre  $\rho(\mathbf{r})$  y  $v(\mathbf{r})$ <sup>19</sup> pues al sustituir la ec. (2.21) en la anterior, se obtiene

$$\rho(\vec{r}) = \left(\frac{2B}{5A}\right)^3 \left\{ \sqrt{1 - \frac{15A}{4B^2} v(\vec{r})} - 1 \right\}^3$$

que al tomar el limite en que  $r$  tiende a cero, resulta

$$\lim_{r \rightarrow 0} \rho(\vec{r}) \cong \left(\frac{3}{5A}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z}{r}\right)^{\frac{3}{2}}$$

luego,

$$\lim_{r \rightarrow 0} \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \cong \left(\frac{3}{5A}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{r}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.30)$$

Y sustituyendo la ec. (2.30) en la desigualdad (2.29) se tiene que

$$\frac{Z}{r} \geq \left(\frac{4B^2}{15A}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{r}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Es conveniente hacer el cambio de variable  $u=(Z/r)^{1/2}$  para transformar a la desigualdad y hacer su análisis más fácil. Entonces

$$u^2 \geq \left(\frac{4B^2}{15A}\right)^{\frac{1}{2}} u$$

hay que recordar que nos encontramos en el limite en que  $u$  tiende a infinito, concluyendo que la desigualdad (2.28) sí se cumple.

Se sabe que el potencial químico en átomos es negativo<sup>9</sup>, entonces el resultado erróneo de que  $\mu \geq 0$  nos indica de alguna manera que el tomar  $A$  y  $B$  como simples constantes es insuficiente

y tal vez el darle libertad a que una de éstas dependa en el número de electrones nos pueda librar del apuro. Esto es lo que analizamos a continuación.

**CASO II:**  $A \in \mathbf{R}$  y  $B=B(N)$ .

Al considerar este caso,  $G$  tendrá una dependencia explícita en el número de electrones la cual se deberá de tomar en cuenta a la hora de derivar, por ejemplo

$$\frac{dG}{d\rho(\vec{r})} = \frac{\partial G}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial G}{\partial N} \frac{\delta N}{\delta \rho(\vec{r})},$$

pero como

$$\frac{\delta N}{\delta \rho(\vec{r})} = 1$$

la condición de extremo tomará la siguiente forma

$$\frac{\partial G}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial G}{\partial N} = 0 \quad (2.31)$$

Análogamente se obtiene la condición de concavidad

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \rho(\vec{r})^2} + 2 \frac{\partial^2 G}{\partial \rho(\vec{r}) \partial N} + \frac{\partial^2 G}{\partial N^2} \geq 0 \quad (2.32)$$

Aplicando estas últimas relaciones a la ec. (2.23) se obtiene

$$\frac{5}{3}A\rho(\vec{r})^{\frac{2}{3}} + \frac{4}{3}B\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} + B'\rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} + v(\vec{r}) = \mu \quad (2.33)$$

y

$$\frac{10A}{\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}}} + \frac{4B}{\rho(\vec{r})^{\frac{2}{3}}} + 24 B'\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} + 9B''\rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} \geq 0 \quad (2.34)$$

siendo  $B'=dB/dN$  y  $B''=d^2B/dN^2$ .

Al igual que en el Caso I se tomarán los dos límites en la desigualdad (2.34), por ejemplo cuando  $r$  tiende a infinito se tiene

$$10A + \frac{4B}{\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}}} \geq 0$$

nótese que ya se dió esta desigualdad en el caso anterior llevándonos a que  $A$  y  $B$  necesariamente tienen que ser mayores que cero.

Sin embargo, al tomar el límite en que  $r$  tiende a cero se obtiene una relación entre las derivadas de  $B(N)$

$$8B' \geq -3B''\rho(\vec{r}) \quad (2.35)$$

Análogo al procedimiento que se utilizó para obtener la relación (2.28), se acoplan (2.33) y (2.34) para obtener

$$\mu - \nu(\vec{r}) \geq -\frac{3}{2}B''\rho(\vec{r})^{\frac{7}{3}} - 3B'\rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} + \frac{2}{3}B\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (2.36)$$

que en el límite en que  $r$  tiende a infinito da como resultado

$$\mu \geq 0$$

como en el caso anterior. Es decir, no ha sido suficiente dejar que  $B$  dependa en  $N$  para mejorar este resultado incorrecto.

**CASO III:**  $A=A(N)$  y  $B=B(N)$ .

Este es el caso más general, sin embargo, no nos proporciona modificación alguna sobre el resultado ya obtenido para el potencial químico, ya que resulta una desigualdad parecida a la (2.36) llevándonos a que  $\mu \geq 0$  en el límite en que  $r$  tiende a infinito.

De lo anterior se desprende que este tipo de modelos locales no darán correctamente el potencial químico en átomos, a menos de que violen el principio variacional.

Como una aplicación al formalismo presentado, se tomará como ejemplo el funcional local propuesto por Parr, Gadre y Bartolotti<sup>16</sup>, siendo estos autores los que propusieron por primera vez un funcional de este tipo. En su modelo se representa a la energía como

$$E[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{5}A_0 \int d\vec{r} \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} + \frac{3}{4}B_0 \int d\vec{r} \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} + \int d\vec{r} \rho(\vec{r})v(\vec{r}) \quad (2.37)$$

que al compararla con la ec. (2.21) resulta que

$$A = \frac{3}{5}A_0 \quad \text{y} \quad B(N) = \frac{3}{4}B_0 N^{\frac{2}{3}},$$

siendo  $A_0=6.4563$  y  $B_0=1.0058$ , obtenidos de un ajuste empírico. Nótese que para analizar este funcional hay que recurrir al Caso II que es donde B depende en N y A es una constante.

Las derivadas de B con respecto a N resultan ser

$$B'(N) = \frac{2}{3} \frac{B(N)}{N}$$

y

$$B''(N) = -\frac{2}{9} \frac{B(N)}{N^2}$$

que al sustituirlas en la desigualdad (2.35) se obtiene

$$\frac{16}{3} \frac{B(N)}{N} \geq \frac{6}{9} \frac{B(N)}{N^2} \rho(\vec{r})$$

quedando finalmente

$$8 \geq \frac{\rho(\vec{r})}{N} \quad (2.38)$$

Hay que recordar que la desigualdad (2.35) es válida en el límite en que la densidad diverge, y la única manera en que (2.38) se pueda cumplir es que  $N$  vaya como la densidad, esto es que  $N$  tienda a infinito. De esta manera se rescata la filosofía estadística con la que fueron construidos estos modelos para un número grande de electrones<sup>4</sup>, tomando en cuenta solamente el principio variacional y haciendo un análisis puramente matemático. Sin embargo, si bien la ec. (2.38) señala un resultado correcto físicamente, también el modelo local de estos autores adolece del defecto de predecir un  $\mu \geq 0$  (por el análisis previo), lo que es incorrecto.

La consecuencia del presente trabajo es que antes de proponer un funcional cualquiera, es pertinente hacer un análisis de este tipo, encontrando restricciones sobre el funcional y dando desde un inicio los alcances y limitaciones que éste pueda tener.

### CAPITULO III.

## MODELO DEL KERNEL DE LA BLANDURA A TRAVES DE LA INVARIANCIA TRASLACIONAL.\*

En el capítulo anterior se realizó un análisis sobre un modelo muy simple del funcional universal, que consiste en un funcional puramente local. En principio a partir del funcional universal se puede obtener toda la información del sistema, tanto la energía así como a todas las cantidades que ha generado la TFD. Pero si nuestro interés es obtener solo los coeficientes de respuesta y en particular a la polarizabilidad estática, bastaría con modelar directamente al kernel de la dureza o al kernel de la blandura ya que a partir de éstos se pueden obtener todas las cantidades mencionadas (excepto la energía) según se vio en la figura 1 del Capítulo I.

Para realizar esta tarea se recurrirá a las ecuaciones de invariancia traslacional<sup>20</sup>, las cuales se obtienen directamente del primer teorema de Hohenberg y Kohn en donde se establece una relación uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . Pero además, cuando se cumple con la ecuación de Euler-Lagrange se obtiene también una relación uno a uno entre  $\rho(\mathbf{r})$  y el potencial intrínseco  $u(\mathbf{r})$  el cual se definió en el Capítulo I como

$$u(\vec{r}) = v(\vec{r}) - \mu . \quad (3.1)$$

Lo anterior nos indica que de algún modo la densidad electrónica es un funcional del potencial intrínseco

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}, u(\vec{r})) \quad (3.2)$$

y no solo esto, sino que también lo inverso es verdadero

---

\* Parte del contenido de éste y el siguiente capítulo fué presentado en el XXXIV Congreso Nacional de Física, 21-25 de Octubre de 1991, México, D. F.

$$u(\vec{r}) = u(\vec{r}, \rho(\vec{r})) \quad (3.3)$$

Aunque se sabe que estas relaciones existen, hasta ahora no se tiene ni la más remota idea de como construirlas. Sin embargo, el solo hecho de saber de su existencia es de mucha utilidad ya que nos conduce a las ecuaciones de invariancia traslacional. Por ejemplo, si desplazamos a  $u(\vec{r})$  en una distancia  $\delta$  suponemos que  $\rho(\vec{r})$  también será desplazada, esto es, si

$$\rho(\vec{r}, u(\vec{r}')) = f(\vec{r}) \quad (3.4)$$

entonces

$$\rho(\vec{r}, u(\vec{r}' + \delta)) = f(\vec{r} + \delta) \quad (3.5)$$

en el caso de que el desplazamiento sea pequeño se puede hacer un desarrollo tipo series de Taylor alrededor de  $\delta=0$

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}, u(\vec{r}' + \delta)) &= \rho(\vec{r}, u(\vec{r}')) + \\ &+ \int d\vec{r}'' \frac{\delta\rho(\vec{r})}{\delta u(\vec{r}'')} [u(\vec{r}' + \delta) - u(\vec{r}')] + O(\Delta u)^2 \end{aligned} \quad (3.6)$$

Si denotamos a  $u(\vec{r})$  y  $\rho(\vec{r})$  como las funciones no desplazadas se tiene

$$\rho(\vec{r} + \delta) - \rho(\vec{r}) = \int d\vec{r}'' \frac{\delta\rho(\vec{r})}{\delta u(\vec{r}'')} [u(\vec{r}' + \delta) - u(\vec{r}')] + O(\Delta u)^2$$

que al tomar el límite en que  $\delta$  tiende a cero, resulta

$$\nabla\rho(\vec{r}) = \int d\vec{r}'' \frac{\delta\rho(\vec{r})}{\delta u(\vec{r}'')} \nabla' u(\vec{r}') \quad (3.7)$$

donde el gradiente con prima indica tomar las derivadas respecto a  $\vec{r}'$ .

