

# CALCULO DE FUNCIONES DE ONDA LCAO PARA EL ESTADO FUNDAMENTAL DE SOLIDOS. APLICACION AL ESTUDIO TEORICO DE LA ESTRUCTURA DE LOS CRISTALES DE LITIO Y DE NITRURO DE BORO. I.

NEPOMUCENO QUITIAN C. \*(DR. Sc.)

## RESUMEN

En esta primera publicación se ha aplicado el formulismo de la Química Cuántica del Estado Sólido, al estudio teórico de los cristales de Litio y de Nitruro de Boro, utilizando una base de funciones Gaussianas dentro del método LCAO-SCF-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals- Self Consistent Fields - Molecular Orbitals). Se calculan los factores de estructura teóricos a partir de los elementos de la matriz de densidad y las integrales de recubrimiento Generalizadas. Se calcula igualmente la densidad electrónica y una función delta ( $\Delta$ ) a partir de los factores de estructura teóricos, con el fin de poner en evidencia la unión Química.

## ABSTRACTS

The quantum chemistry formulism of the solid state has been applied to the theoretical study of metallic lithium and the boron nitride crystal. A Gaussian basis functions has been used in the LCAO-SCF-MO method. The structure factors were obtained from calculation of electronic density evaluated in terms of density matrices and of generalized overlap integrals. Finally, in order to approach the chemical bonding, the electronic density and a delta function ( $\Delta$ ) were evaluated from theretical structure factors.

## 1. INTRODUCCION

Es muy bien conocido que el método de Hartree-Fock suministra las mejores funciones de onda monoeléctricas, para la determinación de la estructura de sólidos. En Química Cuántica molecular los orbitales se expresan como la combinación lineal de soluciones atómicas, ya

---

\* Profesor Titular. Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia.

sea, en función de orbitales de Slater o mediante el uso de funciones Gausianas [1-4]. Desde 1967, numerosos autores han abordado el problema de la valoración de los resultados cristalográficos por medio de la Química Cuántica. Los trabajos más recientes efectuados en este dominio, son los de D. FEIL et al. [5-7]; R.F. STEWART [8-11]; P. COPPENS et al. [12-22]; N. QUITIAN y G. LEROY [23,24]. Finalmente J.M. ANDRE, J. DELHALLE, J.G. FRIPIAT y G. LEROY [25], desarrollaron un método para el cálculo de densidades electrónicas, factores de estructura y estructura de bandas de polímeros y sólidos, dentro de la técnica de Slater-Hartree-Fock.

En este trabajo me propuse continuar dentro del marco de estas investigaciones y aplicar ese formulismo al estudio teórico de los cristales de Litio y de Nitruro de Boro, utilizando una base de funciones Gausianas dentro del método LCAO-SCF-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals - Self Consistent Field - Molecular Orbitals) para extraer los factores de estructura teóricos, evaluando los elementos de la matriz densidad y las integrales de recubrimiento generalizadas.

## 2. EL METODO DE LOS ORBITALES MOLECULARES

El operador Hamiltoniano de un sistema aislado (átomo, molécula o cristal) es la suma de los operadores de energía cinética para núcleos y electrones y los términos correspondientes de energía potencial. La ecuación de Schrodinger de tal sistema, se escribe:

$$\left\{ -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_j} \Delta_j - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_i + \sum_{j < j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} + \sum_{i < i'} \frac{e^2}{r_{ii'}} \right\} \psi = W \psi \quad (1)$$

La sumatoria sobre  $j$  y  $j'$  es sobre todo los núcleos del sistema y la sumatoria sobre  $i$  e  $i'$  es sobre todo los electrones del sistema.

donde:  $M_j$  designa la masa del núcleo  $j$   
 $m$  la masa del electrón  
 $Z_j$  el número atómico del núcleo  $j$   
 $r_{ij}$  distancia entre el electrón  $i$  y el núcleo  $j$   
 $r_{ii'}$  distancia entre los electrones  $i$  e  $i'$   
 $r_{jj'}$  distancia entre los núcleos  $j$  y  $j'$   
 $n$  el número total de electrones

$\Delta$	es el Laplaciano
$N$	es el número total de núcleos
$\psi$	es la función de onda de un estado estacionario del sistema y
$W$	es la energía total de este estado.

Dentro del marco de la aproximación de BORN—OPPENHEIMER y en una configuración de equilibrio, la ecuación (1) se transforma en:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_i \sum_j \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} + \sum_{i < i'} \sum \frac{e^2}{r_{ii'}} \right\} \psi_{elec} = E_{elec} \cdot \psi_{elec} \quad (2)$$

donde  $\psi_{elec} \equiv \psi$  es una función de onda de los electrones del sistema para una configuración dada de los núcleos y  $E_{elec} \equiv E$  es la energía correspondiente a dicha función.

$$\text{De esta manera: } H\psi = E\psi \quad (3)$$

Si siguiendo el método de Hartree—Fock, J. C. Slater expresa la función de onda mediante un determinante construido sobre spin-orbitales moleculares.

Si se adopta el método del Campo Auto—Consistente: SCF (Self Consistent — Field) para una configuración dada, se buscan los orbitales moleculares que correspondan a un mínimo de energía en el estado estacionario correspondiente. Aplicando la técnica LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), los orbitales moleculares  $\phi_j$  se expresan en función de orbitales atómicos  $X_{kp}$  centrados sobre los diferentes núcleos de la molécula considerada:

$$\phi_j = \sum_{k=1}^n \sum_{p=1}^m C_{jp} X_{kp} \quad (4)$$

y los coeficientes  $C_{jp}$  se obtienen aplicando el método de Mc Donald, que conduce a resolver el sistema de ecuaciones:

$$\sum_l C_{jl} (h_{kl}^{SCF} - E_j S_{kl}) = 0 \quad (5)$$

$$1 \leq k, l, j \leq \sum_p m_p$$

La condición de compatibilidad de este sistema secular, se escribe:

$$\det. | h_{kl}^{SCF} - E_j S_{kl} | = 0 \quad (6)$$

donde:

$$h_{kl}^{SCF} = \int \chi_k^* h^{SCF} \chi_l \, dv \quad (7)$$

designa un elemento de la matriz del operador del Campo Auto-Consistente en la base de los orbitales atómicos escogidos, y es la

$$S_{kl} = \int \chi_k^* \chi_l \, dv \quad (8)$$

integral de recubrimiento entre los orbitales  $\chi_k$  y  $\chi_l$

De una manera más explícita, los elementos de la matriz del operador del Campo Auto-Consistente, se escriben:

$$h_{kl}^{SCF} = h_{kl}^N + \sum_j \sum_r \sum_s C_{jr}^* C_{js} \{ 2(kl/rs) - (kr/ls) \} \quad (9)$$

El empleo de los orbitales moleculares conduce al cálculo de términos nucleares:

$$h_{kl}^{SCF} = \int \chi_k^* h^N \chi_l \, dv \quad (10)$$

y de integrales bielectrónicas:

$$(kl/rs) = \iint \chi_k^*(1) \chi_l(1) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_r(2) \chi_s(2) \, dv_1 \, dv_2 \quad (11)$$

que permitirán la resolución iterativa del sistema secular (5) y del determinante (6).

