



FUNDACION BBV

**DOCUMENTA**

**LA MECANICA CUANTICA EXPLICA UNA GRAN PARTE DE LA FISICA Y TODA LA QUIMICA.**

**¿VERDADERO O FALSO?**

**QUANTUM MECHANICS HAS ACCOUNTED FOR A LARGE PART OF PHYSICS AND THE WHOLE OF CHEMISTRY. TRUE OR FALSE?**

N. H. March

Theoretical Chemistry Department  
University of Oxford

Mayo 1993

**CATEDRA**



**LA MECANICA CUANTICA EXPLICA UNA GRAN  
PARTE DE LA FISICA Y TODA LA QUIMICA.  
¿VERDADERO O FALSO?**

**QUANTUM MECHANICS HAS ACCOUNTED FOR  
A LARGE PART OF PHYSICS AND THE WHOLE  
OF CHEMISTRY. TRUE OR FALSE?**

N. H. March  
Theoretical Chemistry Department  
University of Oxford

Mayo 1993

**Cátedra FBBV**

Director: **D. Juan Urrutia Elejalde**, catedrático de Fundamentos del Análisis Económico de la Universidad Carlos III de Madrid

## NORMAN HENRY MARCH

Norman Henry March es desde 1977 Profesor de Química Teórica en la Universidad de Oxford. Fue Profesor de Física Teórica del Estado Sólido en la Universidad de Sheffield y en el Imperial College de Londres. En 1979 fue nombrado Doctor Honoris Causa por la Universidad de Göteborg, Suecia. Ha sido, durante la última década, Presidente de la Comisión Consultiva sobre Materia Condensada en el Centro Internacional de Física Teórica de Trieste. Anteriormente presidió el Subcomité del Estado Sólido del Instituto de Física del Reino Unido.

March es uno de los principales teóricos de la Física, cuyas primeras contribuciones tienen que ver con la comprensión de la estructura del electrón de los sólidos, los metales líquidos y los procesos relativos a las fases de transición.

Algunas de sus publicaciones son: *The Many-Body Problem in Quantum Mechanics* (Cambridge University Press, 1967), *Theoretical Solid-State Physics* (Wiley-Interscience, 1973), *Self-Consistent Fields in Atoms* (Pergamon, Oxford, 1975), *Chemical Bonds Outside Metal Surfaces* (Plenum, London, 1989), *Chemical Physics of Liquids* (Gordon and Breach, London, 1989), *Liquid Metals: Concepts and Theory* (Cambridge University Press, 1990), and *Electron Density Theory of Atoms and Molecules* (Academic, London, 1991).

La Cátedra Fundación BBV tiene como objetivo básico la difusión y el fomento de la investigación en España, con la íntima aspiración de sensibilizar a la opinión pública, mediante la incorporación periódica de personalidades científicas internacionales, la estancia de destacados profesores españoles en centros extranjeros y el desarrollo de un programa anual de Lecciones Magistrales.

La colección de Conferencias de la Cátedra Fundación BBV pretende presentar, ante una amplia audiencia, aportaciones científicas originales y proporcionar a la sociedad en su conjunto, material de reflexión extraído de los resultados de investigación punta.



# LA MECANICA CUANTICA EXPLICA UNA GRAN PARTE DE LA FISICA Y TODA LA QUIMICA. ¿VERDADERO O FALSO?

N. H. March

Theoretical Chemistry Department. University of Oxford

*«Las leyes físicas básicas necesarias para la construcción de una teoría matemática de una gran parte de la Física y de toda la Química se conocen perfectamente...»*

(Dirac, 1929)

*entre otros temas, a la química o el estado sólido y a los materiales superconductores de alta temperatura basados en óxidos de cobre.*

## Resumen:

*En primer lugar se presenta una valoración de la forma en que dos útiles conceptos típicamente químicos se pueden fundamentar y explicar a través de la mecánica cuántica. Dichos conceptos son:*

- a) *Enlaces y fragmentos atómicos o moleculares entendidos como bloques fundamentales que permiten construir moléculas mayores y sólidos.*
- b) *La electronegatividad, concepto que caracteriza la contribución iónica al enlace químico.*

*Posteriormente, centrando la atención sobre algunos ejemplos específicos, se argumenta que tanto los recientes progresos en la química teórica como las necesidades actuales en esta misma disciplina, están ejerciendo un fructífero proceso de realimentación en el campo de la física. Estos ejemplos se refieren,*

## I. Introducción

Han transcurrido ya más de sesenta años desde que Dirac escribió, en un artículo publicado en los *Proceedings of the Royal Society*, la frase citada anteriormente y que motiva el título del presente artículo. Ya que con anterioridad a esa fecha la teoría del enlace químico era aún un misterio, no hay duda de que, cuando Dirac incluyó la química en su afirmación, tenía *in mente* la exitosa explicación del enlace entre dos átomos de hidrógeno para formar la molécula de hidrógeno, debida a Heitler y London (1927). Pero el paso de la explicación de la química «en principio» a la explicación de los conceptos químicos que son útiles «en la práctica» no es trivial ni mucho menos. Examinaremos aquí dos de esos conceptos, los «enlaces» y la «electronegatividad». Confío en convencer al lector de que con la mecánica cuántica podemos avanzar bastante en la explicación de dichos conceptos. Posteriormente, en la segunda parte de este artículo, me centraré en algunos problemas en los que la química proporciona un reto para los físicos y que ejercen un proceso de realimentación sobre la fi-

sica teórica. Estos problemas engloban los materiales superconductores basados en los óxidos de cobre, debido a su interés tanto fundamental como tecnológico.

Para terminar esta introducción, es importante insistir en que mientras que la frase de Dirac se refiere a si la mecánica cuántica contiene, en principio, las leyes que gobiernan la química, lo cual, evidentemente, está fuera de toda duda, el título de este artículo se refiere a la cuestión de si los conceptos y las reglas que los químicos han encontrado sumamente valiosos han sido realmente «explicados» por la mecánica cuántica.

## 2. Enlaces y fragmentos

Los libros de química abundan en símbolos para los enlaces químicos tales como H—H, al cual ya nos hemos referido, a la molécula iónica<sup>1</sup> H—Cl, pero su interés va mucho más allá de tales sistemas sencillos. Los químicos se han interesado por cómo el conocimiento y la explicación de sistemas sencillos, átomos o enlaces, pudiera usarse para proporcionar los elementos o bloques elementales a partir de los cuales se puedan construir moléculas poliatómicas más complicadas, o sólidos. Motivado por este objetivo ha surgido la idea de la transferibilidad de enlaces o fragmentos moleculares a situaciones algo (aunque no completamente) diferentes. Un hecho chocante es que, para la mayoría de las moléculas, excepto las más ligeras, la energía total de la molécula en su configuración de equilibrio es casi igual a la suma de las energías atómicas individuales de sus átomos componentes. Esto llevó a Moffit (1951) al método llamado de «átomos en moléculas», pero a pesar de su sólida base empírica el método no resulta fácil de aplicar (véase la reciente revisión de Ballint-Kurti y Karplus, 1974).

Entre los muchos ejemplos que pueden citarse sustanciando la utilidad de la idea de bloques elementales, escogidos basándonos en nuestra intuición física y química, he seleccionado tres que pueden hacerse cuantitativos: un ion molecular, un sólido con enlace covalente y un cristal metálico. En estos casos específicos inquiero entonces cómo la mecánica cuántica de estos sistemas se relaciona con la idea de bloques estructurales.

### 2.1. El ion amonio $NH_4^+$

McDonald (1960) midió la densidad electrónica en un cristal de bifluoruro de amonio usando rayos X y mostró que sus resultados podían interpretarse con gran precisión usando un modelo para el ion amonio  $NH_4^+$  en el cual la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ , definida como el número de electrones por unidad de volumen en la posición  $\vec{r}$  del ion molecular, se describe de la forma siguiente:

- a) Un átomo de nitrógeno al que le falta uno de sus electrones externos.
- b) Cuatro átomos de hidrógeno situados, no a la distancia N—H en el ion tetraédrico, sino movidos un poco a lo largo de los enlaces N—H hasta  $0.86 \pm 0.003$  de la distancia N—H.

A este modelo puede calificársele de modelo para cristalógrafos, en lugar de expresar una genuina descripción química, la cual, no obstante, también considera las nubes de carga de los hidrógenos penetrando, en cierta medida, sobre la distribución de carga del átomo de nitrógeno central. Pero el primer punto sobre el que hay que hacer hincapié es que la densidad electrónica en el  $NH_4^+$ , cuando se calcula a partir de primeros principios resolviendo la ecuación de ondas de Schrö-

<sup>1</sup> Iónica significa aquí que hay una contribución iónica al enlace químico (véase el apartado 3).



dingier, está deslocalizada, esto es, pertenece al ion molecular como un todo y no está en la forma de fragmentos o bloques fundamentales expresados arriba como a) o b). Esto se pone de manifiesto en los cálculos de Bernal y Massey (1954) realizados con anterioridad a las medidas de McDonald (la motivación para este cálculo fue el interés astrofísico sobre cómo serían las propiedades del amonio metálico).