Análogamente se puede llegar a

$$\nabla u(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{\delta u(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r}')} \nabla \rho(\vec{r}') \quad (3.8)$$

Las ecs. (3.7) y (3.8) son las ecuaciones fundamentales de invariancia traslacional, las cuales se pueden transformar al tomar en cuenta las definiciones del kernel de la dureza

$$-2\eta(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\delta u(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r}')},$$

y el kernel de la blandura

$$-s(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta u(\vec{r}')},$$

con lo que

$$\nabla \rho(\vec{r}) = - \int d\vec{r}' s(\vec{r}, \vec{r}') \nabla u(\vec{r}') \quad (3.9)$$

y

$$\nabla u(\vec{r}) = -2 \int d\vec{r}' \eta(\vec{r}, \vec{r}') \nabla \rho(\vec{r}') \quad (3.10)$$

Con lo anterior vemos que cualquier kernel que se llegue a proponer debe de cumplir necesariamente con las ecs. (3.9) y (3.10).

En particular se modelará el kernel de la blandura, recurriendo al formalismo presentado por Ghosh y Berkowitz<sup>21</sup>, quienes tratan a la nube electrónica como un fluido cuántico. Tomando sólo de este trabajo las propuestas hechas a los kernels, las cuales permiten definir a la función de correlación y a la función de correlación directa.

Al trabajar en este contexto proponemos modelar al kernel de la blandura como

$$s(\vec{r}, \vec{r}') = k(\vec{r}')\delta(\vec{r} - \vec{r}') + p(\vec{r}, \vec{r}') , \quad (3.11)$$

teniendo  $s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  dos contribuciones, una local dada por  $k(\mathbf{r})$  y otra no-local dada por  $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  siendo ambas funciones desconocidas.

Nótese que  $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  es una función de correlación, la cual como una primera aproximación se propone como el producto de dos funciones siendo una de éstas la  $\rho(\mathbf{r})$

$$p(\vec{r}, \vec{r}') = t(\vec{r})\rho(\vec{r}') . \quad (3.12)$$

Con lo anterior

$$s(\vec{r}, \vec{r}') = k(\vec{r}')\delta(\vec{r} - \vec{r}') + t(\vec{r})\rho(\vec{r}') ,$$

y lo que se pretende hacer es encontrar a  $k(\mathbf{r})$  y  $t(\mathbf{r})$  de tal manera que el  $s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  propuesto cumpla con las ecuaciones de invariancia traslacional suponiendo que  $\rho(\mathbf{r})$  y  $v(\mathbf{r})$  son conocidos.

Al sustituir la expresión del kernel en la ecuación (3.9) se tiene

$$\nabla\rho(\vec{r}) = \int d\vec{r}' [k(\vec{r}')\delta(\vec{r} - \vec{r}') + t(\vec{r})\rho(\vec{r}')] \nabla u(\vec{r}') ,$$

dando como resultado

$$\nabla\rho(\vec{r}) = -k(\vec{r})\nabla u(\vec{r}) - t(\vec{r}) \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \nabla u(\vec{r}') \quad (3.13)$$

Por otro lado en 1985 Levy y Perdew obtuvieron como una consecuencia del teorema de Hellmann-Feynman<sup>22</sup> que en general,

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \nabla v(\vec{r}) = 0 \quad (3.14)$$

y

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) (\vec{r} \times \nabla v(\vec{r})) = 0 \quad (3.15)$$

Aparte, de la ec. (3.1)

$$\nabla u(\vec{r}) = \nabla v(\vec{r}) \quad (3.16)$$

con lo que podemos expresar a las relaciones de Levy y Perdew como

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \nabla u(\vec{r}) = 0 \quad (3.17)$$

y

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) (\vec{r} \times \nabla u(\vec{r})) = 0 \quad (3.18)$$

En particular si se recurre a la ec. (3.17) la ec. (3.13) se simplifica,

$$\nabla \rho(\vec{r}) = -k(\vec{r}) \nabla u(\vec{r}) \quad (3.19)$$

Como suponemos que  $\rho(\mathbf{r})$  y  $u(\mathbf{r})$  son conocidos se puede obtener a  $k(\mathbf{r})$  ya que al tomar el producto punto entre el gradiente de  $u$  y la ec. (3.19)

$$\nabla \rho(\vec{r}) \cdot \nabla u(\vec{r}) = -k(\vec{r}) \nabla u(\vec{r}) \cdot \nabla u(\vec{r})$$

de donde

$$k(\vec{r}) = - \frac{\nabla \rho(\vec{r}) \cdot \nabla u(\vec{r})}{\nabla u(\vec{r}) \cdot \nabla u(\vec{r})} \quad (3.20)$$

Ahora, para tener al kernel completo lo que falta es obtener la  $t(\mathbf{r})$ . Para este fin recurriremos al hecho de que para la función de respuesta lineal

$$\int d\vec{r} \left( \frac{\delta\rho(\vec{r})}{\delta v(\vec{r}')} \right)_N = 0 \quad (3.21)$$

justificándose esta ecuación con los siguientes argumentos:

Los cambios en  $N$  cuando cambia  $\rho(\mathbf{r})$  se pueden expresar, a primer orden como

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

y dado que

$$\frac{\delta N}{\delta\rho(\vec{r})} = 1$$

se tiene

$$\delta N = \int d\vec{r} \delta\rho(\vec{r})$$

al derivar esta expresión con respecto a  $v(\mathbf{r})$  manteniendo el número de electrones fijo se obtiene el resultado deseado,

$$\int d\vec{r} \left( \frac{\delta\rho(\vec{r})}{\delta v(\vec{r}')} \right)_N = 0$$

Hay que resaltar el hecho de que la relación anterior es válida solo cuando el número de electrones en el sistema permanece constante.

La expresión exacta de la función de respuesta lineal se dió en el Capítulo I y es

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \left( \frac{\delta\rho(\vec{r})}{\delta v(\vec{r}')} \right)_N = -s(\vec{r}, \vec{r}') + \frac{s(\vec{r})s(\vec{r}')}{s}$$

por lo que es necesario dar expresiones para la blandura local y global, las cuales se pueden obtener de

$$s(\vec{r}) = \int d\vec{r}' s(\vec{r}, \vec{r}')$$

con lo que si utilizamos nuestro modelo para  $s(\vec{r}, \vec{r}')$ , resulta que

$$s(\vec{r}) = k(\vec{r}) + Nt(\vec{r}) \quad (3.22)$$

y a partir de

$$s = \int d\vec{r} s(\vec{r})$$

se obtiene a

$$s = \int d\vec{r} [k(\vec{r}) + Nt(\vec{r})] \quad (3.23)$$

Al sustituir el kernel de la blandura propuesto y las relaciones anteriores en la función de respuesta,

$$\begin{aligned} \chi(\vec{r}, \vec{r}') = & -k(\vec{r}')\delta(\vec{r} - \vec{r}') - t(\vec{r}')\rho(\vec{r}') + \\ & + \frac{[k(\vec{r}) + Nt(\vec{r})][k(\vec{r}') + Nt(\vec{r}')] }{\int d\vec{r} [k(\vec{r}) + Nt(\vec{r})]} \end{aligned}$$

que al imponer la restricción (3.21) resulta

$$-k(\vec{r}') - \rho(\vec{r}') \int d\vec{r} t(\vec{r}) + k(\vec{r}') + Nt(\vec{r}') = 0$$

rearrreglando esta última expresión se tiene una ecuación integral para  $t(\vec{r})$

$$\int d\vec{r} t(\vec{r}) = \frac{N}{\rho(\vec{r})} t(\vec{r}) \quad (3.24)$$

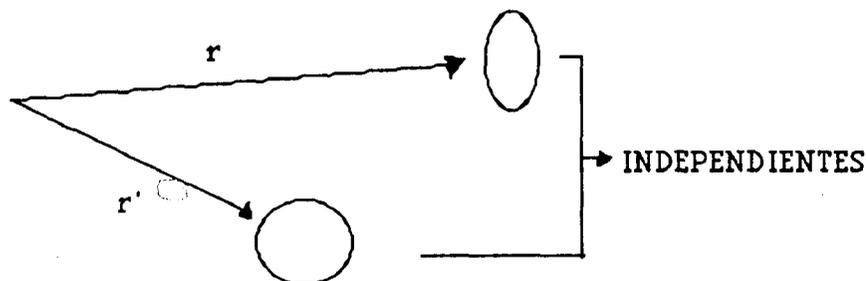
La ecuación anterior es muy sencilla de resolver, ya que por inspección encontramos que una solución que satisface la ec. (3.24) es la misma  $\rho(\mathbf{r})$ , por lo tanto

$$t(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) ,$$

quedando el kernel finalmente como

$$s(\vec{r}, \vec{r}') = k(\vec{r}')\delta(\vec{r} - \vec{r}') + \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') . \quad (3.25)$$

La expresión anterior tiene un análogo muy utilizado en teoría de líquidos<sup>23</sup> ya que es el caso en que las partículas que constituyen al sistema son independientes. En nuestro caso quiere decir que la densidad electrónica en un punto  $\mathbf{r}$ , no siente los efectos de la densidad evaluada en otro punto  $\mathbf{r}'$ .