En el método de HARTREE-FOCK, la energía electrónica total del estado fundamental de una molécula, puede ponerse como:

$$E_o^{HF} = 2 \sum_i^N E_i + \sum_i \sum_j (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (12)$$

La cual utilizando una base de orbitales atómicos, tenemos:

$$E_i^N = \sum_p \sum_q C_{ip}^* C_{iq} h_{pq}^N \quad (13)$$

y los operadores de Coulomb ( $J_{ij}$ ) y de intercambio ( $K_{ij}$ ), se expresan como:

$$J_{ij} = \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s C_{ip}^* C_{iq} C_{jr}^* C_{js} \quad (pq / rs) \quad (14)$$

$$K_{ij} = \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s C_{ip}^* C_{iq} C_{jr}^* C_{js} \quad (pr / qs) \quad (15)$$

### 3. FUNCIONES EN LA BASE GAUSSIANA

El principal problema de los orbitales de SLATER reside en el hecho de que los orbitales que tienen la misma parte angular no son ortogonales entre sí. Además, el producto de dos funciones de SLATER no da una tercera función. A esto se suma el hecho de que las integrales bielectrónicas sobre varios centros, son muy difíciles de calcular en la base de SLATER. Esta es la razón por la cual desde hace algunos años se ha preferido utilizar una base de funciones de GAUSS "contraídas", según las técnicas de CLEMENTI [26,27] y de HEHRE—STEWART—POPLE [28,29].

En este trabajo los cálculos se han hecho empleando la base molecular de funciones Gaussianas STO—6G de HERE—STEWART—POPLE, base HSP.

### 4. LA DENSIDAD ELECTRONICA EN LOS SOLIDOS — ECUACIONES DE SLATER — HARTREE — FOCK.

El formulismo de la química cuántica de los sólidos resulta de una extensión a los sólidos periódicos, del formulismo de la química cuántica molecular. En los sistemas periódicos, el operador monoeléctrico  $h^N$  conmuta con el operador de traslación característico de la red. De esta manera, los orbitales cristalinos deben satisfacer el teorema de BLOCH y por consiguiente la relación:

$$\phi_{R,m}(\vec{r} + \vec{R}_t) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_t} \phi_{k,n}(\vec{r}) \quad (16)$$

donde:

$$\phi_{R,n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} U_{k,n}(\vec{r}) \quad (17)$$

En un sistema que contiene  $(2N+1)^3$  mallas, los orbitales cristalinos LCAO se escriben:

$$\phi_{\mathbf{n}}(\vec{k}, \vec{r}) = (2N + 1)^{3/2} \sum_j \sum_p \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_j) C_{np}(\vec{k}) \chi_p(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (18)$$

donde  $j$  corresponde al conjunto de tres índices  $(j_1, j_2, j_3)$  que caracterizan la posición de una celda en el cristal.

Se consideran así explícitamente  $2N + 1$  celdas en cada una de las tres direcciones del espacio.  $\vec{R}_j$  es el vector de posición de la celda:

$$\vec{R}_j = j_1 \vec{a}_1 + j_2 \vec{a}_2 + j_3 \vec{a}_3$$

donde  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  son los vectores unitarios referenciados a los ejes de coordenadas escogidos.

La densidad electrónica de un sistema periódico se puede desarrollar en serie de FOURIER. Este procedimiento que está ligado a la utilización del potencial de intercambio de SLATER, permite disminuir considerablemente el tiempo de cálculo de los términos de Coulomb y de intercambio, y por ende, obtener diferentes magnitudes comparables con los datos experimentales, tal como la densidad electrónica y los factores de estructura de la radiocristalografía.

En física del estado sólido, el operador de HARTREE-FOCK, se pone bajo la forma:

$$H^{HF} = -\frac{1}{2} \Delta(i) - \sum_h \sum_p \frac{Z_p}{|\vec{r}_i - \vec{R}_p - \vec{R}_h|} + \sum_{\vec{k}, n'} \sum_{\vec{k}', m'} \{ 2 J_{\vec{k}, n'}(i) - K_{\vec{k}, n'}(i) \} \quad (19)$$

Este formulismo se puede simplificar haciendo aparecer explícitamente la densidad electrónica en las expresiones de los potenciales de Coulomb ( $J_{\vec{k}, n'}$ ) y de intercambio ( $K_{\vec{k}, n'}$ ), llegando a las siguientes ecuaciones:

$$\sum_{\vec{k}, n'} \sum_{\vec{k}', n'} 2 J_{\vec{k}, n'}(i) = \int \rho(i) \frac{1}{r_{ij}} dv_j \quad (20)$$

$$\sum_{\vec{k}, n'} \sum_{\vec{k}', n'} K_{\vec{k}, n'}(i) = \frac{3}{2} \left[ \frac{3\rho(i)}{\pi} \right]^{1/3} \quad (21)$$

De esta manera, el operador de la ecuación (19) se puede reemplazar por el operador de SLATER–HARTREE–FOCK:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta(i) - \sum_h \sum_p \frac{Z_p}{|\vec{r}_i - \vec{R}_p - \vec{R}_h|} + \int \frac{\rho(i)}{r_{ij}} dv_j - \frac{3}{2} \left[ \frac{3\rho(i)}{\pi} \right]^{1/3} \right.$$

$$\left. \phi_n(\vec{k}, \vec{r}_i) = E_n(\vec{k}) \phi_n(\vec{k}, \vec{r}_i) \right. \quad (22)$$

y la densidad electrónica de un sólido se describe:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \sum_n \phi_n^*(\vec{k}, n) \phi_n(\vec{k}, n) \quad (23)$$

y en la aproximación LCAO:

$$\rho(\vec{r}) = (2N + 1)^{-3} \sum_{\vec{k}} \sum_n \sum_i \sum_j \sum_p \sum_q C_{np}^*(\vec{k}) C_{nq}(\vec{k})$$

$$\exp[i\vec{k}(\vec{R}_j - \vec{R}_i)] \chi_p(\vec{r} - \vec{R}_i) \chi_q(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (24)$$

e. introduciendo la matriz densidad, se tiene:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \sum_j \sum_p \sum_q D_{pq}^{oj-i} \chi_p(\vec{r} - \vec{R}_i) \chi_q(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (25)$$

Se sabe que la densidad electrónica de un cristal es periódica y puede desarrollarse en serie de FOURIER:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} F(\vec{g}) \exp(-i\vec{g}\vec{r}) \quad (26)$$

Los factores de estructura  $F(\vec{g})$  fácilmente se expresan en términos de la matriz densidad y de las integrales de recubrimiento generalizadas:

$$F(\vec{g}) = \frac{1}{V} \sum_j \sum_p \sum_q D_{pq}^{oj} S_{pq}^{oj}(\vec{g}) \quad (27)$$

donde  $V$  designa el volumen de la malla del cristal y las integrales de recubrimiento generalizadas se escriben:

$$S_{pq}^{oj}(\vec{g}) = \int \chi_p(\vec{r}) \chi_q(\vec{r} - \vec{R}_j) \exp(i\vec{g}\vec{r}) dv \quad (28)$$

La expresión (27) presenta *excelentes propiedades de convergencia*, tanto en el espacio directo, como en el espacio recíproco. En efecto, en una base Gaussiana, las integrales  $S_{pq}^{oj}(\vec{g})$  son proporcionales a términos que disminuyen exponencialmente:

$$\exp[-\alpha_p \alpha_q |\vec{R}_j - \vec{R}_o|^2 / (\alpha_p + \alpha_q)]$$

y

$$\exp[-|\vec{g}|^2 / 4 (\alpha_p + \alpha_q)] \quad (29)$$

lo que demuestra que se debe utilizar un número suficiente de términos en la serie de Fourier, expresión (27), para poder encontrar una densidad electrónica idéntica a la calculada por la ecuación (25), tal como ha sido demostrado por algunos autores [ 23–25 ].