Es conveniente, para nuestros propósitos, presentar la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  dibujando esferas de radio  $r$  y  $r + dr$  centradas en el núcleo de nitrógeno y calcular entonces el número de electrones comprendidos entre esas dos esferas; dicho número es  $D(r)dr$ . Esta densidad electrónica radial  $D(r)$  aparece representada en la figura 1 (Banyard y March, 1961). El estudio de esta figura demuestra convincentemente que la densidad deslocali-

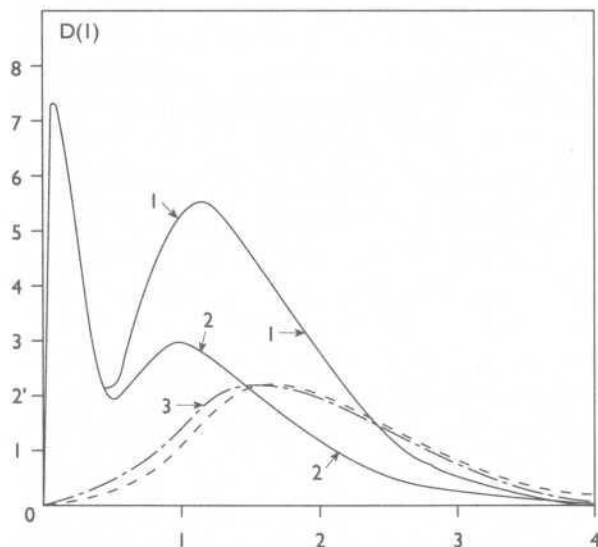


Fig. 1. Densidad electrónica radial  $D(r)$  en el ion  $\text{NH}_4^+$ . La curva 1 es la densidad electrónica deslocalizada calculada por Bernal y Massey (1954) a partir de la ecuación de Schrödinger. La curva 2 es la densidad del átomo de nitrógeno con un electrón  $2p$  excluido. La curva 3 es la diferencia entre las curvas 1 y 2. Los círculos y cruces muestran el modelo de McDonald, con las densidades del átomo de hidrógeno situadas a sólo 0.86 de la distancia nominal N—H.

zada calculada directamente a partir de la ecuación de Schrödinger puede, de hecho, representarse con precisión a través del modelo localizado de McDonald.

## 2.2. Densidad correspondiente al enlace localizado en silicio sólido

Consideramos ahora un ejemplo típico de enlace covalente, un sistema en el cual la red cristalina es del tipo de la del diamante, en la cual, de nuevo, encontramos la coordinación tetraédrica. La teoría de bandas de energía se ha aplicado a esta red para calcular la densidad periódica del cristal,  $\rho(\vec{r})$ . Si bien los cálculos basados en la estructura de bandas están en buen acuerdo con los datos de dispersión de rayos X, se obtiene también una buena descripción de las intensidades de las reflexiones de Bragg usando una descripción basada en enlaces localizados, como demostraron Stenhouse y colaboradores (1977) en el caso específico del silicio. La razón por la cual se llevó a cabo este estudio fue, de hecho, examinar la dispersión tanto de rayos X como de electrones por el silicio amorfo, en el cual se pierde el orden cristalino de largo alcance, aunque el enlace tetraédrico local y el orden de corto alcance asociado permanecen.

En primer lugar se llevó a cabo el cálculo de la densidad en un enlace individual Si—Si usando el procedimiento químico típico basado en orbitales híbridos  $sp^3$  (figura 2). La densidad correspondiente al enlace localizado que resulta de este procedimiento se muestra en la figura 3(a), habiéndose obtenido por combinación lineal de estos orbitales atómicos híbridos. Los puntos negros muestran las posiciones de los dos núcleos de silicio en el enlace, mientras que las líneas curvas son los contornos de densidad electrónica constante y la densidad tridimensional del enlace se obtiene por rotación alrededor del enlace

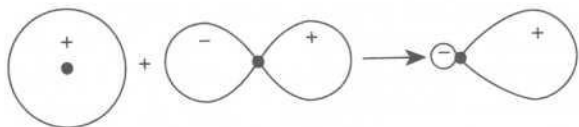


Fig. 2. Indica cómo se puede formar un orbital híbrido  $sp^3$  fuertemente direccional (a la derecha) combinando un orbital  $s$  (a la izquierda) con un orbital  $p$ . Los contornos dibujados denotan las regiones dentro de las cuales la amplitud de la función de onda es apreciable. Nótese que, como amplitud que es,  $\Psi$  tiene valores positivos y negativos. El orbital de la derecha está centrado en un átomo de silicio y dirigido hacia el átomo de Si más cercano, para formar la densidad de enlace de la figura 3.

Si—Si. La densidad periódica en el silicio cristalino se obtiene entonces a partir de las densidades de los enlaces individuales por superposición de éstas. La amplitud de dispersión de rayos X calculada de esta manera se muestra como función de  $(\sin\theta)/\lambda$  en la figura 4, siendo  $\theta$  el ángulo de dispersión de los rayos X y  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X. Las aspas muestran los valores experimentales correspondientes a las reflexiones de Bragg, mientras que los círculos denotan los valores calculados usando el modelo de las densidades de enlaces localizados. Se aprecia un acuerdo excelente entre teoría y experimento. La llamada reflexión prohibida (222), que tendría una intensidad rigurosamente igual a cero si uno simplemente añade densidades esféricas correspondientes a átomos neutros [véase figura 3(b)], está descrita de forma excelente por el modelo de densidades de enlaces.

Por tanto, como se dijo antes, la descripción deslocalizada basada en bandas de energía y la imagen de enlaces localizados llevan a resultados igualmente buenos para la distribución electrónica en el silicio cristalino (véase también el trabajo sobre Germanio de Balbás y sus colaboradores, 1988). Pero el cálculo de bandas se basa en el teorema de Bloch y en las zonas de Brillouin, ambos consecuencia de la perfecta periodicidad. La imagen de enlaces localizados, sin embargo, con-

tinúa válida cuando sólo existe un orden de corto alcance, y como Stenhouse y sus colaboradores (1977) demostraron, puede también explicar cuantitativamente tanto la dispersión de rayos X como de electrones por el silicio amorfo.

### 2.3. Modelo localizado de la banda de conducción en litio metálico

Ningún químico se sentiría sorprendido por el éxito del método de enlaces localizados para los semiconductores discutidos anteriormente. Pero consideremos a continuación el caso de un cristal metálico. En este caso se da el ejemplo típico de deslocalización en la banda de conducción. Sin embargo, también en este caso es posible una descripción

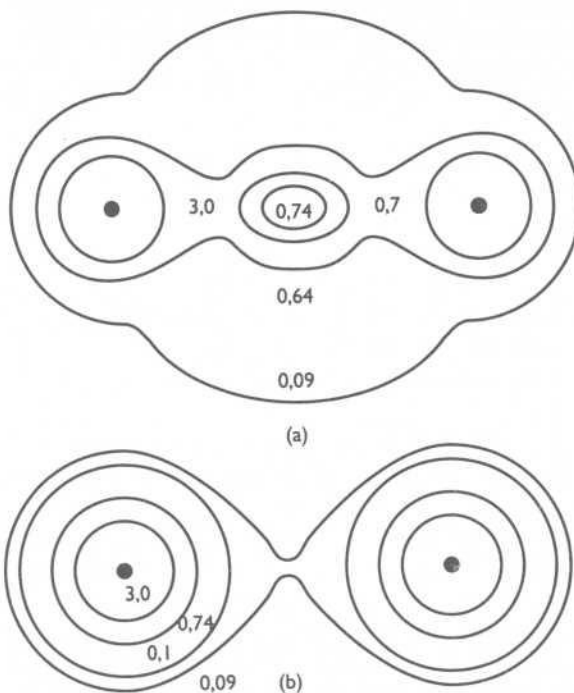


Fig. 3 (a) Densidad de enlace en el Si, formada por la combinación lineal de orbitales híbridos dibujados en la figura 2. Los contornos corresponden a un valor constante de la densidad electrónica. (b) Superposición de las densidades de átomos neutros.

