

Los métodos DFT se basan en la premisa de que la energía de una molécula puede determinarse a partir de la densidad electrónica en lugar de usar la función de onda. Lo cual es computacionalmente mucho más eficiente.

### Funcional:

una función de una función

$$F = f(g) = f(g(r)) \quad g = f(r)$$

Una función es una regla para ir de una variable a un número

Un funcional es una regla para ir de una función a un número

$$F[g] = \text{número}$$

### Historia:

1927, *Thomas y Fermi*, consideraciones estadísticas para aproximar la distribución de los electrones en los átomos: *Los electrones se encuentran distribuidos uniformemente en el espacio de fase de 6 dimensiones y existe un campo potencial efectivo que queda determinado por la carga nuclear y esta distribución electrónica*

Calcularon la energía de un átomo, representando su energía cinética como un funcional de su densidad electrónica, y combinando esto con las expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón (que también se pueden representar en términos de densidad electrónica)

## Aproximación de Thomas y Fermi (TF)

Si se divide el espacio en pequeños cubos (celdas) de lado  $\ell$ , donde cada celda se considera independiente del resto, cada una tendrá un volumen:

$$\Delta V = \ell^3$$

Y cada celda contiene una cantidad fija de electrones  $\Delta n$ , que puede ser diferente para cada celda, entonces la densidad electrónica se define como:

$$\rho = \frac{\Delta n}{\Delta V} = \frac{\Delta n}{\ell^3} \quad \text{Y tiene que cumplir con } n = \int \rho(r) dr$$

Sumando las contribuciones de todas las celdas, la energía cinética total en unidades atómicas será:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad \text{donde } C_F = \frac{3}{10} (3\pi)^{2/3} = 2.871$$

*Es el funcional de la densidad de TF para la energía cinética*

Esta aproximación se corresponde a la LDA, donde la densidad electrónica se considera homogénea

La energía total del sistema atómico se escribe como:

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|^2} dr_1 dr_2$$

$$E_{TF}[\rho] = T[\rho] - V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 864, B136.

Demostraron que la E y otras propiedades de cualquier sistema químico están unívocamente definidos por la densidad electrónica  
No dan idea de la forma matemática

## Teoremas de Hohenberg y Kohn:

1. El potencial electrónico externo,  $v(r_i)$ , de un sistema con N e<sup>-</sup> está determinado unívocamente por su  $\rho(r)$  + una constante

Si incluimos explícitamente la dependencia de E con el potencial externo

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T[\rho] - V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(r)v(r)dr + \underbrace{T[\rho] + V_{ee}[\rho]}_{F_{HK}[\rho]} \\ &= \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho] \end{aligned}$$

Independiente del potencial externo  
Cuando se tiene su forma explícita  
Se puede aplicar a cualquier sistema

donde:  $V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{Término no clásico}$   
↓  
Repulsión clásica

Que ellos no definen  
y que incluye la  
mayor parte de la E  
de correlación e  
intercambio

Teoremas de Hohenberg y Kohn:

2. Para toda densidad de prueba, tal que  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  y  $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$

Se cumple que

$$E_0 \leq E_v [\tilde{\rho}(r)] \longleftarrow \begin{array}{l} \text{Análogo al principio variacional} \\ \text{Para la función de onda} \end{array}$$

Para encontrar máximos mínimos de una función determinada  $f(x)$  sujeta a restricciones del tipo  $g(x)=0$  se usan los multiplicadores de Lagrange.

Se define la función Lagrangiana:

$$L(x, \lambda) = f(x) - \lambda g(x)$$

Y encontrar los puntos donde

$$\frac{\partial f(x)}{\partial x} = 0 \quad \text{equivale a encontrar} \quad \frac{\partial L(x, \lambda)}{\partial x} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial L(x, \lambda)}{\partial \lambda} = 0$$

los puntos donde

Ejemplo: Determinar los extremos de la función  $x^3+y^3$ , si se cumple que  $x^2+y^2-1=0$

$$\left. \begin{array}{l} f(x, y) = x^3 + y^3 \\ g(x, y) = x^2 + y^2 - 1 \\ L(x, y, \lambda) = f(x, y) - \lambda g(x, y) \\ \quad = x^3 + y^3 - \lambda x^2 - \lambda y^2 + \lambda \end{array} \right\} \frac{\partial L}{\partial x} = 3x^2 - 2\lambda x = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \frac{\partial L}{\partial y} = 3y^2 - 2\lambda y = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \frac{\partial L}{\partial \lambda} = -x^2 - y^2 + 1 = 0$$

$$\delta\{f(x) - \lambda g(x)\} = 0$$

En nuestro caso queremos minimizar  $E[\rho]$ , y tiene que cumplirse que

$$\int \rho(r) dr - n = 0$$

o sea:

$$f = E_v[\rho]$$

$$g = \rho(r) dr - n$$

$$L(x, \lambda) = f(x) - \lambda g(x)$$

$$L[\rho, \lambda] = E_v[\rho] - \lambda [\rho(r) dr] - n$$

$$\delta \{ E_v[\rho] - \lambda [\rho(r) dr - n] \} = 0$$

$$\delta \{ E_v[\rho] - \mu [\rho(r) dr - n] \} = 0$$

↓  
*Potencial  
químico*

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

**Ecuación fundamental  
de la TFD**

Comparemos:

$$E_{total}^{HF} = \sum_i^{n_e} H_i + \frac{1}{2} \sum_i^{n_e} \sum_{j \neq i}^{n_e} (J_{ij} - K_{ij})$$

$$E_{TF}[\rho] = T[\rho] - \int \rho(r) v(r) dr + V_{ee}[\rho]$$

La  $\rho$  tiene que ser  $n$ -representable

Tiene que poder obtenerse a partir de alguna función de onda antisimétrica

Esto se cumple si:

$$\rho(r) \geq 0 \quad \int \rho(r) dr = n \quad \int |\nabla \rho(r)^{1/2}|^2 dr < \infty$$

De este modo la  $\rho$  puede representarse en términos de  $n$  orbitales ortonormales y por tanto se puede generar a partir de una función de onda monodeterminante:

$$\rho(x) = \sum_{k=1}^M \lambda_k |\phi_k(x)|^2$$

con

$$0 \leq \lambda_k \leq 1 \quad \sum_{k=1}^M \lambda_k = n \quad M \geq n$$

**Existe una correspondencia entre la densidad electrónica y la función de onda del estado base**

Sabemos que se puede obtener la densidad electrónica del estado base a partir de la correspondiente función de onda

$$\rho(r) = \int \psi_0^*(r) \psi_0(r) dr$$

Pero ..... ¿Podemos obtener la función de onda a partir de la densidad?

**Dificultad:** *existe un número infinito de funciones de onda antisimétricas (no necesariamente correspondientes al estado base) que pueden dar la misma densidad*

¿Cómo distinguir entonces la verdadera función del estado base?

De acuerdo con el principio variacional:

$$\langle \psi_\rho | \hat{H} | \psi_\rho \rangle \geq \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = E_0$$

donde  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^n v(r_i) \longrightarrow$  Hamiltoniano del sistema de  $n$  electrones

Como  $v(r)$  es un funcional de la densidad:

$$\langle \psi_\rho | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_\rho \rangle + \int v(r) \rho(r) dr \geq \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \rangle + \int v(r) \rho(r) dr$$

$$\langle \psi_\rho | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_\rho \rangle \geq \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \rangle$$

De modo que de todas las funciones de onda que dan la misma densidad del estado base ( $\rho$ ), la correcta será aquella que minimice el valor esperado  $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$

Como: 
$$F[\rho] = \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \rangle$$
$$= \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle$$

Lo que constituye un criterio de búsqueda restringida para  $F[\rho]$

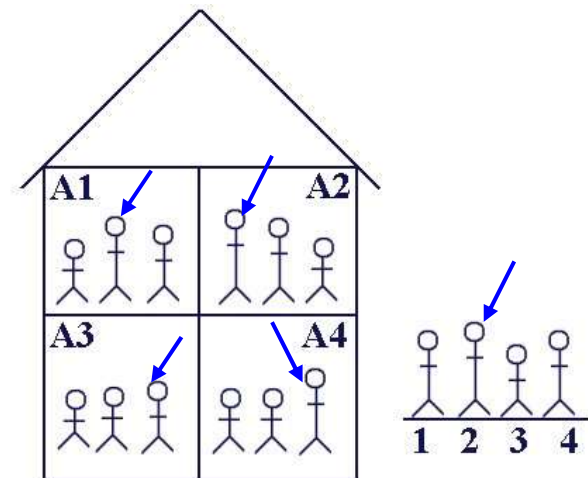
i.e. de todas las funciones de onda antisimétricas que dan la densidad  $\rho$ ,

$F[\rho]$  entrega solamente la correspondiente al menor valor esperado de  $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$

La búsqueda variacional es restringida ya que solamente se incluyen aquellas  $\psi$  que dan densidad  $\rho$ , en contraste con HF que incluye funciones de onda en todo el espacio de Hilbert de  $n$  partículas.

