

**Transformaciones de Legendre en la Teoría de  
Funcionales de la Densidad**

tesis que presenta el

**M. en F. José Andrés Cedillo Ortiz**

para la obtención de grado de

**Doctor en Ciencias**

Septiembre de 1994

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**Este trabajo se desarrolló en el Area de Fisicoquímica Teórica, del Departamento de Química, de la UAM-Iztapalapa.**

**El examen de grado se llevó a cabo el día 19 de septiembre de 1994, en la Sala Cuicacalli de la UAM-Iztapalapa, a las 9:00 horas.**

**El jurado asignado para este examen fue el siguiente:**

<b>Presidente:</b>	<b>Dr. José Luis Gázquez Mateos</b>
<b>Secretario:</b>	<b>Dr. Salvador Cruz Jiménez</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Dr. Luis Mier y Terán Casanueva</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Dr. Marcelo Enrique Galván Espinosa</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Dr. Rubén Santamaría Ortíz</b>

## **Agradecimientos**

*A mi esposa y a mis hijos por su paciencia.*

*A mis amigos, Iztia y Federico, por su amistad a través del tiempo y la distancia.*

*A mi asesor, José Luis, por sus consejos, sus enseñanzas, su paciencia y su amistad durante tantos años.*

*A mis compañeros del Area de Fisicoquímica Teórica, y en especial a Marcelo, por su infinita paciencia desde el primer año de mi licenciatura.*

## Resumen

Debido a que la energía del estado basal presenta concavidad estricta con respecto a sus variables naturales, número de partículas y potencial externo a los electrones, es posible generar otras representaciones basadas en la transformación de Legendre. Este hecho permite establecer un esquema de reducción de derivadas, parecido al de la Termodinámica, que sistematiza la búsqueda de relaciones entre diferentes tipos de cantidades. En particular, este método se aplica para relacionar parámetros de reactividad química.

Una de las representaciones originales,  $F[N,\rho]$ , presenta algunos problemas, ya que sus variables independientes tienen dependencias explícitas. Una forma de solucionar este problema consiste en buscar una nueva representación que no involucre a estas variables y que mantenga las propiedades de concavidad. Como una alternativa se analiza a la energía por partícula. Esta ecuación fundamental evita los problemas anteriores y permite emplear las transformaciones de Legendre para generar un conjunto de nuevas representaciones para los estados basales.

Con las nuevas ecuaciones fundamentales, se analiza la solución de la ecuación de Thomas-Fermi con métodos perturbativos y algunas aplicaciones al problema de la reactividad química. En el primer caso, al trabajar con la ecuación de Thomas-Fermi, escrita en términos de la densidad, se obtiene una convergencia monótona y más rápida, que cuando se usa la ecuación tradicional, utilizando este esquema perturbativo. En el caso de la reactividad, se demuestra que el principio de igualación de potenciales químicos es consecuencia de incluir una restricción en un problema variacional, y que la suma de las blanduras se conserva en las reacciones químicas elementales.

# Índice

<b>1. Teoría de Funcionales de la Densidad</b>	
La Ecuación de Schroedinger	1
Matrices de Densidad Reducidas	3
Teoremas de Hohenberg y Kohn	4
<i>N</i> - y <i>v</i> -Representabilidad	7
La Formulación de Búsqueda Restringida	8
<b>2. Representaciones de Estados Basales y Reducción de Derivadas</b>	
Representación de la Energía	10
Concavidad	11
Transformaciones de Legendre	12
Método Sistemático de Reducción de Derivadas	14
Problemas de las Representaciones	17
<b>3. Nuevas Representaciones para Estados Basales</b>	
Energía por Partícula	20
Transformaciones de Legendre	22
Reducción de Derivadas y Reactividad	24
<b>4. Solución de la Ecuación de Thomas-Fermi con Métodos Perturbativos</b>	
La Ecuación de Thomas-Fermi en Términos de la Densidad	28
Solución Perturbativa	31
Conexión con la Dimensionalidad del Problema	35
<b>5. Aplicaciones al Problema de la Reactividad</b>	
La Igualación del Potencial Químico como un Problema Variacional	37
La Conservación de la Blandura en las Reacciones Químicas	40
<b>Conclusiones</b>	45
<b>Bibliografía</b>	46

## Introducción

El estudio de la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos está basado en la Mecánica Cuántica. Tradicionalmente, se obtiene la función de onda resolviendo la ecuación de Schroedinger, sin embargo la Teoría de Funcionales de la Densidad presenta una alternativa para este estudio. Los métodos basados en esta teoría han probado ser de gran utilidad en el análisis de la estructura electrónica de estados basales, debido a su precisión y eficiencia.

Debido a las propiedades de la ecuación fundamental de esta teoría, es posible hacer un paralelismo con la Termodinámica. Algunas de las ecuaciones de la Teoría de Funcionales de la Densidad son similares a las ecuaciones termodinámicas, e incluso en algunas aplicaciones se obtienen conclusiones muy parecidas. Desde luego, esta similitud se da sólo en la forma de las ecuaciones y no implica que las variables tengan el mismo significado, ni que se puedan combinar ecuaciones y propiedades de ambas teorías.

En la Termodinámica la concavidad de la ecuaciones fundamentales tiene un papel relevante y permite obtener representaciones alternativas para describir los estados de equilibrio, a través de la transformación de Legendre. En este trabajo se aprovechan las propiedades de concavidad de la ecuación fundamental de la Teoría de Funcionales de la Densidad y se emplean las transformaciones de Legendre para generar representaciones alternativas para los estados basales. Dentro de las aplicaciones que se desarrollan están: la construcción de una metodología para la reducción de derivadas, el tratamiento de la ecuación de Thomas-Fermi con un método perturbativo y el análisis de un par de problemas en el campo de la reactividad química.

# 1. Teoría de Funcionales de la Densidad

La Mecánica Cuántica permite estudiar las propiedades y las interacciones de los sistemas a nivel molecular, y la descripción de la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos está contenida en la ecuación de Schroedinger. En general, las soluciones de esta ecuación son muy complicadas, ya que dependen de muchas variables, y hay muy pocos problemas para los que se encuentra solución analítica, en la mayoría de los casos sólo se tienen aproximaciones de la solución exacta.

La teoría de funcionales de la densidad presenta una alternativa para estudiar el estado basal de los sistemas microscópicos. En esta teoría se trabaja con la densidad electrónica, la cual es una cantidad más simple que las soluciones de la ecuación de Schroedinger. Sin embargo es importante recalcar que ésta es una teoría de estados basales.

## La Ecuación de Schroedinger

Para un sistema de  $N$  electrones bajo la influencia de un potencial  $v(\mathbf{r})$ , externo a los electrones, el operador hamiltoniano tiene la forma siguiente,

$$\hat{H}_{N,v} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad . \quad (1)$$

Si el potencial externo no depende del tiempo, toda la información del sistema está contenida en las soluciones de la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}_{N,v} \Psi_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = E_i \Psi_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad . \quad (2)$$

Las funciones de onda,  $\Psi_i$ , son funciones antisimétricas ante el intercambio de cualquier pareja de coordenadas, y su módulo al cuadrado debe integrar a uno,

$$\int \Psi_i^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N = 1 \quad , \quad (3)$$

donde cada coordenada  $\mathbf{x}_i$  representa al conjunto de coordenadas espaciales y de espín:

$$\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \sigma\} \quad . \quad (4)$$

En la mayoría de los casos no es posible resolver la ecuación de Schroedinger en forma exacta. En estas circunstancias, la energía correspondiente a una función de onda aproximada está dada por el valor esperado del operador hamiltoniano,

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{N,v} | \Psi \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{H}_{N,v} \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \quad . \quad (5)$$

Cuando los valores propios de la energía están acotados por abajo, la energía del estado basal,  $E_0$ , es la cota inferior de la energía de la función de onda aproximada:

$$E_0 \leq \langle \Psi | \hat{H}_{N,v} | \Psi \rangle \quad , \quad (6)$$

donde

$$E_0 = \text{Min} \left\{ E_i | \hat{H}_{N,v} \Psi_i = E_i \Psi_i \right\} \quad . \quad (7)$$

Tradicionalmente, este principio variacional se utiliza con frecuencia para obtener soluciones aproximadas. Existen algunos casos en los cuales el espectro no está acotado por abajo, por ejemplo el espectro del potencial  $v(x)=x$  es el conjunto de los números reales y en este caso no existe un estado basal.

Debido a la antisimetría de la función de onda, el valor esperado del hamiltoniano se puede escribir como:

$$\begin{aligned} E = & N \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \right] d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \\ & + \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \quad , \quad (8) \\ & + N \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) v(\mathbf{r}_1) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \end{aligned}$$



donde se puede observar que la mayor parte de la información que contiene la función de onda desaparece al realizar las integrales sobre las variables  $\mathbf{x}_3$  a  $\mathbf{x}_N$ . Por lo tanto, si sólo se desean conocer valores esperados de operadores que contienen, a lo más, operadores de dos cuerpos, no es necesario tener la función de onda completa.

## Matrices de Densidad Reducidas

El módulo al cuadrado de la función de onda se puede interpretar como una densidad de probabilidad. Es decir, la probabilidad de encontrar a las  $N$  partículas alrededor de las coordenadas  $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$  está dada por:

$$dP_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \Psi_i^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \quad . \quad (9)$$

En forma análoga, se pueden definir cantidades más generales. La matriz de densidad reducida de orden  $k$  se define como<sup>1</sup>:

$$\Gamma^{(k)}(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_k | \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k) \equiv \int \Psi_i^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_k, \mathbf{x}_{k+1}, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{k+1} \dots d\mathbf{x}_N \quad , \quad (10)$$

y su *parte diagonal* representa la densidad de probabilidad de  $k$  cuerpos,

$$dP_k(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k) = \Gamma^{(k)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k | \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_k \quad . \quad (11)$$

Además, las matrices de densidad de ordenes sucesivos están relacionadas por:

$$\Gamma^{(k-1)}(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_{k-1} | \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{k-1}) = \frac{k}{N-k+1} \int \Gamma^{(k)}(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_{k-1}, \mathbf{x}_k | \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k) d\mathbf{x}_k \quad , \quad (12)$$

y las partes diagonales integran a un coeficiente binomial,

$$\int \Gamma^{(k)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k | \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k) d\mathbf{x}_k \dots d\mathbf{x}_1 = \binom{N}{k} \quad . \quad (13)$$

En particular, la parte diagonal de la matriz reducida de primer orden es la densidad de partículas:

$$\rho(\mathbf{x}) = \Gamma^{(1)}(\mathbf{x} | \mathbf{x}) \quad , \quad (14)$$

y su integral es igual al número de electrones.

Para el valor esperado de la energía, es posible escribir a la Ec.(8) en términos de las matrices reducidas de orden uno y dos,

$$E = -\frac{1}{2} \int \delta(\mathbf{x}'_1 - \mathbf{x}_1) \nabla_1^2 \Gamma^{(1)}(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}'_1 d\mathbf{x}_1 + \int \frac{\Gamma^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 + \int v(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1, \quad (15)$$

o bien, únicamente en términos de la matriz de segundo orden :

$$E = \int \delta(\mathbf{x}'_1 - \mathbf{x}_1) \delta(\mathbf{x}'_2 - \mathbf{x}_2) \left[ -\frac{1}{N-1} \nabla_1^2 + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{2}{N-1} v(\mathbf{r}_1) \right] \Gamma^{(2)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}'_2 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}'_1 d\mathbf{x}_1. \quad (16)$$

Dado que la energía aproximada no puede ser menor que la energía del estado basal, en principio, esta ecuación proporciona un método variacional para la matriz de segundo orden. Sin embargo, las matrices  $\Gamma^{(2)}$  que se pueden utilizar en la Ec.(16) deben provenir de una función de onda normalizada y antisimétrica de  $N$  partículas (*matriz  $N$ -representable*). Desafortunadamente, no se conocen las condiciones necesarias y suficientes que debe satisfacer una función de cuatro coordenadas para ser  $N$ -representable<sup>2</sup> y, por lo tanto, no es posible utilizar este procedimiento.