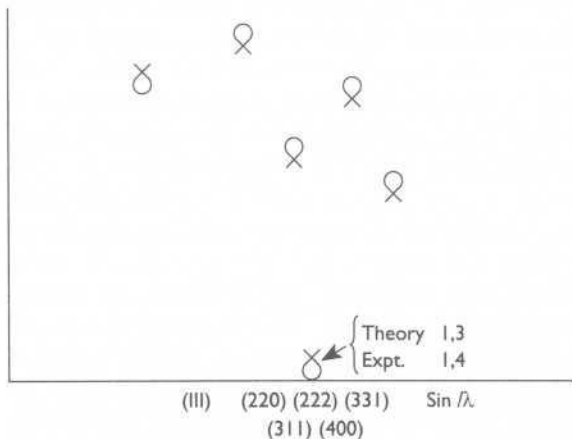


Fig. 4. Amplitud de dispersión de rayos X correspondientes a las reflexiones de Bragg para el silicio cristalino. Las cruces muestran los resultados experimentales, mientras que los círculos muestran los resultados del modelo de enlaces localizados.

localizada de la densidad electrónica. La descripción localizada es particularmente válida por el hecho de que puede también usarse para metales fundidos desordenados.

La densidad electrónica del litio con estructura cúbica centrada en el cuerpo, calculada por Perrin (1975) usando la teoría de bandas, se muestra en la figura 5 (curva 4). Hay una densidad electrónica considerable en la superficie de la celda de Wigner-Seitz y desde luego no existe una forma única<sup>2</sup> de separar la densidad electrónica periódica en una suma de densidades localizadas. Debemos de nuevo recurrir a un modelo. Lo que hacemos es sumergir un único ión  $\text{Li}^+$  en un mar inicialmente uniforme de electrones de conducción, con una densidad electrónica igual a la densidad promedio en el metal litio. Ya que estamos tratando con un conductor eléctrico, no pueden existir campos eléctricos de largo alcance y por tanto se tiene que acu-

mular una carga total igual a un electrón alrededor del ión  $\text{Li}^+$  en orden a apantallarlo<sup>3</sup>. Estas densidades localizadas que apantallan al ión  $\text{Li}^+$  (Dagens y colaboradores, 1975) se sitúan entonces en los nudos de una red cúbica centrada en el cuerpo y se suman, dando lugar a la curva 5 de la figura 5. De nuevo el modelo localizado lleva a una densidad electrónica en buen acuerdo con la que se calcula a partir de la teoría de bandas.

Como se mencionó anteriormente, el modelo localizado puede usarse provechosamente para calcular el potencial interatómico efectivo en litio líquido, el cual tiene un comportamiento oscilatorio (Corless y March, 1961). Este potencial puede usarse para predecir el factor de estructura del litio líquido,

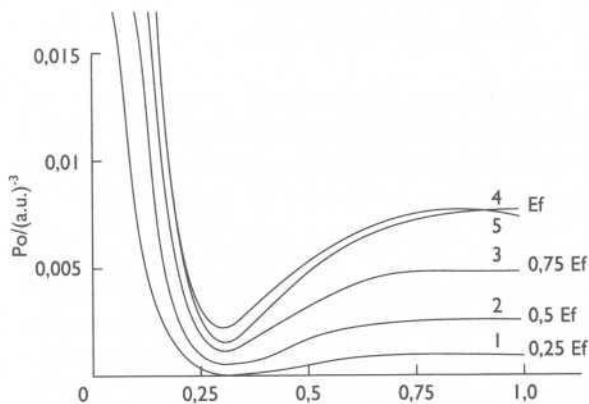


Fig. 5. Densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ , en unidades atómicas, como función de  $r$  para la fase cristalina cúbica centrada en el cuerpo del litio (Perrin y colaboradores, 1975).  $E_f$  es la energía de Fermi. La curva 4 es la densidad electrónica (deslocalizada) obtenida usando la teoría de bandas; la curva 5 corresponde al modelo localizado de iones apantallados. Las otras curvas, 1 a 3, son resultados de la teoría de bandas para la densidad «local» de estados. Si estas curvas se integran en  $r$  dentro de la celda unidad, obtendremos la densidad integrada de estados. La escala de longitud  $r$ , es el radio de la esfera que justo inscribe a la celda de Wigner-Seitz.

<sup>2</sup> En contraste con un cristal, por ejemplo, de  $\text{ClNa}$ , que es completamente iónico y donde es posible identificar las densidades iónicas individuales inmediatamente a partir de la densidad «deslocalizada»  $\rho(\vec{r})$ .

<sup>3</sup> Este apantallamiento da lugar a oscilaciones en la carga desplazada alrededor del ión  $\text{Li}^+$ . Las oscilaciones son consecuencia de la forma abrupta de la superficie de Fermi y se conocen como oscilaciones de Friedel.

así como para calcular las frecuencias vibracionales de la red en litio cristalino.

En cada uno de los tres ejemplos escogidos hemos visto que la idea de fragmento o bloque constituye es provechosa y que es coherente con la ecuación de ondas de Schrödinger (si bien no es deducible de esta), la cual lleva a densidades deslocalizadas pertenecientes al esqueleto nuclear completo de la molécula o del cristal considerado.

Pasemos ahora al segundo de los conceptos químicos, la electronegatividad. Este concepto se relaciona con los ejemplos de la molécula iónica H—Cl y el cristal NaCl a los cuales nos hemos referido anteriormente de pasada.

### 3. EL concepto químico de electronegatividad

El concepto de electronegatividad fue introducido en química para explicar la contribución iónica al enlace químico en moléculas y compuestos sólidos (véase Pauling, 1939). La diferencia de la electronegatividad entre dos átomos A y B se considera como la fuerza motriz que da lugar a la transferencia de carga electrónica entre A y B. Debido a esta transferencia de carga, las electronegatividades se igualan en la molécula AB o en el compuesto sólido <sup>4</sup>. ¿Es capaz la mecánica cuántica de hacer cuantitativo este concepto? Vamos a argumentar que la respuesta es, en principio, sí, de nuevo a través de una descripción basada en la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ . En la práctica llegaremos a la conclusión de que se

necesita urgentemente una generalización del dominio usual de la mecánica cuántica.

Volviendo a la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ , la descripción más sencilla de la estructura electrónica en función, únicamente, de esta magnitud se remonta al trabajo pionero de Thomas (1926) e, independientemente, de Fermi (1928), cuya teoría ha sido precursora de la teoría del funcional de la densidad (véase Lundquist y March, 1983). En la teoría de Thomas-Fermi uno escribe la ecuación clásica para la energía del electrón menos ligado en el gas de electrones inhomogéneo que existe en el átomo, molécula o sólido de interés. Si suponemos que todos los  $N$  electrones del sistema se mueven en la misma energía potencial  $V(\vec{r})$ , entonces la ecuación clásica para la energía se escribe

$$\mu = \frac{p_r^2(\vec{r})}{2m} + V(\vec{r}) \quad [1]$$

donde  $p_r(\vec{r})$  es el momento del electrón menos ligado en la posición  $\vec{r}$  de la nube de carga. Mientras que en el lado derecho de la ecuación [1] la energía cinética  $p_r^2(\vec{r})/2m$  y la energía potencial  $V(\vec{r})$  dependen por separado de la posición  $\vec{r}$ , la condición de equilibrio que se expresa por medio de la ecuación es que la energía total del electrón menos ligado, designada como  $\mu$  con objeto de anticipar su identificación con el potencial químico de la nube de carga, debe de ser una constante, independiente de la posición  $\vec{r}$ . Si no fuese así, entonces la nube electrónica se redistribuiría en el espacio para igualar esta cantidad, reduciendo en el proceso la energía

<sup>4</sup> Como ejemplo sacado de la física del estado sólido, podemos citar el compuesto semiconductor  $CsAu$ . La forma iónica  $Cs^+Au^-$  resulta de la diferencia de electronegatividad y de la estabilidad de la configuración  $6s^2$  para el  $Au^-$  (hay una gran separación entre las configuraciones  $6s^2$  y  $6s6p$ ).

<sup>5</sup> La celda más pequeña en que uno puede subdividir el espacio de fases (espacio combinado de posición y momento) debe ser consistente con  $\Delta x \Delta p_x \Delta y \Delta p_y \Delta z \Delta p_z \sim h^3$ . Un estudio cuantitativo confirma que la celda tiene precisamente un volumen  $h^3$ , y por tanto el número de celdas ocupadas por unidad de volumen en el espacio de coordenadas es, en la posición  $\vec{r}$ , el volumen ocupado del espacio de momentos,  $4/3\pi p_r^3(\vec{r})$ , dividido por  $h^3$ . Multiplicando por dos para tener en cuenta la degeneración de espín obtenemos la ecuación [2].

total del átomo, molécula o sólido. Para completar esta sencilla descripción estadística basada en la densidad electrónica, debemos añadir a la ecuación [1] la relación del gas electrónico (que tiene su origen en el Principio de Incertidumbre de Heisenberg<sup>5</sup>), usada ahora localmente:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{8\pi}{3h^3} p_i^3(\vec{r}) \quad [2]$$

Teniendo en cuenta que  $V(\vec{r})$  y  $\rho(\vec{r})$  deben de estar ligadas autoconsistentemente a través de la ecuación de Poisson, llegamos a un problema resoluble para un átomo o para un ion atómico.