Sin embargo, aunque la expresión (3.25) tiene una forma muy sencilla, posee la gracia de cumplir con las ecuaciones de invariancia traslacional, y no solo eso sino que además, al construir la función de respuesta lineal cumple correctamente con que su integral sobre todo el espacio sea igual a cero.

### CONSTRUCCION DE LOS PARAMETROS DE RESPUESTA EN SISTEMAS ATOMICOS DE CAPA CERRADA.

Dado que se tiene al kernel de la blandura, la construcción de los coeficientes de respuesta es inmediata. Para esto nos centraremos en el caso que se está tratando a lo largo de este trabajo, que es el de átomos exclusivamente.

En este caso, una buena suposición es considerar a la densidad electrónica esféricamente simétrica siendo esto exacto en el caso de sistemas de capa cerrada, entonces

$$\nabla\rho(\vec{r}) = \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial r} \hat{r}, \quad (3.26)$$

y como  $v(r)=-Z/r$

$$\nabla u(\vec{r}) = \nabla v(\vec{r}) = \frac{Z}{r^2} \hat{r} \quad (3.27)$$

Usando estas ecuaciones en la ec. (3.20) obtenemos que

$$k(\vec{r}) = -\frac{r^2}{Z} \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial r} \quad (3.28)$$

Con esto el kernel de la blandura resulta ser

$$s(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{r^2}{Z} \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial r} \delta(\vec{r} - \vec{r}') + \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \quad (3.29)$$

que al integrar sobre  $r'$  permite obtener a la blandura local,

$$s(\vec{r}) = -\frac{r^2}{Z} \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial r} + N\rho(\vec{r}) \quad (3.30)$$

Dado que en átomos siempre

$$\frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial r} < 0$$

se tiene como una consecuencia que la blandura local es positiva definida, al menos en este modelo.

Al integrar la ec. (3.30) sobre  $r$  se obtiene la blandura global, teniendo que

$$s = -\frac{4\pi}{Z} \int_0^{\infty} dr r^4 \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial r} + N^2 \quad (3.31)$$

Con lo anterior se puede obtener a la dureza global,

$$\eta = \frac{1}{-\frac{8\pi}{Z} \int_0^{\infty} dr r^4 \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial r} + 2N^2}$$

a la función de fukui,

$$f(\vec{r}) = \frac{-\frac{r^2}{Z} \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial r} + N\rho(\vec{r})}{-\frac{4\pi}{Z} \int_0^{\infty} dr r^4 \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial r} + N^2}$$

y a la función de respuesta lineal. Para obtener a la dureza local se tiene que recurrir a la relación de inversos entre los kernels

$$2 \int d\vec{r}' s(\vec{r}, \vec{r}') \eta(\vec{r}', \vec{r}'') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'')$$

y sustituyendo aquí la ec. (3.25) se obtiene

$$2 \int d\vec{r}' [k(\vec{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}') + \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')] \eta(\vec{r}', \vec{r}'') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'')$$

Al efectuar la integral resulta

$$k(\vec{r}) \eta(\vec{r}, \vec{r}'') + \rho(\vec{r}) \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \eta(\vec{r}', \vec{r}'') = \frac{1}{2} \delta(\vec{r} - \vec{r}'')$$

Recurriendo a la definición de dureza local (1.30) se llega a

$$k(\vec{r}) \eta(\vec{r}, \vec{r}'') + N\rho(\vec{r}) \eta(\vec{r}'') = \frac{1}{2} \delta(\vec{r} - \vec{r}'')$$

que al multiplicarla por  $\rho(\mathbf{r})$  y dividirla entre  $k(\mathbf{r})$  resulta

$$\rho(\vec{r})\eta(\vec{r},\vec{r}') + \frac{N\rho(\vec{r})^2\eta(\vec{r}')}{k(\vec{r})} = \frac{1}{2} \frac{\delta(\vec{r}-\vec{r}')}{k(\vec{r})} \rho(\vec{r})$$

Integrando sobre  $\mathbf{r}$  y después de algunas operaciones algebraicas, utilizando la ec. (3.28) llegamos a una expresión para la dureza local

$$\eta(\vec{r}) = - \frac{Z\rho(\vec{r})}{2Nr^2 \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial r} \left[ 1 - 4\pi Z \int_0^\infty dr \frac{\rho(r)^2}{\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial r}} \right]} \quad (3.32)$$

Así tenemos explícitamente a todas las cantidades que ha generado la TFD (excluyendo a la energía y el potencial químico) en términos exclusivamente de la densidad electrónica y derivadas de ésta.

## CAPITULO IV.

### COEFICIENTES DE RESPUESTA EN EL ATOMO DE HIDROGENO Y CALCULO DE LA POLARIZABILIDAD ESTATICA EN ATOMOS.

En todas las relaciones que se obtuvieron en el capítulo anterior se tiene por entendido que la densidad electrónica es obtenida por algún método de estructura electrónica que no nos concierne en esta parte del trabajo. Sin embargo, sabemos que existe solamente un sistema donde se conoce de manera analítica la densidad electrónica y es el átomo de hidrógeno<sup>1</sup>, en donde

$$\rho(\vec{r}) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr}$$

con lo que

$$\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial r} = -2Z\rho(\vec{r}) ,$$

además de que  $N=1$ .

Al sustituir lo anterior en las ecs. (3.30) y (3.31) resulta

$$s(\vec{r}) = [2r^2 + 1]\rho(\vec{r}) , \quad (4.1)$$

$$s = \frac{6}{Z^2} + 1 , \quad (4.2)$$

$$\eta = \frac{1}{\frac{12}{Z^2} + 2} \quad (4.3)$$

teniendo así que

$$f(\vec{r}) = \frac{[2r^2 + 1]}{\left[\frac{6}{Z^2} + 1\right]} \rho(\vec{r}) \quad (4.4)$$

En particular para el átomo de hidrógeno,  $Z=1$ , teniendo para este sistema

$$s(\vec{r}) = \frac{1}{\pi} [2r^2 + 1] e^{-2r} \quad (4.5)$$

$$s = 7, \quad \eta = \frac{1}{4} \quad (4.6)$$

y

$$f(\vec{r}) = \frac{2}{7\pi} \left[ r^2 + \frac{1}{2} \right] e^{-2r} \quad (4.7)$$

Hemos encontrado las cantidades que dá la TFD para el átomo de hidrógeno, ¿pero que tanto se acercan al valor exacto?. Compararemos con aproximaciones obtenidas por otros medios, por ejemplo Gázquez y Vela<sup>24</sup> han encontrado que para el átomo de hidrógeno

$$f(\vec{r}) = \frac{4}{7\pi} \left[ 1 + \frac{1}{2}r \right] e^{-2r} \quad (4.8)$$

Por otro lado, al trabajar dentro del esquema de Kohn-Sham se pueden obtener densidades para números de ocupación fraccionarios, como se mencionó en el Capítulo I, lo cual nos permite obtener a la derivada de la densidad con respecto a  $N$  de una manera numérica, en el esquema de diferencias finitas. En particular para el átomo de hidrógeno se trabajó en un esquema de cinco puntos siendo el paso igual a 0.1.

Los resultados anteriores se pueden resumir en la figura 2, en donde se grafica la función de distribución radial de la función de Fukui ( $4\pi r^2 f(r)$ ), para nuestro modelo comparado contra los dos métodos mencionados.

## FUNCION DE FUKUI

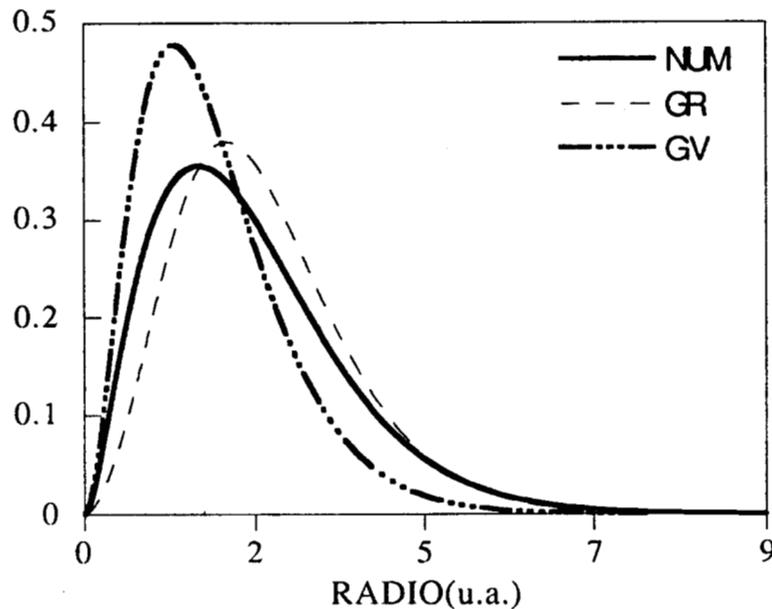


FIGURA 2. Función de distribución radial de la función de Fukui para el átomo de hidrógeno. NUM=numérica, GR=Garza-Robles (presente trabajo), GV Gázquez-Vela.

Suponemos que la Fukui obtenida por derivación numérica es la que se acerca más al resultado exacto y contra ella compararemos.

Es claro que en las regiones internas del átomo, la Fukui de Gázquez y Vela se comporta de una manera similar a la numérica pero tiene diferencias notables en las regiones externas, donde el comportamiento de la Fukui que se obtiene a través del kernel modelo va de la mano con la Fukui numérica.