## Teoremas de Hohenberg y Kohn

Así como la energía resulta ser un funcional de la matriz de segundo orden, la energía del estado basal también es un funcional de su densidad. La demostración de esta dependencia está basada en los teoremas que se presentan a continuación.<sup>3</sup>

El primer teorema establece una relación biunívoca entre la densidad del estado basal de un sistema y el potencial externo correspondiente, cuando el estado basal no es degenerado.

### Teorema I

Si  $\Psi_1$  es la función de onda del estado basal de un sistema con  $N$  electrones, bajo la influencia del potencial externo  $v_1$ , y  $\Psi_2$  es la función de onda del estado basal del sistema con potencial  $v_2$ , entonces las densidades correspondientes,  $\rho_1$  y  $\rho_2$ , son diferentes.

#### Demostración (por reducción al absurdo)

Suponga que las densidades,  $\rho_1$  y  $\rho_2$ , son iguales. Dado que  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  satisfacen ecuaciones de Schroedinger diferentes, entonces las funciones de onda también son diferentes. Aplicando el principio variacional para los dos hamiltonianos, se obtienen las desigualdades siguientes,

$$\begin{aligned} \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle &> \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \\ \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle &> \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle \end{aligned} .$$

Si se toma en cuenta que los hamiltonianos sólo difieren en los potenciales externos, entonces al sumar ambas desigualdades y reacomodar los términos resultantes se obtiene la expresión:

$$\langle \Psi_1 | v_2 - v_1 | \Psi_1 \rangle > \langle \Psi_2 | v_2 - v_1 | \Psi_2 \rangle .$$

A partir de la antisimetría de la función de onda y utilizando la Ec.(14), se tiene que:

$$\int \rho_1(\mathbf{r}) [v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})] d\mathbf{r} > \int \rho_2(\mathbf{r}) [v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})] d\mathbf{r} ,$$

pero por hipótesis, las densidades son iguales, entonces esta desigualdad es inconsistente.

Por lo tanto, las densidades no pueden ser iguales.

Este teorema permite establecer la dependencia entre la energía del estado basal y la densidad electrónica correspondiente, a través del corolario siguiente.

#### Corolario

Dado que la energía del estado basal es un funcional del potencial externo, entonces también es un funcional de la densidad del estado basal.

### **Demostración**

De la Ec.(7) se puede observar que la energía del estado basal es un funcional del potencial externo y una función de  $N$ . Además, la relación biunívoca dada por el teorema I permite escribir, al menos formalmente, al potencial externo como un funcional de la densidad del estado basal. Por lo tanto:

$$E = E[N, v] = E[N, v[\rho]] = E^{HK}[\rho]$$

El segundo teorema constituye un principio variacional para la densidad electrónica.

### **Teorema II**

La densidad del estado basal de un sistema será aquella que minimice al funcional de la energía.

### **Demostración**

Sea  $\rho$  la densidad del estado basal del sistema y  $\rho'$  una densidad diferente. Siguiendo al teorema I,  $\rho'$  debe provenir de un hamiltoniano con diferente potencial externo, y las funciones de onda correspondientes  $\Psi$  y  $\Psi'$  deben ser distintas. Por lo tanto, haciendo uso del principio variacional:

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle > \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad ,$$

o bien, en términos de la densidad,

$$E^{HK}[\rho'] > E^{HK}[\rho]$$

Es importante hacer notar que la demostración de este teorema involucra solamente densidades que provienen del estado basal de un sistema con un potencial externo dado (*densidades  $v$ -representables*). En principio, ésta sería una restricción muy grave para el uso de este teorema ya que no se conocen las restricciones que deben satisfacer estas densidades, sin embargo más adelante se verá como se puede extender su validez.

Aprovechando estos teoremas, se puede ver que en la Ec.(15) sólo aparece la densidad explícitamente en el último término, sin embargo, del corolario, se sabe que toda la ecuación es un funcional de la densidad. Por lo tanto, esta ecuación se puede describir en la forma siguiente:

$$E^{HK}[\rho] = F^{HK}[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad , \quad (17)$$

donde el funcional  $F^{HK}$  se conoce como el funcional *universal* de Hohenberg-Kohn, ya que no contiene al potencial externo en forma explícita y debe tener la misma forma para cualquier sistema electrónico. Este funcional contiene las contribuciones de la energía cinética y de la interacción entre los electrones, sin embargo su forma explícita es desconocida, ya que sólo se conocen estas contribuciones en términos de las matrices de primero y segundo orden. Pero a pesar de que el funcional universal es desconocido, en la literatura existen muy buenas aproximaciones para las partes que lo constituyen.

Utilizando el teorema II, es posible determinar la densidad de un sistema minimizando al funcional de la energía, Ec.(17). Como la densidad debe integrar al número de electrones  $N$ , en el proceso variacional se debe incorporar esta restricción utilizando el método de Lagrange<sup>4</sup>. Es decir, se debe minimizar libremente el funcional auxiliar,

$$A[\rho] = E^{HK}[\rho] - \mu N[\rho] \quad , \quad (18)$$

donde  $\mu$  es el multiplicador de Lagrange y

$$N[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad , \quad (19)$$

es la restricción. Por lo tanto la densidad debe satisfacer la ecuación de Euler-Lagrange siguiente,

$$\frac{\delta F^{HK}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = \mu \quad , \quad (20)$$

donde ya se hizo uso de la Ec.(17), y el multiplicador de Lagrange se debe determinar satisfaciendo la Ec.(19).

## ***N*- y *v*-Representabilidad**

En la sección anterior se comentó que el teorema II sólo era válido para cierto tipo de densidades. En esta sección se tratará brevemente sobre las características de estas densidades.

Se dice que una densidad es  $v$ -representable si es la densidad del estado basal de un sistema con algún potencial externo,  $v(\mathbf{r})$ . Mientras que una densidad es  $N$ -representable si proviene de alguna función de onda antisimétrica de  $N$  partículas.

Una densidad arbitraria puede no ser ni  $N$ -, ni  $v$ -representable. Pero si una densidad es  $v$ -representable, entonces también es  $N$ -representable, ya que proviene de la función de onda del estado basal de algún hamiltoniano.

Las condiciones que debe satisfacer una densidad para ser  $N$ -representable son las siguientes:<sup>5</sup>

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0, \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad \text{y} \quad \int |\nabla \rho^{1/2}|^2 d\mathbf{r} < \infty . \quad (21)$$

Mientras que las condiciones que debe satisfacer para ser  $v$ -representable son desconocidas. Es más, incluso para sistemas de una partícula existen densidades *razonables* que no provienen de ninguna función de onda de estado basal.<sup>6</sup>

## La Formulación de Búsqueda Restringida

El teorema I permite, formalmente, establecer una dependencia de la función de onda del estado basal y la densidad correspondiente. El paso de la función de onda a la densidad se realiza por integración, Ec.(14). Para el proceso contrario es necesario seguir el siguiente procedimiento.<sup>7</sup>

Considere a todas las funciones antisimétricas de  $N$  partículas que al integrarlas, de acuerdo con la Ec.(14), dan la densidad del estado basal,  $\rho$ . Estas funciones estarán denotadas genéricamente por  $\Psi_\rho$ , mientras que la función de onda del estado basal será  $\Psi$ . A partir del principio variacional, se tiene la desigualdad siguiente,

$$\langle \Psi_\rho | \hat{H} | \Psi_\rho \rangle \geq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E , \quad (22)$$

si se utiliza la Ec.(15) y el hecho de que todas las funciones generan la misma densidad, entonces la desigualdad toma la forma:

$$\langle \Psi_\rho | T + V_{ee} | \Psi_\rho \rangle \geq \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle , \quad (23)$$

donde  $T$  es el operador de energía cinética y  $V_{ee}$  es el operador de interacción electrónica. Por tanto, entre las funciones  $\Psi_\rho$ , la función de onda del estado basal es la que minimiza al valor esperado  $\langle T + V_{ee} \rangle$ . Comparando con la Ec.(17), esta desigualdad permite definir al funcional universal,  $F^{HK}$ , para cualquier densidad  $N$ -representable:

$$F^{HK}[\rho] = \text{Min}_{\Psi_\rho} \langle \Psi_\rho | T + V_{ee} | \Psi_\rho \rangle . \quad (24)$$

Este mismo argumento se puede utilizar para extender la validez del teorema II. Considere el principio variacional dado por la Ec.(6). La búsqueda del mínimo se debe realizar sobre el espacio de las funciones de onda antisimétricas de  $N$  partículas. Para simplificar este proceso, se puede partir este conjunto de funciones en subconjuntos más pequeños que tienen intersección nula. Cada uno de estos subconjuntos contiene a todas las funciones que generan la misma densidad, de tal forma que la Ec.(6) puede escribirse de la manera siguiente,

$$\begin{aligned} E &= \text{Min}_{\Psi} \left\langle \Psi \left| T + V_{ee} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle \\ &= \text{Min}_{\rho} \left\{ \text{Min}_{\Psi_\rho} \left\langle \Psi_\rho \left| T + V_{ee} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \right| \Psi_\rho \right\rangle \right\} . \\ &= \text{Min}_{\rho} \left\{ \text{Min}_{\Psi_\rho} \langle \Psi_\rho | T + V_{ee} | \Psi_\rho \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \end{aligned} \quad (25)$$

Esta ecuación, junto con las Ecs.(17) y (24), permiten definir a la energía como un funcional de la densidad para cualquier densidad  $N$ -representable, y extender el teorema II, también para estas densidades:

$$E = \text{Min}_{\rho} E^{HK}[\rho] . \quad (26)$$

La ventaja de trabajar con densidades  $N$ -representables estriba en el hecho de que sí se conocen las condiciones que deben satisfacer estas densidades y se pueden aplicar en la práctica, junto con una aproximación de  $F^{HK}$ , para estudiar las propiedades del estado basal de los sistemas microscópicos.

## 2. Representaciones de Estados Basales y Reducción de Derivadas.

En general, el valor esperado de la energía se puede escribir en términos de la función de onda  $\Psi$ , de las matrices de densidad de primero y segundo orden, e incluso, para el estado basal, como un funcional de la densidad electrónica. Sin embargo, éstas no son las variables independientes que determinan el estado basal de los sistemas moleculares. Aprovechando las propiedades de concavidad, es posible construir un esquema de ecuaciones fundamentales, similar al de la Termodinámica, con representaciones alternativas y reducción de derivadas.

### Representación de la Energía

Para describir totalmente a un sistema electrónico es necesario conocer el número de partículas que contiene,  $N$ , y el potencial externo a los electrones,  $v(\mathbf{r})$ . Con esta información se puede construir el hamiltoniano del sistema,

$$\hat{H}_{N,v} = \hat{H}_N^{(0)} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad , \quad (1)$$

donde el primer término contiene solamente las contribuciones de los electrones,

$$\hat{H}_N^{(0)} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad , \quad (2)$$

mientras que el segundo toma en cuenta al medio en el que se encuentran las partículas.

Si el espectro del operador está acotado por abajo y es discreto en esta región, entonces la energía del estado basal se puede definir en la forma siguiente,

$$E = E[N, v] \equiv \text{Min}_k \left\{ E_k \mid \hat{H}_{N,v} \Psi_k = E_k \Psi_k \right\} \quad , \quad (3)$$



donde las funciones  $\Psi_i$  son funciones antisimétricas de  $N$  partículas, que están normalizadas. Por lo tanto, las variables básicas que describen a un sistema y, en consecuencia, a la energía del estado basal son el número de electrones y el potencial externo. Debido a que el potencial no es una variable escalar, entonces la energía es una función del número de partículas y un funcional del potencial externo.