Tanto el factor de estructura como la integral de recubrimiento generalizada son números complejos:

$$F(\vec{g}) = F^R(\vec{g}) + i F^I(\vec{g}) \quad (30)$$

$$S_{pq}^{oj}(\vec{g}) = (S_{pq}^{oj}(\vec{g}))^R + i (S_{pq}^{oj}(\vec{g}))^I$$

cuyas componentes reales e imaginarias obedecen a la siguiente propiedad:

$$F^R(\vec{g}) = F^R(-\vec{g}) \quad ; \quad F^I(\vec{g}) = -F^I(-\vec{g}) \quad (31)$$

$$(S_{pq}^{oj}(\vec{g}))^R = (S_{pq}^{oj}(-\vec{g}))^R \quad ; \quad (S_{pq}^{oj}(\vec{g}))^I = -(S_{pq}^{oj}(-\vec{g}))^I$$

donde  $-\vec{g}$  es el vector de red recíproca cuyas componentes son  $-g_x$ ,  $-g_y$  y  $-g_z$ ; por lo tanto, los factores de estructura y las integrales de recubrimiento generalizadas se calculan únicamente para la mitad de la red recíproca y además, debido a la simetría del grupo puntual, muchos de los factores de estructura son iguales entre sí. Los factores de estructura obtenidos por este formulismo deben ser corregidos por un factor de temperatura  $T_j$ , para poder ser comparados con los factores de estructura teóricos y experimentales de la cristalografía.

Finalmente, se ha definido una función delta ( $\Delta$ ) por la ecuación:

$$\Delta = \rho_c^{QC} - \sum_A \rho_A \quad (32)$$

donde  $\rho_c^{QC}$  es la densidad electrónica calculada por el formulismo de la Química Cuántica y  $\rho^o A$  es la que resulta de la superposición de densidades atómicas de la cristalografía.

$$\sum_A \rho_A = \sum_i f_i \exp[i 2 \pi (h x_i + k y_i + l z_i)]$$

## 5. APLICACIONES

La aplicación práctica de este formulismo está limitada por la capacidad y la velocidad de las computadoras electrónicas actuales. Es por eso que se han escogido dos cristales relativamente desfavorables por la determinación experimental de las intensidades de difracción, a saber, los cristales de Litio y de Nitruro de Boro y efectuar una confrontación entre teoría y experiencia. Estas dos aplicaciones pondrán una vez más en evidencia, no solamente la validez sino también las limitaciones prácticas del formulismo utilizado.

### 5.1. Cristal de Litio Metálico

Este cristal ha sido objeto de una serie de estudios teóricos, entre los cuales se pueden citar principalmente los de KOHN y ROSS-TOCKER [30] quienes utilizaron los métodos de las funciones de Green; R.C. Chamey, T. K. Tung, C.C. Lin y E.E. Lafon [31] quienes usaron el método Tight Binding; R.A. Silverman [32], quien usó la expansión en serie de potencias; E.E. Lafón y C.C. Lin [33]; C.S. Barret [34]; J. Fripiat, G. Leroy et al. [25] quienes utilizan métodos semiempíricos LCAO – SCF – MO y LCGO – SCF – CO “ab initio”.

En estos estudios el cristal está caracterizado por una malla cúbica centrada, con un parámetro de malla  $A_0$  de 6.65 bohr, que corresponde a una distancia interatómica de 5.76 bohr, cuya geometría de la red directa se muestra en la figura 1 y las componentes de base de la red recíproca se dan en la tabla I.

La base de orbitales atómicos escogida está compuesta de dos orbitales atómicos: uno de tipo 1s y el otro de tipo 2s, cada uno descrito por seis funciones Gaussianas (base molecular STO–6G). Los coeficientes de contracción y los exponentes se dan en la tabla II.

Se han considerado todas las interacciones entre orbitales atómicos, comprendidas en una esfera de radio 21.21 bohr, la cual corresponde a 283 mallas (15 átomos equivalentes). En la tabla III se presentan los factores de estructura para el cristal de Litio Metálico y se comparan con los dados en la literatura, cuyo acuerdo global entre los diferentes tipos de factores de estructura se estimó por el factor de desacuerdo R, por el coeficiente de correlación lineal  $\gamma$  y de distribución  $X^2$  (chi cuadrada), donde

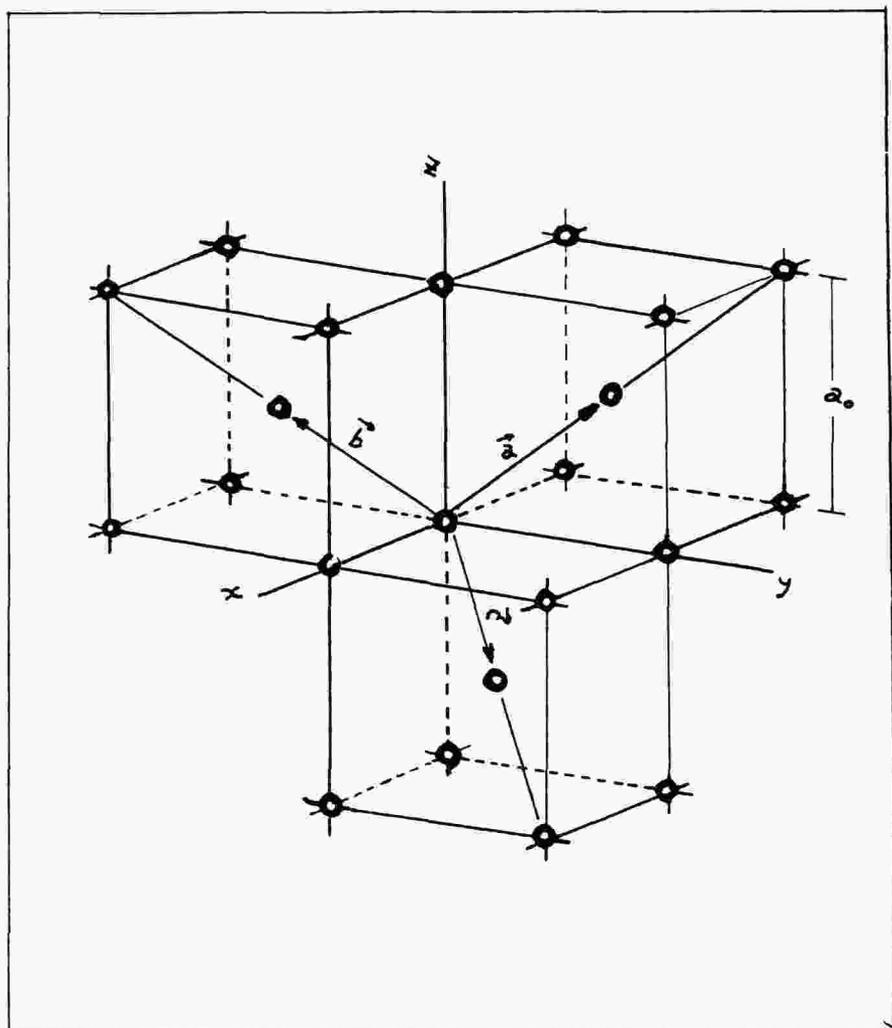


Figura I. Vectores de base de la malla primitiva de la red cúbica centrada.

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$F_o$  y  $F_c$  son respectivamente los factores de estructura observados y calculados. Los resultados se muestran en la tabla IV.

Los mejores valores numéricos obtenidos para los factores de estructura, corresponden a los valores mínimos de  $R$  y de  $X^2$ ; en cambio, en el caso del coeficiente  $r$ , los casos límites son:

**Tabla I. Geometría de la red cúbica de cuerpo centrado.**

<i>Coordenadas del átomo en la malla primitiva.</i>			
	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
Li	0.0	0.0	0.0
<i>Componentes de los vectores de base de la red directa.</i>			
	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
$\vec{a}_1$	$-a_0/2$	$a_0/2$	$a_0/2$
$\vec{a}_2$	$a_0/2$	$a_0/2$	$a_0/2$
$\vec{a}_3$	$a_0/2$	$a_0/2$	$-a_0/2$
$a_0 =$ parámetro de la malla.			
<i>Componentes de los vectores de base de la red recíproca.</i>			
	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
$\vec{b}_1$	0.0	$b_0$	$b_0$
$\vec{b}_2$	$b_0$	0.0	$b_0$
$\vec{b}_3$	$b_0$	$b_0$	0.0
$b_0 = 2\pi/a_0$			

Tabla II. Coeficientes de contracción y exponentes de las funciones gaussianas. Base STO-6G.