El procedimiento de minimización variacional puede dividirse en 2 pasos:

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\psi} \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^n v(r_i) \right| \psi \right\rangle \\ &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\psi \rightarrow \rho} \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^n v(r_i) \right| \psi \right\rangle \right\} \\ &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\psi \rightarrow \rho} \left[ \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \int v(r) \rho(r) dr \right] \right\} \\ &= \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int v(r) \rho(r) dr \right\} \end{aligned}$$





Recordemos:

El funcional  $F[\rho]$  es universal en el sentido de que no depende del campo externo. De modo que la misma expresión de  $F[\rho]$  aplica para una molécula de hidrógeno o una proteína. La parte que sí depende la estructura del sistema en cuestión es el campo externo:

$$V_{ne} = \int \rho(r) v(r) dr$$

Esto sugiere la necesidad de encontrar un método de buena exactitud para tratar  $F[\rho]$

Hasta este punto solo sabemos que la expresión correcta deberá contener términos tanto correspondientes a la energía cinética electrónica como a la repulsión entre electrones:

$$F[\rho] = \hat{T} + \hat{V}_{ee}$$

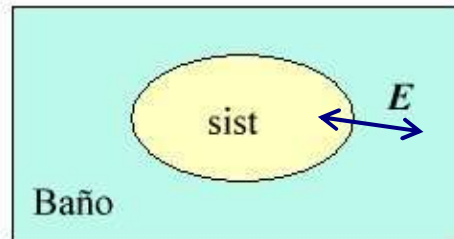
Este es un funcional muy difícil de aproximar, lo cual es lógico ya que hemos cambiado la incógnita variacionalmente desconocida: de la función de onda de muchas variables, a una función simple de 3 variables: la densidad electrónica

**Recordando**

Conjuntos estadísticos:

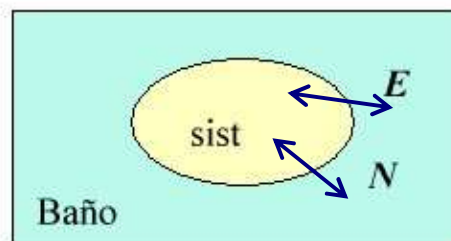
*Conjunto microcanónico*: sistema aislado con  $E$ ,  $N$  y  $V$  constantes

*Conjunto canónico*: sistema en equilibrio térmico que intercambia energía con el medio, es una mezcla de estados puros todos con = número de partículas



$N$ ,  $T$  y  $V$  ctes

*Conjunto gran canónico*: sistema en equilibrio térmico que intercambia energía y partículas con el medio, es una mezcla de estados puros todos donde existe una probabilidad  $\neq 0$  asociada a la existencia de estados con  $\neq$  número de partículas pero de modo tal que el  $N$  promedio sea igual a un valor observado



$\mu$ ,  $T$  y  $V$  ctes

Un sistema en un estado puro puede describirse por medio de una función de onda, un sistema en un estado mezclado NO

Un sistema en un estado mezclado está caracterizado por una distribución de probabilidad sobre todos los estados puros accesibles

El operador densidad se define como:

$$\hat{\gamma}_N = |\psi_N\rangle\langle\psi_N| \quad \text{Y contiene la misma información que la función de onda}$$

Generalizando la expresión anterior para un conjunto:

$$\hat{\Gamma} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

donde la sumatoria corre sobre todos los estados puros accesibles del sistema, de modo que:

$$p_i \geq 0 \quad \text{y} \quad \sum_i p_i = 1$$

En un conjunto microcanónico como todos los estados tienen igual energía, existe igual probabilidad de que el sistema se encuentre en cualquiera de ellos

Si  $\eta(E)$  representa el número de estados accesibles con energía  $E$

$$\hat{p}_i = \frac{1}{\eta(E)}$$

*Pero estamos interesados en los conjuntos canónicos y gran canónicos  
sistemas con  $T$  constante*

**Recordando**

La traza ( $Tr$ ) de un operador es igual a la suma de sus autovalores

Para un estado mezclado el valor esperado del observable  $\hat{Y}$  viene dado por:

$$\langle Y \rangle = Tr(\hat{\Gamma} \hat{Y}) = \sum_i p_i \langle \psi_i | \hat{Y} | \psi_i \rangle$$

**Ejemplo:**

*Observable: energía*

*Operador: Hamiltoniano*

$$\langle E \rangle = Tr(\hat{\Gamma} \hat{H}) = \sum_i p_i \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle$$

Para conjuntos canónicos:

$$\hat{\Gamma}_N = \sum_i p_{Ni} |\psi_{Ni}\rangle \langle \psi_{Ni}|$$

El principio variacional queda en función de la Energía Libre de Helmholtz (A):

$$A[\Gamma_N^0] \leq A[\Gamma_N]$$

donde

$$A[\Gamma_N] = A[\rho] = F[\rho] + \int v(r)\rho(r) dr$$

con  $F[\rho] = T[\rho] + U[\rho] - TS[\rho]$

↓  
Energía  
interna

$$T[\rho] = Tr(\hat{\Gamma}_N \hat{T})$$

$$U[\rho] = Tr(\hat{\Gamma}_N \hat{U})$$

$$S[\rho] = -k_B Tr(\hat{\Gamma}_N \ln \hat{\Gamma}_N)$$

$$A[\Gamma_N^0] = -\frac{1}{\beta} \ln Z_N$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$Z_N = Tr(e^{-\beta \hat{H}}) \quad \text{Función de partición}$$

Para conjuntos gran canónicos:

$$\hat{\Gamma}_N = \sum_N \sum_i p_{Ni} |\psi_{Ni}\rangle \langle \psi_{Ni}|$$

El principio variacional queda en función del gran potencial ( $\Omega$ ):

$$\Omega[\Gamma^0] \leq \Omega[\Gamma]$$

donde

con

$$\Omega[\Gamma] = Tr \left\{ \hat{\Gamma} \left( \frac{1}{\beta} \ln \hat{\Gamma} + \hat{H} - \mu \hat{N} \right) \right\}$$

↓  
*Potencial químico*

$$\Omega[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)(v(r) - \mu) dr$$

$$\Omega[\Gamma_N^0] = -\frac{1}{\beta} \ln Z$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$Z_N = Tr \left( e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right) \text{ Función de partición}$$

Sentido físico del potencial químico DFT:

*Mide la tendencia de un electrón de escapar de una nube electrónica*

Es constante a través de todo el espacio, para el estado base de un átomo, molécula o sólido

Es igual a la pendiente de la curva de  $E$  vs  $N$ , a  $v(r)$  constante

La analogía con el potencial químico de la termodinámica macroscópica clásica es claro y útil

$$\mu^{DFT} = \left[ \frac{\delta E}{\delta \rho} \right]_v \qquad \mu^{clásico} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{tot}}$$

Es igual en magnitud pero de signo contrario a la electronegatividad de Pauling y Mulliken:

$$\mu = -\frac{PI + AE}{2}$$

La DFT es una teoría de estados electrónicos base en equilibrio en la que en el principio variacional la electronegatividad química juega el mismo papel que la energía en ab-initio

$$\delta \left[ \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle \right] = 0 \qquad \delta \left\{ E_{GC}[\rho] - \mu \int \rho(r) dr \right\} = 0$$

Esto hace pensar en DFT como una descripción de la química de los sistemas

**Potencial químico:**

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = -\chi \quad \longleftarrow \text{Electronegatividad}$$

Calculables a partir de la DFT o determinables a partir de experimentos

La diferencia en electronegatividades conlleva a la transferencia electrónica

Los electrones tienden a fluir de regiones de baja electronegatividad a regiones de alta electronegatividad (*de regiones de alto potencial químico a regiones de bajo potencial químico*)

El número de electrones que fluye es proporcional a la diferencia de electronegatividades

La energía de estabilización es proporcional a su cuadrado

En una molécula las electronegatividades de los átomos o grupos que la forman se ecualiza, de modo que todos los fragmentos terminan teniendo igual electronegatividad (Principio de Sanderson)

El potencial químico de una especie microscópica en su estado base es una propiedad del sistema que se comporta forma muy similar al potencial químico termodinámico de sistemas macroscópicos



Recordemos:

$E[\tilde{\rho}(r), v(r)]$  La energía es un funcional de la densidad y del potencial externo

Y como  $\int \rho(r) dr = N$

$E[N, v(r)]$  La energía de un sistema se puede describir como función del número de electrones y funcional del potencial externo

Potencial químico:

$$\mu^{DFT} = \left[ \frac{\delta E}{\delta \rho(r)} \right]_v \quad \mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v$$

Las variaciones de la energía con respecto a  $N$  (*propiedad global*) generan un conjunto de propiedades globales que dan cuenta de la reactividad del sistema.

Dureza del sistema molecular

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

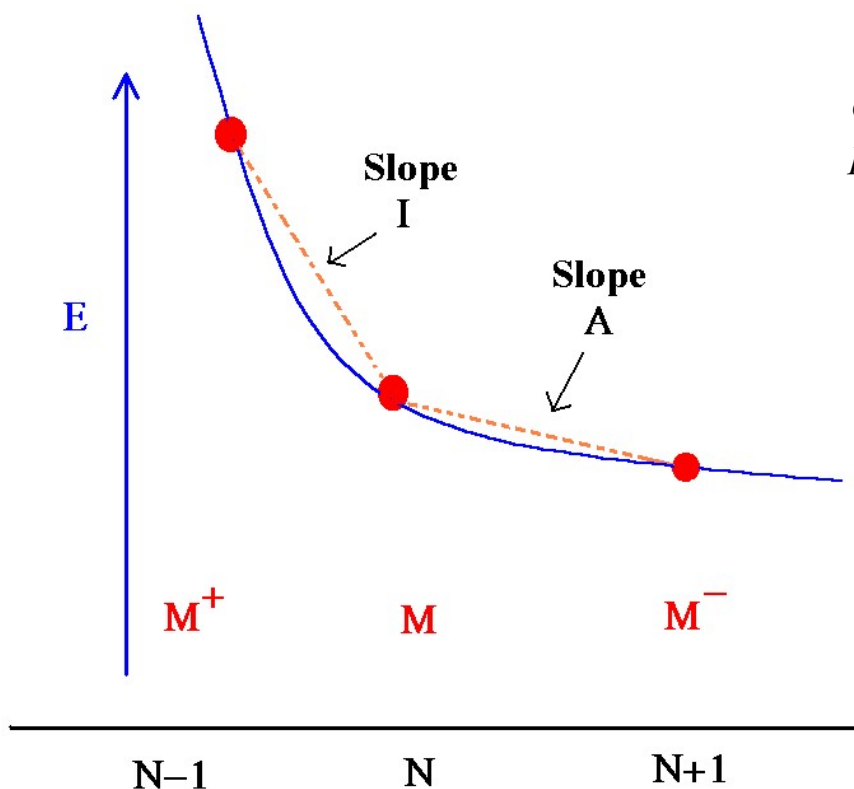
Las variaciones de la energía con respecto al potencial externo (*propiedad local*) genera un conjunto de propiedades locales que dan cuenta de la selectividad y que por lo tanto está relacionada con la topología del sistema.