Si se asume que este funcional es diferenciable con respecto a sus dos variables independientes y si el estado basal no es degenerado, entonces,<sup>8</sup>

$$dE = \mu dN + \int \rho(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad , \quad (4)$$

donde  $\mu$  es el *potencial químico* del sistema,

$$\mu \equiv \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad , \quad (5)$$

y, de la teoría de perturbaciones se tiene que la densidad del estado basal,  $\rho$ , es la derivada funcional con respecto al potencial:<sup>9</sup>

$$\rho(\mathbf{r}) = \left( \frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right) \quad . \quad (6)$$

Por lo tanto, la Ec.(3) juega el papel de una ecuación fundamental para el estado basal, y las propiedades del sistema son derivadas de la energía.

## Concavidad

En la Termodinámica, la concavidad de las ecuaciones fundamentales tiene un papel muy importante.<sup>10</sup> En el caso de la energía, la Ec.(3) presenta concavidad estricta con respecto a sus dos variables independientes en sistemas atómicos y moleculares.

Una función  $f$  es convexa si cumple con la desigualdad siguiente,<sup>11</sup>

$$f(tx_1 + (1-t)x_2) \leq tf(x_1) + (1-t)f(x_2) \quad , \quad (7)$$

para toda  $x_1$  y  $x_2$  en el dominio de  $f$  y  $t \in [0,1]$ . Una función  $f$  es cóncava si  $-f$  es una función convexa, o bien, si se invierte el sentido de la desigualdad anterior.

En átomos y moléculas, la energía es una función convexa del número de electrones, debido a que los potenciales de ionización sucesivos son cada vez mayores.<sup>12</sup> Por lo tanto, si se toma la Ec.(7) para la energía, a potencial fijo y con  $x_1=N$ ,  $x_2=N-2$  y  $t = \frac{1}{2}$ , se obtiene la desigualdad deseada:

$$I_{N-1} = E[N-2, v] - E[N-1, v] > E[N-1, v] - E[N, v] = I_N \quad . \quad (8)$$

Con respecto a la dependencia con el potencial externo, la energía es un funcional cóncavo,<sup>13</sup> esto es,

$$E[N, \alpha v_1 + (1-\alpha)v_2] \geq \alpha E[N, v_1] + (1-\alpha)E[N, v_2] \quad , \quad (9)$$

para  $0 \leq \alpha \leq 1$ . La demostración de esta desigualdad proviene del principio variacional. Sea  $\Psi_v$  la función de onda del estado basal del sistema con potencial  $v=\alpha v_1+(1-\alpha)v_2$ , entonces:

$$E[N, v] = \langle \Psi_v | \hat{H}_{N,v} | \Psi_v \rangle = \langle \Psi_v | \alpha \hat{H}_{N,v_1} + (1-\alpha) \hat{H}_{N,v_2} | \Psi_v \rangle \quad , \quad (10)$$

si se separa la integral y se aplica el principio variacional a cada sumando, se obtiene la Ec.(9).

## Transformaciones de Legendre

Al igual que en la Termodinámica, la concavidad estricta de la ecuación fundamental permite construir otras representaciones para los estados basales, utilizando la transformación de Legendre.

Sea  $y=f(x)$  una función con concavidad estricta, es decir  $f''(x)$  es positiva, o bien negativa, pero no cambia de signo. La transformación de Legendre de la función  $f$  es una nueva función  $g(p)$  construida de la manera siguiente,<sup>14</sup>

$$g(p) = f(x(p)) - p x(p) \quad , \quad (11)$$

donde

$$p = p(x) \equiv \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) . \quad (12)$$

Esta relación se puede invertir, ya que  $p$  es una función monótona de  $x$  (la derivada de  $p$ , que es la segunda derivada de  $f$ , no cambia de signo), debido a la concavidad de  $f$ . Una propiedad importante de esta transformación es que la nueva función también tiene concavidad estricta. Además, al aplicar dos veces la transformación de Legendre se obtiene la función original, es decir, es un transformación involutiva.

Dado que la energía presenta concavidad estricta con respecto a ambas variables, la transformación de Legendre permite obtener solamente tres nuevas representaciones,<sup>15</sup>

$$\begin{aligned} F[N, \rho] &\equiv E - \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \Omega[\mu, v] &\equiv E - \mu N \\ R[\mu, \rho] &\equiv E - \mu N - \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} . \quad (13)$$

Estas representaciones contienen la misma información que la ecuación fundamental de la energía y también tienen concavidad estricta. Además, permiten estudiar a los sistemas moleculares cuando las variables relevantes del problema no son  $N$  y  $v$ .

A partir de la Ec.(4), las formas diferenciales de las nuevas ecuaciones fundamentales toman la forma siguiente,

$$\begin{aligned} dF &= \mu dN - \int v(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ d\Omega &= -Nd\mu + \int \rho(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \\ dR &= -Nd\mu - \int v(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (14)$$

y por la igualdad de las segundas derivadas cruzadas, se obtienen *las relaciones de Maxwell*,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\delta\mu}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N &= \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_v & \left( \frac{\delta N}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_\mu &= - \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_v \\ \left( \frac{\delta N}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_\mu &= \left( \frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_\rho & \left( \frac{\delta \mu}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_N &= - \left( \frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_\rho \end{aligned} . \quad (15)$$

En general, las segundas derivadas están asociadas con las funciones de respuesta y al igual que en la Termodinámica, las derivadas de diferentes representaciones están relacionadas.

### Método Sistemático de Reducción de Derivadas<sup>16</sup>

Todos los funcionales de las representaciones de estados basales, dados por las Ecs.(3) y (13), dependen de una variable escalar y de una función. Para obtener relaciones generales entre las derivadas de dos representaciones cualesquiera, a continuación se presenta un método sistemático para la reducción de derivadas. Previamente<sup>17</sup> se desarrolló un procedimiento para relacionar derivadas, éste consiste en aplicar las generalizaciones de la regla de la cadena y la regla cíclica. Sin embargo, aparecen derivadas que no pertenecen a ninguna de las cuatro representaciones, y por tanto, no se tiene ninguna garantía de que estas derivadas se puedan calcular para un estado basal.

Para relacionar las derivadas en dos representaciones arbitrarias, se utilizará la siguiente notación: las variables escalares ( $N$  y  $\mu$ ) se designan con  $x_i$ , mientras que las funciones ( $v$  y  $\rho$ ) se representan con  $y_i$ . Considere a la cantidad arbitraria  $A$ . Su forma diferencial en las dos representaciones está dada por:<sup>18</sup>

$$dA = \left( \frac{\partial A}{\partial x_1} \right)_{y_1} dx_1 + \int \left( \frac{\delta A}{\delta y_1(\mathbf{r})} \right)_{x_1} \delta y_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$dA = \left( \frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_{y_2} dx_2 + \int \left( \frac{\delta A}{\delta y_2(\mathbf{r})} \right)_{x_2} \delta y_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$
(16)

Tanto  $dx_2$ , como  $dy_2$ , pueden escribirse en la representación de las variables  $[x_1, y_1]$ ,

$$dx_2 = \left( \frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right)_{y_1} dx_1 + \int \left( \frac{\delta x_2}{\delta y_1(\mathbf{r})} \right)_{x_1} \delta y_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$dy_2(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial y_2(\mathbf{r})}{\partial x_1} \right)_{y_1} dx_1 + \int \left( \frac{\delta y_2(\mathbf{r})}{\delta y_1(\mathbf{r}')} \right)_{x_1} \delta y_1(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$
(17)

por lo tanto, si se sustituyen estas expresiones en la Ec.(16) y se igualan los coeficientes de las variables independientes, se obtiene las relaciones siguientes,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial A}{\partial x_1} \right)_{y_1} &= \left( \frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_{y_2} \left( \frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right)_{y_1} + \int \left( \frac{\delta A}{\delta y_2(\mathbf{r})} \right)_{x_2} \left( \frac{\partial y_2(\mathbf{r})}{\partial x_1} \right)_{y_1} d\mathbf{r} \\ \left( \frac{\delta A}{\delta y_1(\mathbf{r})} \right)_{x_1} &= \left( \frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_{y_2} \left( \frac{\delta x_2}{\delta y_1(\mathbf{r})} \right)_{x_1} + \int \left( \frac{\delta A}{\delta y_2(\mathbf{r}')} \right)_{x_2} \left( \frac{\delta y_2(\mathbf{r}')}{\delta y_1(\mathbf{r})} \right)_{x_1} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (18)$$

Estas ecuaciones permiten transformar a las derivadas de la representación  $[x_2, y_2]$  en derivadas de  $[x_1, y_1]$ . Sin embargo, los coeficientes de transformación,  $[\partial x_2/\partial x_1]_{y_1}$ ,  $[\delta x_2/\delta y_1]_{x_1}$ ,  $[\partial y_2/\partial x_1]_{y_1}$  y  $[\delta y_2/\delta y_1]_{x_1}$ , son derivadas de la representación  $[x_1, y_1]$ , que son las cantidades que se desean conocer. Para determinarlas, basta con remplazar a  $A$ , en la Ec.(18), por  $x_1$  y  $y_1(\mathbf{r})$ , y resolver el sistema de ecuaciones resultante:

$$\begin{aligned} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') &= \int \left( \frac{\delta y_2(\mathbf{r}')}{\delta y_1(\mathbf{r})} \right)_{x_1} \left[ \left( \frac{\delta y_1(\mathbf{r}'')}{\delta y_2(\mathbf{r}')} \right)_{x_2} - \left\{ \left( \frac{\partial x_1}{\partial x_2} \right)_{y_2} \right\}^{-1} \left( \frac{\partial y_1(\mathbf{r}'')}{\partial x_2} \right)_{y_2} \left( \frac{\delta x_1}{\delta y_2(\mathbf{r}')} \right)_{x_2} \right] d\mathbf{r}' \\ \left( \frac{\delta x_2}{\delta y_1(\mathbf{r})} \right)_{x_1} &= - \left\{ \left( \frac{\partial x_1}{\partial x_2} \right)_{y_2} \right\}^{-1} \int \left( \frac{\delta y_2(\mathbf{r}')}{\delta y_1(\mathbf{r})} \right)_{x_1} \left( \frac{\delta x_1}{\delta y_2(\mathbf{r}')} \right)_{x_2} d\mathbf{r}' \\ \left( \frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right)_{y_1} \left( \frac{\partial y_1(\mathbf{r})}{\partial x_2} \right)_{y_2} &= - \int \left( \frac{\delta y_1(\mathbf{r})}{\delta y_2(\mathbf{r}')} \right)_{x_2} \left( \frac{\partial y_2(\mathbf{r}')}{\partial x_1} \right)_{y_1} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (19)$$

Primero se debe encontrar  $[\delta y_2/\delta y_1]_{x_1}$  resolviendo la ecuación integral. Con ésta, las dos derivadas siguientes se pueden evaluar directamente, si se toma en cuenta que  $[\delta x_2/\delta y_1]_{x_1}$  y  $[\partial y_2/\partial x_1]_{y_1}$  están conectadas por una relación de Maxwell. Una vez que se tienen estas derivadas, la Ec.(18) se puede utilizar para cualquier otra cantidad.

Cuando una de las variables independientes es común a ambas representaciones, las ecuaciones de transformación se simplifican enormemente.

Si en ambas representaciones la segunda variable es la misma,  $y \equiv y_1 = y_2$ , las ecuaciones toman la forma más simple. Estas representaciones difieren sólo en la variable escalar,  $[x_1, y]$  y  $[x_2, y]$ , y las ecuaciones de transformación, Ecs. (18), pueden escribirse de la manera siguiente,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial A}{\partial x_1} \right)_y &= \left( \frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_y \left( \frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right)_y \\ \left( \frac{\delta A}{\delta y(\mathbf{r})} \right)_{x_1} &= \left( \frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_y \left( \frac{\delta x_2}{\delta y(\mathbf{r})} \right)_{x_1} + \left( \frac{\delta A}{\delta y(\mathbf{r})} \right)_{x_2} \end{aligned} \quad , \quad (20)$$

donde las derivadas de la representación  $[x_1, y]$  están dadas por:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right)_y &= \left\{ \left( \frac{\partial x_1}{\partial x_2} \right)_y \right\}^{-1} \\ \left( \frac{\delta x_2}{\delta y(\mathbf{r})} \right)_{x_1} &= - \left\{ \left( \frac{\partial x_1}{\partial x_2} \right)_y \right\}^{-1} \left( \frac{\delta x_1}{\delta y(\mathbf{r})} \right)_{x_2} \end{aligned} \quad . \quad (21)$$

Estas ecuaciones corresponden a la regla de la cadena, la derivada inversa y la regla cíclica del cálculo tradicional.