¿Cómo se relaciona todo lo anterior con nuestro objetivo de hacer cuantitativo el concepto de electronegatividad? Para verlo, consideremos la ecuación [1] aplicada, sucesivamente, al átomo A, al átomo B y a la molécula AB en equilibrio. En principio el potencial químico toma los valores  $\mu_A$  y  $\mu_B$  para los átomos A y B respectivamente, pero toma un único valor  $\mu_{AB}$  para la molécula en equilibrio. Por tanto los diferentes<sup>6</sup> potenciales químicos de los átomos A y B se igualan cuando ponemos dichos átomos en interacción para formar la molécula AB en equilibrio. El lector puede apreciar que el potencial químico satisface todas las condiciones exigidas a la electronegatividad introducida al principio de esta sección.

Parece claro, entonces, que podemos ahora trabajar con el potencial químico, considerándole como la cantidad fundamental que reemplaza a la electronegatividad. Después de insistir en el paralelismo entre el potencial químico y el concepto de electronegatividad, queremos poner de relieve dos detalles adicionales importantes sobre la teoría que he-

mos desarrollado basada en la densidad electrónica:

(i) La ecuación que se obtiene al eliminar  $p_i$  entre las ecuaciones [1] y [2] se puede deducir a través del principio variacional

$$\delta[E - \mu N] = 0 \quad [3]$$

donde E es la energía total, considerada como un funcional de la densidad electrónica  $\rho$ , y N es el número total de electrones, mientras que el potencial químico  $\mu$  juega el papel del multiplicador de Lagrange que tiene en cuenta el hecho de que todas las variaciones de la densidad  $\rho$  deben hacerse sujetas a la condición de normalización

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N, \quad [4]$$

y

(ii) Hay una generalización formalmente exacta de la teoría de Thomas-Fermi (TF), basada en el teorema de Hohenberg y Kohn (1964), que dice que para un estado fundamental no degenerado, la energía total de un sistema de muchos electrones es un funcional único de la densidad electrónica  $\rho$ . Pero, desafortunadamente, el conocimiento completo del funcional  $E[\rho]$  es equivalente a la solución exacta del problema de muchos electrones, lo cual no es posible actualmente.

En la práctica, suponiendo que el potencial químico toma el papel que antes jugaba la electronegatividad de los químicos, sigamos las ideas de Hulthén (1935) para escribir (dentro de la teoría de Thomas-Fermi), a partir de la ecuación [3]

$$\mu = \frac{dE}{dN} \quad [5]$$

<sup>6</sup> De hecho, la teoría de Thomas-Fermi necesita refinamientos para que esta diferencia sea patente.

Como vemos también posteriormente, en la teoría estadística de Thomas-Fermi podemos considerar la energía total como una función continua de  $Z$  y  $N$ , con lo cual podemos calcular la derivada<sup>7</sup> en la ecuación [5]. Sin embargo, en una teoría exacta para  $N$  finito, y normalmente pequeño, uno tiene que trabajar con  $N$  entero, y para calcular la derivada en la ecuación [5] en  $N$  entero sería deseable poder calcular la energía del estado fundamental,  $E(N)$ , al menos para valores de  $N$  cercanos a los valores enteros. Tenemos aquí una cuestión básica en mecánica cuántica a la que hemos sido conducidos al investigar la posibilidad de encontrar un sustituto cuantitativo de la electronegatividad de los químicos. Parece difícil imaginar una generalización de una función de onda antisimétrica de  $N$  electrones para el caso de  $N$  no entero. Sin embargo, la energía y posiblemente la misma densidad electrónica ofrecen unas mayores posibilidades para una definición fuera de valores enteros de  $N$ .

Tomando cuyo ejemplo la energía, ilustramos en la figura 6 el caso de un ion de número atómico  $Z$ , cuya energía total  $E(Z, N)$  se ha representado en función de  $N$ . Hemos señalado en la figura la energía del átomo neutro, correspondiente a  $N=Z$ , así como las de los iones con carga unidad, positivo y negativo,  $E(Z, Z-1)$  y  $E(Z, Z+1)$  respectivamente. Con línea a trazos hemos construido una curva, supuesta suave, que une esas tres energías y entonces, de acuerdo con la ecuación [5], el potencial químico del átomo neutro es la pendiente de esta curva para  $N=Z$ . También se indican en la figura 6 el potencial de ionización  $I = E(Z, Z-1) - E(Z, Z)$  y la afinidad electrónica  $A = E(Z, Z) - E(Z, Z+1)$ . Si unimos las energías de los iones positivo y negativo (con carga unidad) por una línea recta, es evidente que ésta tiene una pendiente

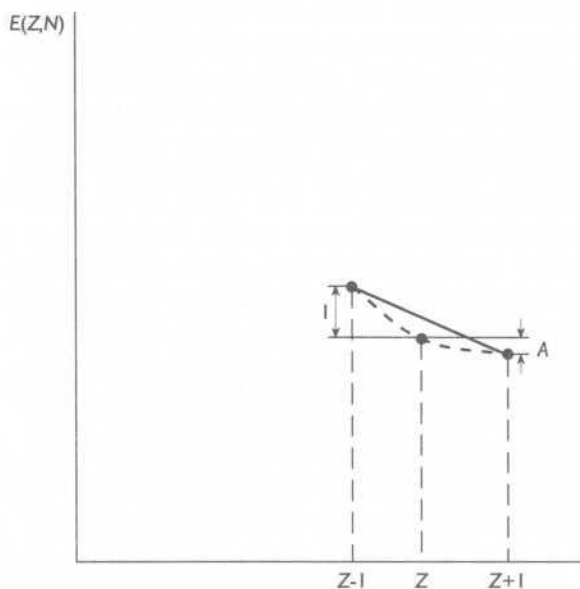


Fig. 6. Dibujo esquemático de  $E(Z, N)$  como función de  $N$  en torno al átomo neutro. Hemos dibujado una curva suave pasando por las energías correspondientes a  $N=Z-1$ ,  $Z$  y  $Z+1$ . A su vez, se indican el potencial de ionización y la afinidad. La pendiente en  $N=Z$  da el potencial químico del átomo neutro, de acuerdo con la ecuación [5]. Si la pendiente se aproxima por la línea recta que une los puntos  $N=Z-1$  y  $Z+1$  se obtiene la aproximación de Mulliken a la electronegatividad, es decir  $(I+A)/2$ .

$(I+A)/2$ . El teorema de Rolle asegura entonces que hay un punto entre  $Z-1$  y  $Z+1$  en la curva de trazos para el cual la pendiente es igual a  $(I+A)/2$ ; éste es el valor que Mulliken (1934) propuso como su medida de la electronegatividad. Desde luego, se pueden construir funciones  $E(N)$  que no solamente pasan por los tres puntos marcados en la figura, sino que además incorporan correctamente datos sobre potenciales de ionización de orden mayor (véase March, 1982).

El resumen de esta sección es que, en principio, la mecánica cuántica puede hacer cuantitativo el concepto de electronegatividad, reemplazándolo por el potencial químico de

<sup>7</sup> Propuestas para relacionar esta derivada directamente con la electronegatividad han sido planteadas por Iczkowski y Margrave (1961) y por Parr y colaboradores (1978).

la teórica del funcional de la densidad. Pero, mientras que no hay ninguna dificultad esencial en evaluar  $\mu$  a partir de funcionales conocidos, el funcional de la teoría exacta no se conoce ya que esto sería equivalente a conocer la solución exacta del problema multielectrónico. Por tanto la ruta «termodinámica», basada en la ecuación [5], es la que ofrece una vía práctica de avance. Ya hemos destacado el hecho de que esta vía necesita una extensión de la mecánica cuántica de sistemas de muchos fermiones para el caso de un número no entero de electrones.