$\chi = C_1 \exp(-a_1 r^2) + C_2 \exp(-a_2 r^2) + C_3 \exp(-a_3 r^2) + C_4 \exp(-a_4 r^2) + C_5 \exp(-a_5 r^2) + C_6 \exp(-a_6 r^2).$			
Atomo	Orbital	Coeficientes ( $C_i$ )	Exponentes ( $a_i$ )
Li	1s	0.0091636	167.176000
		0.0493615	30.651500
		0.1685380	8.575180
		0.3705630	2.945810
		0.4164920	1.143940
		0.1303340	0.471139
	2s	-0.0132588	6.597560
		-0.0469917	1.305830
		-0.0337854	0.405851
		0.2502420	0.156146
		0.5951170	0.067814
		0.2407060	0.031084

Si  $\gamma \rightarrow |1|$ , la correlación lineal es excelente

Si  $\gamma \rightarrow 0$ , la correlación lineal es muy mala

En la figura 2 se da la representación gráfica de la correlación lineal.

Los mapas de densidades electrónicas se presentan en la figura 3 y corresponden a los planos (1,0,0) y (0.5,0,0) y la escala de los ejes es de 2 puntos por Agnstrom. Se utilizaron para su cálculo 23 factores de estructura no equivalentes y los factores de estructura teóricos son llevados a la escala de los factores de la cristalografía. La figura 4 muestra la representación gráfica de la función delta ( $\Delta$ ).

## 5.2. Cristal de Nitruro de Boro

La estructura cristalina del nitruro de boro fue determinada en difracción rayos-X por R.S. PEASE [35], el cual cristaliza en el sistema hexagonal-plano, con dos moléculas por malla, con parámetros a

Tabla III. Cristal de Litio Metálico. Comparación de los factores de estructura teóricos, con respecto a los factores de estructura semiempíricos de la cristalografía.

h k l	Factores Semiempíricos [22,24]	$F_c^{QC}$ Base 7s-0p. [22]	Este trabajo. Base STO-6G.
0 0 0	3.000000	3.000000	3.023403
1 0 0	1.743709	1.726540	1.726258
-1 1 1	1.573950	1.548340	1.541907
1 1 0	1.431849	1.400510	1.395857
2 0 0	1.303610	1.270189	1.275052
2 -1 1	1.189730	1.156019	1.149598
1 1 1	1.086809	1.056109	1.061676
2 1 0	0.994330	0.908620	0.923616
-2 2 2	0.911250	0.981680	0.960915
3 0 0	0.836620	0.823720	0.821878
3 -1 1	0.769560	0.763430	0.761193
2 1 1	0.709320	0.760690	0.752908
2 2 0	0.655200	0.667530	0.657654
3 1 0	0.606580	0.678300	0.661194
-3 -2 1	0.523660	0.544020	0.538061
4 0 0	0.487590	0.517900	0.500648
4 -1 1	0.456730	0.482640	0.487467
3 1 1	0.428280	0.455820	0.436005
3 2 0	0.402720	0.437410	0.430920
-5 -4 1	0.120000	0.116400	0.116586
3 3 0	0.117570	0.116160	0.116789
-6 -3 1	0.112700	0.113080	0.112780
7 5 0	0.004280	0.033850	0.013680

$F_c^{QC}$  : son los factores de estructura calculados en química cuántica, utilizando una base atómica de funciones gaussianas (Base 7s-0p).

Tabla IV. Cristal de Litio Metálico. Análisis de la calidad de los factores de estructura teóricos con respecto a los factores semiempíricos de la cristalografía.

Factores de estructura	Factor de escala	R(%)	$\chi^2$	r
$F_c^{QC}$ Base 7s-0p		3.57	0.000261	0.999
Base STO-6G.	0.996325	2.85	0.000082	0.999

= 2.50399 Å, c = 6.6612 Å y una distancia interatómica, de 1.446 Å. Cada hexágono está directamente encima del otro, de tal manera que un átomo de boro está unido a un átomo de nitrógeno en dos planos sucesivos. Según Ryoitiro Sato [36] y R.S. Pease [37], la estructura presenta seis tipos de capas unitarias, tal como se ve en la figura 5. Este compuesto tiene una estructura muy similar al grafito y se presenta en la figura 6. Los parámetros de posición son:

N : (0,0,0) y (1/3, 2/3, 1/2)

B : (0,0, 1/2) y (1/3, 2/3, 0)

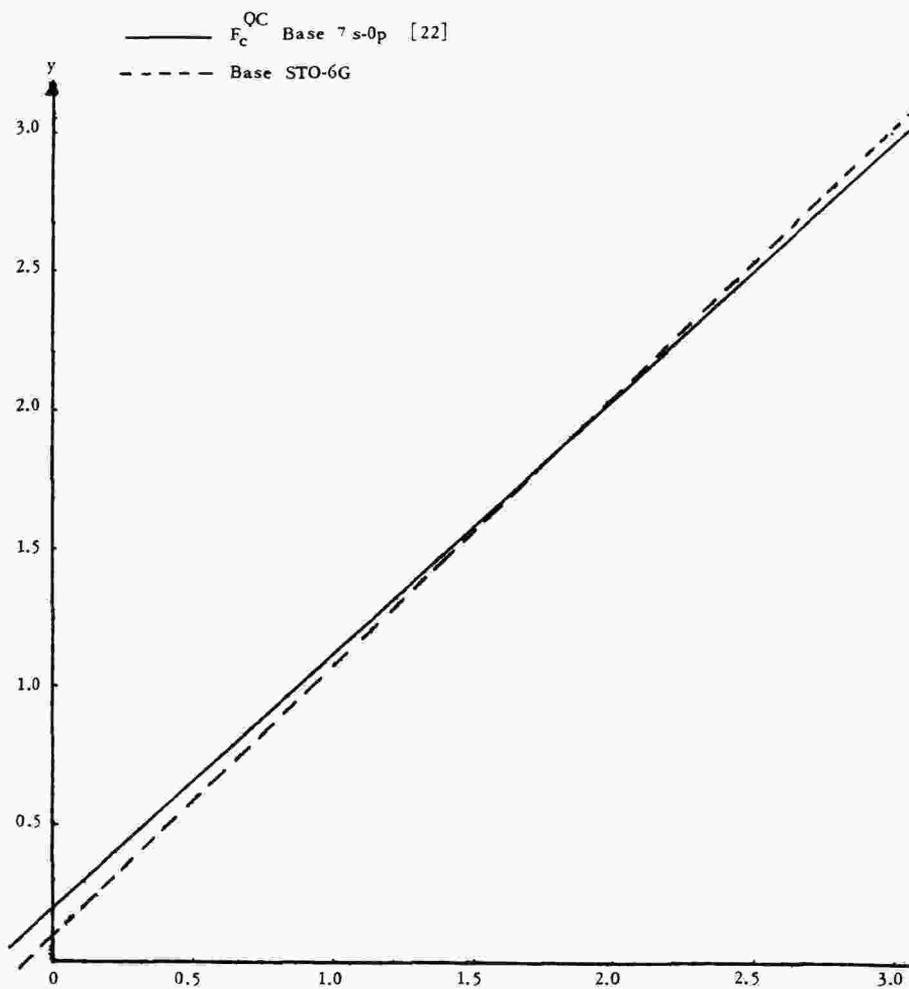
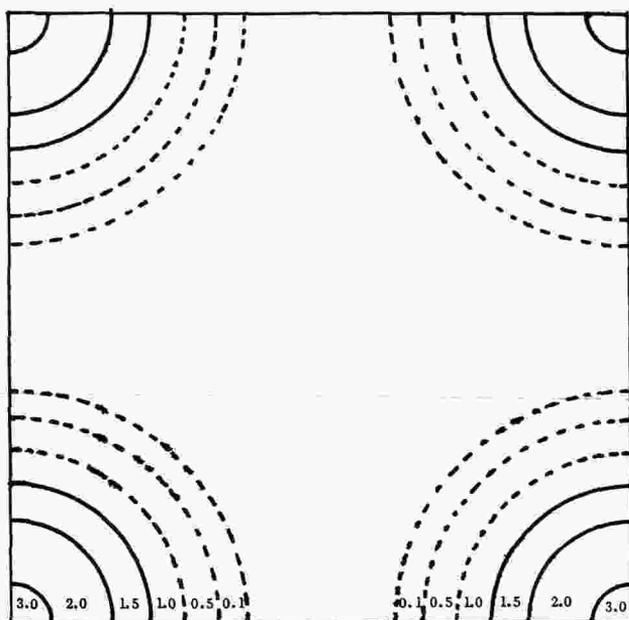
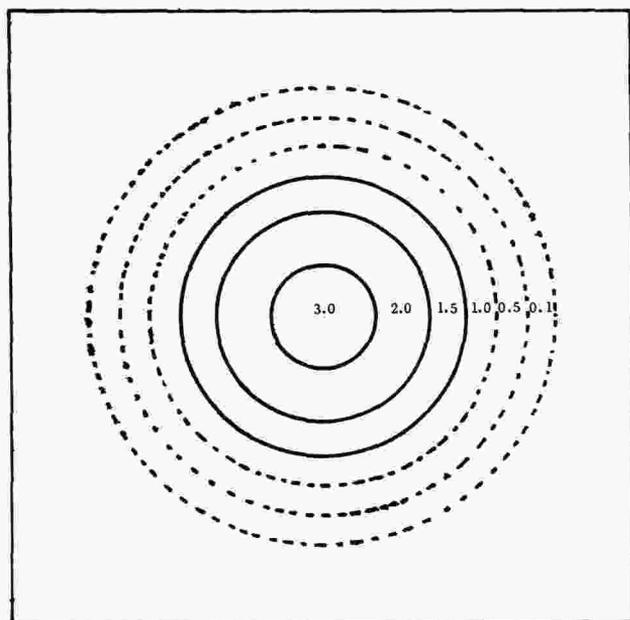