En el segundo caso,  $x \equiv x_1 = x_2$ , y las derivadas de la representación  $[x, y_1]$  están relacionadas con las de  $[x, y_2]$  a través de:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial A}{\partial x} \right)_{y_1} &= \left( \frac{\partial A}{\partial x} \right)_{y_2} + \int \left( \frac{\delta A}{\delta y_2(\mathbf{r})} \right)_x \left( \frac{\partial y_2(\mathbf{r})}{\partial x} \right)_{y_1} d\mathbf{r} \\ \left( \frac{\delta A}{\delta y_1(\mathbf{r})} \right)_x &= \int \left( \frac{\delta A}{\delta y_2(\mathbf{r}')} \right)_x \left( \frac{\delta y_2(\mathbf{r}')}{\delta y_1(\mathbf{r})} \right)_x d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad , \quad (22)$$

y

$$\begin{aligned} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') &= \int \left( \frac{\delta y_2(\mathbf{r}')}{\delta y_1(\mathbf{r})} \right)_x \left( \frac{\delta y_1(\mathbf{r}'')}{\delta y_2(\mathbf{r}')} \right)_x d\mathbf{r}' \\ \left( \frac{\partial y_2(\mathbf{r})}{\partial x} \right)_{y_1} &= - \int \left( \frac{\delta y_2(\mathbf{r})}{\delta y_1(\mathbf{r}')} \right)_x \left( \frac{\partial y_1(\mathbf{r}')}{\partial x} \right)_{y_2} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad . \quad (23)$$

En este caso, la derivada  $[\delta y_2 / \delta y_1]_x$  debe obtenerse de la ecuación del inverso funcional, y las otras relaciones son la generalización funcional del caso anterior.

De esta forma, se tienen las ecuaciones necesarias para llevar a cabo el proceso de reducción de derivadas en cualquier situación. Además este proceso garantiza que solamente aparecerán cantidades de las cuatro representaciones de estados basales, ya que los coeficientes de transformación son a su vez segundas derivadas de alguna de las cuatro representaciones.

## Problemas de las Representaciones

De las cuatro representaciones que se tienen, una de ellas presenta un problema en relación a sus variables independientes. La ecuación fundamental:

$$F[N, \rho] \equiv E[N, v] - \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad , \quad (24)$$

tiene como variables independientes al número de electrones y a la densidad electrónica. Sin embargo, entre ambas cantidades hay dependencias explícitas,

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}_1) &= N \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\sigma_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \\ N &= \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad . \quad (25)$$

Es importante hacer notar que la densidad electrónica no depende del espín, ya que se ha realizado la integración sobre éste último.

Este tipo de dependencia ocasiona que aparezcan derivadas que no tiene un significado preciso, como:

$$\left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_\rho \quad , \quad (26)$$

donde no es claro como puede cambiar el número de partículas, cuando la densidad electrónica permanece constante.

También algunas ecuaciones que provienen de la reducción de derivadas presentan inconsistencias. Por ejemplo, se tiene la ecuación siguiente,

$$\left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_v = -\int \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')}\right)_N \left(\frac{\partial v(\mathbf{r}')}{\partial N}\right)_\rho d\mathbf{r}' \quad , \quad (27)$$

que al integrarla sobre  $\mathbf{r}$  toma la forma:

$$\int \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_v d\mathbf{r} = -\int \left[ \int \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')}\right)_N d\mathbf{r} \right] \left(\frac{\partial v(\mathbf{r}')}{\partial N}\right)_\rho d\mathbf{r}' \quad . \quad (28)$$

Algunas de estas integrales pueden evaluarse fácilmente. Si se toma la diferencial de la densidad, en la representación tradicional de la energía, y se integra la ecuación, se tiene que:

$$dN = \int d\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = dN \int \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_v d\mathbf{r} + \int \left[ \int \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')}\right)_N d\mathbf{r} \right] \delta v(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad . \quad (29)$$

y como  $N$  y  $v$  son variables independientes, entonces sus coeficientes a ambos lados de la ecuación deben ser iguales. De aquí que,

$$\int \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_v d\mathbf{r} = 1 \quad \int \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')}\right)_N d\mathbf{r} = 0 \quad , \quad (30)$$

por lo tanto, la Ec.(28) es inconsistente ya que al sustituir estos valores se obtiene  $1=0$ , lo cual es un absurdo.

Dado que no hay una forma simple de separar esta dependencia explícita, no es muy recomendable trabajar con la ecuacion fundamental  $F[N, \rho]$ , ya que no es posible saber de antemano si la dependencia entre las variables ocasionará algún problema.

Las propiedades de concavidad de la energía permiten construir otras representaciones para describir el estado basal de los sistemas. De aquí que se puedan utilizar otra variables para estudiar los cambios que ocurren en un sistema, sin tener que recurrir necesariamente a las variables del hamiltoniano. En particular, la ecuación fundamental



$\Omega[\mu, V]$  y sus derivadas son de gran utilidad para el estudio de la reactividad química, como se verá más adelante.

Con respecto al problema que presenta  $F[N, \rho]$ , es necesario buscar una nueva ecuación fundamental que también presente concavidad estricta y que sus variables que no tengan ninguna dependencia. Una forma de resolver este conflicto se desarrolla en el capítulo siguiente.

### 3. Nuevas Representaciones para Estados Basales<sup>19</sup>

Las variables "independientes" de una de las ecuaciones fundamentales para estados basales presentan dependencias explícitas. Esta dependencia origina algunos problemas, sobre todo al relacionar derivadas que incluyen a esta representación. Una alternativa para evitar estos problemas consiste en contruir una nueva ecuación fundamental, basada en la energía, con concavidad estricta, y que la densidad no sea una de sus derivadas. Con la nueva ecuación fundamental se pueden obtener otras representaciones y se aplicará el esquema de reducción de derivadas para relacionar a algunos parámetros de reactividad.

#### Energía por Partícula

El problema principal con el funcional  $F[N,\rho]$  proviene de la forma de la transformación:

$$F[N, \rho] \equiv E[N, v] - \int v(\mathbf{r}) \left( \frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N d\mathbf{r} \quad , \quad (1)$$

la cual cambia a una de las variables independientes. En este caso reemplaza al potencial externo por la densidad, que es la derivada de la energía con respecto al potencial, y mantiene a la otra variable,  $N$ . Por lo tanto si se parte de la ecuación fundamental de la energía,  $E[N,v]$ , no se tiene ninguna elección acerca de quienes serán las nuevas representaciones, ni de cuales serán sus variables independientes.

Dado que la densidad depende explícitamente del número de electrones, entonces es posible separar a  $N$  de la ecuación que define a la densidad:

$$\rho(\mathbf{r}) = NP(\mathbf{r}) \quad , \quad (2)$$

donde  $P(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  es la densidad de probabilidad de un cuerpo,

$$P(\mathbf{r}_1) \equiv \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\sigma_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad , \quad (3)$$

es decir, es una densidad renormalizada que debe integrar a uno. Por lo tanto, la forma diferencial de la energía puede describirse como:

$$\frac{dE}{N} = \mu \frac{dN}{N} + \int P(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad , \quad (4)$$

pero ésta no es una diferencial exacta.

Por analogía, se puede analizar a la *energía por partícula*,

$$\varepsilon \equiv \frac{E}{N} \quad , \quad (5)$$

que representa a la energía promedio por partícula y que tiene la forma diferencial siguiente,

$$d\varepsilon = \frac{dE}{N} - \varepsilon \frac{dN}{N} \quad . \quad (6)$$

Utilizando la Ec.(4), se obtiene su forma final:

$$d\varepsilon = M dv + \int P(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad , \quad (7)$$

donde  $v$  es el logaritmo del número de partículas,

$$v \equiv \ln(N) \quad . \quad (8)$$

En este caso, la energía por partícula resulta ser un funcional del potencial externo y de la nueva variable,

$$\varepsilon = \varepsilon[v, v] \quad , \quad (9)$$

y sus derivadas se pueden identificar como:

$$M \equiv \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_v = \mu - \varepsilon = - \frac{E - \mu N}{N} \quad . \quad (10)$$

$$\left( \frac{\delta \varepsilon}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_v = P(\mathbf{r}) \quad .$$

Dado que la función logarítmica es una función monótonamente creciente,  $N$  y  $v$  tienen una correspondencia uno a uno. Entonces,  $v$  y  $v$  determinan completamente al estado basal de un sistema, y las derivadas de la energía por partícula permiten calcular otras propiedades. Por lo tanto, la Ec.(9) también es una ecuación fundamental para el estado basal.

## Transformaciones de Legendre

Para poder utilizar la transformación de Legendre, se requiere que la ecuación fundamental tenga concavidad estricta. Dividiendo la Ec.(2.9) entre el número de electrones, se tiene que la energía por partícula es un funcional cóncavo del potencial externo,

$$\varepsilon[v, \alpha v_1 + (1 - \alpha)v_2] \geq \alpha \varepsilon[v, v_1] + (1 - \alpha) \varepsilon[v, v_2] \quad . \quad (11)$$

Con respecto a  $v$ , la energía por partícula es una función cóncava, para  $v \geq Ln(2)$ . Esta propiedad se puede observar gráficamente en la Fig.(1), donde se muestra la dependencia experimental de  $\varepsilon$  contra  $v$  en sistemas atómicos, y por simplicidad sólo se presenta la gráfica para dos gases nobles.<sup>20</sup> Por lo tanto, en sistemas atómicos y moleculares, con dos o más electrones, la energía por partícula es cóncava respecto a sus dos variables independientes.

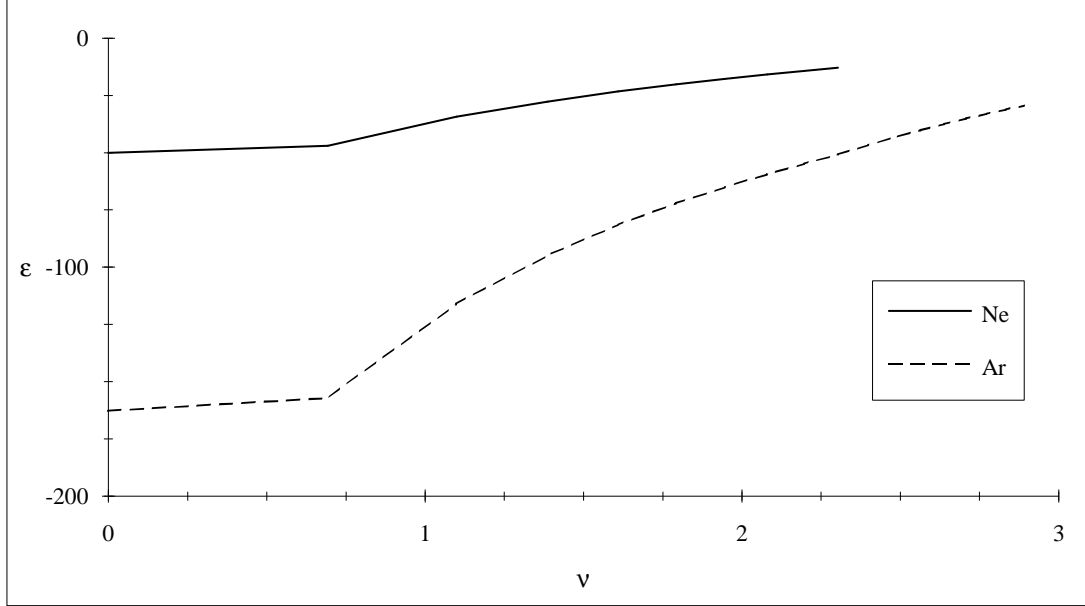
Las nuevas representaciones de estados basales se obtienen directamente aplicando la transformación de Legendre al funcional de la energía por partícula,

$$\begin{aligned} \phi[v, P] &\equiv \varepsilon[v, v] - \int P(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ \omega[M, v] &\equiv \varepsilon[v, v] - Mv \quad , \\ \pi[M, P] &\equiv \varepsilon[v, v] - Mv - \int P(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (12)$$

sus formas diferenciales están dadas por la expresión siguiente,

$$\begin{aligned} d\phi &= Mdv - \int v(\mathbf{r})\delta P(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ d\omega &= -vdM + \int P(\mathbf{r})\delta v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad , \\ d\pi &= -vdM - \int v(\mathbf{r})\delta P(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (13)$$