#### 4. Conceptos que emergen de la mecánica cuántica

Hasta ahora nos hemos concentrado en varios conceptos importantes, la mayoría de los cuales, pero no todos, emergen de la mecánica cuántica; además, estos conceptos proporcionan a menudo puentes entre la física y la química. Vamos a resumirlos:

- (i) Celdas de volumen  $h^3$  en el espacio de fases (espacio combinado de posiciones y momentos) corresponden a un nivel de energía mecanocuántico. Esto lleva al segundo concepto que sigue inmediatamente.
- (ii) El potencial químico de la nube electrónica en átomos, moléculas y sólidos. Este se relaciona íntimamente con el concepto de electronegatividad, que tuvo su origen en Pauling (1939) y Mulliken. El concepto de dureza resulta estar estrechamente relacionado: es importante para las reacciones químicas (véase el apartado 4.2).
- (iii) Transferibilidad de enlaces químicos o fragmentos entre sistemas químicamente similares. Esto permite el

tratamiento de materiales amorfos: es decir, no simplemente sólidos cristalinos perfectos.

A éstos, añadimos ahora:

- (iv) Dimensionalidad y transiciones de fase: especialmente la transición superconductor.
- (v) Números mágicos en átomos y agregados atómicos.
- (vi) Pares de Cooper: formados por débiles interacciones atractivas entre electrones (o huecos) en el nivel energético ocupado más alto en el mar de Fermi; éstos forman un ingrediente crucial de los superconductores: tanto para los óxidos de cobre de alta temperatura como para las fulleritas ( $C_{60}$  sólido) dopadas con K, que tienen, sin embargo, una temperatura de la transición superconductor,  $T_c$ , más baja.

En lo que sigue inmediatamente trataremos los puntos (v) y (ii), en ese orden. Los conceptos (iv) y (vi) se tratarán posteriormente, en el apartado 5.

##### 4.1. Números mágicos de átomos y agregados

Los niveles de energía de un átomo hidrogenoide  $E_n = -(Z^2/2n^2)e^2/a_0$ , donde  $a_0 = h^2/4\pi^2me^2$ , eran ya conocidos a Niels Bohr antes de la mecánica de ondas de Schrödinger (¡y antes de la frase de Dirac!). Ya que cada capa completamente llena con número cuántico principal  $n$  contiene  $2n^2$  electrones con los niveles ocupados cada uno por dos electrones con espines opuestos [de acuerdo con el Principio de Exclusión de Pauli, las capas llenas dan lugar a los llamados números mágicos: 2

(capa K;  $n=1$ ), 10 (capas K y L ( $n=2$ ) llenas], 28, 60, etc.; la fórmula  $n(n+1)(2n+1)/3$ , con  $n=1, 2, \dots$  genera la serie de números mágicos.

Estos números mágicos corresponden a un campo coulombiano puro (la fuerza es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia, al igual que la fuerza que gobierna el movimiento de los planetas alrededor del Sol). Sin embargo, sabemos que para la Tabla Periódica de los Elementos los números mágicos son 2(He), 10(Ne), 18(Ar), 36(Kr), 54(Xe), etc., y que los cambios a partir del número mágico 10 se deben al apantallamiento del campo de Coulomb desnudo en átomos reales tales como los gases inertes Ar, Kr, Xe.

Los núcleos, por otra parte, tienen sus «propios» números mágicos, aunque para explicar éstos hay que añadir la interacción espín-órbita. Vamos a considerar aquí el ejemplo de los agregados atómicos metálicos (por ejemplo agregados de sodio). El grupo del profesor J. A. Alonso y sus colaboradores en Valladolid (Alonso y Balbás, 1987) han contribuido con resultados relevantes en esta área (así como en el área del potencial químico y electronegatividad). Ellos han demostrado que cálculos mecano-cuánticos realistas para, por ejemplo, pequeños agregados de sodio, predicen números mágicos (es decir, agregados especialmente estables debido al llenado de capas electrónicas) intermedios entre los que se obtienen confinando los electrones en un pozo de potencial esférico de paredes infinitas o en el pozo de potencial de un oscilador armónico tridimensional e isótropo. Este trabajo es un capítulo en la historia cuyo objetivo es tender un puente entre las moléculas «pequeñas» de la química cuántica y los sistemas «prácticamente infinitos» de la física del estado sólido (véase Iñiguez y colaboradores, 1986).

#### 4.2. Concepto de dureza: potencial químico y reacciones químicas

El potencial químico  $\mu$  de un átomo mide el cambio  $\delta E$  en la energía del estado fundamental cuando el número de electrones  $N$  cambia en la cantidad  $\delta N$  (véase la figura 6).

La dureza, que se denota por  $\eta$ , se define de tal forma que  $2\eta$  es el cambio en  $\mu$ , es decir  $\delta\mu$ , debido a un cambio  $\delta N$ . La cantidad  $\eta$  mide por tanto la curvatura de la curva  $E$  como función de  $N$  representada en la figura 6.

Es interesante notar que la dureza (y la blandura =  $1/2\eta$ ) son términos que han sido usados por los químicos ya en 1952 (véase Mulliken, 1934, 1952). Las características generales de especies químicas duras y blandas pueden resumirse como sigue (Pearson, 1963, 1966, 1973; Klopman, 1965, 1968):

*Base blanda:* El átomo donador es altamente polarizable y tiene una electronegatividad baja. Se oxida fácilmente y se asocia con orbitales vacíos de baja energía.

*Base dura:* El átomo donador tiene baja polarizabilidad, alta electronegatividad y es difícil de oxidar. Se asocia con orbitales vacíos de alta energía.

*Acido blando:* El átomo aceptor tiene una carga positiva pequeña, es de gran tamaño y sus electrones externos se excitan fácilmente.

*Acido duro:* El átomo aceptor tiene una carga positiva alta, es pequeño y no posee electrones externos que se exciten fácilmente.

En paralelo con la fórmula de Mulliken  $\mu \approx -(I+A)/2$  (véase, por ejemplo, March, 1992a), la aproximación en diferencias finitas para la dureza es  $\eta \approx (I-A)/2$ , donde  $I$  y  $A$



indican el potencial de ionización y la afinidad electrónica, respectivamente.

La introducción debida a Pearson del concepto de dureza (y blandura) estuvo ligada a la explicación de las reacciones ácido-base. A través de estos conceptos Pearson enunció el llamado Principio HSAB (*hard-soft-acid-base*); tanto en sus propiedades termodinámicas como cinéticas, ácidos duros prefieren bases duras y ácidos blandos prefieren bases blandas.

Mientras que la electronegatividad, correlacionada según hemos visto con el potencial químico  $\mu$ , y que surge directamente de las celdas de volumen  $h^3$  en el espacio de fases, no es adecuada, por sí misma, para explicar tales reacciones ácido-base, el uso de un segundo concepto, el de dureza o blandura, permite una interpretación más profunda.

## 5. Materiales superconductores y química del estado sólido

Resumimos a continuación los aspectos más relevantes referentes a dos clases de materiales superconductores en los cuales el enlace químico desempeña un papel crucial. Primeramente consideramos los óxidos de cobre en los que Bednorz y Müller (1986) descubrieron superconductividad de alta temperatura.

### 5.1. Óxidos de cobre superconductores de alta temperatura

Sin entrar en los detalles de la estructura cristalina, estos materiales están caracterizados por capas bidimensionales cobre-oxígeno (Cu—O). La interacción entre estas capas es importante.

Un aspecto importante de los óxidos de cobre no dopados es que son antiferromag-

néticos, y el orden de los espines  $\text{Cu}^{2+}$  no apareados resulta de interacciones de superintercambio Cu—O—Cu (véanse también March, 1992; Cox, 1992). La bidimensionalidad citada es importante tanto para el magnetismo como para el transporte electrónico, es decir, conductividad y efecto Hall.

El dopaje con huecos o con electrones tiende a destruir el ordenamiento antiferromagnético mencionado anteriormente, aunque parece persistir cierto orden de corto alcance en la región superconductora. Sobre la base de argumentos físicos y químicos generales y sin llevar a cabo un cálculo específico detallado, se puede construir un diagrama de fases esquemático. La temperatura de Néel  $T_N$  marca la desaparición del antiferromagnetismo de baja temperatura:  $T_n$  disminuye al aumentar el dopaje ya sea con electrones (n) o con huecos (p). Cerca de la concentración crítica correspondiente a la aparición de superconductividad se da una transición de semiconductor a metal, y en esta región las propiedades magnéticas de baja temperatura parecen estar de acuerdo con un comportamiento de tipo «vidrio de espín», con momentos locales congelados en orientaciones al azar.

Con respecto a la simetría entre electrones y huecos, la evidencia experimental actual es que ésta es sólo cualitativa. Por ejemplo, en el material dopado con alta  $T_c$  con fórmula  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , la temperatura de Néel decae abruptamente con  $x$ , alcanzando el valor cero para un valor de  $x$  alrededor de 0.02. En la práctica, las concentraciones para las cuales hay superconductividad están en el rango  $x=0.07-0.025$ . Por otra parte, en el compuesto dopado con electrones  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , el antiferromagnetismo no desaparece completamente hasta  $x=0.14$ , y la superconductividad está confinada a un rango estrecho hasta  $x=0.18$ .