Además se observa que el valor máximo de la función de distribución radial de la fukui es más parecido en la fukui que proponemos con respecto a la numérica, que la que proponen Gázquez y Vela.

Hasta ahora solo se han obtenido coeficientes de respuesta en átomos y no se ha dicho nada respecto a como interpretarlos físicamente, es más no llegaremos a hacer tal análisis dado que esto ya se ha hecho de una manera extensa para la blandura global, dureza global y la función de Fukui<sup>13</sup>. Sin embargo, como una aplicación se obtendrá una expresión analítica para la polarizabilidad estática en átomos.

### CALCULO DE LA POLARIZABILIDAD ESTÁTICA EN ÁTOMOS.

Cuando un átomo es sometido a un campo eléctrico externo se le induce un momento dipolar, que altera la energía del sistema no perturbado. Para encontrar las correcciones a la energía es necesario recurrir a la Teoría de Perturbaciones siendo más cómodo el tratamiento cuando el campo eléctrico tiene magnitud unitaria y va en una sola dirección, en particular sobre la dirección Z<sup>1</sup>.

Se sabe que la corrección a primer orden no contribuye a la serie, en cambio la corrección a segundo orden tiene la siguiente forma

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \left( \frac{\delta\rho(\vec{r})}{\delta v(\vec{r}')} \right)_N v(\vec{r}) v(\vec{r}') \quad (4.9)$$

siendo  $v(\vec{r})$  el potencial perturbativo unitario y como va en la dirección Z,

$$v(\vec{r}) = r \cos \theta, \quad (4.10)$$

y

$$\left( \frac{\delta\rho(\vec{r})}{\delta v(\vec{r}')} \right)_N = \chi(\vec{r}, \vec{r}')$$

la función de respuesta lineal. Recuérdese que  $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$  está dada por

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = -s(\vec{r}, \vec{r}') + \frac{s(\vec{r})s(\vec{r}')}{s}$$

que para el kernel modelo que se está proponiendo tendrá la forma

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = -k(\vec{r}')\delta(\vec{r} - \vec{r}') - t(\vec{r})\rho(\vec{r}') + \frac{[k(\vec{r}) + Nt(\vec{r})][k(\vec{r}') + Nt(\vec{r}')]}{\int d\vec{r} [k(\vec{r}) + Nt(\vec{r})]}$$

Con esto, la corrección a segundo orden queda como

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' [-k(\vec{r}')\delta(\vec{r} - \vec{r}')] v(\vec{r}) v(\vec{r}') + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' [-\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')] v(\vec{r}) v(\vec{r}') + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \left\{ \frac{[k(\vec{r}) + Nt(\vec{r})][k(\vec{r}') + Nt(\vec{r}')]}{\int d\vec{r} [k(\vec{r}) + Nt(\vec{r})]} \right\} v(\vec{r}) v(\vec{r}')$$

Al resolver las dos últimas integrales en la última expresión encontramos que son iguales a cero, es más, cualquier función que dependa solamente en  $r$ , al sustituirla en estas integrales dará como resultado cero siempre y cuando  $v(r)$  tenga la forma (4.10).

Entonces  $E^{(2)}$  solo tendrá una contribución

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' [-k(\vec{r}')\delta(\vec{r} - \vec{r}')] v(\vec{r}) v(\vec{r}') \quad (4.11)$$

Usando ahora nuestro modelo de  $k(r)$  resulta

$$E^{(2)} = -\frac{1}{2} \left\{ -\frac{4\pi}{3Z} \int_0^\infty dr r^6 \frac{\partial \rho(r)}{\partial r} \right\} \quad (4.12)$$

Con esto hemos encontrado una aproximación a la corrección a segundo orden en la energía, pero no solo eso sino que también hemos encontrado la relación que hay entre el momento inducido y el campo eléctrico aplicado conocida como polarizabilidad estática  $\alpha^{25}$ , pues su relación con  $E^{(2)}$  está dada por

$$E^{(2)} = -\frac{1}{2} \alpha \quad (4.13)$$

Siendo esta ecuación válida cuando la magnitud del campo eléctrico es unitaria.

Al comparar las expresiones (4.12) y (4.13) encontramos una ecuación analítica para obtener polarizabilidades en términos de la densidad electrónica

$$\alpha = -\frac{4\pi}{3Z} \int_0^{\infty} dr r^6 \frac{\partial \rho(r)}{\partial r} \quad (4.14)$$

Para el caso del átomo de hidrógeno  $\alpha=15$ , que se puede comparar con el valor exacto para este sistema  $\alpha_H=9/2$ , teniendo así que para el átomo de hidrógeno nuestro modelo simple sobrestima bastante a  $\alpha$ . Para obtener las polarizabilidades en átomos polielectrónicos se utilizan densidades Kohn-Sham (numéricas) y nuestra ec. (4.14) se resuelve numéricamente. Los resultados se grafican y comparan con los valores experimentales en la figura 3.

## POLARIZABILIDAD ESTÁTICA

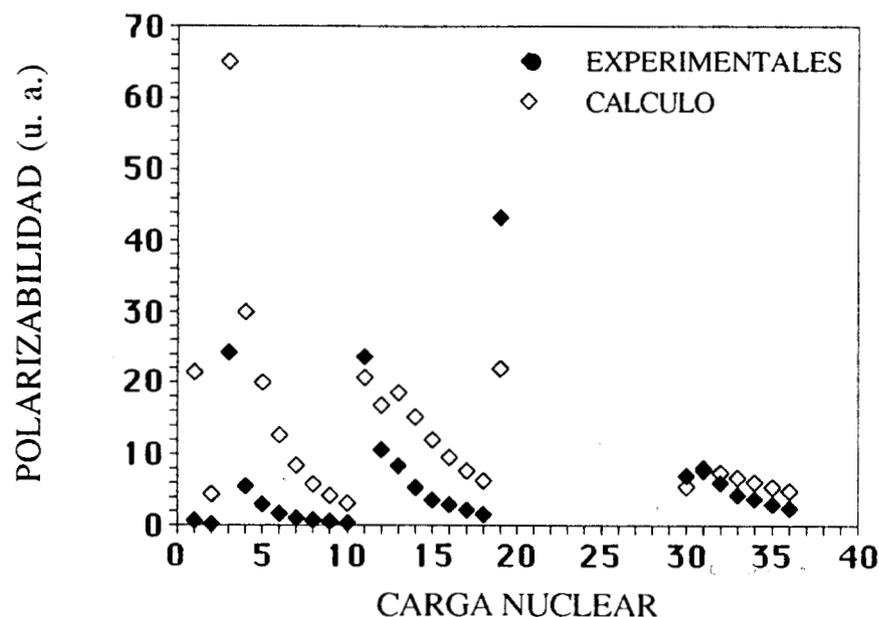


FIGURA 3. Los valores experimentales son tomados de la ref. 25 y sólo aquellos que tienen como máximo el 2% de error.

Aunque el modelo es extremadamente sencillo, reproduce el comportamiento de la polarizabilidad en la tabla periódica sobrestimandola en casi todos los casos, reflejando con esto el hecho de tratar a la nube electrónica como un fluido de partículas independientes. Esto resulta en una menor oposición a la acción de un campo eléctrico externo que lo que ocurre en la realidad. De la gráfica se observa también que a medida que crece  $Z$  (también  $N$ , pues  $N=Z$  en átomos neutros) los valores obtenidos comparan cada vez mejor con los experimentales, siendo especialmente buenos para  $Z$  mayor o igual a 30.

Es claro que los resultados obtenidos son altamente halagadores y permiten pensar que si mejoramos el kernel propuesto (que quizás es el más sencillo que podría proponerse) podríamos esperar mejorar los resultados obtenidos.

## CAPITULO V.

### DUREZA LOCAL DENTRO DEL ESQUEMA DE KOHN-SHAM.\*

En los capítulos anteriores se han presentado estimaciones a la función de Fukui, a la blandura local, etc. Sin embargo, no se sabe hasta ahora como se deben de comportar exactamente dentro del formalismo de Hohenberg y Kohn.

En el presente capítulo trabajaremos dentro del esquema de Kohn-Sham (KS) (que en principio es exacto), obteniendo expresiones exactas para la dureza local tanto en sistemas de capa abierta como en sistemas de capa cerrada.

#### SISTEMAS DE CAPA ABIERTA.

Para este caso se seguirá el trabajo de Galván, Gázquez y Vela<sup>26</sup> en donde reportan una expresión exacta para la dureza global.

Al tomar del conjunto de ecuaciones de KS la correspondiente al orbital molecular más alto ocupado (HOMO),

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \right\} \varphi_H(\vec{r}) = \varepsilon_H \varphi_H(\vec{r}) \quad (5.1)$$

y denotando

$$\hat{O} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (5.2)$$

se obtiene

$$\varepsilon_H = \int d\vec{r} \varphi_H^*(\vec{r}) \hat{O} \varphi_H(\vec{r}) \quad (5.3)$$

---

\* Parte de este capítulo fue presentada en el XXVII Congreso de Química Pura y Aplicada, 24-28 de Noviembre de 1991, Ixtapa Zihuatanejo, Gro.

Al derivar la última expresión con respecto a  $N$  resulta que

$$\left(\frac{\partial \epsilon_H}{\partial N}\right)_v = \int d\vec{r} \varphi_H^*(\vec{r}) \left(\frac{\partial \hat{O}}{\partial N}\right)_v \varphi_H(\vec{r}) \quad (5.4)$$

debido a la hermiticidad del operador  $\hat{O}$ .