**Figura 1. Energía por partícula experimental para el estado neutro y los iones positivos del neón y del argón, en unidades atómicas.**



y para cada representación hay una relación de Maxwell:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\delta M}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_v &= \left( \frac{\partial P(\mathbf{r})}{\partial v} \right)_v & \left( \frac{\delta v}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_M &= - \left( \frac{\partial P(\mathbf{r})}{\partial M} \right)_v \\ \left( \frac{\delta v}{\delta P(\mathbf{r})} \right)_M &= \left( \frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial M} \right)_P & \left( \frac{\delta M}{\delta P(\mathbf{r})} \right)_v &= - \left( \frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial v} \right)_P \end{aligned} \quad (14)$$

Estas ecuaciones fundamentales se puede relacionar con las que provienen de la energía utilizando las ecuaciones anteriores. En particular, considere a  $\phi[v,P]$  que es la representación que equivale al funcional  $F[N,\rho]$ . En este caso,

$$\phi[v,P] \equiv \frac{1}{N} \left[ E - \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right] = \frac{F[N,\rho]}{N} \quad , \quad (15)$$

y las variables independientes de esta representación ya no tienen dependencias explícitas. Esta ecuación fundamental ya no presenta los problemas de la representación original,  $F$ , y en la reducción de derivadas ya no aparecen las inconsistencias que se mencionaron previamente.

Si se tiene una aproximación para un funcional de  $v$  y  $P$ , entonces se puede construir el funcional de la densidad correspondiente:

$$A[v, P] = A\left[\text{Ln}(N), \frac{\rho}{N}\right] = A\left[\text{Ln}(N[\rho]), \frac{\rho}{N[\rho]}\right] = A[\rho] \quad , \quad (16)$$

en este caso, la derivada funcional de esta cantidad se puede relacionar con las derivadas de la función original,

$$\frac{\delta A}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial A}{\partial v} \right)_p + \frac{1}{N} \left( \frac{\delta A}{\delta P(\mathbf{r})} \right)_v - \frac{1}{N^2} \int \rho(\mathbf{r}') \left( \frac{\delta A}{\delta P(\mathbf{r}')} \right)_v d\mathbf{r}' \quad . \quad (17)$$

En particular, si se tiene una aproximación de  $\phi$ , se puede construir una aproximación del funcional universal  $y$ ,

$$\begin{aligned} \frac{\delta F}{\delta \rho} &= \frac{\delta(N\phi)}{\delta \rho} = N \frac{\delta \phi}{\delta \rho} + \phi \frac{\delta N}{\delta \rho} \quad , \\ &= \mu - v(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (18)$$

pero esta la ecuación del principio variacional de la energía, Ec. (20) del capítulo 1. Por lo tanto, el principio variacional está contenido en estas ecuaciones fundamentales.

Algunas aplicaciones que involucran a las nuevas representaciones se discuten más adelante.

## Reducción de Derivadas y Reactividad

Las nuevas ecuaciones fundamentales dependen de una variable escalar y de una función. Para estos funcionales también se puede aplicar el método de reducción de derivadas del capítulo anterior.

La mayoría de los parámetros de reactividad involucran derivadas de  $\mu$ ,  $N$  y  $\rho$ , por lo tanto, es conveniente trabajar con las representaciones  $\varepsilon=\varepsilon[v,v]$  y  $\omega[M,v]$ . Las segundas derivadas de este par de representaciones están relacionadas de la manera siguiente,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial M}{\partial v}\right)_v &= \left\{ \left(\frac{\partial v}{\partial M}\right)_v \right\}^{-1} \\ \left(\frac{\delta M}{\delta v(\mathbf{r})}\right)_v &= - \left\{ \left(\frac{\partial v}{\partial M}\right)_v \right\}^{-1} \left(\frac{\delta v}{\delta v(\mathbf{r})}\right)_M, \\ \left(\frac{\delta P(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')}\right)_v &= \left\{ \left(\frac{\partial v}{\partial M}\right)_v \right\}^{-1} \left(\frac{\partial P(\mathbf{r})}{\partial M}\right)_v \left(\frac{\partial P(\mathbf{r}')}{\partial M}\right)_v + \left(\frac{\delta P(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')}\right)_M \end{aligned} \quad (19)$$

y esta expresión se puede poner en términos de las variables originales,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_v &= \left\{ \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_v \right\}^{-1} \\ \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\mathbf{r})}\right)_N &= \left\{ \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_v \right\}^{-1} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu}\right)_v, \\ \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')}\right)_N &= \left\{ \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_v \right\}^{-1} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu}\right)_v \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial \mu}\right)_v + \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')}\right)_\mu \end{aligned} \quad (20)$$

Estas derivadas ya se han definido previamente y se utilizan como parámetros de reactividad. La dureza,<sup>21</sup>

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_v, \quad (21)$$

y la blandura,<sup>22</sup>

$$S \equiv \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_v, \quad (22)$$

forman parte de la teoría de ácidos y bases duros y blandos; la función de Fukui,<sup>23</sup>

$$f(\mathbf{r}) \equiv \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_v = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\mathbf{r})}\right)_N, \quad (23)$$

está relacionada con la teoría de orbitales de frontera; y la blandura local,<sup>24</sup>

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) \equiv \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_{\nu} = - \left( \frac{\delta N}{\delta \nu(\mathbf{r})} \right)_{\mu} , \quad (24)$$

se ha utilizado para localizar zonas reactivas. Estas cantidades y la función de respuesta lineal de la densidad,

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \left( \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \nu(\mathbf{r}')} \right)_{N} , \quad (25)$$

están relacionadas por las Ecs.(20). En términos de los parámetros de reactividad, esta ecuación puede describirse como:

$$\begin{aligned} \eta &= 1/S \\ f(\mathbf{r}) &= \mathbf{s}(\mathbf{r})/S \\ \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{\mathbf{s}(\mathbf{r})\mathbf{s}(\mathbf{r}')}{S} + \left( \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \nu(\mathbf{r}')} \right)_{\mu} \end{aligned} , \quad (26)$$

y estas relaciones se pueden encontrar en la literatura.<sup>25,26</sup>

Otra cantidad de interés es el *kernel* de la dureza,<sup>27</sup>

$$\tilde{\eta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \frac{\delta F^{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})\delta \rho(\mathbf{r}')} . \quad (27)$$

Este puede escribirse en términos de derivadas de la ecuación fundamental , ya que  $\phi$  determina a  $\epsilon$ ,  $E^{HK}[\rho[\nu, P]]$ , y por tanto a  $F^{HK}$ . Algunas propiedades de esta cantidad<sup>28,29</sup> también se pueden obtener con este procedimiento, por ejemplo,

$$\begin{aligned} \int \left[ \int \tilde{\eta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \alpha(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \eta \int \alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \int \tilde{\eta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' &= \eta \end{aligned} , \quad (28)$$

donde  $\alpha(\mathbf{r})$  es una función arbitraria. El *kernel* de la blandura<sup>30</sup> se ha definido como el inverso funcional del *kernel* de la dureza:

$$\int \tilde{\eta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') s(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') d\mathbf{r}' = \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') . \quad (29)$$

Esta ecuación integral se puede resolver en términos de derivadas,



$$s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sigma f(\mathbf{r})f(\mathbf{r}') - \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad , \quad (30)$$

donde  $\sigma$  es un escalar,

$$\sigma \equiv \int s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad , \quad (31)$$

y su valor se puede determinar sustituyendo en la ecuación original, Ec.(29),:

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = S \quad , \quad (32)$$

por lo tanto,

$$s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = S f(\mathbf{r})f(\mathbf{r}') - \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad . \quad (33)$$

Así que, por comparación con la Ec.(26), el *kernel* de la blandura se puede identificar con  $[\delta\rho(\mathbf{r})/\delta v(\mathbf{r}')]_{\mu}$ .

De esta forma, el método de reducción de derivadas permite, de forma unificada, obtener una gran cantidad de relaciones entre parámetros de reactividad, que se encuentran en la literatura y que han sido obtenidas por métodos muy variados. Este procedimiento puede ser útil si se desea expresar alguna derivada en términos de otras que sean conocidas, o bien para tratar de aclarar su significado.

Las nuevas representaciones para los estados basales ya no presentan el problema que tienen las ecuaciones fundamentales originales. Por otro lado, el método de reducción de derivadas, aplicado a la nuevas representaciones, demostró ser útil para obtener relaciones entre algunos parámetros de reactividad.

## 4. Solución de la Ecuación de Thomas-Fermi con Métodos Perturbativos

Como una aplicación de una de las nuevas representaciones, se presenta la solución de la ecuación de Thomas-Fermi (TF) con métodos perturbativos. La aproximación de TF se ha utilizado ampliamente para estudiar cualitativa y cuantitativamente la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos. A pesar de que la ecuación resultante es mucho más simple que la ecuación de Schroedinger, se tiene una ecuación diferencial no lineal que, aún en el caso atómico, no tiene solución exacta. Aunque esta aproximación involucra directamente a la densidad, tradicionalmente se trabaja con el potencial electrostático, probablemente porque la ecuación con la densidad aparenta ser más compleja. Sin embargo, al utilizar técnicas perturbativas, la ecuación de la densidad presenta una convergencia monótona y más rápida que la ecuación del potencial.

### La Ecuación de Thomas-Fermi en Términos de la Densidad

El modelo de TF permite escribir en una forma muy sencilla, a la energía del estado basal como un funcional de la densidad electrónica,<sup>31</sup>

$$E^{TF}[\rho] = \frac{9}{10B} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad , \quad (34)$$

donde  $B = 3(3\pi^2)^{-2/3}$  y  $v(\mathbf{r})$  es el potencial externo. Esta aproximación está basada en asumir que, en cada punto del espacio, los electrones se comportan de acuerdo con el modelo del gas de electrones uniforme y que la interacción entre éstos está dada por la

repulsión electrostática de la densidad de carga. A partir de esta expresión para la energía, se puede construir el funcional  $\phi$ ,

$$\phi^{TF}[\nu, P] = \frac{9e^{\frac{2}{3}\nu}}{10B} \int P(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} + \frac{e^\nu}{2} \int \frac{P(\mathbf{r})P(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad , \quad (35)$$

y de la forma diferencial de  $\phi$ , la derivada con respecto a  $P$  es el negativo del potencial:

$$\left( \frac{\delta\phi}{\delta P(\mathbf{r})} \right)_\nu = -v(\mathbf{r}) \quad , \quad (36)$$

por lo tanto, para el funcional de TF la ecuación integral,

$$\frac{3}{2B} \rho(\mathbf{r})^{\frac{2}{3}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = -v(\mathbf{r}) \quad , \quad (37)$$

se puede transformar en una ecuación diferencial. Para un átomo, si se aplica el operador laplaciano y se toma el potencial del núcleo, se tiene que,

$$\nabla^2 \rho - \frac{1}{3} \frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho} - 4\pi B \rho^{\frac{4}{3}} = -4\pi Z B \rho^{\frac{1}{3}} \delta(\mathbf{r}) \quad . \quad (38)$$

El comportamiento cerca del núcleo se obtiene integrando esta ecuación en una esfera de radio  $r$ , y tomando el límite cuando  $r$  tiende a cero. Para densidades esféricamente simétricas, la ecuación diferencial que satisface la densidad cerca del núcleo es la siguiente:

$$\frac{d\rho}{dr} = -\frac{ZB\rho^{\frac{1}{3}}}{r^2} \quad , \quad (39)$$

por lo tanto la densidad toma la forma:

$$\rho(r) \approx \left( \frac{2BZ}{3r} \left( 1 + \frac{kr}{Z} \right) \right)^{\frac{3}{2}} \quad , \quad (40)$$

cuando  $r$  tiende a cero.