## 5.2. *Oxidos de cobre dopados: consideraciones elementales sobre la estructura electrónica*

El mecanismo de la superconductividad de alta  $T_c$  aún no se conoce hoy día. Lo que sí está claro es que un requisito preliminar esencial para llegar a explicar ese mecanismo es el estudio exhaustivo de la estructura electrónica de los óxidos de cobre. La naturaleza de los portadores de carga que se producen al dopar estos materiales tiene particular interés (véase también March, 1992). Vamos a describir los orbitales electrónicos importantes dentro de un plano cobre-oxígeno. Puede anticiparse que el orbital una vez ocupado en  $\text{Cu}^{2+}$  tiene carácter  $3d_{x^2-y^2}$  (véase, por ejemplo, Cox, 1992). Las interacciones que llevan al ordenamiento magnético (superintercambio, ya mencionado anteriormente) involucran a los orbitales del oxígeno  $2p_x$  y  $2p_y$  en ese plano.

Después de estos breves comentarios, consideremos finalmente la formación de pares de Cooper en los óxidos de cobre de alta  $T_c$ . Los experimentos de Gough y sus colaboradores en la Universidad de Birmingham (Gran Bretaña) demuestran una carga  $2e$  a partir de medidas de la cuantización del flujo. A pesar de todo, la cuestión del origen de la interacción atractiva que vence la repulsión de Coulomb, y por tanto lleva a la formación de un par de Cooper de electrones (o huecos) ligados, es aún un punto de controversia en este momento. Mientras que en la exitosa teoría de Bardeen-Cooper-Schrieffer se sabe que la fuente de atracción es la interacción entre los electrones y las vibraciones de la red, parece en este momento muy probable que el magnetismo sea un ingrediente esencial para explicar el apareamiento en los óxidos de cobre. A pesar de todo, una teoría completa del mecanismo de la superconductividad de alta  $T_c$  seguramente va a involucrar íntimamente a la química de estado sólido de

los óxidos de cobre dopados, así como la influencia del magnetismo en los planos Cu—O.

Para concluir este breve estudio de la superconductividad debemos mencionar la aparición de nuevos materiales, si bien con  $T_c$  baja, que han surgido a partir de sorprendentes descubrimientos en química orgánica. Este progreso muestra la singularidad de las propiedades de enlace de los átomos de carbono. Esto se pone en evidencia al estudiar pequeños agregados de carbono y en especial el llamado «balón de fútbol»  $\text{C}_{60}$ . Este agregado tiene ya considerable importancia para la química. Su relevancia para la superconductividad resulta de que el  $\text{K}_x\text{C}_{60}$  sólido, con  $x \approx 3$ , exhibe superconductividad a bajas temperaturas. Esto se debe a que el K contribuye con electrones que tienden a localizarse en la superficie del  $\text{C}_{60}$ . Al introducir una interacción atractiva, arbitrariamente pequeña, entre dos electrones localizados en la «superficie» del  $\text{C}_{60}$ , se produce apareamiento de Cooper (Gedik y Ciraci, 1992; Holas y March, 1992). Una vez más, el mecanismo microscópico del origen de la interacción atractiva permanece desconocido.

## 6. Conclusión

Cuando Dirac escribió la frase que se cita al principio del presente artículo, uno de los muchos éxitos que ya había cosechado la mecánica cuántica era la explicación de cómo dos átomos de hidrógeno pueden dar lugar a la molécula  $\text{H}_2$  químicamente estable. Pero el concepto químico de bloques constituyentes en la forma de enlaces o fragmentos no ha sido «explicado» posteriormente debido a que la ecuación de Schrödinger lleva, inevitablemente, a una descripción deslocalizada de la distribución electrónica en las moléculas y los sólidos, una descripción que, desafortunadamente, no es la representación más útil para los objetivos químicos. Por medio de los

tres ejemplos analizados aquí, la coherencia entre el modelo químico y la ecuación de Schrödinger ha quedado demostrada.

En segundo lugar, la energía total no relativista  $E(Z, N)$  de un ion con carga nuclear  $Ze$  y con  $N$  electrones puede considerarse como una función continua de  $Z$  pero definida sólo para valores enteros de  $N$ . En la descripción basada en la densidad electrónica, sin embargo, el potencial químico, que en principio puede considerarse como una medida cuantitativa para reemplazar a la electronegatividad de los químicos, necesita un estudio de esta energía  $E(Z, N)$  como función continua de  $N$  al menos en la proximidad de los valores enteros de  $N$ .

Finalmente, los óxidos de cobre superconductores de alta temperatura siguen siendo un área en la que la interacción entre la física y la química está destinada a desempeñar un papel crucial. Es posible, por ejemplo, en compuestos laminares, el apareamiento entre electrones inyectados en láminas adyacentes y el movimiento coherente de éstos a través del cristal. Consecuentemente, materiales como el grafito y el nitruro de boro se merecen estudios en paralelo. Los fullerenos y las fulleritas constituyen otra área adicional que necesita ser estudiada en profundidad por la química física. Dirac (1929) puede haber tenido razón en principio. En la práctica, el interés en la interfase entre la física y la química permanece todavía vivo, después de 60 años.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido preparado mientras el autor ha ocupado la Cátedra Fundación BBV en la Universidad de Valladolid, durante el invierno de 1992. El autor agradece a los profesores J. A. Alonso y F. Flores por la provechosa colaboración, durante más de una dé-

cada, entre sus grupos de investigación y el grupo de investigación del autor en Oxford. Las excepcionales muestras de generosidad que tanto mi esposa como yo hemos recibido de ellos así como de la Fundación BBV hacen que la presente expresión de nuestro más cálido agradecimiento parezca con todo insuficiente.

#### REFERENCIAS

- Alonso, J. A., y Balbás, L. C.** (1987): *Structure and Bonding*, vol. 66, Springer-Verlag, Berlín, pág. 41.
- Balbás, L. C.; Rubio, A.; Alonso, J. A.; March, N. H., y Borstel, G.** (1988): *J. Phys. Chem. Solids*, 49, 1013.
- Balint-Kurti, G. G., y Karplus, M.** (1974): *Orbital Theories of Molecules and Solids*, editado por N. H. March (Oxford, Clarendon Press), pág. 250.
- Banyard, K. E., y March, N. H.** (1961): *Acta Crystallographica*, 14, 357.
- Bednorz, J. G., y Müller, K. A.** (1986): *Z. für Physik*, B, 64, 189.
- Bernal, M. J. M., y Massey, H. S. W.** (1954): *Monthly Notices of the Astronomical Society*, 114, 172.
- Cox, P. A.** (1992): *Transition metal oxides* (Oxford, University Press).
- Corless, G. K., y March, N. H.** (1961): *Philosophical Magazine*, 6, 1285.
- Dagens, L.; Rasolt, M., y Taylor, R.** (1975): *Physical Review*, B, 11, 2726.
- Dirac, P. A. M.** (1929): *Proceedings of the Royal Society*, A, 123, 714.
- Fermi, E.** (1928): *Zeitschrift für Physik*, 48, 73.
- Gedik, Z., y Ciraci, S.** (1992): *Phys. Rev.*, B, 45, 8213.

- Heitler, W., y London, F.** (1927): *Zeitschrift für Physik*, 44, 455.
- Hohenberg, P. C., y Kohn, W.** (1964): *Physical Review*, B, 136, 864.
- Holas, A., y March, N. H.** (1992): Trabajo en prensa.
- Hulthén L.** (1935): *Zeitschrift für Physik*, 95, 789.
- Iczkowski, R. P., y Margrave, J. L.** (1961): *Journal of American Chemical Society*, 83, 3547.
- Iñiguez, M. P.; Alonso, J. A.; Aller, M. A., y Balbás, L. C.** (1986): *Phys. Rev.*, B, 34, 2152.
- Klopman, G.** (1965): *J. Chem. Phys.*, 43, S124; 1968, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 223.
- Lundqvist, S., y March, N. H.** (eds.) (1983): *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas* (Nueva York, Plenum).
- March, N. H.** (1982): *Journal of Chemical Physics*, 76, 1869.
- March, N. H.** (1992a): *Electron density theory of atoms and molecules*, (Academic Press, Nueva York).
- March, N. H.** (1992b): *Phys. Chem. Liquids* (en prensa); véase también «Superconductivity». Eds. Tunstall, D. P., y Barford, W. (Adam Hilger, Bristol, 1992).
- McDonald, T. R. R.** (1960). *Acta crystallographica*, 13, 113.
- Moffitt, W.** (1951): *Proceedings of the Royal Society*, A, 210, 245.
- Mulliken, R. S.** (1934): *Journal of Chemical Physics*, 2, 782; 1952, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 811.
- Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M., y Palke, W. E.** (1978): *Journal of Chemical Physics*, 68, 3801.
- Pauling, L.** (1939): *Nature of the Chemical Bond* (Ithaca, Cornell University Press).
- Pearson, R. G.** (1963): *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533; 1966, *Science*, 151, 172; *Hard and soft acids and bases*, editado por R. G. Pearson (1973, Dowden, Hutchinson and Ross; Stroudsburg).
- Perrin, R. C.; Taylor, R., y March, N. H.** (1975): *Journal of Physics*, F, 5, 1490.
- Stenhouse, B.; Grout, P. J.; March, N. H., y Wenzel, J.** (1977): *Philosophical Magazine*, 36, 129.
- Thomas, L. H.** (1926): *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Mathematical and Physical Sciences*, 23, 542.