Utilizando la regla de la cadena y tomando en cuenta que  $f(\mathbf{r}) = (\partial \rho(\mathbf{r}) / \partial N)_v$ ,

$$\left(\frac{\partial \hat{O}}{\partial N}\right)_v = \int d\vec{r}' \frac{f(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r}' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} f(\vec{r}') \quad (5.5)$$

con lo que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \epsilon_H}{\partial N}\right)_v &= \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho_H(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} f(\vec{r}') + \\ &+ \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} \rho_H(\vec{r}) f(\vec{r}') \end{aligned}$$

Si se recurre a

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_v$$

y dado que en sistemas de capa abierta  $\epsilon_H = \mu$ , resulta ser

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho_H(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} f(\vec{r}') + \\ &+ \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} \rho_H(\vec{r}) f(\vec{r}') \end{aligned} \quad (5.6)$$

siendo una relación exacta para la dureza global, obteniendo así lo que reportan Galván y colaboradores.

Sin embargo, se puede obtener más información de la ec. (5.6), ya que si se factoriza a la función de Fukui

$$\eta = \int d\vec{r}' f(\vec{r}') \left\{ \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{\rho_H(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}')} \rho_H(\vec{r}) \right\},$$

que al compararla con  $\eta = \int d\mathbf{r} \eta(\mathbf{r}) f(\mathbf{r})$  se obtiene a

$$\eta(\vec{r}') = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{\rho_H(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}')} \rho_H(\vec{r}), \quad (5.7)$$

la cual es una expresión exacta para la dureza local en sistemas de capa abierta. Es claro que esta cantidad solo contiene dos contribuciones, una por parte de  $E_{xc}[\rho]$  y otra por parte de  $J[\rho]$  ya que

$$\frac{\delta^2 J}{\delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}')} = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}.$$

Por otro lado, es interesante mencionar que según el resultado (5.7) el funcional de energía cinética de partículas independientes de KS no contribuye a la dureza local, lo cual está en contradicción con lo reportado por Parr, Berkowitz y Ghosh en 1985<sup>15</sup> en donde

$$\eta_{T_s}(\vec{r}') = \frac{1}{8N} \left\{ \frac{(\nabla\rho_H \cdot \nabla\rho_H)\rho}{(\rho_H)^3} - \frac{\nabla\rho_H \cdot \nabla\rho_H}{(\rho_H)^2} - \nabla^2 \left( \frac{\rho}{\rho_H} \right) \right\}. \quad (5.8)$$

Sin embargo, hay que notar que tal expresión se reduce a cero si se evalúa en  $\rho_H(\mathbf{r})$ . Esto ocurre a distancias grandes del núcleo, donde domina la densidad electrónica del HOMO.

Para realizar un análisis más profundo de la ec. (5.7) es necesario comparar los términos que están involucrados en tal ecuación. Por ejemplo, se sabe que  $E_{xc}[\rho]$  es un término pequeño comparado con  $J[\rho]$ , por lo cual esperamos que su segunda derivada variacional también lo sea (aunque no necesariamente tiene que ser cierto). Se espera entonces que el término debido a  $J[\rho]$  sea mayor que el de  $E_{xc}[\rho]$ .

Al designar

$$\eta_J(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{\rho_H(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (5.9)$$

y

$$\eta_{xc}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}')} \rho_H(\vec{r}') \quad (5.10)$$

resulta que

$$\eta(\vec{r}) = \frac{1}{2} [\eta_J(\vec{r}) + \eta_{xc}(\vec{r})] \quad (5.11)$$

siendo entonces  $\eta(\vec{r})$  un promedio entre  $\eta_J(\vec{r})$  y  $\eta_{xc}(\vec{r})$ .

Hay que recordar que todas las expresiones obtenidas son exactas para cualquier sistema de capa abierta (átomo, molécula, etc.). En particular se realizó un estudio para una muestra representativa de átomos utilizando como modelo para la  $E_{xc}[\rho]$  el de Gunnarsson y Lundqvist<sup>27</sup>, con lo que

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$$

en donde

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = -\frac{0.458}{r_s} - 0.0666 G\left(\frac{r_s}{11.4}\right),$$

$$G(x) = \frac{1}{2} \left[ (1+x^3) \ln(1+x^{-1}) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3} \right],$$

y

$$r_s = \left( \frac{4\pi}{3} \rho(\vec{r}) \right)^{-\frac{1}{3}}$$

Dentro de este modelo la contribución a la dureza local por parte del intercambio y correlación será

$$\eta_{xc}(\vec{r}) = \left\{ \frac{4A}{9C} x^2 + \frac{B}{6C} x^3 \left[ \frac{x^3}{1+x} - x^2 + x - 1 \right] \right\} \rho_H(\vec{r}) \quad (5.12)$$

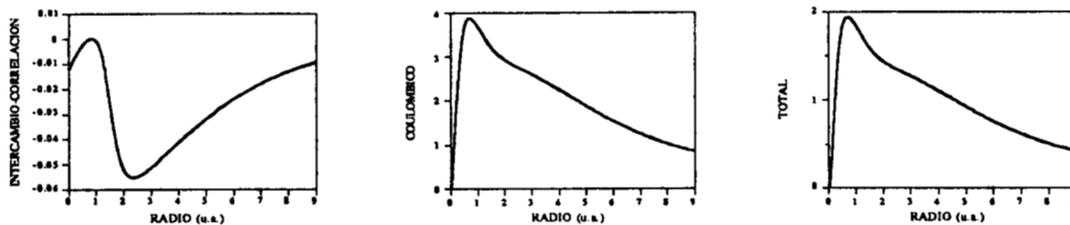
con  $A=-0.458/11.4$ ,  $B=0.0666$  y  $C=(3/4\pi)^{1/3}(1/14)$ .

Algunos de los resultados obtenidos se presentan en la figura

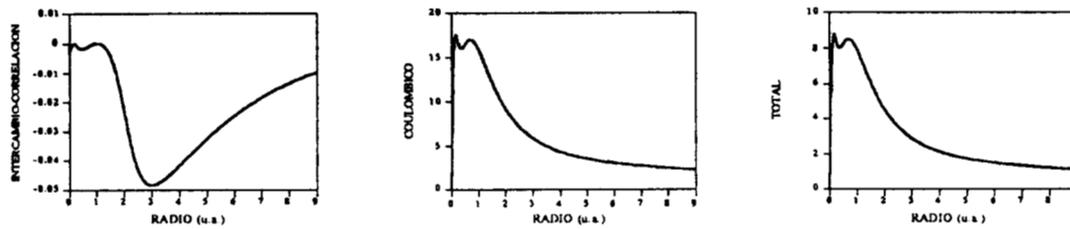
4.

## DUREZA LOCAL

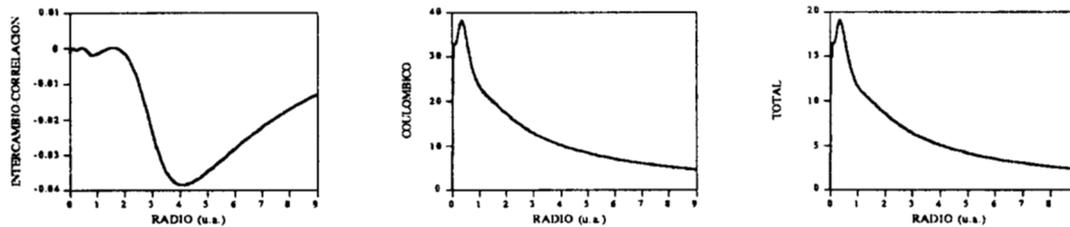
### LITIO



### SODIO



### POTASIO



### RUBIDIO

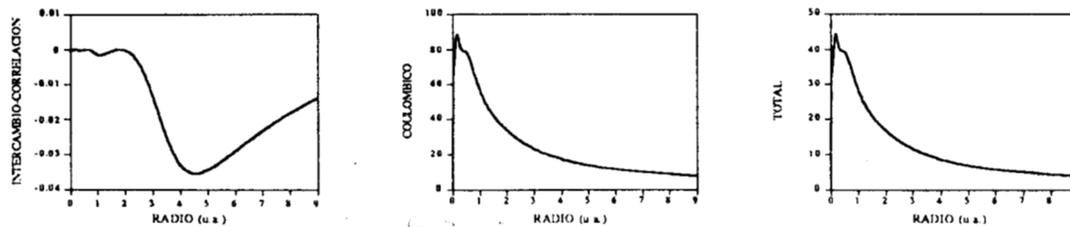


FIGURA 4. Dureza local para algunos alcalinos. Se muestran las contribuciones a la dureza local, y el valor total de ésta.

En todos los casos estudiados  $\eta_{xc}(\mathbf{r})$  es negativo pero pequeño en magnitud. En cambio,  $\eta_J(\mathbf{r})$  siempre es positivo y mucho mayor en magnitud que  $\eta_{xc}(\mathbf{r})$ , esto es

$$\eta_J(\vec{r}) \gg \eta_{xc}(\vec{r})$$

como esperábamos, y de la ec. (5.11)

$$\eta(\vec{r}) > 0,$$

por lo que aproximadamente

$$\eta(\vec{r}) \cong \frac{1}{2} \eta_J(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \frac{\rho_H(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}.$$

Cabe señalar que en todos los casos aparece un comportamiento periódico y una estructura de capas. Además si se visualiza a  $\eta(\mathbf{r})$  como la cantidad que nos indica los sitios más duros en un sistema atómico, vemos que es mayor en la región interna del átomo y disminuye en las regiones externas, mostrándonos de algún modo el "core" en un átomo.