Función de Fukui

$$f(r) = \left[ \frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right]_N = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_v$$

Potencial químico:  $\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_v$

Para valores enteros de N es necesario usar la aproximación de diferencias finitas ya que la derivada de la energía con respecto a N es discontinua:



donde  $I = \{E(N-1) - E(N)\}$  es el primer potencial de ionización;

$A = \{E(N+1) - E(N)\}$  es la afinidad electrónica.

$$\mu = -\frac{1}{2}(I + A)$$

**Dureza y blandura:**

*La Dureza Química es una propiedad global del sistema y mide la resistencia impuesta por este al cambio en su distribución electrónica.*

*En este contexto la dureza es un descriptor de la reactividad.*

La primera derivada del potencial químico se conoce como dureza absoluta de una especie química ( $\eta$ ) y su inverso como blandura ( $S$ ):

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

Desde un punto de vista práctico puede obtenerse como:

$$\eta \approx \frac{IP - AE}{2}$$

Y para aislante o semiconductores la expresión anterior aproxima a:

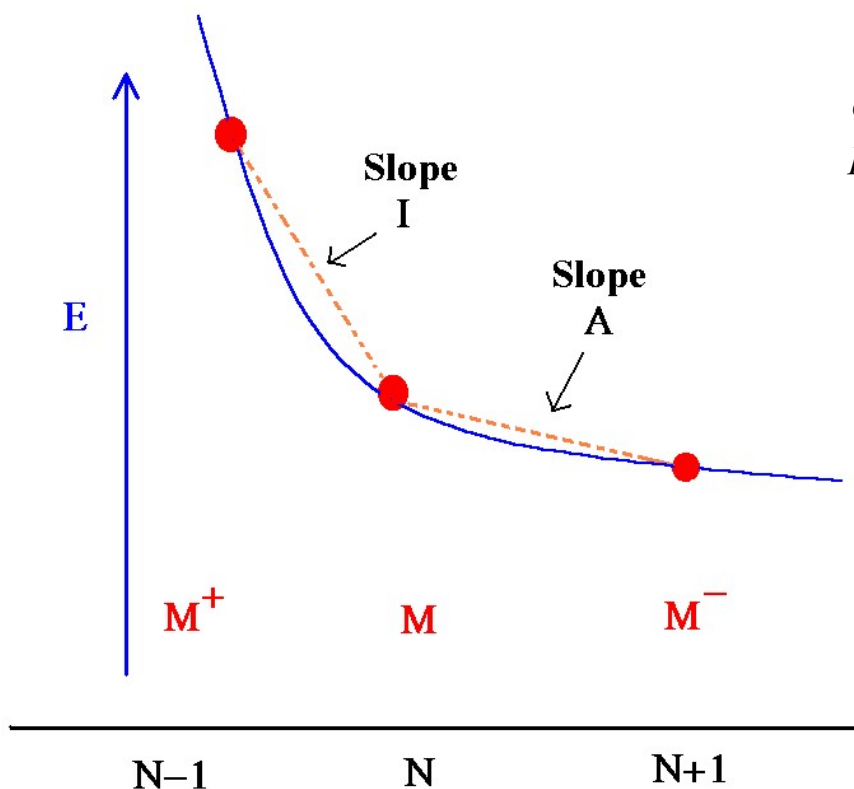
$$\eta \approx \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2}$$

*Desde un punto de vista químico las derivadas primera y segunda de la energía son las que revisten mayor importancia*

Dureza y Blandura:

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

Para valores enteros de N es necesario usar la aproximación de diferencias finitas ya que la derivada de la energía con respecto a N es discontinua:



donde  $I = \{E(N-1) - E(N)\}$  es el primer potencial de ionización;

$A = \{E(N+1) - E(N)\}$  es la afinidad electrónica.

$$\eta = \frac{1}{2} (I - A)$$

$$S = \frac{1}{2\eta}$$

### **Indice Global de Electrofilicidad**

Para un sistema electrofílico definido por  $\{\mu, \eta\}$  y que está inmerso en un mar de electrones con potencial químico igual a cero.

La variación de energía del sistema hasta segundo orden con potencial externo constante, viene dado por:

$$\Delta E = \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta \Delta N^2$$

El punto de saturación ocurre cuando:  $\Delta E / \Delta N = 0$

entonces: 
$$\frac{\Delta E}{\Delta N} = \mu + \eta \Delta N = 0$$

de donde se obtiene que la cantidad máxima de electrones que puede intercambiar el sistema es:

$$\Delta N_{\text{máx}} = -\frac{\mu}{\eta} \quad \Delta E = -\frac{\mu^2}{2\eta}$$

Substituyendo  $\Delta N_{\text{max}}$  en la ecuación para  $\Delta E$  se obtiene:  $\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$

que es el índice de electrofilicidad, *una propiedad global del sistema*.

*El índice de electrofilicidad es entonces una medida de la estabilización energética del sistema cuando se satura de electrones que provienen del medio externo.*

Los términos de dureza y blandura se utilizan en el vocabulario químico desde 1950, aunque el trabajo que introdujo estos términos se debe a Pearson en 1963. Sin embargo un consenso general en su significado no se alcanzó hasta 1993 (Pearson)

*Base Blanda:* Especie donora de electrones con alta polarizabilidad y baja electronegatividad (alto potencial químico), fácilmente oxidable. Se asocia con HOMO de alta energía

*Base Dura:* Especie donora de electrones con baja polarizabilidad y alta electronegatividad, difícil de oxidar.

*Acido Blando:* Especie aceptora de electrones con pequeña carga positiva. Sus electrones externos son fácilmente excitables. LUMO bajo

*Acido Duro:* Especie aceptora de electrones cuyos electrones externos no son fácilmente excitables.

*Los ácidos duros interactúan preferentemente con bases duras dando lugar a complejos con enlace esencialmente iónico*

*Los ácidos blandos interactúan preferentemente con bases blandas dando lugar a complejos con enlace esencialmente covalentes (interacciones HOMO LUMO)*

Para enlaces formados a través de transferencia de electrones en reacciones ácido-base de Lewis

El número de electrones transferidos puede calcularse según:

$$\Delta N = \frac{\mu_B - \mu_A}{\eta_A + \eta_B}$$

Y la contribución a la energía debida a la transferencia de electrones según:

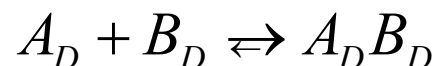
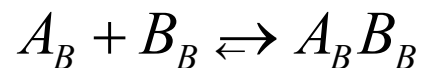
$$E_{AB}^{rxn} = -\frac{(\mu_B - \mu_A)^2}{2(\eta_A + \eta_B)}$$

Donde *rxn* implica reacción del tipo:



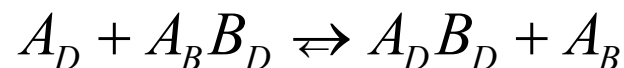
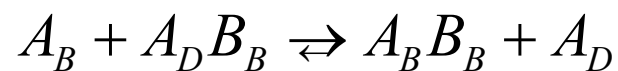
Que representa una transferencia electrónica de la base de Lewis al ácido de Lewis

Hasta aquí el análisis de reacciones químicas a través de los conceptos de dureza y blandura, con expresiones en función de  $\chi$  solamente se refería a reacciones del tipo *rxn*:

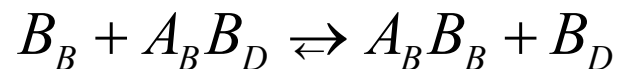


Lo cual es muy limitado, sin embargo puede extenderse a esquemas de reacción más generales

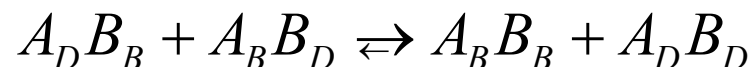
Reacciones de intercambio de ácido:



Reacciones de intercambio de base:



Reacciones de doble intercambio:



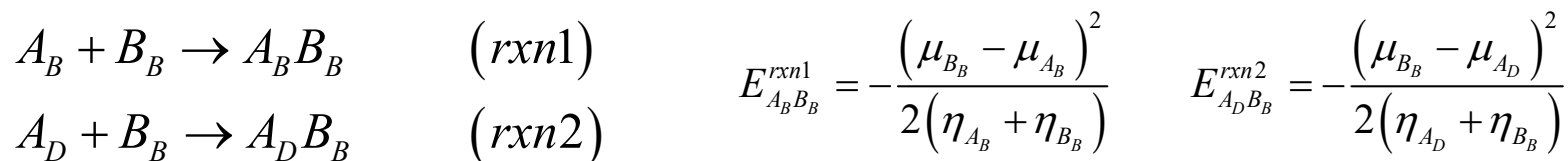




Ya conocemos la expresión de la contribución a la energía debida a la transferencia de electrones para reacciones *rxn*:

$$E_{AB}^{rxn} = -\frac{(\mu_B - \mu_A)^2}{2(\eta_A + \eta_B)}$$

Para encontrar una expresión la contribución a la energía debida a la transferencia de electrones reacciones de transferencia de ácido, reescribimos la ecuación *a1* como la resta de las reacciones tipo *rxn*:



de modo que  $(rxn1)-(rxn2)=(a1)$  y la contribución a la E que estamos buscando será:

$$\begin{aligned} E_{(a1)}^{rxn} &= E_{A_B B_B}^{rxn1} - E_{A_D B_B}^{rxn2} \\ &= \frac{(\mu_{B_B} - \mu_{A_D})^2}{2(\eta_{A_D} + \eta_{B_B})} - \frac{(\mu_{B_B} - \mu_{A_B})^2}{2(\eta_{A_B} + \eta_{B_B})} \end{aligned}$$

La reacción será exotérmica si:

$$\sqrt{\frac{(\eta_{A_B} + \eta_{B_B})}{(\eta_{A_D} + \eta_{B_B})}} < \frac{(\mu_{B_B} - \mu_{A_B})}{(\mu_{B_B} - \mu_{A_D})}$$

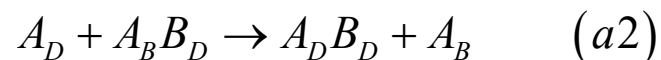
Como el término de la izquierda siempre es <1, si

$$\mu_{A_B} \geq \mu_{A_D}$$

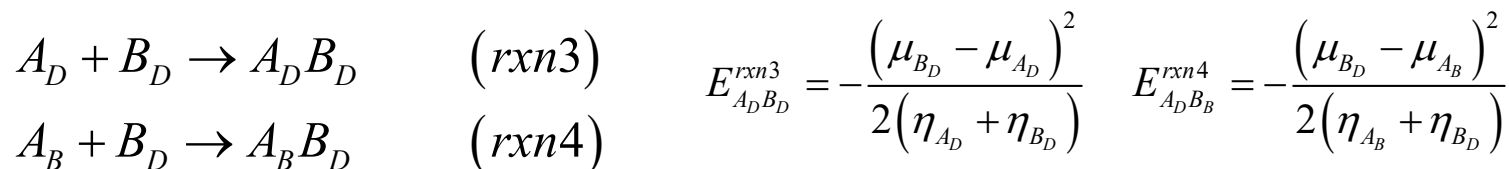
La reacción será exotérmica

De donde se confirma que la tendencia de los ácidos blandos a combinarse con bases blandas

## Reacciones de intercambio de ácido:



Para encontrar una expresión la contribución a la energía debida a la transferencia de electrones reacciones de transferencia de ácido, reescribimos la ecuación *a1* como la resta de las reacciones tipo *rxn*:



de modo que  $(rxn3)-(rxn4)=(a2)$  y la contribución a la E que estamos buscando será:

$$\begin{aligned} E_{(a2)}^{rxn} &= E_{A_D B_D}^{rxn3} - E_{A_B B_D}^{rxn4} \\ &= \frac{(\mu_{B_D} - \mu_{A_B})^2}{2(\eta_{A_B} + \eta_{B_D})} - \frac{(\mu_{B_D} - \mu_{A_D})^2}{2(\eta_{A_D} + \eta_{B_D})} \end{aligned}$$

La reacción será exotérmica si:

$$\sqrt{\frac{(\eta_{A_D} + \eta_{B_D})}{(\eta_{A_B} + \eta_{B_D})}} < \frac{(\mu_{B_D} - \mu_{A_D})}{(\mu_{B_D} - \mu_{A_B})}$$

Como el término de la izquierda siempre es  $>1$ , si

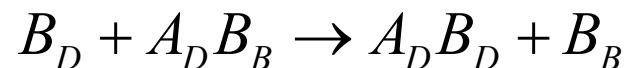
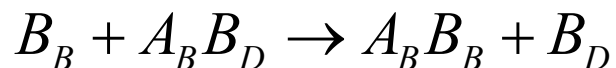
$$\mu_{A_B} \ll \mu_{A_D}$$

La reacción será exotérmica

Los ácidos duros desplazan a los blandos solo si son significativamente más fuertes que los blandos

En los otros casos no cumple el principio HSAB

Una lógica similar aplica para las reacciones de intercambio de base:



Serán exotérmicas (favorables) si:

$$\underbrace{\sqrt{\frac{(\eta_{A_B} + \eta_{B_B})}{(\eta_{A_B} + \eta_{B_D})}}}_{<1} < \frac{(\mu_{B_B} - \mu_{A_B})}{(\mu_{B_D} - \mu_{A_B})}$$

$$\underbrace{\sqrt{\frac{(\eta_{A_D} + \eta_{B_D})}{(\eta_{A_D} + \eta_{B_B})}}}_{>1} < \frac{(\mu_{B_D} - \mu_{A_D})}{(\mu_{B_B} - \mu_{A_D})}$$

Siempre que:

$$\mu_{B_D} \geq \mu_{B_B}$$

La reacción será exotérmica

La reacción seguirá el principio HSAB

De donde se confirma que la tendencia de las bases blandas a combinarse con ácidos blandos

Siempre que:

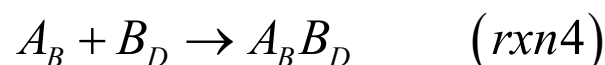
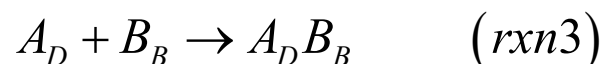
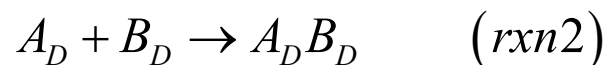
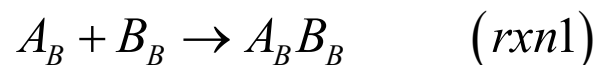
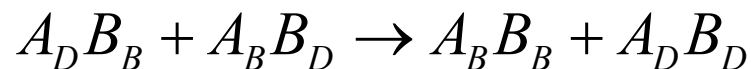
$$\mu_{B_D} \gg \mu_{B_B}$$

La reacción será exotérmica

La reacción seguirá el principio HSAB

De donde se confirma que la tendencia de las bases blandas a combinarse con ácidos blandos depende de sus pot. químicos

Reacciones de doble intercambio:



$$E_{(ab)}^{rxn} = E_{A_B B_B}^{rxn1} + E_{A_D B_D}^{rxn2} - E_{A_D B_B}^{rxn3} - E_{A_B B_D}^{rxn4}$$

$$E_{(ab)}^{rxn} = E_{(a1)}^{rxn} + E_{(a1)}^{rxn}$$

$$E_{(ab)}^{rxn} = \frac{(\mu_{B_B} - \mu_{A_D})^2}{2(\eta_{A_D} + \eta_{B_B})} - \frac{(\mu_{B_B} - \mu_{A_B})^2}{2(\eta_{A_B} + \eta_{B_B})} + \frac{(\mu_{B_D} - \mu_{A_B})^2}{2(\eta_{A_B} + \eta_{B_D})} - \frac{(\mu_{B_D} - \mu_{A_D})^2}{2(\eta_{A_D} + \eta_{B_D})}$$

**La función de Fukui como índice de reactividad:**

La función de Fukui es también derivada del potencial químico:

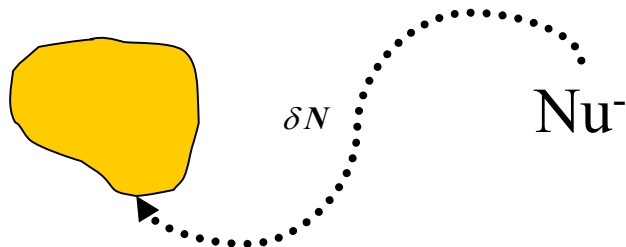
$$f(r) = \left[ \frac{\delta\mu}{\delta v(r)} \right]_N = \left[ \frac{\partial\rho(r)}{\partial N} \right]_v$$

representa la sensibilidad del potencial químico frente a una perturbación externa.

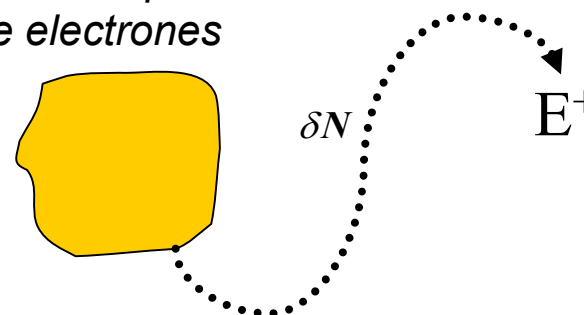
*Involucra la densidad electrónica del átomo en su frontera, en la región de valencia*

representa el cambio de la densidad electrónica cuando el número de electrones cambia.