Figura 2. Cristal de litio metálico. Correlación lineal de los factores de estructura teóricos, con respecto a los factores empíricos.



a). Plano (1,0,0)



b). Plano (0,5,0,0)

Figura 3. Cristal de litio metálico. Mapas de densidad electrónica.

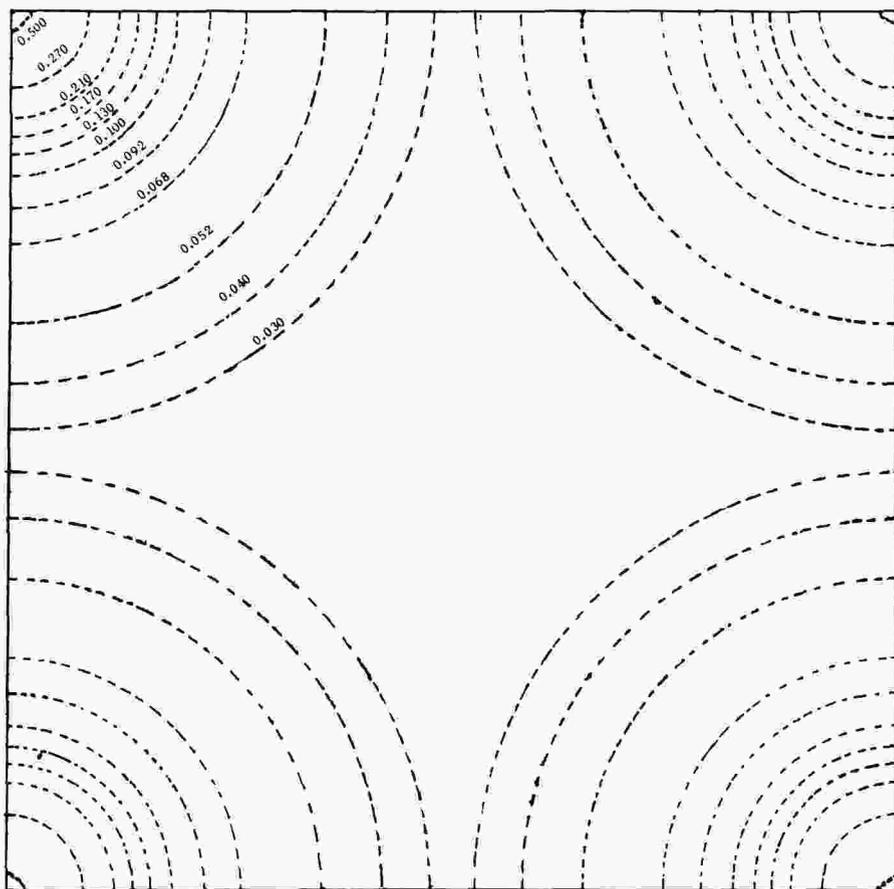


Figura 4. Cristal de litio metálico. Representación gráfica de la función delta ( $\Delta$ ).

Plano (1,0,0)

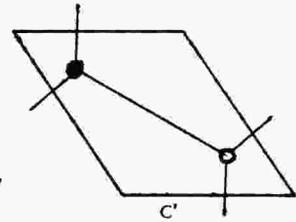
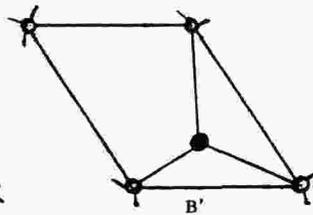
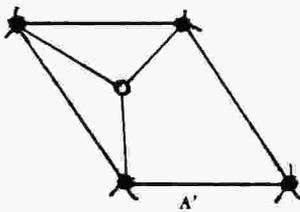
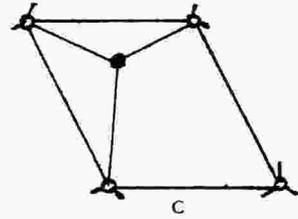
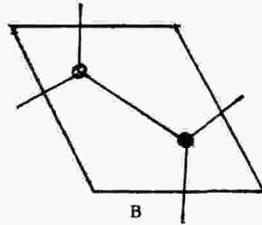
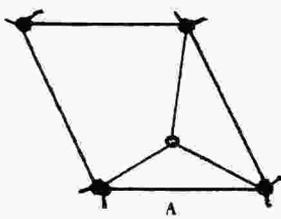
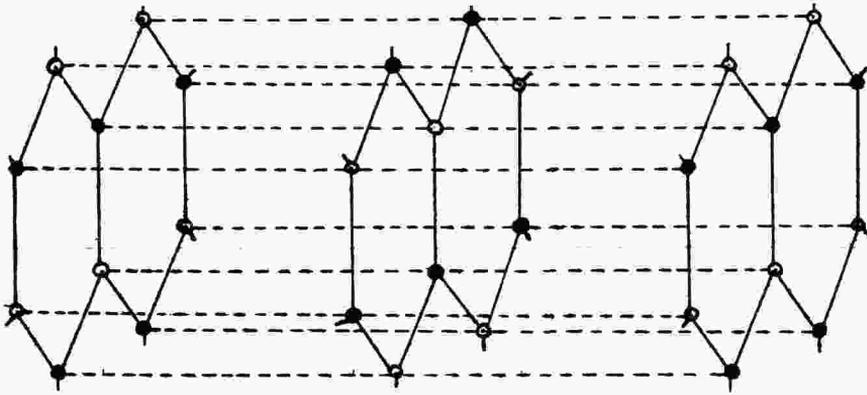


Figura 5 • Cristal de Nitruro de Boro hexagonal. Seis capas unitarias.