# QUANTUM MECHANICS HAS ACCOUNTED FOR A LARGE PART OF PHYSICS AND THE WHOLE OF CHEMISTRY. TRUE OR FALSE?

N. H. March

Theoretical Chemistry Department. University of Oxford

*"The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known..."*  
(Dirac, 1929)

## Abstract:

*An assessment is first made of the way two valuable chemical concepts are explained by quantum mechanics. These are:*

- (i) *Bonds or fragments as building blocks of larger molecules and of solids.*
- (ii) *Electronegativity, to characterize the ionic contribution in chemical bonding.*

*By focusing on some further specific topics, it is argued that both recent progress, and current needs, in theoretical chemistry ought to feed back fruitfully into physics. These topics embrace solid-state chemistry and superconducting cuprates.*

## I. Introduction

More than 60 years have elapsed since Dir-

ac wrote in the *Proceeding of the Royal Society* the words quoted above which prompted the title of the present article. Since before that the theory of the chemical bond had been a mystery, Dirac no doubt had in his mind, when his assertion embraced chemistry, the successful explanation by Heitler and London (1927) of the binding of two neutral hydrogen atoms in the hydrogen molecule. But the step from our understanding *in principle* to understanding chemical concepts that are valuable *in practice* is a long one. Here I will examine two such concepts, namely *bonds* and *electronegativity*. I hope that I can convince the reader that quantum mechanics can take us quite a long way in understanding them. Then in the second part of the article, I turn to some problems where the chemistry challenges the physicist and ought to feed back fruitfully into theoretical physics. These problems embrace, because of interest for both basic principles and technology, the superconducting cuprates.

Before turning to these topics, it is worth emphasizing that while Dirac's quotation has to do with whether quantum mechanics contains in principle the laws governing chemistry, which is not, of course, being challenged here, the title of the present article relates to the question as to whether the

concepts, and/or the rules, which chemists have found of the greatest value, have been actually "explained" by quantum mechanics.

## 2. Bonds or fragments as building block

Chemistry texts abound in symbols for chemical bonds like H—H already referred to or the ionic molecule <sup>1</sup> H—Cl but interest goes far beyond such simple systems. Chemists have been preoccupied as to the way the knowledge and understanding of simple systems, atoms or bonds, could be used to provide building blocks out of which to construct more complicated polyatomic molecules, or chemically bonded solids. From this aim has emerged the idea of the transferability of bonds or fragments into somewhat, but not of course totally, different environments. One striking fact is that, at least for all but the lightest molecules, the total energy of a molecule at its equilibrium configuration is very close to the sum of the individual atomic energies of its component atoms. This led Moffitt (1951) to the so-called "atoms in molecules" method, but in spite of its sound empirical basis the method has not proved simple to apply (cf. the review by Balint-Kurti and Karplus [1974]).

Out of many examples that could be cited for the utility of the idea of building blocks, chosen on the basis of chemical or physical intuition, I have selected three that can be made quantitative—a molecular ion, a covalently bonded solid and a metallic crystal—and I enquire in these specific cases how the quantum mechanics of these systems relates to the picture of building blocks.

### 2.1. The ammonium ion $NH_4^+$

McDonald (1960) measured by X-rays the electron density in a crystal of ammonium bi-

fluoride  $NH_4HF_2$ . He showed that his X-ray patterns could be precisely interpreted in terms of a model of the ammonium ion  $NH_4^+$  in which the electron density  $\rho(\vec{r})$ , defined as the number of electrons per unit volume at position  $\vec{r}$  in the molecular ion, was described as follows:

- a) The N atom was deficient of one outer electron.
- b) Four H atoms were centred, not at the N—H distance in the tetrahedral ion, but floated in along the N—H bonds at  $0.86 \pm 0.003$  of the N—H distance.

This might be termed a crystallographer's model, rather than one expressing a very chemical view which however would also regard the hydrogen charge clouds as entering, to some extent, the charge distribution of the central nitrogen atom. But the first point to be stressed here is that the electron density in  $NH_4^+$ , when calculated from first principles by solution of the Schrödinger wave equation will be *delocalized*, that is, it will belong to the molecular ion as a whole and will not be in the fragment or building block form expressed in (a) and (b) above. This is exemplified by the calculation of Bernal and Massey (1954) made before McDonald's measurements. (The motivation for this calculation was astrophysical interest in the likely properties of metallic ammonium!)

For our purposes, it is convenient to present the electron density  $\rho(\vec{r})$  by drawing spheres of radii  $r$  and  $r+dr$  centred on the nitrogen nucleus and then calculating the number of electrons, say  $D(r)dr$ , lying between these spheres. This radial electron density is shown in fig. 1 (Banyard and March, 1961). Study of this figure shows con-

<sup>1</sup> Ionic here means that there is an ionic contribution to the chemical binding (see section 3).

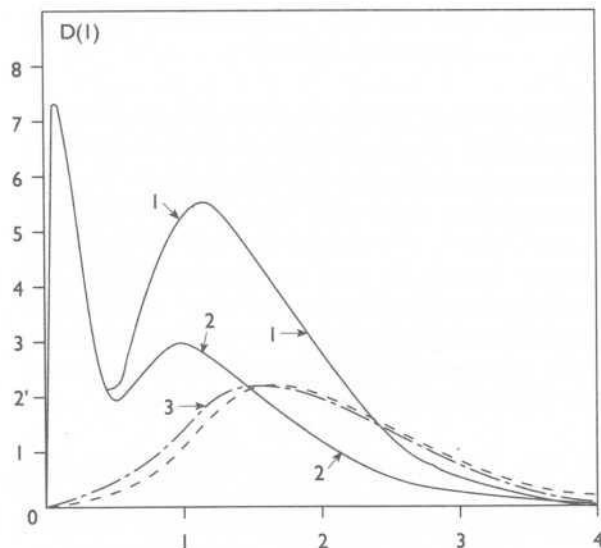


Fig. 1. Radial electron density  $D(r)$  in the  $\text{NH}_4^+$  ion. Curve 1 is delocalized electron density for  $\text{NH}_4^+$  calculated from Schrödinger equation by Bernal and Massey (1954). Curve 2 is the N atom density with one 2p electron removed. Curve 3 is the difference between curves 1 and 2. The circles and crosses show McDonald's model, with H atom densities placed near to 0.86 of N—H distance.

vincingly that the delocalized density calculated directly from the Schrödinger equation can indeed be accurately represented by the localized model of McDonald.

## 2.2. Localized bond density in solid silicon

We turn to a very clear-cut example of covalent bonding, the diamond lattice, in which, again, there is tetrahedral coordination. Energy band theory has been applied to this lattice to calculate the periodic crystal density,  $\rho(\vec{r})$ . While such band structure calculations are in good agreement with X-ray scattering data, an equally good account of these Bragg reflection intensities is given by a localized bond picture, worked out specifically for silicon by Stenhouse *et al.* (1977). The reason this particular investigation was carried out was, in fact, to examine the scat-

tering of both X-rays and electrons from amorphous silicon, in which the long-range order of the crystal is lost, though local tetrahedral bonding and the associated short-range order, remain.