### SISTEMAS DE CAPA CERRADA.

En el caso anterior solo se trataron sistemas de capa abierta, esto quiere decir que los cambios en el número de ocupación solo se dan en el HOMO. ¿Pero como abordar el problema cuando se tienen sistemas de capa cerrada?. Para contestar lo anterior es necesario recurrir al formalismo spin-polarizado dentro del esquema de KS<sup>28</sup> en donde

$$\begin{aligned} E[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})] &= T_S[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})] + J[\rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r})] + \\ &+ E_{xc}[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})] + \int d\vec{r} v(\vec{r})\rho(\vec{r}) - \mu_B \int d\vec{r} B(\vec{r})\rho_S(\vec{r}) \end{aligned} \quad (5.13)$$

siendo  $B(\mathbf{r})$  el campo magnético aplicado en la dirección Z, y  $\mu_B$  el magnetón de Bohr. Con ésto se permite manejar explícitamente la interacción con un campo magnético externo.

$\rho_\alpha(\mathbf{r})$  y  $\rho_\beta(\mathbf{r})$  son la densidad  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente, con las que se puede construir a la densidad electrónica total

$$\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r}) \quad (5.14)$$

y a la densidad de spin

$$\rho_S(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) - \rho_\beta(\vec{r}) \quad (5.15)$$

Como la densidad electrónica integra al número de electrones  $N$

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N \quad (5.16)$$

y la densidad de spin al número de spin  $N_S$

$$\int d\vec{r} \rho_S(\vec{r}) = N_S \quad (5.17)$$

se tiene de las ecuaciones (5.14) y (5.15) que

$$N = N_\alpha + N_\beta \quad (5.18)$$

y

$$N_S = N_\alpha - N_\beta \quad (5.19)$$

debido a que

$$N_\alpha = \int d\vec{r} \rho_\alpha(\vec{r})$$

y

$$N_\beta = \int d\vec{r} \rho_\beta(\vec{r})$$

Entonces tenemos dos conjuntos de variables independientes para manejar,  $(N, N_S)$  y  $(\rho(\mathbf{r}), \rho_S(\mathbf{r}))$ , las cuales nos llevan a dos ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\mu_N = \left( \frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_{\rho_S, v, B} = v(\vec{r}) + \frac{\delta F}{\delta \rho(\vec{r})}$$

y

$$\mu_S = \left( \frac{\delta E}{\delta \rho_S(\vec{r})} \right)_{\rho, v, B} = -\mu_B B(\vec{r}) + \frac{\delta F}{\delta \rho_S(\vec{r})}$$

$\mu_N$  aparece al tomar en cuenta la restricción (5.16) y corresponde al potencial químico que ya hemos manejado, pero además aparece otra cantidad ( $\mu_S$ ) conocida como el potencial de spin y de la cual no nos ocuparemos en este trabajo<sup>29</sup>. Además en lo que resta del capítulo no se tomará en cuenta la interacción con el campo magnético externo, esto es,  $B(\mathbf{r})=0$ .

La minimización de la ecuación (5.13) con respecto a los spin-orbitales tomando en cuenta la restricción de ortonormalidad, nos lleva a las ecuaciones monoeléctricas de Kohn-Sham

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}^\sigma(\vec{r}) \right\} \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad (5.20)$$

siendo

$$v_{\text{eff}}^\sigma(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(\vec{r})} \quad (5.21)$$

con  $i=1, \dots, N/2$  y el índice de spin  $\sigma=\alpha, \beta$ .

Dichas ecuaciones se resuelven autoconsistentemente para determinar  $\varepsilon_{i\sigma}$  y  $\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ . Durante la variación los números de ocupación  $n_{i\sigma}$  permanecen fijos y se pueden seleccionar siempre de tal manera que

$$N = \sum_i (n_{i\alpha} + n_{i\beta}) \quad (5.22)$$

y

$$N_S = \sum_i (n_{i\alpha} - n_{i\beta}) \quad (5.23)$$

Dentro de este formalismo el teorema de Janak toma la siguiente forma<sup>28</sup>

$$\frac{\partial E}{\partial n_{i\sigma}} = \epsilon_{i\sigma} \quad (5.24)$$

En lo que resta del capítulo solo se considerarán procesos donde  $N_S$  permanece fijo y los cambios de ocupación ocurren solamente en los spin-orbitales  $\phi_{i\alpha}(\mathbf{r})$  y  $\phi_{i\beta}(\mathbf{r})$ . Para este caso se tiene la expresión para el potencial químico  $\mu_N$ <sup>28,29</sup>,

$$\mu_N = \frac{1}{2} [\epsilon_{i\alpha} + \epsilon_{i\beta}] \quad (5.25)$$

Sin embargo, hay que considerar los procesos donde se acepta carga ( $\mu_N^+$ ) y donde se dona carga ( $\mu_N^-$ ).

Para el primer proceso  $(N, N_S) \rightarrow (N+\delta, N_S)$

$$\mu_N^+ = \frac{1}{2} [\epsilon_{\text{LUMO } \alpha} + \epsilon_{\text{LUMO } \beta}] \quad (5.26)$$

siendo  $\epsilon_{\text{LUMO}}$  el eigenvalor correspondiente al orbital molecular más bajo desocupado (LUMO).

En el segundo proceso  $(N, N_S) \rightarrow (N-\delta, N_S)$  se tiene que

$$\mu_N^- = \frac{1}{2} [\epsilon_{\text{HOMO } \alpha} + \epsilon_{\text{HOMO } \beta}] \quad (5.27)$$

### DUREZA GLOBAL.

Si se quiere obtener a la dureza global se tiene que recurrir a

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v \quad (5.28)$$

pero de la discusión anterior se observa que se tienen que distinguir los dos procesos mencionados, lo cual nos lleva a que cuando se acepta carga

$$\eta^+ = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu^+}{\partial N} \right)_v \quad (5.29)$$

y cuando se dona carga

$$\eta^- = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu^-}{\partial N} \right)_v \quad (5.30)$$

Ahora bien, ya que las ecs. (5.26) y (5.27) se pueden escribir como

$$\mu_N^+ = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \epsilon_{L\sigma} \quad (5.31)$$

y

$$\mu_N^- = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \epsilon_{H\sigma} \quad (5.32)$$

la dureza global tendrá la siguiente forma

$$\eta^+ = \frac{1}{4} \sum_{\sigma} \left( \frac{\partial \epsilon_{L\sigma}}{\partial N} \right)_v \quad (5.33)$$

y

$$\eta^- = \frac{1}{4} \sum_{\sigma} \left( \frac{\partial \epsilon_{H\sigma}}{\partial N} \right)_v \quad (5.34)$$

Las derivadas anteriores se pueden evaluar a partir de las ecuaciones de KS, por ejemplo si se quiere obtener  $\eta^+$  se tomará la correspondiente al LUMO,

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}^{\sigma}(\vec{r}) \right\} \varphi_{L\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_{L\sigma} \varphi_{L\sigma}(\vec{r}) \quad (5.35)$$

Al denotar

$$\begin{aligned} \hat{O}_\sigma &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}^\sigma(\vec{r}) \\ \epsilon_{L\sigma} &= \int d\vec{r} \varphi_{L\sigma}^*(\vec{r}) \hat{O}_\sigma \varphi_{L\sigma}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (5.36)$$

derivando lo anterior con respecto a  $N$  manteniendo  $v(\mathbf{r})$  constante

$$\left( \frac{\partial \epsilon_{L\sigma}}{\partial N} \right)_v = \epsilon_{L\sigma} \frac{d \langle \varphi_{L\sigma} | \varphi_{L\sigma} \rangle}{dN} + \left\langle \varphi_{L\sigma} \left| \frac{\partial \hat{O}_\sigma}{\partial N} \right| \varphi_{L\sigma} \right\rangle$$

donde hemos usado la hermiticidad del operador  $\hat{O}$ . Y dado que  $\varphi_{L\sigma}(\mathbf{r})$  está normalizado

$$\left( \frac{\partial \epsilon_{L\sigma}}{\partial N} \right)_v = \left\langle \varphi_{L\sigma} \left| \frac{\partial \hat{O}_\sigma}{\partial N} \right| \varphi_{L\sigma} \right\rangle \quad (5.37)$$

Si se recurre a la regla de la cadena

$$\left( \frac{\partial \hat{O}_\sigma}{\partial N} \right)_v = \int d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left( \frac{\partial \rho(\vec{r}')}{\partial N} \right)_v + \int d\vec{r}' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(\vec{r}) \delta \rho_\sigma(\vec{r}')} \left( \frac{\partial \rho_\sigma(\vec{r}')}{\partial N} \right)_v$$

y análogamente a  $f(\mathbf{r}) = (\partial \rho(\mathbf{r}) / \partial N)_v$  se denota a la función de Fukui de spin

$$f_\sigma(\vec{r}) = \left( \frac{\partial \rho_\sigma(\vec{r})}{\partial N} \right)_v,$$

con lo que

$$\left( \frac{\partial \hat{O}_\sigma}{\partial N} \right)_v = \int d\vec{r}' \frac{f(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r}' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(\vec{r}) \delta \rho_\sigma(\vec{r}')} f_\sigma(\vec{r}') \quad (5.38)$$

Sustituyendo la ec. (5.38) en la (5.37)

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \epsilon_{L\sigma}}{\partial N} \right)_v &= \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho_{L\sigma}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} f(\vec{r}') + \\ &+ \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(\vec{r}) \delta \rho_\sigma(\vec{r}')} \rho_{L\sigma}(\vec{r}) f_\sigma(\vec{r}') \end{aligned}$$

De lo anterior y la ec. (5.33)

$$\eta^+ = \frac{1}{4} \left\{ \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho_{L\alpha}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} f(\vec{r}') + \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho_\alpha(\vec{r})\delta\rho_\alpha(\vec{r}')} \rho_{L\alpha}(\vec{r}) f_\alpha(\vec{r}') + \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho_{L\beta}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} f(\vec{r}') + \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho_\beta(\vec{r})\delta\rho_\beta(\vec{r}')} \rho_{L\beta}(\vec{r}) f_\beta(\vec{r}') \right\}$$

Dado que  $\rho_L(\mathbf{r}) = \rho_{L\alpha}(\mathbf{r}) + \rho_{L\beta}(\mathbf{r})$

$$\eta^+ = \frac{1}{4} \left\{ \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho_L(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} f(\vec{r}') + \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho_\alpha(\vec{r})\delta\rho_\alpha(\vec{r}')} \rho_{L\alpha}(\vec{r}) f_\alpha(\vec{r}') + \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho_\beta(\vec{r})\delta\rho_\beta(\vec{r}')} \rho_{L\beta}(\vec{r}) f_\beta(\vec{r}') \right\} \quad (5.39)$$

La ec. (5.39) es una relación exacta para la dureza global que describe a un sistema de capa cerrada que acepta carga.