● B

○ N

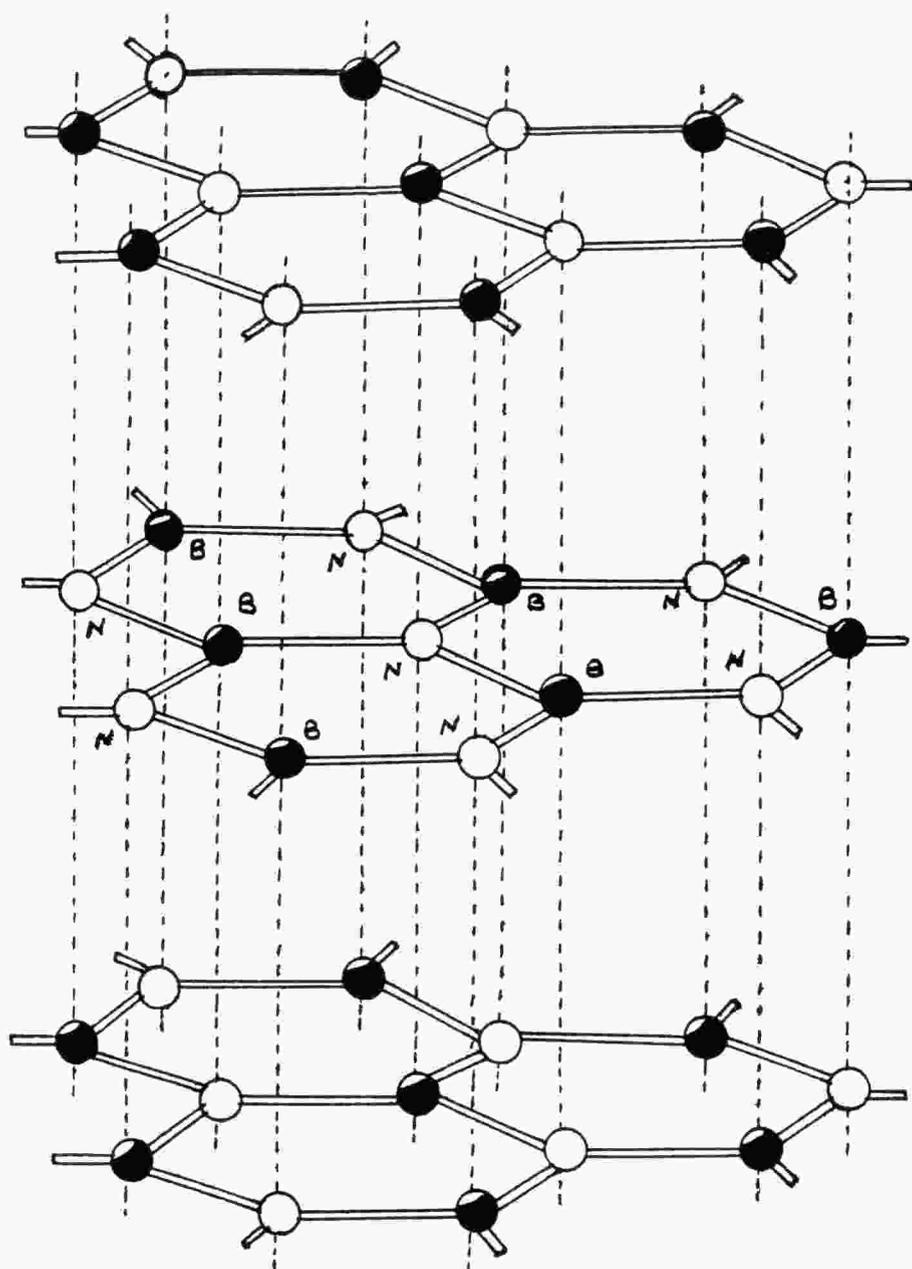


Figura 6. Estructura del Cristal de Nitruro de Boro.

Son muy pocos los estudios teóricos que se han hecho del nitruro de boro. Entre ellos se pueden citar los estudios sobre la estructura, hechos por J.M. Andre, L. Gouverner y G. Leroy [38] y G. Kapsomenos [39], quienes utilizaron métodos semiempíricos basados sobre las técnicas LCAO-EHCO (Linear Combination of Atomic Orbitals – Extended Huckel Crystalline Orbitals) y LCAO – CNDO – CO (Linear Combination of Atomic Orbitals – Completed Neglected Differential Overlap – Crystalline Orbitals), respectivamente.

En este trabajo se utiliza la base molecular Gausiana STO-6G, cuyos coeficientes de contracción y los exponentes se dan en la tabla V. Los factores de estructura se dan en la tabla VI y se comparan con los factores observados de la cristalografía. La representación gráfica de la correlación lineal se muestra en la figura 7 y los mapas de densidad electrónica en la figura 8.

## 6. CONCLUSIONES

El método LCAO ha sido poco utilizado debido a que exige el cálculo de un gran número de integrales. Sin embargo, los últimos desarrollos de las computadoras han permitido la utilización del método LCAO-SCF en el estudio "ab initio" de sistemas periódicos. En este formulismo desarrollado por Fripiat et al., se tienen en cuenta todos los electrones y se introduce explícitamente la periodicidad de la densidad electrónica. Este método permite calcular muchas magnitudes definidas en Química Cuántica Molecular y evaluar teóricamente factores de estructura análogos a los de la cristalografía y los mapas de densidad electrónica permiten dar cuenta de los desplazamientos electrónicos asociados a la formación de uniones químicas. Además, dicho formulismo suministra la estructura de banda indispensable para interpretar las propiedades magnéticas y conductoras de sólidos. El estudio y resultados sobre la estructura de banda de estos cristales será objeto de una segunda publicación, la cual aparecerá próximamente.

En general, los factores de estructura de la Química Cuántica se encuentran dentro del mismo orden de magnitud de los factores de forma atómicos. Sin embargo, el cálculo de los factores de estructura está ligado al empleo de funciones de onda moleculares aproximadas para evaluar los elementos  $D_{pq}$  y  $S_{pq}(\vec{g})$ .

De los resultados obtenidos se puede constatar que el número de factores de estructura está lejos de ser suficiente para reproducir correctamente la densidad electrónica. Para representar correctamente la densidad electrónica por una serie de Fourier, sería necesario, ya sea,

Tabla V.

**Coefficientes de contracción y exponentes de las funciones gaussianas. Base STO-6G.**

$$\chi = C_1 \exp(-\alpha_1 r^2) + C_2 \exp(-\alpha_2 r^2) + C_3 \exp(-\alpha_3 r^2) + C_4 \exp(-\alpha_4 r^2) + C_5 \exp(-\alpha_5 r^2) + C_6 \exp(-\alpha_6 r^2)$$

Atomo	Orbital	Coefficientes ( C <sub>i</sub> )	Exponentes ( α <sub>i</sub> )
B	1s	0.0091636	506.012000
		0.0493615	92.776700
		0.1685380	25.955600
		0.3705630	8.916440
		0.4164920	3.462520
		0.1303340	1.426060
	2s	-0.0132528	23.194600
		-0.0469917	4.590810
		-0.0337854	1.426820
		0.2502420	0.548949
		0.5951170	0.238409
		0.2407060	0.109280
	2p	0.0037597	23.194600
		0.0376794	4.590810
		0.1738970	1.426820
0.4180360		0.548949	
0.4258600		0.238409	
0.1017080		0.109280	
N	1s	0.0091636	1027.830000
		0.0493615	188.451000
		0.1685380	52.721900
		0.3705630	18.111400
		0.4164920	7.033180
		0.1303340	2.896650
	2s	-0.0132528	39.198800
		-0.0469917	7.758470
		-0.0337854	2.411330
		0.2502420	0.927724
		0.5951170	0.402911
		0.2407060	0.184684
	2p	0.0037597	39.198800
		0.0376794	7.758470
		0.1738970	2.411330
0.4180360		0.927724	
0.4258600		0.402911	
0.1017080		0.184684	

Tabla VI.