*Una especie química que reacciona con un nucleófilo recibe electrones*



*Cuando la especie reacciona con un electrofilo pierde electrones*



*Entonces la variación de la densidad electrónica cuando se agregan o se quitan electrones definirá la capacidad electrofílica o nucleofílica de una especie química.*

**Puesto que  $f(r)$  representa una variación del potencial químico inducida por una perturbación externa, mientras mayor sea esta variación más reactivo será el sistema en el punto  $r$ . Se generará un gradiente de potencial químico que inducirá una mayor transferencia de carga.**

**Entonces los puntos de mayor reactividad frente a una perturbación externa son aquellos que presentan un valor grande de  $f(r)$ ....**

*...A mayor  $f(r)$  mayor reactividad de sitio ...*

El problema de la discontinuidad en  $N$  se resuelve introduciendo las derivadas por la derecha y por la izquierda. En general el valor de  $f(r)$  varía dependiendo de que se calcule la derivada acercandonos por la derecha, por la izquierda o como promedio. De este modo existen 3 índices de Fukui que aproximan como:

$$\begin{array}{l} f^+(r) \approx \rho_{LUMO}(r) \xrightarrow{\text{derecha}} \text{Mide la reactividad hacia un agente nucleofílico} \\ f^-(r) \approx \rho_{HOMO}(r) \xrightarrow{\text{izquierda}} \text{Mide la reactividad hacia un agente electrofílico} \\ f^0(r) \approx \frac{1}{2} [\rho_{HOMO}(r) + \rho_{LUMO}(r)] \rightarrow \text{Mide la reactividad hacia un agente radicalico} \end{array}$$

Son siempre positivas

**Teoría de orbitales frontera** Cuando un el sistema reacciona con un electrófilo los electrones involucrados en la transferencia provienen del HOMO mientras que frente a un nucleófilo, los electrones entran al orbital LUMO

La condensación sobre sitios específicos en la molécula produce los índices de Fukui:

$$f_x^- = [q_x(N) - q_x(N-1)]$$

$$f_x^+ = [q_x(N+1) - q_x(N)]$$

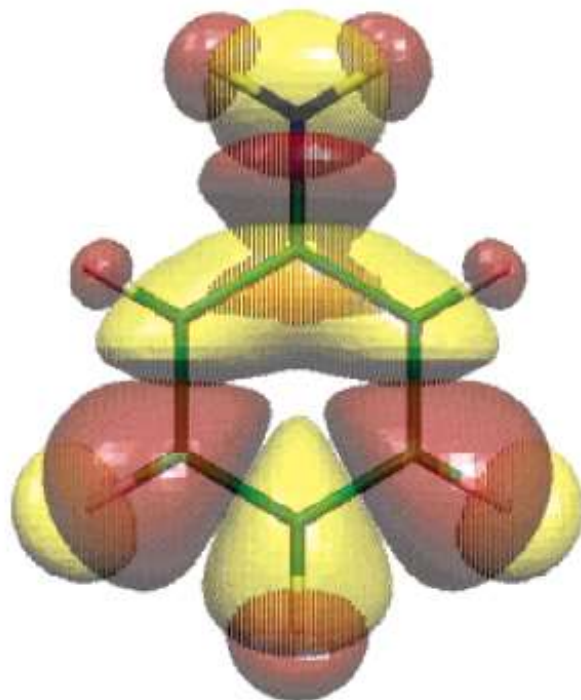
$$f_x^0 = \left[ \frac{f_x^- + f_x^+}{2} \right] = \left[ \frac{q_x(N+1) - q_x(N-1)}{2} \right]$$

Entonces según la aproximación de diferencias finitas, las funciones de Fukui de un centro atómico  $x$  se calculan como diferencias entre las cargas netas en el centro atómico de la molécula neutra y del respectivo ión que se forma cuando se agrega o se retira un electrón.

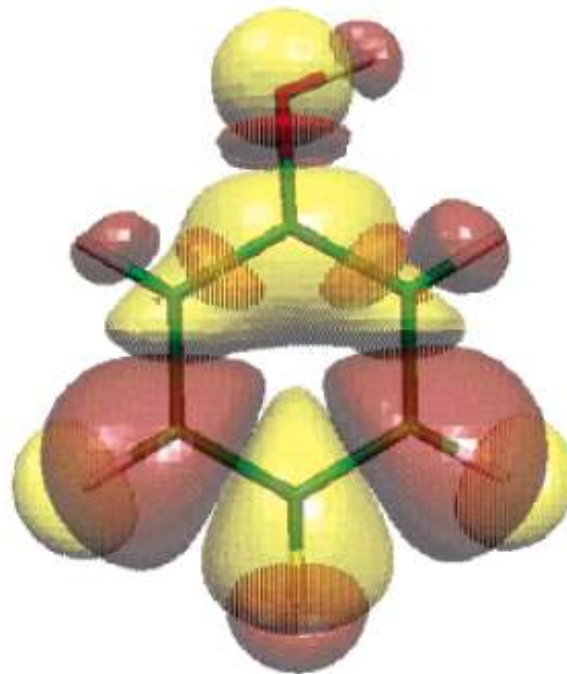
Otro índice de selectividad es:  $\Delta f_x = f_x^+ - f_x^-$

*Si  $\Delta f$  es mayor que cero el sitio es electrofílico (rojo)*

*Si  $\Delta f$  es menor que cero el sitio será nucleofílico (amarillo).*



Anilina



Fenol



## Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

W. Kong, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 1133, A140.

Mostraron como se puede obtener la  $\rho$  a partir de la solución de un conjunto de ecuaciones tipo HF y presentaron la relación matemática entre  $E$  y  $\rho$

Sistema de referencia (s) con  
 $e^-$  que no interactúan:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right]$$

$\hat{h}_i^{KS}$  Hamiltoniano Kohn-Sham unielectrónico

Sistema real con  
 $e^-$  que sí interactúan:

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \sum_{i=1}^n [v_\lambda(r_i)] + \lambda \hat{V}_{ee}$$

$$E_{Total}^{electrónica} = T_e^{(s)} - V_{ne} + \frac{1}{2} V_{ee}^{Coulombica} + E_{xc}$$

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho}$$

$$E_{xc}(\rho) = \Delta T(\rho) + \Delta V_{ee}(\rho)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta T = T - T^{(s)} \\ \Delta V_{ee} = V_{ee} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \end{array} \right\}$$

La calidad de los resultados DFT depende de cómo se defina el término  $V_{xc}$

## Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad E_{XC} = F[\rho(r)]$$

### Local Density Approximation (LDA)

La densidad se modela como la de un gas electrónico homogéneo con densidad electrónica  $\rho$

Funciona bien para sólidos pero no para moléculas (subestima 10%)

$$E_X^{LDA} = c_X \int \rho(r)^{4/3} dr \quad c_X = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}$$

### Generalized Gradient Approximation (GGA)

Toma en cuenta la densidad electrónica  $\rho$  y su gradiente (variación de la densidad con la posición).

Funciona bien para sólidos y para moléculas

$$E_X^{GGA} = \int \rho(r)^{4/3} g(x) dr \quad x = |\nabla \rho| \rho^{-4/3}$$

$$\text{Si: } g(x) = \alpha = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \longrightarrow E_X^{GGA} = E_X^{LDA}$$

## Funcionales de Intercambio, $E_x$ :

**-Slater (LSDA):** coeficiente teórico, **Local**, (< 10%)  $E_X^{LDA} = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr$

**-X $\alpha$ :** coeficiente empírico, se usa cuando no se incluye  $E_c$ , **Local**

$$E_X^{X\alpha} = -\frac{9}{8} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} b \int \rho(r)^{4/3} dr$$

**-Becke88: Local** + correcciones que incluyen **gradiente**

$$g^{Becke88}(x) = \alpha - \frac{bx^2}{1 + 6bx \sinh^{-1}(x)} \quad \sinh^{-1}(x) = \ln(x + \sqrt{1+x^2})$$
$$= \alpha - bx^2 + 6b^2x^4 - \dots \quad x = |\nabla\rho| \rho^{-4/3}$$

**-Perdew-Wang 91:** incluye **gradiente**, mejora a Becke88 para límites de pequeñas y grandes x

$$g^{PW91}(x) = \alpha - \frac{bx^2 - (b - \beta)x^2 e^{-1.6455x^2} - 10^{-6}x^4}{1 + 6bx \sinh^{-1}(x) - 10^{-6}x^4 / \alpha} = \alpha - \beta x^2 - 0.00375x^4 - \dots$$

**-Barone:** Modificación de PW91, **gradiente** (diferentes valores de los parámetros)

**-Gill96:** Incluye **gradiente**  $g^{G96}(x) = \alpha - bx^{3/2}$

## Funcionales de Correlación, $E_c$ :

Contiene la parte no coulombica de  $V_{ee}$  + la diferencia entre  $T$  y  $T^{(s)}$

$$E_C = E_C^{Op} + E_C^{\alpha\alpha} + E_C^{\beta\beta}$$

-**VWN**: Vosko, Wilk, and Nusair, **Local** Spin Density (LSD) Correlation

-**LYP**: Lee, Yang, and Parr, **Local y Gradiente**

-**Perdew81**: **Local**

-**Perdew86**: **Local** + correcciones de **gradiente**

-**PW91**: Perdew-Wang, incluye correcciones de **gradiente**

-**Becke96**: incluye correcciones de **gradiente**

$$\varepsilon_c^{VWN}[\rho] = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[ \ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}$$

$x_0, b, c$  son parámetros     $X(x) = x^2 + bx + c$      $Q = (4c - b^2)^{1/2}$      $x = \rho^{1/2}$

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{4}{1+d\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho}$$

$$-ab \int \omega \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[ 2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left( \frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left( \frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \right. \right.$$

$$\left. \left. - \frac{\delta - 11}{9} \left( \frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \right] - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left( \frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\alpha^2 \right) |\nabla \rho_\beta|^2 + \left( \frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \right\}$$

a, b, c, d parámetros     $\omega = \frac{e^{-c\rho^{-1/3}}}{1+d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3}$      $\delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1+d\rho^{-1/3}}$      $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$