Al sustituir  $f(\mathbf{r}) = f_\alpha(\mathbf{r}) + f_\beta(\mathbf{r})$  en la ec. (5.39) y haciendo un pequeño rearrreglo se obtiene

$$\eta^+ = \frac{1}{2} \left\{ \int d\vec{r}' f_\alpha(\vec{r}') \left[ \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{\rho_L(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho_\alpha(\vec{r})\delta\rho_\alpha(\vec{r}')} \rho_{L\alpha}(\vec{r}) \right] + \int d\vec{r}' f_\beta(\vec{r}') \left[ \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{\rho_L(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho_\beta(\vec{r})\delta\rho_\beta(\vec{r}')} \rho_{L\beta}(\vec{r}) \right] \right\}$$

Estableciendo una analogía con  $\eta = \int d\mathbf{r} \eta(\mathbf{r}) f(\mathbf{r})$  se define

$$\eta_{\alpha}^{+} = \int d\vec{r} f_{\alpha}(\vec{r}) \eta_{\alpha}^{+}(\vec{r}) \quad (5.40)$$

y

$$\eta_{\beta}^{+} = \int d\vec{r} f_{\beta}(\vec{r}) \eta_{\beta}^{+}(\vec{r}) \quad (5.41)$$

Teniendo para cada una de estas expresiones a

$$\eta_{\alpha}^{+} = \int d\vec{r} f_{\alpha}(\vec{r}) \left[ \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \frac{\rho_L(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho_{\alpha}(\vec{r}) \delta \rho_{\alpha}(\vec{r}')} \rho_{L\alpha}(\vec{r}') \right] \quad (5.42)$$

y

$$\eta_{\beta}^{+} = \int d\vec{r} f_{\beta}(\vec{r}) \left[ \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \frac{\rho_L(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho_{\beta}(\vec{r}) \delta \rho_{\beta}(\vec{r}')} \rho_{L\beta}(\vec{r}') \right] \quad (5.43)$$

con lo que se obtiene a la dureza global como un promedio entre la dureza global  $\alpha$  y la dureza global  $\beta$ ,

$$\eta^{+} = \frac{1}{2} [\eta_{\alpha}^{+} + \eta_{\beta}^{+}] \quad (5.44)$$

Pero además se obtiene a la dureza local en la versión spin-polarizado

$$\eta_{\alpha}^{+}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \frac{\rho_L(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho_{\alpha}(\vec{r}) \delta \rho_{\alpha}(\vec{r}')} \rho_{L\alpha}(\vec{r}') \quad (5.45)$$

y

$$\eta_{\beta}^{+}(\vec{r}') = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{\rho_L(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho_{\beta}(\vec{r}) \delta \rho_{\beta}(\vec{r}')} \rho_{L\beta}(\vec{r}) \quad (5.46)$$

De manera completamente análoga pueden derivarse ecuaciones equivalentes para el caso en que se cede carga, obteniéndose

$$\eta^{-} = \frac{1}{2} [\eta_{\alpha}^{-} + \eta_{\beta}^{-}] \quad (5.47)$$

con

$$\eta_{\alpha}^{-} = \int d\vec{r} f_{\alpha}(\vec{r}) \eta_{\alpha}^{-}(\vec{r}), \quad (5.48)$$

y

$$\eta_{\beta}^{-} = \int d\vec{r} f_{\beta}(\vec{r}) \eta_{\beta}^{-}(\vec{r}), \quad (5.49)$$

siendo

$$\eta_{\alpha}^{-}(\vec{r}') = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{\rho_H(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho_{\alpha}(\vec{r}) \delta \rho_{\alpha}(\vec{r}')} \rho_{H\alpha}(\vec{r}), \quad (5.50)$$

y

$$\eta_{\beta}^{-}(\vec{r}') = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{\rho_H(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho_{\beta}(\vec{r}) \delta \rho_{\beta}(\vec{r}')} \rho_{H\beta}(\vec{r}) \quad (5.51)$$

Con el tratamiento anterior se incorpora de una manera natural a la dureza local dentro del formalismo spin-polarizado y se dan las expresiones para evaluar a tales cantidades.

En base a la discusión para sistemas de capa abierta, suponemos que en todas las ecuaciones para la dureza local el término dominante es el correspondiente a  $J[\rho]$ , con lo que

$$\eta_{\sigma}^{+}(\vec{r}) \cong \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \frac{\rho_L(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (5.52)$$

y

$$\eta_{\sigma}^{-}(\vec{r}) \cong \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \frac{\rho_H(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (5.53)$$

Sustituyendo entonces (5.52) en las ecs. (5.40), (5.41) y (5.53) en las ecs. (5.48) y (5.49), obtenemos aproximaciones a la dureza global, por ejemplo:

$$\eta^{+} \cong \frac{1}{4} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{f(\vec{r}) \rho_L(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (5.54)$$

y

$$\eta^{-} \cong \frac{1}{4} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{f(\vec{r}) \rho_H(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (5.55)$$

las cuales se pueden aproximar aún más si se desprecian efectos de relajación.

### LA DEFINICION DE LA DUREZA LOCAL.

Hay que resaltar el hecho de que se ha obtenido a la dureza local  $\eta(\mathbf{r})$  a partir de una expresión para la dureza global  $\eta$ , y ésta se compara con  $\eta = \int d\mathbf{r} \eta(\mathbf{r}) f(\mathbf{r})$ . Sin embargo, otra posibilidad sería

recurrir a la definición

$$\eta(\vec{r}') = \frac{1}{N} \int d\vec{r} \eta(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') \quad (5.56)$$

La razón por la cual no se siguió este camino, es por la ambigüedad de tal definición, discutida ya por algunos autores<sup>30</sup> y por primera vez en un trabajo de Ghosh en 1990<sup>31</sup>, del cual se dá una generalización a continuación.

La ecuación de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta F}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) \quad (5.57)$$

se puede representar como

$$\mu = \int d\vec{r} \left( \frac{\delta F}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) \right) g(\vec{r}) \quad (5.58)$$

debido a que el potencial químico es constante a lo largo de todo el espacio y pidiendo solamente que

$$\int d\vec{r} g(\vec{r}) = 1 \quad (5.59)$$

Al derivar la ec. (5.58) con respecto a  $N$  manteniendo  $v(r)$  constante

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v &= \int d\vec{r} \left( \frac{\delta F}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) \right) \left( \frac{\partial g(\vec{r})}{\partial N} \right)_v + \\ &+ \iint d\vec{r} d\vec{r}' \left( \frac{\partial \rho(\vec{r}')}{\partial N} \right)_v \frac{\delta^2 F}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} g(\vec{r}) \end{aligned}$$

Observamos que el primer término del lado derecho es igual a cero ya que

$$\int d\vec{r} \left( \frac{\delta F}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) \right) \left( \frac{\partial g(\vec{r})}{\partial N} \right)_v = \mu \int d\vec{r} \left( \frac{\partial g(\vec{r})}{\partial N} \right)_v$$

y dado que la derivada es un operador lineal

$$\mu \int d\vec{r} \left( \frac{\partial g(\vec{r})}{\partial N} \right)_v = \mu \frac{\partial}{\partial N} \int d\vec{r} g(\vec{r}) = 0$$

Entonces

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v = \iint d\vec{r} d\vec{r}' \left( \frac{\partial \rho(\vec{r}')}{\partial N} \right)_v \frac{\delta^2 F}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} g(\vec{r})$$

con lo que se obtiene una expresión para la dureza global ( $\eta=1/2(\partial\mu/\partial N)_v$ )

$$\eta = \int d\vec{r}' \left( \frac{\partial \rho(\vec{r}')}{\partial N} \right)_v \left\{ \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{\delta^2 F}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} g(\vec{r}) \right\} \quad (5.60)$$

Y como todo lo que multiplica a la función de Fukui dentro del integrando se le conoce como dureza local,

$$\eta(\vec{r}') = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{\delta^2 F}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} g(\vec{r}) \quad (5.61)$$

Así que cualquier  $g(\vec{r})$  que se proponga y que cumpla con la ec. (5.59) es aceptable en la ec. (5.61), como por ejemplo  $\rho(\vec{r})/N$ ,  $f(\vec{r})$ ,  $\rho_H(\vec{r})$ , etc.

Lo anterior nos hace pensar que la definición de  $\eta(\vec{r})$  que se ha propuesto hasta ahora dentro de Kohn-Sham no está completamente definida, debido a la arbitrariedad con que se puede escoger a  $g(\vec{r})$ .

Sin embargo, esta ambigüedad desaparece al considerar lo siguiente:

El eigenvalor correspondiente al HOMO en KS es

$$\epsilon_H = \int d\vec{r} \phi_H^*(\vec{r}) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) \right\} \phi_H(\vec{r})$$

y se puede escribir como

$$\epsilon_H = \int d\vec{r} \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \phi_H(\vec{r})}{\phi_H(\vec{r})} + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) \right\} \rho_H(\vec{r})$$

Por otro lado, la ecuación de Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta T_s}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta J}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r})$$

puede escribirse en términos de la  $\rho_H(\mathbf{r})$ , utilizando la ec. (5.58)

$$\mu = \int d\vec{r} \left( \frac{\delta T_s}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta J}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) \right) \rho_H(\vec{r})$$

donde se ha escogido  $g(\mathbf{r}) = \rho_H(\mathbf{r})$ , dado que  $\rho_H(\mathbf{r})$  cumple con la ec.(5.59).