La discontinuidad en el origen se puede remover con el cambio de variable sugerido por el comportamiento de la Ec.(7),

$$\rho(r) = \left(\frac{2BZ}{3r}\right)^{3/2} u(r) \quad , \quad (41)$$

donde la nueva función satisface la ecuación diferencial siguiente,

$$u'' - \frac{u'^2}{3u} - 4\pi B \sqrt{\frac{2BZ}{3}} \frac{u^{4/3}}{\sqrt{r}} = 0 \quad , \quad u(0) = 1, \quad u(\infty) = 0 \quad . \quad (42)$$

Introduciendo la variable rescalada,

$$x = ar^n \quad , \quad (43)$$

la ecuación diferencial se transforma en,

$$W'' + \frac{n-1}{n} \frac{W'}{x} - \frac{W'^2}{3W} - C \frac{W^{4/3}}{x^{2-\frac{3}{2n}}} = 0 \quad , \quad (44)$$

donde las nuevas cantidades están definidas así:

$$W(x) = W(ar^n) = u(r), \quad C = \frac{4\pi B}{n^2} \sqrt{\frac{2BZ}{3}} a^{-\frac{3}{2n}} \quad . \quad (45)$$

Si se eligen  $n$  y  $a$  de tal forma que la potencia de  $x$  y  $C$  sean uno, entonces la Ec.(8) queda en la forma siguiente,

$$\rho(r) = \left(\frac{2BZ}{3r}\right)^{3/2} W(x) \quad , \quad (46)$$

donde

$$x = 2 \left[ \frac{8\pi^2 B^3 Z}{3} \right]^{1/6} \sqrt{r} \quad , \quad (47)$$

y  $W$  satisface la ecuación diferencial no lineal:

$$W'' - \frac{W'}{x} - \frac{W'^2}{3W} - xW^{4/3} = 0, \quad W(0) = 1, \quad W(\infty) = 0 \quad . \quad (48)$$

Es importante hacer notar que la ecuación tradicional de TF,

$$\phi''(y) = \frac{\phi(y)^{3/2}}{\sqrt{y}} \quad , \quad (49)$$

se recupera con la transformación:

$$W(x) = [\phi(y)]^{3/2} \quad , \quad y = 6^{-2/3} x^2 \quad . \quad (50)$$

El comportamiento de  $W$  cerca del núcleo, se encuentra sustituyendo una serie de potencias en la Ec.(15),

$$W(x) = 1 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots \quad , \quad (51)$$

donde el coeficiente del término lineal resulta ser cero, lo cual es consistente con la Ec.(7). La serie resultante depende del coeficiente cuadrático,

$$W(x) = 1 + a_2 x^2 + \frac{1}{3} x^3 + \frac{1}{6} a_2^2 x^4 + \frac{8}{45} a_2 x^5 + \dots \quad , \quad (52)$$

y éste no se puede determinar debido a que no es un problema de valores iniciales. Si se sustituye esta expresión en la Ec.(17), se obtiene la serie de Baker,

$$\phi(y) = 1 + S y + \frac{4}{3} y^{3/2} + \frac{2}{5} S y^{5/2} + \frac{1}{3} y^3 + \frac{3}{70} S^2 y^{7/2} + \dots \quad , \quad (53)$$

que es el comportamiento conocido para valores pequeños de  $y$ , con  $S = \frac{2}{3} 6^{2/3} a_2$ .

### Solución Perturbativa<sup>32</sup>

La ecuación de TF, Ec.(16), se puede resolver perturbativamente, si se rescribe como,<sup>33</sup>

$$\phi''(y) = \phi(y) \left[ \frac{\phi(y)}{y} \right]^\alpha \quad , \quad (54)$$

donde  $\alpha$  es el parámetro de perturbación, y en este caso es igual a un medio. Cuando  $\alpha=0$ , se tiene una ecuación lineal, por lo tanto se propone una solución en potencias de  $\alpha$ :

$$\phi = \phi_0 + \alpha \phi_1 + \alpha^2 \phi_2 + \dots \quad , \quad (55)$$

Al agrupar el polinomio en  $\alpha$  e igualar los coeficientes a cero, se obtiene el sistema de ecuaciones lineales siguiente,

$$\phi_i'' - \phi_i = f_i \quad , \quad (56)$$

para  $i=0,1,2,\dots$ ,y con,

$$\begin{aligned} f_0 &= 0 & f_i &= f_i(\phi_0, \dots, \phi_{i-1}) \\ \phi_0(0) &= 1 & \phi_0(\infty) &= 0 \\ \phi_i(0) &= 0 & \phi_i(\infty) &= 0 \end{aligned} \quad , \quad (57)$$

donde sólo la primera ecuación es homogénea. La Ec.(22) también permite obtener una aproximación de la pendiente inicial de TF,

$$-S_{TF} = \phi'(0) = \phi_0'(0) + \alpha\phi_1'(0) + \alpha^2\phi_2'(0) + \dots \quad . \quad (58)$$

Las aproximaciones, hasta tercer orden, que se obtienen para la pendiente inicial muestran convergencia lenta, pero uniforme, y los resultados se muestran más adelante en la Tabla I.

Una forma de acelerar la convergencia consiste en modificar la aproximación de orden cero. En el caso anterior, la función de orden cero es la función exponencial. Escribiendo la Ec.(16) en la forma siguiente:<sup>34</sup>

$$\phi''(y) = \frac{\phi(y)}{\sqrt{y}} \phi(y)^\alpha \quad , \quad (59)$$

se obtiene una mejoría en la convergencia, aunque ésta se vuelve alternante.

Si se aplica esta técnica a la Ec.(15), la única forma de elegir el parámetro perturbativo, para que el término de orden cero sea lineal, es la siguiente:

$$W'' - \frac{W''}{x} - \delta \frac{W'^2}{W} - xW^{1+\delta} = 0 \quad , \quad (60)$$

con  $\delta$  igual a un tercio. Utilizando una solución perturbativa de la forma,

$$W = W_0 + \delta W_1 + \delta^2 W_2 + \dots \quad , \quad (61)$$

se obtiene el sistema de ecuaciones lineales siguiente:

$$W_i'' - \frac{W_i'}{x} - xW_i = f_i \quad , \quad (62)$$

donde

$$\begin{aligned} f_0 &= 0, \quad f_1 = \frac{W_0'^2}{W_0} + xW_0 \ln W_0 \\ f_2 &= 2 \frac{W_0' W_1'}{W_0} - W_1 \frac{W_0'^2}{W_0^2} + xW_1 + \frac{x}{2} W_0 (\ln W_0)^2 + xW_1 \ln W_0 \quad , \\ f_i &= f_i(W_0, \dots, W_{i-1}), \quad (i = 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (63)$$

y con las condiciones de frontera siguientes,

$$\begin{aligned} W_0(0) &= 1, \quad W_0(\infty) = 0 \\ W_i(0) &= 0, \quad W_i(\infty) = 0, \quad (i = 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (64)$$

La ecuación de orden cero es homogénea y la solución general es una combinación de funciones de Bessel modificadas.<sup>35</sup> La solución de orden cero se determina con las condiciones de frontera:<sup>36</sup>

$$W_0(x) = \Gamma(1/3) 3^{-2/3} x \left[ I_{-2/3} \left( \frac{2}{3} x^{3/2} \right) - I_{2/3} \left( \frac{2}{3} x^{3/2} \right) \right] \quad . \quad (65)$$

y la solución de las ecuaciones inhomogéneas se puede calcular con la función de Green del problema:

$$W_i(x) = \int_0^\infty G(x,s) f_i(s) ds \quad , \quad (i = 1, 2, \dots) \quad , \quad (66)$$

donde

$$G(x,s) = -\frac{1}{2s} \begin{cases} w(s)W_0(x), & 0 \leq s \leq x \\ w(x)W_0(s), & x \leq s \leq \infty \end{cases} \quad , \quad (67)$$

y

$$w(x) = \Gamma\left(\frac{5}{3}\right) 3^{2/3} x I_{2/3} \left( \frac{2}{3} x^{3/2} \right) \quad . \quad (68)$$

De esta forma, se puede truncar la serie perturbativa hasta donde se desee, y evaluarla en  $\delta=1/3$ .

Con el fin de comparar esta serie perturbativa con otras, es necesario calcular la pendiente inicial de TF. Utilizando las Ecs.(15), (17) y (25), la pendiente inicial se puede relacionar con la segunda derivada de  $W$ ,

$$S_{TF} = -\frac{1}{3}6^{2/3}W''(0) \quad , \quad (69)$$

donde

$$W''(0) = W_0''(0) + \delta W_1''(0) + \delta^2 W_2''(0) + \dots \quad . \quad (70)$$

Si se evalúan estos términos con la función de Green se llega a la ecuación siguiente,

$$W''(0) = W_0''(0) + \sum_{i=1}^{\infty} \delta^i \int_0^{\infty} \frac{W_0(s)f_i(s)}{s} ds \quad . \quad (71)$$

La aproximación de orden cero se puede encontrar explícitamente, a partir de la propiedades asintóticas de las funciones de Bessel:<sup>37</sup>

$$W_0''(0) = \frac{2\Gamma(4/3)}{3^{1/3}\Gamma(5/3)} \approx 1.37172 \quad , \quad (72)$$

desafortunadamente las integrales necesarias para calcular los términos de orden superior se tienen que hacer numéricamente. En la Tabla I se muestra el error relativo porcentual de las aproximaciones a la pendiente inicial, hasta segundo orden, y se comparan con otros trabajos.

**Tabla I. Error relativo porcentual de diferentes aproximaciones de la pendiente inicial de Thomas-Fermi.**

Orden	Bender <sup>a</sup>	Laurenzi <sup>b</sup>	Este trabajo
0	36	-8	4.9
1	25	1.63	0.46
2	13	-0.35	0.05
3	6.9		
Padé[n,m] <sup>c</sup>	1.1[2,1]	0.03[1,1]	0.008[1,1]

<sup>a</sup>Ref. 33.

<sup>b</sup>Ref. 34.

<sup>c</sup>Función racional de orden [n,m] que da el menor error, Ref. 38.



De los resultados mostrados en la Tabla I se puede observar que la ecuación, en términos de la densidad, presenta una convergencia más rápida y monótona, comparada con los trabajos basados en la ecuación de TF tradicional. A pesar de que la ecuación parece ser más complicada, después de algunas transformaciones, esta ecuación permite elegir un parámetro perturbativo más pequeño, y esto ayuda a mejorar la convergencia en la pendiente inicial de TF, que es una propiedad difícil de evaluar numéricamente..