*Cristal de Nitruro de Boro. Comparación de los factores de estructura teóricos, con respecto a los factores observados de la cristalografía.*

<i>h k l</i>	$F_0$ [60]	$F_c^{CRIS}$ [60]	Este trabajo Base STO-6G.	
1 0 0	8.660254	7.615772	7.877628	
1 0 1	4.000000	3.464102	3.414227	
1 0 2	6.708203	6.633249	6.168074	
1 0 3	2.144760	2.167948	2.038900	
1 0 4	4.795232	5.196152	4.794908	
1 0 5	1.000000	1.183215	1.073456	
1 0 6	3.464102	4.242640	4.052307	
1 0 7	0.707107	0.447214	0.637293	
1 0 8	3.162277	3.605551	3.620649	
2 0 0	4.358898	4.690415	3.544703	
2 0 1	1.000000	1.000000	0.943961	
2 0 2	4.358898	4.472136	4.298666	
2 0 3	0.894427	0.774597	0.658772	
2 0 4	2.828426	4.000000	3.020025	
2 0 5	0.866025	0.707107	0.609487	
2 0 6	3.162275	3.605551	3.620649	
1 2 0	3.535534	3.741656	3.545769	
1 2 1	0.707107	0.447214	0.459323	
1 2 2	3.162277	3.605551	3.413744	
1 2 3	0.591608	0.447214	0.749802	
1 2 4	2.247221	3.162277	2.731793	
0 0 2	11.832160	9.874208	11.273064	
0 0 4	12.569804	12.247449	11.989245	
0 0 6	8.366599	9.273618	8.510816	
0 0 8	5.656854	7.681146	6.791554	
1 1 0	10.000000	10.000000	9.407417	
1 1 2	9.380832	9.486833	9.049602	
1 1 4	7.745967	8.485281	8.166589	
1 1 6	5.916080	7.615772	6.883946	
3 0 0	6.164413	6.855655	6.102375	
3 0 6	5.744562	6.855655	6.283096	
Análisis de calidad de los factores de estructura teóricos con respecto a los factores observados de la cristalografía.				
Factores de estructura	Factor de escala.	R(%)	$\chi^2$	r
$F_c^{CRIS}$ [60]		12.08	0.017197	0.974
Base STO-6G.	0.816366	8.07	0.003753	0.990
$F_0$ : son los factores observados de la cristalografía.				
$F_c^{CRIS}$ : son los factores de estructura calculados en cristalografía.				

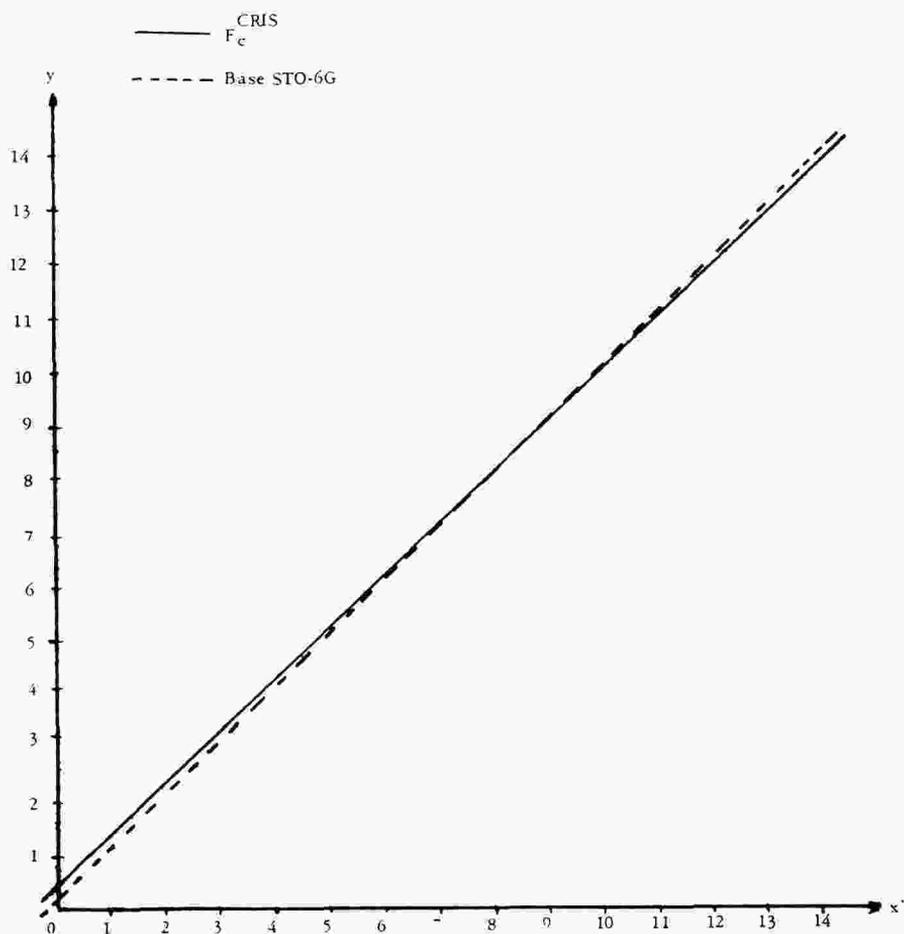


Figura 7.

Cristal de nitruro de boro. Correlación lineal de los factores de estructura teóricos (de la cristalografía y de la química cuántica), con respecto a los factores de estructura observados.

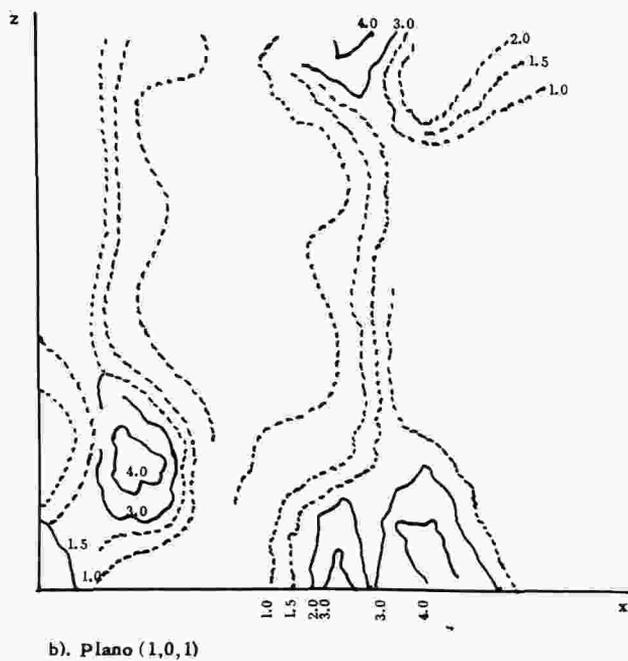
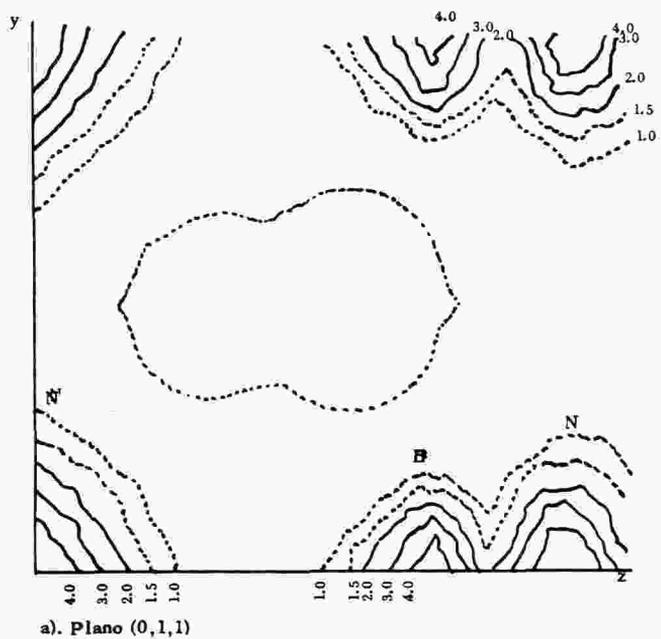


Figura 8

Cristal de nitruro de Boro. Mapas de densidad electrónica.

calcular un número mucho más grande de factores de estructura o utilizar artificios matemáticos para acelerar la convergencia de la serie.