## Funcionales más comunes:

### **B3LYP:** Funcional *Híbrido*

$$AE_X^{Slater} + (1 - A)E_X^{HF} + BE_X^{Becke88} + CE_C^{LYP} + (1 - C)E_C^{VWN}$$

$A$ ,  $B$  y  $C$  son parámetros obtenidos empíricamente de modo que los resultados ajusten 56 energías de atomización, 42 potenciales de ionización, 8 afinidades protónicas, y 10 energías atómicas correspondientes a elementos de la 1ra fila

$$A=0.80, B=0.72 \text{ y } C=0.81$$

### **B3P86:** Funcional *Híbrido*

$$AE_X^{Slater} + (1 - A)E_X^{HF} + BE_X^{Becke88} + E_C^{VWN} + CE_C^{P86}$$

$A$ ,  $B$  y  $C = B3LYP$ , la  $E_c$  no-local correspondiente a Perdew86

### **B3PW91:** Funcional *Híbrido*

$$AE_X^{Slater} + (1 - A)E_X^{HF} + BE_X^{Becke88} + E_C^{VWN} + CE_C^{PW91}$$

$A$ ,  $B$  y  $C = B3LYP$ , la  $E_c$  no-local correspondiente a Perdew-Wang 91

## Funcionales más comunes:

**B1B96:** Funcional **Híbrido**, de un solo parámetro

$$c_{op} = 0.0031 \quad c_{\alpha\alpha} = c_{\beta\beta} = 0.038$$

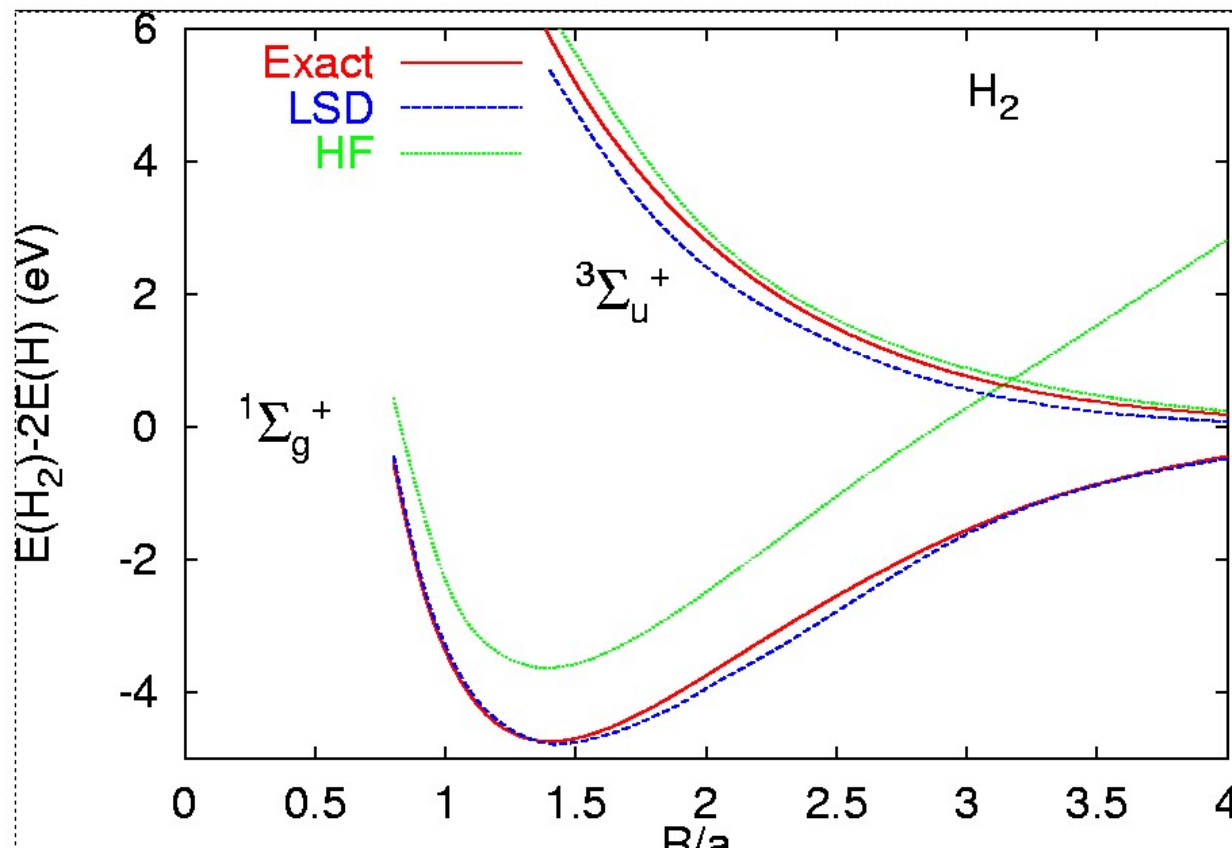
**BHandHLYP:** Funcional **Híbrido**,

$$0.5E_X^{HF} + 0.5E_X^{LSDA} + E_C^{LYP}$$

$$0.5E_X^{HF} + 0.5E_X^{LSDA} + 0.5E_X^{Becke88} + E_C^{LYP}$$

**Funcionales definidos por el usuario:**

$$P_2 E_X^{HF} + P_1 \left( P_4 E_X^{Slater} + P_3 E_X^{no-local} \right) + P_6 E_C^{Local} + P_5 E_C^{no-local}$$