### Conexión con la Dimensionalidad del Problema

Si se desean conocer otras propiedades del funcional de TF y aprovechar el procedimiento perturbativo que se empleó anteriormente, sería deseable conocer el funcional que origina a la ecuación perturbativa, Ec.(15). Sin embargo, no existe un funcional simple que dé como resultado la ecuación deseada. Para densidades esféricamente simétricas, la ecuación diferencial, en tres dimensiones, que originaría a la Ec.(15) es:

$$\nabla^2 \rho - \delta \frac{\nabla \rho \cdot \nabla \rho}{\rho} + (1 - 3\delta) \left( \frac{1}{r} \frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{3\rho}{4r^2} \right) - 4\pi B \rho^{1+\delta} \left( \frac{3r}{2ZB} \right)^{\frac{3\delta-1}{2}} = 0 \quad , \quad (73)$$

y esta ecuación no proviene de un funcional sencillo. Dado que la ecuación diferencial, a orden cero, debe ser lineal, entonces el funcional debe ser cuadrático en la densidad, para que su derivada funcional de una ecuación lineal. El funcional más simple con estas características tiene la forma siguiente,

$$C_\delta \int \rho^{2-\delta} d\mathbf{r} + V_{ee} + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad . \quad (74)$$

El comportamiento cerca del núcleo se evalúa de la misma forma que en el caso tridimensional, Ec. (7). En este caso está dado por,

$$\rho \approx r^{-(1-\delta)} \quad , \quad (75)$$

y la ecuación perturbativa toma la forma:

$$W'' - \delta \frac{W'^2}{W} - \frac{1}{2-3\delta} \frac{W'}{x} - xW^{1+\delta} = 0 \quad , \quad (76)$$

o bien, en términos de la ecuación de TF tradicional,

$$\phi'' = \left( \frac{\phi}{y^\delta} \right)^{\frac{1}{1-\delta}} . \quad (77)$$

La Ec.(43) es muy parecida a la ecuación de la sección anterior, sin embargo la función de orden cero de la Ec.(44) es la función exponencial, que es la misma de la Ref. 2. Por lo tanto es de esperar que la convergencia sea más lenta.

Para el modelo de TF en  $d$  dimensiones,<sup>39</sup> se tiene el funcional siguiente:

$$B_d \int \rho^{1+\frac{2}{d}} d\mathbf{r} + V_{ee} + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} , \quad (78)$$

entonces, si el parámetro perturbativo se define como

$$\delta = 1 - \frac{2}{d} , \quad (79)$$

la ecuación se vuelve idéntica a la Ec.(41). Por lo tanto, el parámetro perturbativo está relacionado con la dimensionalidad del problema.

Tradicionalmente, la ecuación de TF se escribe en términos del potencial electrostático, sin embargo al utilizar la densidad, que es la variable natural en el funcional de TF, se presentan ventajas al utilizar este método perturbativo. La nueva ecuación aparenta ser más complicada, pero la cantidad y el tipo de trabajo que se debe realizar es equivalente. Para definir al parámetro perturbativo, no hay más que una opción y ésta es la que presenta la mejor convergencia, a diferencia de la ecuación tradicional, que presenta varias opciones y con convergencia más lenta.

## 5. Aplicaciones al Problema de la Reactividad

Frecuentemente, el estudio de la reactividad está ligado a los cambios que sufrirá una especie por la presencia de otras y, en general, las cantidades que describen estos cambios son derivadas de alguna de las representaciones de estados basales. Previamente, se presentó un método sistemático para relacionar derivadas de diferentes representaciones, mediante el cual, y de una manera muy sencilla, se obtuvieron varias relaciones entre algunos parámetros de reactividad. A continuación se muestran algunas aplicaciones de estas cantidades en el problema de la reactividad química.

### La Igualación del Potencial Químico como un Problema Variacional

Cuando dos especies con diferente potencial químico, es decir con diferente tendencia de cambiar su número de electrones, entran en contacto, la que tiene mayor afinidad por los electrones recibirá carga de la otra especie, hasta que sus potenciales químicos se igualen. Este enunciado constituye el principio de igualación de los potenciales químicos.<sup>40</sup>

Considere  $M$  especies, cada una con un potencial químico inicial,  $\mu_i^0$ , que al estar en contacto intercambian carga, mientras que el potencial externo permanece constante.

En esta situación, el estado de equilibrio del sistema será el de menor energía. Para cada especie, la diferencial de la energía toma la siguiente forma,

$$dE_i = \mu_i dN_i \quad , \quad (80)$$

y el cambio de energía en todo el sistema será la suma de los cambios en cada una de sus partes,

$$\Delta E = \sum_{i=1}^M \Delta E_i \quad . \quad (81)$$

El estado de equilibrio se alcanza cuando la ecuación anterior toma su valor mínimo, pero sujeta a la restricción siguiente,

$$\Delta N = \sum_{i=1}^M \Delta N_i = 0 \quad . \quad (82)$$

El proceso de minimización restringida se puede realizar utilizando el método de Lagrange.<sup>41</sup> En este caso, se minimiza libremente una función auxiliar,

$$A(\Delta N_i) = \Delta E(\Delta N_i) - \alpha \Delta N \quad , \quad (83)$$

donde  $\alpha$  es el multiplicador de Lagrange. El mínimo de  $A$  se encuentra en donde el gradiente es cero, por lo tanto, en el estado de equilibrio se satisface la ecuación siguiente,

$$\left( \frac{\partial \Delta E}{\partial \Delta N_i} \right) = \alpha \left( \frac{\partial \Delta N}{\partial \Delta N_i} \right) \quad . \quad (84)$$

Estas derivadas se pueden calcular con la regla de la cadena, por ejemplo,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \Delta E}{\partial \Delta N_i} \right) &= \sum_j \left( \frac{\partial \Delta E_j}{\partial \Delta N_i} \right) = \left( \frac{\partial \Delta E_i}{\partial \Delta N_i} \right) = \left( \frac{\partial [E_i - E_i^0]}{\partial \Delta N_i} \right) \\ &= \left( \frac{\partial E_i}{\partial \Delta N_i} \right) = \left( \frac{\partial E_i}{\partial N_i} \right) \left( \frac{\partial [N_i^0 + \Delta N_i]}{\partial \Delta N_i} \right) = \mu_i \end{aligned} \quad , \quad (85)$$

entonces, la condición de equilibrio toma la forma ,

$$\mu_i = \alpha \quad , \quad (86)$$

para todas las especies presentes. Este es el principio de igualación de los potenciales químicos.

En este caso, el potencial químico de equilibrio resulta ser igual al multiplicador de Lagrange, y su valor está determinado por la restricción. Dado que la energía es una

función concava del número de electrones, entonces el potencial químico y el número de partículas tienen una relación uno a uno, y  $N$  se puede escribir como una función de  $\mu$ . De hecho, en la diferencial del número de electrones, a potencial externo constante, aparecen la blandura, Ec. (19) del capítulo 3,

$$dN_i = \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_v d\mu_i = S_i d\mu_i \quad , \quad (87)$$

y,

$$\Delta N_i = \int_{\mu_i^0}^{\alpha} S_i d\mu_i \quad . \quad (88)$$

Por lo tanto, de la Ec.(3),  $\alpha$  debe satisfacer la ecuación siguiente,

$$\Phi(\alpha) = \sum \int_{\mu_i^0}^{\alpha} S_i d\mu_i = 0 \quad (89)$$

Si se asume que las blanduras son constantes, después de realizar las integrales, se obtiene un promedio pesado para el potencial químico de equilibrio:

$$\alpha = \mu_{eq} = \frac{\sum S_i \mu_i^0}{\sum S_i} \quad . \quad (90)$$

Esta es la misma ecuación que se obtiene si se asume, de entrada, la igualación de potenciales químicos.<sup>42</sup> Por otro lado, si se considera que la energía es una función exponencial del número de electrones,<sup>43</sup> se obtiene que el potencial químico de equilibrio es el promedio geométrico de los potenciales químicos iniciales.

Por lo tanto, se puede concluir que el principio de igualación de los potenciales químicos proviene de la minimización restringida de la energía, donde el potencial químico final de cada especie es igual al multiplicador de Lagrange. El valor de esta cantidad depende del modelo que se emplee para representar a la energía,  $E(N)$ , aunque esta función debe ser cóncava.

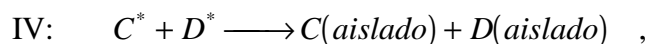
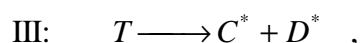
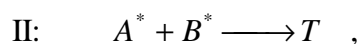
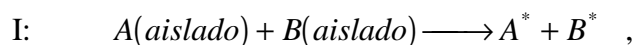
## La Conservación de la Blandura en las Reacciones Químicas<sup>44</sup>

En toda reacción química, el número de electrones se conserva. Esta restricción se puede aprovechar para demostrar que la suma de las blanduras de los productos es aproximadamente igual al suma de las blanduras de los reactivos.

Considere la reacción que resulta de una colisión de dos reactivos:



Suponga que este proceso se puede dividir en cuatro etapas,



donde  $T$  representa al estado de transición. En los procesos I y IV, el número de electrones de cada especie permanece constante, y ocurre un cambio en su potencial externo. Este cambio es debido a la presencia del otro reactivo y al cambio en su geometría para alcanzar el estado de transición. El proceso II ocurre a potencial externo fijo, y hay una redistribución de carga entre las especies  $A^*$  y  $B^*$  para igualar su potencial químico. El proceso III también se lleva a cabo a potencial fijo y, si se considera en sentido inverso, es similar al proceso II, esto es, las especies  $C^*$  y  $D^*$  redistribuyen su carga y forman el estado de transición.

Dado que el número de electrones de los reactivos es igual al número de electrones los productos,

$$N_A^* + N_B^* = N_C^* + N_D^* = N_T \quad , \quad (92)$$

al derivar esta expresión con respecto al potencial químico del estado de transición, se tiene que:

$$\left(\frac{\partial N_A^*}{\partial \mu_T}\right)_v + \left(\frac{\partial N_B^*}{\partial \mu_T}\right)_v = \left(\frac{\partial N_C^*}{\partial \mu_T}\right)_v + \left(\frac{\partial N_D^*}{\partial \mu_T}\right)_v, \quad (93)$$

donde  $N_i^*$  es el número de electrones de la especie  $I^*$  y es igual al número de electrones de la especie aislada (etapas I y IV). Utilizando la regla de la cadena, estas derivadas se pueden relacionar con la blandura de las especies,

$$\left(\frac{\partial N_i^*}{\partial \mu_T}\right)_v = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial \mu_T}\right)_v \left(\frac{\partial N_i^*}{\partial \mu_i^*}\right)_v = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial \mu_T}\right)_v S_i^*, \quad (94)$$

por lo tanto, de la Ec.(14) se tiene que en general,

$$\sum_{(react)} S_i^* \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial \mu_T}\right)_v = \sum_{(prod)} S_i^* \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial \mu_T}\right)_v. \quad (95)$$

Cuando las especies con estrella interactúan, hay una igualación de sus potenciales químicos, a potencial externo constante. En este caso, la Ec.(11) se puede escribir en la forma siguiente,

$$\mu_T = \frac{\sum_{(react)} S_i^* \mu_i^*}{\sum_{(react)} S_i^*}, \quad (96)$$

y derivando esta ecuación se obtiene:

$$\sum_{(react)} S_i^* \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial \mu_T}\right)_v = \sum_{(react)} \left[ S_i^* + \left(\frac{\partial S_i^*}{\partial \mu_T}\right)_v \Delta \mu_i \right], \quad (97)$$

donde  $\Delta \mu_i = \mu_T - \mu_i^*$ . Para el proceso III, en sentido inverso, también se puede utilizar esta ecuación, ya que se alcanza el mismo estado de transición mediante la igualación de los potenciales químicos. Es importante hacer notar que ésto no implica que la reacción inversa sea igualmente favorable desde el punto de vista energético.