La obtención de densidades electrónicas correctas con el fin de evaluar las funciones  $\Delta$  y poner en evidencia los desplazamientos electrónicos provocados para el establecimiento de uniones químicas, está sujeto a errores de truncatura de las series de Fourier. Además, es prácticamente imposible tratar de hacer un cálculo preciso con todos los electrones que entran en juego para producir este fenómeno de la unión química.

Los resultados obtenidos en este trabajo están mucho más cerca de los datos experimentales que los obtenidos por Fripiat para el cristal de Litio. Esto demuestra una vez más, que el uso de una base molecular da mejores resultados que la base atómica.

Podemos pensar que el empleo de funciones de onda más correctas y mucho más extendidas, permitirá calcular mejores factores de estructura que aquellos que se obtienen por un modelo en el cual se simula una molécula por una superposición de átomos.

Los índices de acuerdo entre los factores de estructura calculados y observados, podrán ser mejorados, ya sea, utilizando mejores funciones de onda o trabajando directamente sobre un mejoramiento del modelo teórico.

En concordancia con lo dicho por otros autores, una estructura podrá ser afinada haciendo variar simultánea o independientemente los parámetros de posición de los átomos, los factores de temperatura, el factor de escala y los elementos de la matriz densidad y de las integrales de recubrimiento generalizadas. Podría también pensarse en analizar la influencia de estas diferencias sobre un conjunto de parámetros variacionales e introducir el efecto de la correlación electrónica.

## AGRADECIMIENTOS

Me permito expresar aquí mis agradecimientos a las directivas de la Universidad Nacional de Colombia, por su constante empeño en el desarrollo y fortalecimiento de la investigación científica. Así mismo, que las directivas de la Facultad de Ciencias y del Departamento de Química, en particular, los Doctores Luis H. Blanco y José Luis Villaveces, se sirvan aceptar mi gratitud por la ayuda y colaboración que me han prestado.

Expreso igualmente el testimonio de mi profunda gratitud al Profesor GEORGES LEROY y su grupo de colaboradores, del Labora-

torio de Química Cuántica de la Universidad Católica de Lovaina (Bélgica), por su valiosa ayuda y colaboración, sin las cuales no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

- [ 1 ] S. HUZINAGA: J. Chem. Phys., **42**, 1293 (1965).
- [ 2 ] H. TAKETA, K.O.-OHATA, S. HUZINAGA: J. Phys. Soc. Japan, **21**, 2313 (1966).
- [ 3 ] S. HUZINAGA, Y SAKAI: J. Chem. Phys., **50**, 1371 (1969).
- [ 4 ] S. HUZINAGA: Supplement of the progress of Theoretical Physics., **40**, 52 (1967).
- [ 5 ] D. FEIL, P.P.M. GROENWEGEN: Acta Cryst., **A25**, 444 (1969).
- [ 6 ] D. FEIL, H.W.W. ADRIAN: Acta Cryst., **A25**, 438 (1969).
- [ 7 ] D. FEIL, P.P.M. GROENWEGEN, J. ZEEVALNIK: Acta Cryst., **A27**, 487 (1971).
- [ 8 ] R.F. STEWART: J. Chem. Phys., **51**, 4569 (1969).
- [ 9 ] R.F. STEWART: J. Chem. Phys., **53**, 205 (1970).
- [ 10 ] R.F. STEWART: J. Chem. Phys., **48**, 4882 (1968).
- [ 11 ] R.F. STEWART: Acta Cryst. **A24**, 497 (1968).
- [ 12 ] P. COPPENS, C.A. COULSON: Acta Cryst. **23**, 718 (1967).
- [ 13 ] P. COPPENS: Science, **158**, 1577 (1967).
- [ 14 ] P. COPPENS: Acta Cryst., **B24**, 1272 (1968).
- [ 15 ] P. COPPENS, T.M. SABINE, R.G. DELAPLANE, J.A. IBERS: Acta Cryst., **B25**, 2451 (1969).
- [ 16 ] P. COPPENS, T. M. SABINE: Acta Cryst., **B25**, 2442 (1969).
- [ 17 ] P. COPPENS: Acta Cryst., **A25**, 180 (1969).
- [ 18 ] P. COPPENS: Science, **167**, 1126 (1970).

- [ 19 ] P. COPPENS, T.V. WILLOUGHBY, L.N. CSONKA: Acta Cryst., **A27**, 248 (1971).
- [ 20 ] P. COPPENS, A. VOS: Acta Cryst., **B27**, 146 (1971).
- [ 21 ] P. COPPENS, D.P. AUTLER, J. F. GRIFFIN: J. Am. Chem. Soc., **93**, 1051 (1971).
- [ 22 ] P. COPPENS, D.S. JONES, D.P. AUTLER: Acta Cryst., **A28**, 635 (1972).
- [ 23 ] J.N. QUITIAN: These de Doctorat (1974). Université Catholique de Louvain, (Belgique). Laboratoire de Chimie Quantique.
- [ 24 ] J.N. QUITIAN, J. LEROY. Revista del Centro de Estudios Avanzados del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). p. 179-207 (1978).
- [ 25 ] J.M. ANDRE, J. DELHALLE, J.G. FRIPIAT, G. LEROY: Internat. J. Quantum Chem., **5**, 67 (1971).
- [ 26 ] E. CLEMENTI, D.R. DAVIS: J. Comput. Phys., **2**, 223 (1967).
- [ 27 ] C. SALEZ, A. VEILLARD: Theoret. Chim. Acta, **11**, 441 (1968).
- [ 28 ] R.F. STEWART, W.J. HEHRE, J.A. POPLÉ: J. Chem. Phys., **51**, 2657 (1969).
- [ 29 ] W. J. HEHRE, W.A. LATHAN, R. DITCHFIELD, M.D. NEWTON, J. A. POPLÉ: GAUSSIAN-70, O. C. P. E., 236.
- [ 30 ] W. KOHN, N. ROSTOCKER: Phys., Rev., **94**, 1111 (1954).
- [ 31 ] R.C.CHANEY, T.K. TUNG, C.C. LIN, E.E. LAFON: J. Chem, Phys., **52**, 361 (1970).
- [ 32 ] R.A. SILVERMAN: Phys., Rev., **85**, 227 (1952).
- [ 33 ] E.E. LAFON, C.C. LIN: Phys., Rev., **152**, 579 (1966).
- [ 34 ] C.S. BARRETT: Acta Cryst., **9**, 671 (1956).
- [ 35 ] R.S. PEASE: Acta Cryst., **5**, 356 (1952).
- [ 36 ] R. SATO: J. Phys., Soc., Japan, **21**, 1623 (1966).
- [ 37 ] R.S. PEASE: Nature, **165**, 722 (1950).
- [ 38 ] J.M. ANDRE, L. GOUBERNER, G. LEROY: Bull., Soc., Chim, Belges., **76**, 661 (1967).
- [ 39 ] G. KAPSOMENOS: These de Doctorat (1972). Université Catholique de Louvain, (Belgique). Laboratoire de Chimie Quantique.
- [ 40 ] R. HIERL, G. WIECH: Chemical Abstracts, **84**: 24062 h (1976).