Hydrogen molecules - using the LSDA

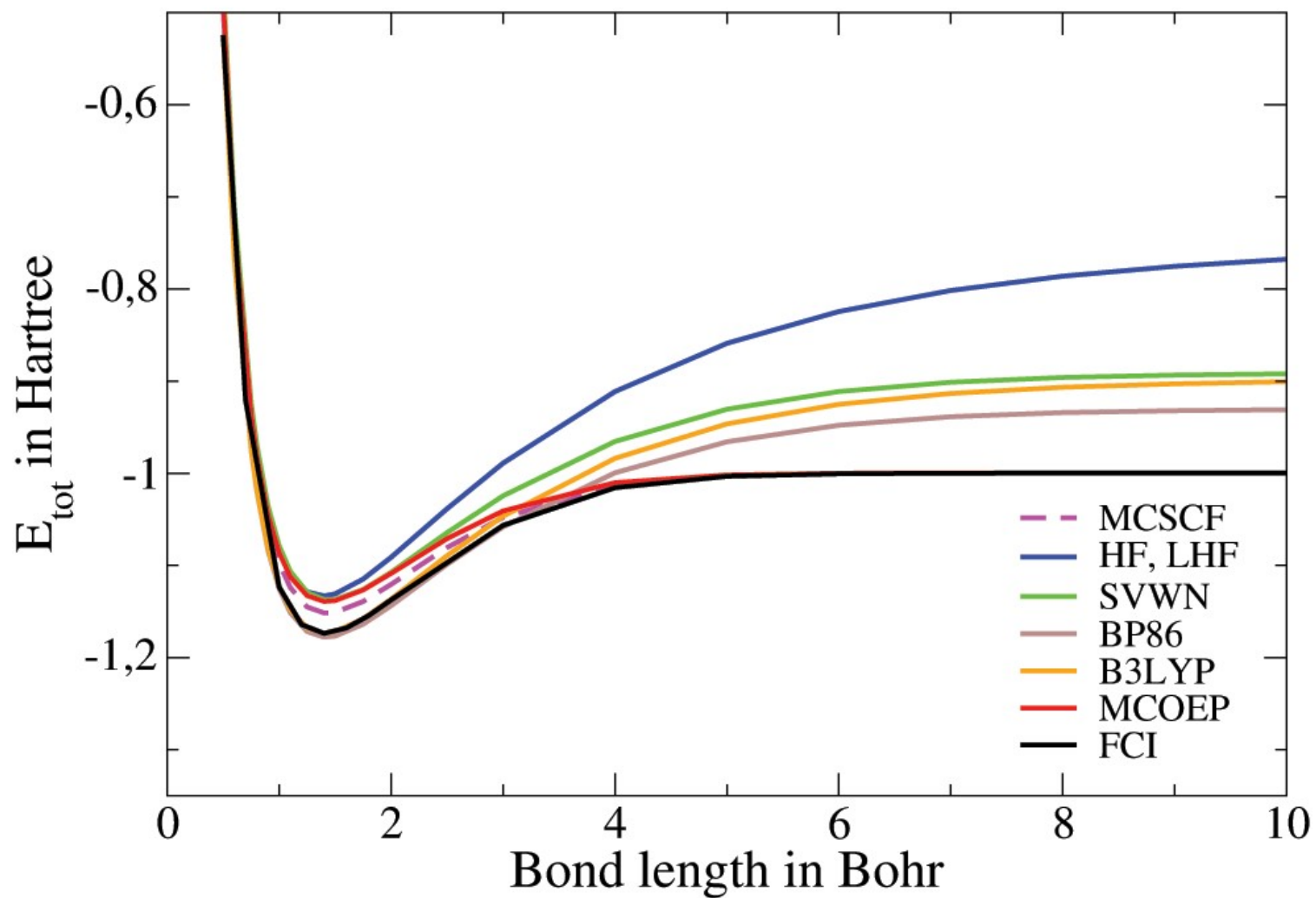




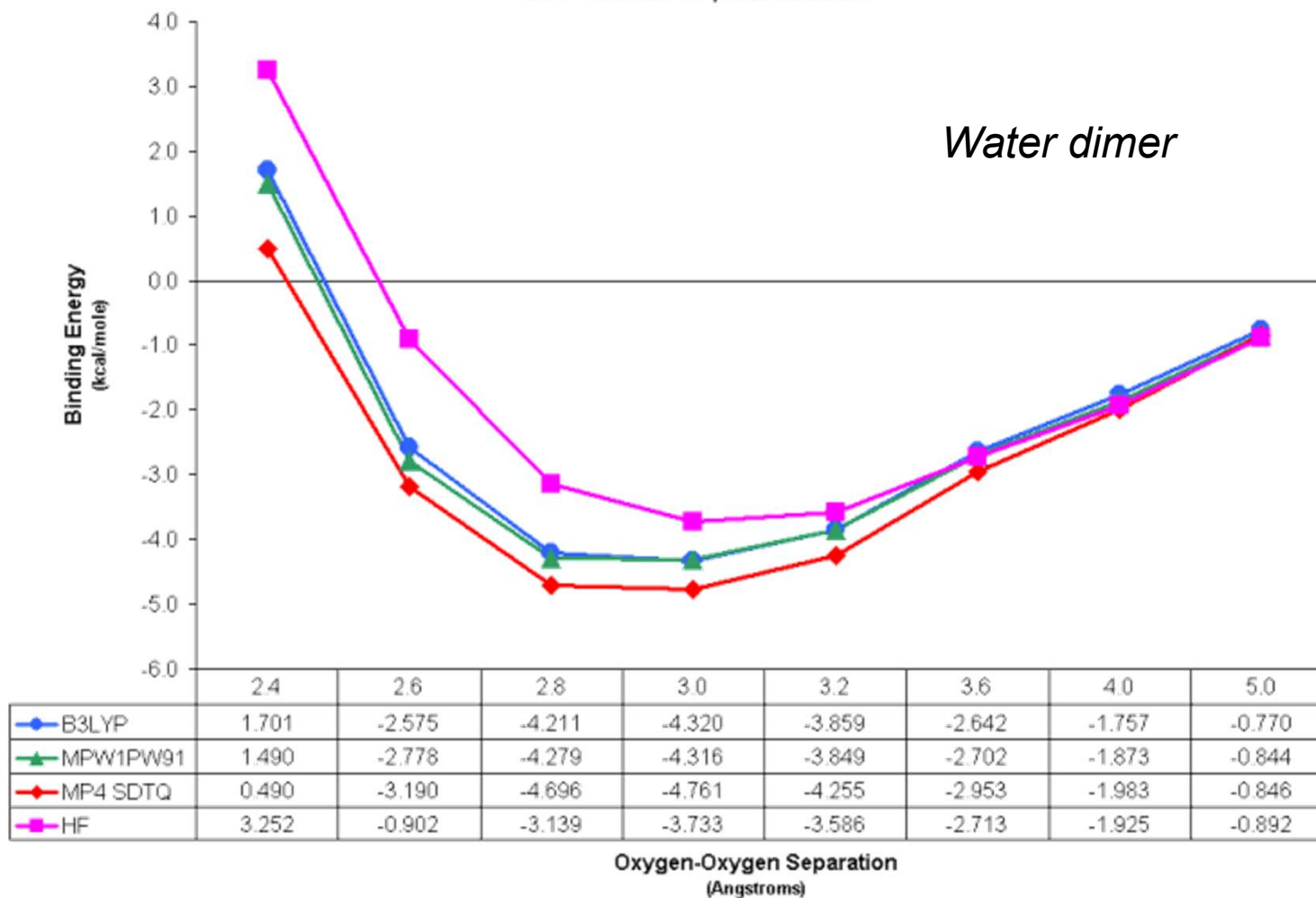
TABLE I. Bond lengths (atomic units) of the ground state of diatomic molecules.

	Expt. (Refs. 24 and 25)	SCF	
		GGA	LDA
H <sub>2</sub>	1.40	1.41	1.45
Li <sub>2</sub>	5.05	5.10	5.12
Be <sub>2</sub>	4.66	4.58	4.54
C <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	2.35	2.37	2.36
N <sub>2</sub>	2.07	2.09	2.08
F <sub>2</sub>	2.68	2.72	2.63
Cu <sub>2</sub>	4.19	4.27	4.12
CO	2.13	2.15	2.13

TABLE II. Bond energies (eV) of the ground state of diatomic molecules.

	Expt. (Refs. 24 and 25)	SCF	
		GGA	LDA
H <sub>2</sub>	4.75	4.81	4.91
Li <sub>2</sub>	1.03	0.98	1.04
Be <sub>2</sub>	~0.10	0.37	0.55
C <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )	6.2	6.27	7.27
N <sub>2</sub>	9.91	10.8	11.7
F <sub>2</sub>	1.65	2.28	3.38
Cu <sub>2</sub>	2.03	2.20	2.60
CO	11.2	11.5	13.0

**DENSITY FUNCTIONAL BINDING ENERGY COMPARISON**  
**DFT vs MP4 SDTQ and HF**  
DCP with AUG-cc-pVQZ Basis Set



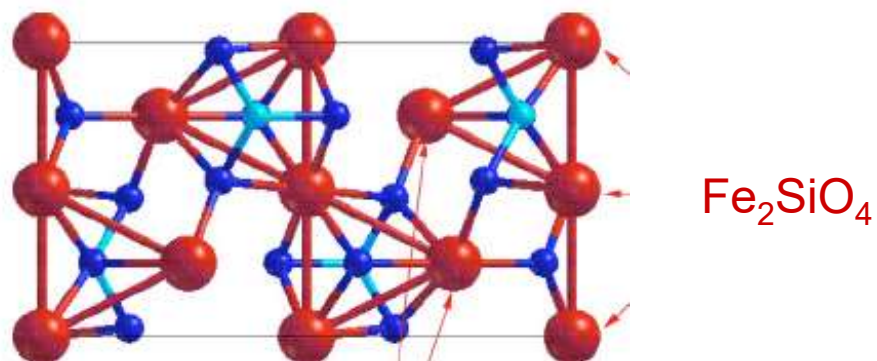


TABLE II. The relaxed lattice parameters

	$a$ [a.u.]	$b$ [a.u.]	$c$ [a.u.]	$\Delta E$ [ryd/cell]
Expt.	19.79	11.50	9.11	
LSDA	18.36 (-7.2%)	10.77 (-6.3%)	9.42 (+3.4%)	
$\sigma$ -GGA	19.78 (-0.1%)	11.29 (-1.8%)	9.36 (+2.7%)	

PHYSICAL REVIEW B 70, 104112 (2004)

TABLE II. Calculated LDA, GGA, and WDA lattice constants in Å for these ferroelectric materials in cubic state, compared with experimental data. Uniform electron gas  $G$  was used in the WDA. Numbers in parentheses are deviations from experiment.

Material	LDA	GGA	WDA	Expt.
KNbO <sub>3</sub>	3.960(-1.4%)	4.018(+0.1%)	4.011(-0.1%)	4.016
KTaO <sub>3</sub>	3.931(-1.3%)	4.032(+1.2%)	3.972(-0.3%)	3.983
SrTiO <sub>3</sub>	3.858(-1.2%)	3.935(+0.8%)	3.917(+0.3%)	3.905
BaTiO <sub>3</sub>	3.951(-1.4%)	4.023(+0.6%)	4.009(+0.2%)	4.000
PbTiO <sub>3</sub>	3.894(-1.9%)	3.971(+0.1%)	3.941(-0.7%)	3.969

**Atomization energies of molecules, in eV (1 eV = 23.1 kcal/mol).**

Molecule	LSD	GGA	Exact
H <sub>2</sub>	4.9	4.6	4.7
CH <sub>4</sub>	20.0	18.2	18.2
NH <sub>3</sub>	14.6	13.1	12.9
H <sub>2</sub> O	11.6	10.1	10.1
CO	13.0	11.7	11.2
O <sub>2</sub>	7.6	6.2	5.2

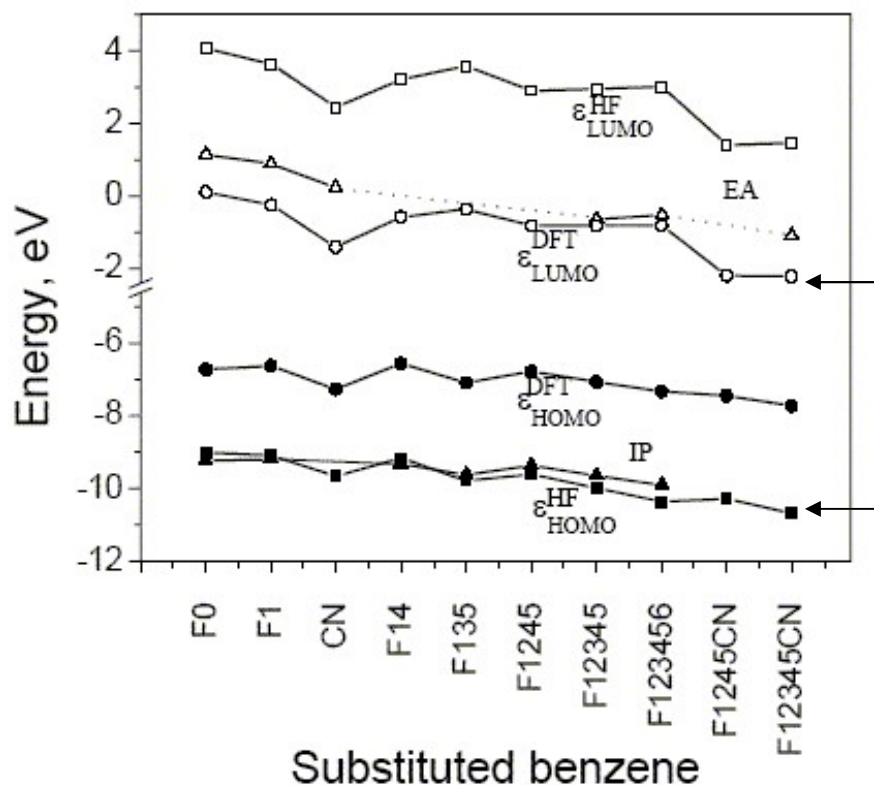


Table III. Comparison between RHF and DFT results for the HOMO-LUMO gap ( $E_G$ ). The calculations have been carried out with the 6-31+G(d,p) basis set. N is the number of uncorrelated configurations.  $n_w = 50$  is the number of water molecules in the cluster.  $n_c$  is the number of embedding water molecules represented by SPC charges.