Esto permite comparar término a término a  $\epsilon_H$  y  $\mu$ , dado que en sistemas de capa abierta  $\epsilon_H = \mu$ . Con esto obtenemos la expresión reportada por Parr y Yang

$$\frac{\delta T_s}{\delta \rho(\vec{r})} = -\frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \phi_H(\vec{r})}{\phi_H(\vec{r})}$$

Además de que

$$\frac{\delta J}{\delta \rho(\vec{r})} = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

(nótese que esta expresión puede ser obtenida a partir de las técnicas generadas por el cálculo variacional).

Es claro entonces que la  $g(\mathbf{r})$  en Kohn-Sham es la  $\rho_H(\mathbf{r})$ , llevándonos a que la  $\eta_{T_s}(\mathbf{r})$  que reportan Parr, Berkowitz y Ghosh ec. (5.8) vale cero cuando se evalúa en esta función. Esto resuelve la contradicción mencionada al principio de este capítulo entre las distintas ecuaciones para la  $\eta_{T_s}(\mathbf{r})$ , la de Parr y colaboradores (ec.(5.8)) y la ec. (5.7) donde  $\eta_{T_s}(\mathbf{r}) = 0$ , pues escogiendo  $g(\mathbf{r}) = \rho_H(\mathbf{r})$

en la primera, conciliamos el resultado de que  $\eta_{T_S}(\mathbf{r})=0$  en ambas ecuaciones.

Por lo anterior podemos asegurar categóricamente que la  $\eta(\mathbf{r})$  que hemos encontrado es una expresión exacta dentro de Kohn-Sham.

## CONCLUSIONES

Aunque en cada capítulo se dió una discusión alrededor de los resultados obtenidos es pertinente resaltar algunos puntos.

Por ejemplo, el Capítulo II nos deja ver que para un modelo puramente local el potencial químico resulta ser mayor o igual a cero necesariamente, para que no viole el principio variacional. Sin embargo, sabemos que este resultado es incorrecto para sistemas atómicos. Lo interesante de esto no es propiamente el resultado, sino que para llegar a tal conclusión se tuvo que trabajar explícitamente con la segunda variación del funcional  $E[\rho] - \mu N[\rho]$ , mostrándonos que al modelar el funcional universal es importante tomar en cuenta tal restricción de una forma explícita.

Por otra parte, en el Capítulo III se encuentra que la blandura local es positiva definida cuando se propone un kernel de la blandura asociado a un sistema de partículas independientes, tratando a la nube electrónica como un fluido cuántico, llevándonos a que la función de Fukui también es positiva definida.

Además, al tener el kernel modelo se encuentra una expresión analítica para la polarizabilidad estática en átomos. Al comparar con los valores experimentales se observa una tendencia aceptable y en particular para  $Z$  grande los valores teóricos son muy parecidos a los primeros.

Finalmente, en el Capítulo V se obtienen expresiones exactas para la dureza local tanto en sistemas de capa abierta como en sistemas de capa cerrada dentro del esquema de Kohn-Sham. Obtenemos que la parte de energía cinética de partículas independientes no contribuye a esta cantidad, lo cual muestra una contradicción con lo reportado por Parr y colaboradores. Sin embargo, al reconsiderar la definición de la dureza local se concilian ambos resultados dado que cualquier función que integre a uno puede utilizarse en la ec. (5.61) para obtener a  $\eta(\mathbf{r})$ . Preservamos,

por supuesto, la estructura de la teoría y mostramos que  $\rho_H(\mathbf{r})$  es la función adecuada en KS para encontrar tal cantidad.

Es claro que lo que se presenta en esta tesis es solo el comienzo de algo más amplio y que puede ser explorado en un futuro. Por ejemplo, algo directo sería el buscar una modificación al kernel de la blandura (ec. (3.25)), proponiendo un término de "amarre" y así obtener valores de polarizabilidad más cercanos a los reportados experimentalmente, dado que el kernel propuesto en este trabajo es el más sencillo con el que puede uno trabajar.

Por otro lado, quizás lo más interesante sea obtener resultados numéricos de la dureza local en moléculas ya que estos sistemas exhiben una mayor riqueza en estructura, y a partir de estos obtener los sitios "duros" de los que hemos hablado, con los cuales incluso se pueden llegar a predecir trayectorias de reacción.

## REFERENCIAS.

- 1.- Schiff, L. (1968) *Quantum Mechanics*. McGraw-Hill. Third Edition, U. S. A.
- 2.- Parr, R. G. and Yang, W.(1989) *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press. New York, U. S. A.
- 3.- Thomas, L. H. (1927). *The calculation of atomic fields*. Proc. Camb. Phil. Soc. **23**: 542-548.
- 4.- Fermi, E. (1927). *Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell 'atomo*. Rend. Accad. Lincei. **6**: 602-607.
- 5.- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. **136**: B864-B871.
- 6.- Gelfand, I. M. and Fomin, S. V. (1965). *Calculus of variations*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall.
- 7.- Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev. **140**: A1133-A1138.
- 8.- Janak, J. F. (1978). *Proof that  $\partial E/\partial n_i = \epsilon_i$  in density functional theory*. Phys. Rev. **18**: B7165-B7168.
- 9.- Parr, R. G., Donnelly, R. A., Levy, M. and Palke, W. E. (1978). *Electronegativity: the density functional viewpoint*. J. Chem. Phys. **69**: 4431-4439.
- 10.- Gázquez, J. L., Galván, M. and Vela, A. (1990). *Chemical reactivity in density functional theory: the N-differentiability problem*. J. Mol. Struc. (Theochem), **210**: 29-38.
- 11.- Parr, R. G. and Pearson, R. G. (1983). *Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity*. J. Am. Chem. Soc. **105**: 7512-7516.

- 12.- Vela, A. and Gázquez, J. L. (1990). *A relationship between the static dipole polarizability, the global softness, and the Fukui function*. J. Am. Chem. Soc. **112**: 1490-1492.
- 13.- Parr, R. G. and Yang, W. (1984). *Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity*. J. Am. Chem. Soc. **106**: 4049-4050.
- 14.- Berkowitz, M. and Parr, R. G. (1988). *Molecular hardness and softness, local hardness and softness, hardness and softness kernels, and relations among these quantities*. J. Chem. Phys. **88**: 2554-2557.
- 15.- Berkowitz, M., Ghosh, S. K. and Parr, R. G. (1985). *On the concept of local hardness in chemistry*. J. Am. Chem. Soc. **107**: 6811-6814.
- 16.- Parr, R. G., Gadre, S. R. and Bartolotti, L. J. (1979). *Local density functional theory of atoms and molecules*. Proc. Natl. Acad. Sci. **76**: 2522-2526.
- 17.- Gázquez, J. L. and Robles, J. (1981). *Local electron-electron energy density functionals*. J. Chem. Phys. **74**: 5927-5928.
- 18.- Nalewajsky, R. F. and Parr, R. G. (1982). *Legendre transforms and Maxwell relations in density functional theory*. J. Chem. Phys. **77**: 399-407.
- 19.- Cedillo, A. y Gázquez, J. L. (1991). *Propiedades analíticas de los funcionales locales*. XXXIV Congreso Nacional de Física. Organizado por la Sociedad Mexicana de Física. México, D. F.
- 20.- Lovett, R., Chung, Y. M. and Buff, F. P. (1976). *The structure of the liquid-vapor interface*. J. Chem. Phys. **65**: 570-572.
- 21.- Ghosh, S. K. and Berkowitz, M. (1985). *A classical fluid-like approach to the density-functional formalism of many electron systems*. J. Chem. Phys. **83**: 2976-2983.

- 22.- Levy, M. and Perdew, J. P. (1985). *Hellman-Feynman, virial and scaling requisites for the exact universal density functional. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms.* Phys. Rev. **32**: A2010-A2021.
- 23.- Hill, T. L. (1987). *Statistical Mechanics: Principles and selected applications.* Dover publications, inc. New York, U. S. A.
- 24.- Gázquez, J. L. and Vela, A. (1988). *A new approach to second order corrections based on density functional theory.* Int. J. Quan. Chem.: Quantum Chemistry Symposium **22**: 71-76.
- 25.- Miller, T. M. and Bederson, B. (1977). *Atomic and molecular polarizabilities. A review of recent advances.* Adv. At. Mol. Phys. **13**: 1.
- 26.- Gázquez, J. L., Vela, A. and Galván, M. (1987). *Fukui function, electronegativity and hardness in the Kohn-Sham theory.* Structure and Bonding. **66**: 79-97.
- 27.- Gunnarsson, O. and Lundqvist, B. I. (1976). *Exchange and correlation in atoms, molecules and solids by the spin density functional formalism.* Phys. Rev. **13**: B4274-B4298.
- 28.- Galván, M., Vela A. and Gázquez, J. L. (1988). *Chemical reactivity in spin polarized density functional theory.* J. Phys. Chem. **92**: 6470-6474.
- 29.- Galván, M. and Vargas, R. (1992). *Spin potential in Kohn-Sham theory.* J. Phys. Chem. En prensa.
- 30.- Gázquez, J. L. (1992). *Hardness and softness in density functional theory.* Structure and Bonding. En prensa.
- 31.- Ghosh, S. K. (1990). *Energy derivatives in density functional theory.* J. Chem. Phys. **172**: 77-82.