Por otra parte, las blanduras que aparecen en la ecuación anterior no son las blanduras de los sistemas aislados, ya que en el proceso I y IV cambia el potencial externo. Sin embargo, estas blanduras están relacionadas por la ecuación siguiente,

$$S_i^* - S_i^0 = \int \left( \frac{\delta S_i}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \Delta v_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad . \quad (98)$$

Al substituir las Ecs.(18) y (19), para los productos y reactivos, en la Ec.(16), se encuentra que,

$$\begin{aligned} \sum_{(react)} S_i^0 = \sum_{(prod)} S_i^0 + \sum_{(prod)} \left[ \int \left( \frac{\delta S_i}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \Delta v_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \left( \frac{\partial S_i^*}{\partial \mu_T} \right)_v \Delta \mu_i \right] \\ - \sum_{(react)} \left[ \int \left( \frac{\delta S_i}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \Delta v_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \left( \frac{\partial S_i^*}{\partial \mu_T} \right)_v \Delta \mu_i \right] \quad . \quad (99) \end{aligned}$$

Finalmente, si se asume que la diferencia de las sumas, que involucran a las derivadas de la blandura son pequeñas, entonces se obtiene la relación aproximada:

$$\sum_{(react)} S_i^0 \approx \sum_{(prod)} S_i^0 \quad , \quad (100)$$

la cual implica que la blandura se conserva en una reacción química elemental.

Para verificar la validez de la Ec.(21), es necesario conocer los valores de la blandura de los productos y reactivos que intervienen en la reacción. De la Ec. (23) del capítulo 3, se tiene que la blandura es el inverso de la dureza y ésta es una segunda derivada de la energía,

$$S = \frac{1}{\eta} = \left[ \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v \right]^{-1} = \left[ \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v \right]^{-1} \quad , \quad (101)$$

si se utiliza una aproximación por diferencias finitas para la segunda derivada se tiene que

$$S \approx (I - A)^{-1} \quad , \quad (102)$$

donde  $I$  es el potencial de ionización y  $A$  es la afinidad electrónica. A partir de los valores experimentales de estas cantidades,<sup>45</sup> se puede evaluar la Ec.(21) para varias reacciones químicas elementales y los resultados se muestran en la Tabla II.



**Tabla II. Suma de las blanduras de reactivos y productos para algunas reacciones (en eV)**

<b>Reacción</b>	<b>Reactivos</b>	<b>Productos</b>	<b>Diferencia(P-R)</b>
<b>CH<sub>4</sub>+F=CH<sub>3</sub>F+H</b>	0.240	0.262	0.022
<b>CH<sub>4</sub>+Cl=CH<sub>3</sub>Cl+H</b>	0.311	0.289	-0.022
<b>CH<sub>4</sub>+Br=CH<sub>3</sub>Br+H</b>	0.334	0.339	0.005
<b>CH<sub>4</sub>+I=CH<sub>3</sub>I+H</b>	0.367	0.369	0.001
<b>CH<sub>4</sub>+F=CH<sub>3</sub>+HF</b>	0.240	0.296	0.057
<b>CH<sub>4</sub>+Cl=CH<sub>3</sub>+HCl</b>	0.311	0.330	0.020
<b>CH<sub>4</sub>+Br=CH<sub>3</sub>+HBr</b>	0.334	0.352	0.018
<b>CH<sub>4</sub>+I=CH<sub>3</sub>+HI</b>	0.367	0.394	0.027
<b>CH<sub>4</sub>+H=CH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub></b>	0.253	0.320	0.068
<b>CH<sub>3</sub>+F<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>F+F</b>	0.364	0.249	-0.115
<b>CH<sub>3</sub>+Cl<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>Cl+Cl</b>	0.423	0.347	-0.076
<b>CH<sub>3</sub>+Br<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>Br+Br</b>	0.455	0.420	-0.035
<b>CH<sub>3</sub>+I<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>I+I</b>	0.499	0.483	-0.016
<b>CH<sub>3</sub>I+HF=CH<sub>3</sub>F+HI</b>	0.304	0.295	-0.009
<b>CH<sub>3</sub>I+HCl=CH<sub>3</sub>Cl+HI</b>	0.338	0.322	-0.016
<b>CH<sub>3</sub>I+HBr=CH<sub>3</sub>Br+HI</b>	0.359	0.372	0.013
<b>CH<sub>3</sub>I+H<sub>2</sub>=CH<sub>4</sub>+HI</b>	0.328	0.286	-0.042
<b>CH<sub>3</sub>F+LiH=CH<sub>4</sub>+LiF</b>	0.351	0.267	-0.084
<b>CH<sub>3</sub>Cl+LiH=CH<sub>4</sub>+LiCl</b>	0.378	0.308	-0.071
<b>CH<sub>3</sub>Br+LiH=CH<sub>4</sub>+LiBr</b>	0.429	0.345	-0.084
<b>CH<sub>3</sub>I+LiH=CH<sub>4</sub>+LiI</b>	0.458	0.410	-0.048
<b>HOI+LiH=HOH+LiF</b>	0.373	0.276	-0.097
<b>HOCl+LiH=HOH+LiCl</b>	0.411	0.316	-0.095
<b>HOI+LiH=HOH+LiI</b>	0.350	0.350	0.000
<b>HF+LiH=H<sub>2</sub>+LiF</b>	0.336	0.285	-0.051
<b>HCl+LiH=H<sub>2</sub>+LiCl</b>	0.370	0.325	-0.045
<b>HBr+LiH=H<sub>2</sub>+LiBr</b>	0.392	0.362	-0.029
<b>HI+LiH=H<sub>2</sub>+LiI</b>	0.434	0.427	-0.006
<b>SiH<sub>3</sub>I+LiH=LiI+SiH<sub>4</sub></b>	0.295	0.304	0.009

De estos resultados, se puede concluir que en una reacción química elemental, la suma de las blanduras de los reactivos es aproximadamente igual a la suma de las blanduras de los productos.

En este capítulo, se mostró la utilidad que tiene identificar a los parámetros de reactividad con derivadas de alguna representación. En estos casos, se pueden aplicar los conceptos desarrollados en los capítulos anteriores para relacionar a estas propiedades y buscar la interpretación de algunos fenómenos.

## Conclusiones

Por la concavidad de la energía es posible aplicar la transformación de Legendre a la ecuación fundamental del estado basal de los sistemas atómicos y moleculares. Dentro de las ecuaciones fundamentales que se obtienen, una de ellas presenta algunos problemas y fue necesario construir nuevas representaciones basadas en la energía por partícula. Las nuevas ecuaciones fundamentales también poseen concavidad estricta y están relacionadas por estas transformaciones. Este hecho permite trabajar en una forma análoga a la Termodinámica, dentro de la Teoría de Funcionales de la Densidad.

Se generó un esquema de reducción de derivadas para el tipo de funcionales que aparecen en esta teoría, y aunque las ecuaciones de transformación son más complicadas, en los casos más simples recuperan las formas conocidas. Este método fue aplicado para relacionar parámetros de reactividad y generó, de forma sistemática, muchas de las relaciones que se han obtenido en la literatura por métodos muy diferentes.

La determinación del estado de equilibrio de un sistema, formado por especies con diferente potencial químico, es equivalente a determinar el equilibrio térmico por la maximización de la entropía en sistemas aislados. En este caso, se obtiene como consecuencia, el principio de igualación de los potenciales químicos. También fue posible obtener una ecuación aproximada de conservación de la blandura, basada en la conservación del número de electrones en las reacciones químicas.

Finalmente, se aprovecha una de las nuevas representaciones de los estados basales para resolver la ecuación de TF, con un método perturbativo. Al utilizar a la densidad como variable, esto permite obtener una convergencia monótona y más rápida que el caso tradicional.

Por todo esto, se puede concluir que la concavidad y las transformaciones de Legendre juegan un papel muy importante en la Teoría de Funcionales de la Densidad.

## Bibliografía

- 1 Löwdin, P. O., *Phys. Rev.* **97** 1474 (1955).
- 2 Coleman, J., *Rev. Mod. Phys.* **35** 668 (1963).
- 3 Hohenberg, P. and Kohn, W., *Phys. Rev.* **136** 864 (1964).
- 4 Gelfand, I. M. and Fomin, S. V., *Calculus of Variations*, Prentice Hall, Englewood Cliffs (1963).
- 5 Gilbert, T. L., *Phys. Rev. B* **12** 2111 (1975).
- 6 Englisch, H. and Englisch, R., *Physica* **121A** 253 (1983).
- 7 Levy, M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76** 6062 (1979).
- 8 Parr, R. G., *et al*, *J. Chem. Phys.* **68** 3801 (1978)
- 9 Si  $N$  es constante y la perturbación es un cambio en el potencial externo:  
$$dE = \langle \Psi | \sum_i \delta v(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad .$$
- 10 Tisza, L., *Generalized Thermodynamics*, MIT, Cambridge (1977).
- 11 Fleming, W., *Functions of Several Variables*, Springer, New York (1977).
- 12 Moore, C. E., *NSRDS-NBS* **34** 1 (1970).
- 13 Lieb, E. H., *Int. J. Quantum Chem.* **24** 243 (1983).
- 14 Arnold, V. I., *Mathematical Methods of Classical Mechanics*, Springer, New York (1978).
- 15 Nalewajski, R. F., and Parr, R. G., *J. Chem. Phys.* **77** 399 (1982).
- 16 Cedillo, A. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **28** (1994), en prensa.
- 17 Nalewajski, R. F., *J. Chem. Phys.* **78** 6112 (1983).
- 18 Volterra, V., *Theory of Functionals*, Dover, New York (1959).

- 19 Cedillo, A. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **28** (1994), en prensa.
- 20 Moore, C. E., *NSRDS-NBS* **34** 1 (1970).
- 21 Parr, R. G., and Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **105** 7512 (1983).
- 22 Yang, W., and Parr, R. G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **82** 6723 (1985).
- 23 Parr, R. G., and Yang, W., *J. Am. Chem. Soc.* **106** 4049 (1984).
- 24 Yang, W., and Parr, R. G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **82** 6723 (1985).
- 25 Berkowitz, M., and Parr, R. G., *J. Chem. Phys.* **88** 2554 (1988).
- 26 Yang, W., and Parr, R. G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **82** 6723 (1985).
- 27 Berkowitz, M., and Parr, R. G., *J. Chem. Phys.* **88** 2554 (1988).
- 28 Gosh, S. K., *Chem. Phys. Lett.* **172** 77 (1990).
- 29 Berkowitz, M., Gosh, S. K., and Parr, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **107** 6811 (1985).
- 30 Berkowitz, M., and Parr, R. G., *J. Chem. Phys.* **88** 2554 (1988).
- 31 Thomas, L. H., *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23** 542 (1927).  
Fermi, E., *Z. Phys.* **48** 73 (1928).  
March, N. H., *Self-Consistent Field in Atoms*, Pergamon, Oxford (1975).
- 32 Cedillo, A., *J. Math. Phys.* **34** 2713 (1993).
- 33 Bender, C. M., *et al.*, *J. Math. Phys.* **30** 1447 (1989).
- 34 Laurenzi, B. J., *J. Math. Phys.* **31** 2535 (1990).
- 35 Boas, M. L., *Mathematical Methods in the Physical Sciences*, 2nd. ed., p. 516, Wiley, New York (1983).

- 36 Sneddon, I. N., *Special Functions of Mathematical Physics and Chemistry*, 3rd. ed., p. 139, Longman, London (1961).
- 37 Boas, M. L., *op. cit.*, p.512.
- 38 Hinch, E. J., *Perturbation Methods*, Cambridge, Cambridge (1991).
- 39 Spruch, L. *Rev. Mod. Phys.* **63** 151 (1991).
- 40 Sanderson, R. T., *Science* **114** 670 (1951).
- 41 Finney, R. L., et al., *Calculus. Graphical, Numerical, Algebraic*, Cap. 13, Addison Wesley, Reading (1994).
- 42 Yang, W., Lee, C., and Gosh, S. K., *J. Phys. Chem.* **89** 5412 (1985).
- 43 Parr, R. G., and Bartolotti, L. J., *J. Am. Chem. Soc.* **104** 3801 (1982).
- 44 Cedillo, A., and Gázquez, J. L., *J. Phys. Chem.*, sometido.
- 45 Parr, R. G., Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* 105 7512 (1983).  
Pearson, R. G., *Coord. Chem. Rev.* **100** 403 (1990).  
Datta, D., *Inorg. Chem.* **31** 2797 (1992).