	N	$n_c$	$E_G$ (eV)
RHF	40	100	$13.8 \pm 0.4$
DFT	50	0	$3.7 \pm 0.7$
	50	100	$6.5 \pm 0.5$
Expt.			$7^a; 8.9^b; 8.7^c; 6.9^d$
Theor.			$7.8^e; 4.6 \pm 0.05^f; 6.8^g$

<sup>a</sup>From Grand *et al.* [16]; <sup>b</sup>From Goulet *et al.* [18]; <sup>c</sup>From Bernas *et al.* [19]; <sup>d</sup>From Coe *et al.* [21]; <sup>e</sup>From Parravicini *et al.* [22]; <sup>f</sup>From Laasonen *et al.* [8]; <sup>g</sup>From Couto *et al.* [24].

**Table 4.** Calculated core-electron binding energies (in eV) for benzene( $C_6H_6$ ), aniline( $C_6H_5-NH_2$ ), nitrobenzene( $C_6H_5-NO_2$ ), and *p*-nitroaniline ( $p-NH_2-C_6H_4-NO_2$ ), using HAM/3, and density functional theory with TZP basis sets and PW86x-PW91c functional. The  $\Delta E$  method was employed. Absolute deviations (AD) from experiment are given in parenthesis immediately after calculated CEBEs

Molecule	Core hole	HAM/3	$\Delta E_{KS}(PW86-PW91)/TZP$	Observed <sup>50-53</sup>
$C_6H_6$	C	286.20(4.21)	290.44(0.03)	290.41
$C_6H_5-NH_2$	C1	288.32(2.97)	291.38(0.09)	291.29
	C2	286.11(3.84)	289.99(0.04)	289.95
	C3	285.94(4.31)	290.17(0.08)	290.25
	C4	285.84(4.01)	289.82(0.03)	289.85
	N	401.21(4.17)	405.49(0.11)	405.38
$C_6H_5-NO_2$	C1	289.88(2.21)	292.06(0.03)	292.09
	C2	287.26(4.04)	291.29(0.01)	291.3
	C3	287.01(3.99)	291.19(0.19)	291.0
	C4	286.98(4.12)	291.21(0.11)	291.1
	N	409.22(2.42)	411.35(0.29)	411.64
	O	537.85(0.60)	538.48(0.03)	538.45
<i>p</i> - $NH_2-C_6H_4-NO_2$	C1(- $NH_2$ )	289.12	292.23	
	C2	286.75	290.64	
	C3	286.78	290.91	
	C4(- $NO_2$ )	289.26	291.30	
	C(average) <sup>a</sup>	287.57(3.53)	291.11(0.01)	291.1
	N( in $NO_2$ )	408.34(2.86)	410.39(0.81)	411.2
	N(in $NH_2$ )	402.06(0.82)	406.23(0.23)	406.0
	O(in $NO_2$ )	537.08(3.94)	537.68(0.22)	537.9
AAD		(3.25)	(0.14)	(0)

<sup>a</sup>CEBEs for carbons of *p*- $NH_2-C_6H_4-NO_2$  are averaged over four types of carbon.

TABLE I. Binding energies (eV/atom) calculated by the HF, LDA, and DMC methods compared with the available experimental data. HF and DMC valence atomic energies are  $-99.773$  and  $-102.121(3)$  eV, respectively.

	HF	LDA	DMC	Expt.
Si <sub>2</sub> ( <i>D</i> <sub>2h</sub> )	0.85	1.98	1.580(7)	1.61(4)
Si <sub>3</sub> ( <i>C</i> <sub>3v</sub> )	1.12	2.92	2.374(8)	2.45(6)
Si <sub>4</sub> ( <i>D</i> <sub>2h</sub> )	1.61	3.50	2.86(2)	3.01(6)
Si <sub>6</sub> ( <i>C</i> <sub>2v</sub> )	1.82	4.00	3.26(1)	3.42(4)
Si <sub>7</sub> ( <i>D</i> <sub>5h</sub> )	1.91	4.14	3.43(2)	3.60(4)
Si <sub>9</sub> ( <i>C</i> <sub>s</sub> )	1.74	4.06	3.28(2)	...
Si <sub>9</sub> ( <i>D</i> <sub>h3</sub> )	1.77	4.14	3.39(2)	...
Si <sub>10</sub> ( <i>T</i> <sub>d</sub> )	1.94	4.25	3.44(2)	...
Si <sub>10</sub> ( <i>C</i> <sub>3v</sub> )	1.89	4.32	3.48(2)	...
Si <sub>13</sub> ( <i>I</i> <sub>h</sub> )	1.41	3.98	3.12(2)	...
Si <sub>13</sub> ( <i>C</i> <sub>3v</sub> )	1.80	4.28	3.41(1)	...
Si <sub>13</sub> <sup>-</sup> ( <i>C</i> <sub>3v</sub> )	1.88	4.43	3.56(1)	...
Si <sub>20</sub> ( <i>I</i> <sub>h</sub> )	1.61	4.10	3.23(3)	...
Si <sub>20</sub> ( <i>C</i> <sub>3v</sub> )	1.55	4.28	3.43(3)	...

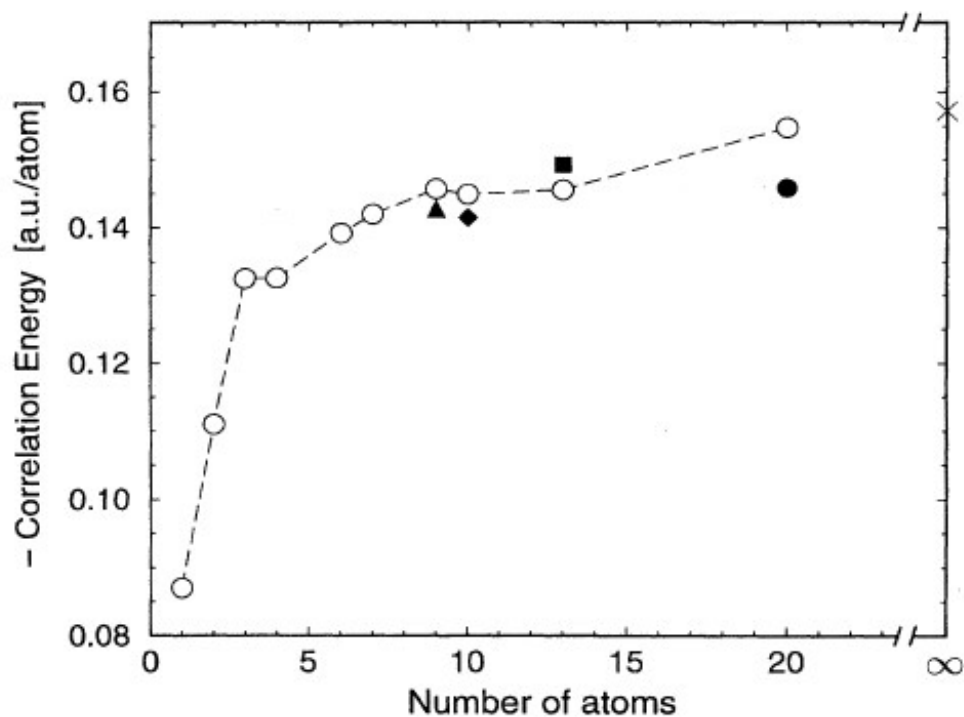


FIG. 2. The (negative) valence correlation energy as a function of the number of atoms in the cluster. The dashed line connects the values which belong to the lowest energy structures. The triangle, diamond, square, and filled circle represent values for  $\text{Si}_9$  ( $C_s$ ),  $\text{Si}_{10}$  ( $T_d$ ),  $\text{Si}_{13}$  ( $I_h$ ), and  $\text{Si}_{20}$  ( $I_h$ ), respectively. The cross at infinite number of atoms corresponds to the estimated correlation energy for the silicon crystal.



*Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)*

*Química Cuántica*

*Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)*

*Química Cuántica*

## Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

### Ventajas con respecto a cálculos *ab-initio*

La función de onda de un sistema de  $N$  electrones tiene  $3N$  variables  
La densidad electrónica tiene 3 variables ( $x,y,z$ ) para cualquier sistema sin importar su tamaño  $\therefore$  DFT reduce considerablemente el costo computacional ( $N^3$  máx, MP2:  $N^4$ , CI:  $N^6$  ó  $N_7$ ).

Se obtienen propiedades de significado químico como electronegatividad (potencial químico), dureza (blandura), funciones de Fukui, etc

### Desventajas con respecto a cálculos *ab-initio*

No existe una forma universal conocida para expresar la  $E$  como funcional de la densidad. La estrategia a seguir es emplear aproximaciones, pero no hay un modo sistemático de mejorar los resultados obtenidos ( a diferencia de *ab-initio*).

DFT está formulada para sistemas en su estado base, por lo que su extensión a estados excitados no es obvia.