Calculations for the density in an individual Si—Si bond were first carried out by the classical chemical approach using  $sp^3$  hybrid orbitals (fig. 2). The localized bond density resulting from this approach is shown in fig. 3(a), being obtained by the linear combination of these atomic hybrid orbitals. The dots show the positions of the two silicon nuclei in the bond, while the curves are contours of constant electron density, the three-dimensional bond density being obtained by rotation about the Si—Si bond. The periodic density  $\rho(\vec{r})$  in crystalline silicon was then obtained by simply adding these bond densities to build up the crystal lattice. The X-ray scattering amplitude  $f$  calculated in this way is shown as a function of  $(\sin\theta)/\lambda$  in fig. 4,  $\theta$  being the angle through which the X-rays are scattered and  $\lambda$  the X-ray wavelength. The crosses show the experimentally obtained values at the Bragg reflections, while the circles denote the values calculated from the localized bond density model. There is excellent agreement between theory and experiment. The so-called forbidden reflection (222), which would be of rigorously zero intensity if one simply added spherical neutral atom densities (cf. fig. 3(b)), is very well given by the bond density model.

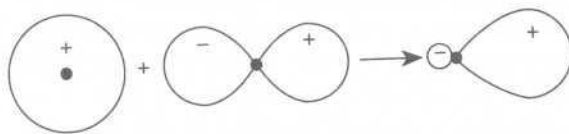


Fig. 2. Indicates how a strongly directional  $sp^3$  hybrid orbital (on the right) can be formed by combining an s orbital (left) with a p function. The boundaries shown mark the regions within the wave amplitude is appreciable. Note that, as an amplitude,  $\Psi$  has positive and negative values in the region shown. The orbital on the right is then centred on a Si atom and directed towards a near-neighbour Si, to form the bond density of fig. 3.

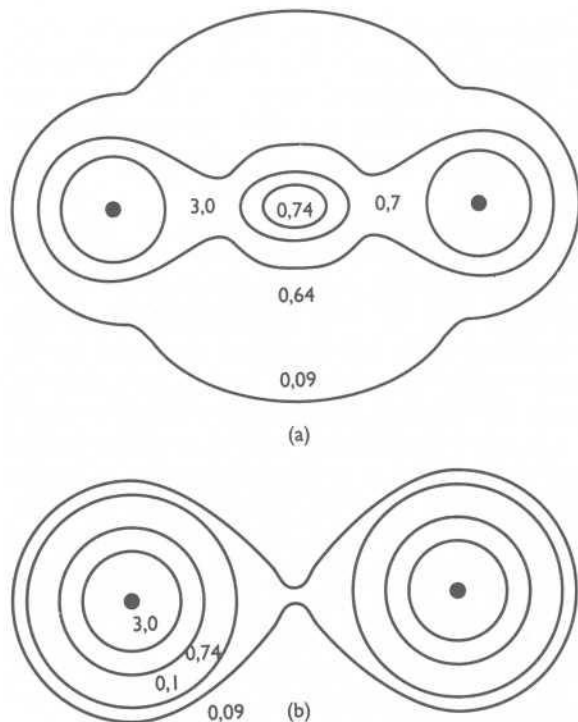


Fig. 3 (a) Bond density in Si, formed by linear combination of hybrid orbitals depicted in fig. 2. Contours correspond to constant electron density. (b) Superposition of neutral atoms density.

Thus, as mentioned before, the delocalized energy band description and the localized bond picture give almost equally good accounts of the electron distribution in crystalline silicon (see also work on Ge by Balbás *et al.*, 1988). But the band calculation relies on Bloch's theorem and Brillouin zones, consequences of the perfect periodicity. The localized bond picture remains useful when only short-range order obtains, and as shown by Stenhouse *et al.* (1977), it can give also a quantitative account of both X-ray and electron scattering from amorphous silicon.

<sup>2</sup> In contrast to a crystal of NaCl say, which is completely ionic, and where it is possible to recognize the individual ionic densities almost immediately from the "delocalized" density,  $\rho(\vec{r})$ .

<sup>3</sup> This screening has associated with its oscillations in the displaced charge round the  $\text{Li}^+$  ion, these reflecting the diffraction of the electron waves at the Fermi surface off the  $\text{Li}^+$  ion. They are consequences of the sharp Fermi surface and are known as Friedel oscillations.

### 2.3. Localized model of conduction band of metallic lithium

No chemist would be surprised by the success of the localized bond method in the valence semiconductors discussed above. But let us consider next the case of a crystalline metal. Here, the classic example of delocalization occurs in the conduction band. Yet once again, a localized description of the electron density is possible. The localized description is especially valuable in that it can also be used for disordered molten metals.

The electron density calculated from energy band theory by Perrin *et al.* (1975) for body-centred cubic lithium is shown in fig. 5 (curve 4). There is considerable electron density at the Wigner-Seitz cell boundary and there is certainly no unique way<sup>2</sup> of dividing up the periodic electron density into a sum of localized densities. We must again appeal to a model. What we do is to plunge a single  $\text{Li}^+$  ion into an initially uniform bath of conduction electrons, of density equal to the average density in lithium metal. Since we are dealing with an electrical conductor, long-range electric fields cannot exist and therefore a total charge equal to one electron must pile up round a  $\text{Li}^+$  ion in order to screen it<sup>3</sup>. These localized densities screening the  $\text{Li}^+$  ion (Danges *et al.*, 1975) are then placed on the body-centred-cubic sites and summed to yield curve 5 of fig. 5. Again the localized picture leads to an electron density in good agreement with that calculated from energy band theory.

As already mentioned, the localized picture can be used fruitfully for liquid lithium to calculate the effective interionic potential, which



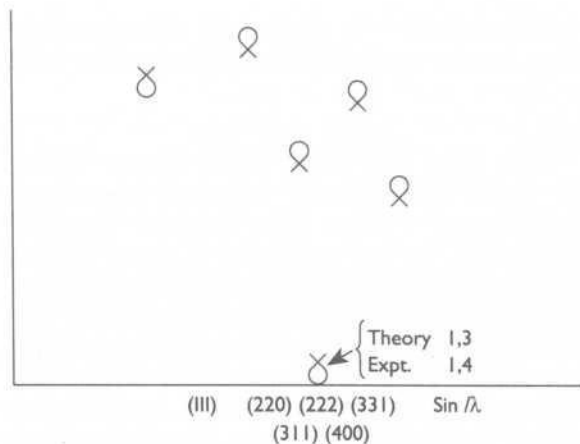


Fig. 4. X-ray scattering amplitude  $f$  at Bragg reflections for crystalline Si. Crosses show the experimental results, while circles show results of the localized bond density model.

is again oscillatory in form (Corless and March, 1961). This force law can then be used to predict the structure factor of liquid lithium, as well as to calculate the lattice vibrational frequencies in crystalline lithium.

In each of the three examples chosen, we have seen that the fragment or building block idea is fruitful and that it is consistent with, though not derivable from, the Schrödinger wave equation which leads to delocalized densities characteristic of the entire nuclear framework of the molecule or crystal under discussion.

Let us now take up the second of the chemical concepts, that of electronegativity. This is related to the ionic examples of H—Cl and crystalline NaCl which have so far been referred to only in passing.

### 3. The chemist's concept of electronegativity

The concept of electronegativity was introduced into chemistry to understand the ionic

contribution to the chemical binding of molecules and of solid compounds (cf. Pauling, 1939). The electronegativity difference between two atoms A and B is considered to be the driving force for the transfer of electronic charge between A and B. Because of this transfer of charge, electronegativities become equalized in the AB molecule, or in the solid compound<sup>4</sup>. Can quantum mechanics make this valuable concept quantitative? We shall argue that the answer is, in principle, yes, again via a description in terms of the electron density  $\rho(\vec{r})$ . In practice, we shall see that a generalization of the customary domain of quantum mechanics is then urgently needed.

Returning to the electron density  $\rho(\vec{r})$ , the simplest description of electronic structure solely in terms of this quantity goes back to the pioneering work of Thomas (1926) and,

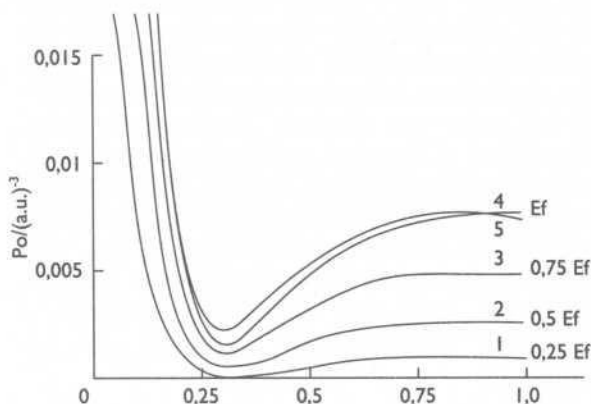


Fig. 5. Electron density  $\rho(\vec{r})$  in atomic units as function of  $r$  for crystalline body-centred cubic Li (from Perrin *et al.*, 1975).  $E_f$  is the Fermi energy. Curve 4, electron density from band theory (delocalized); curve 5, localized screened ion picture. The other curves 1-3 are band theory results for the "local" density of states. If these curves are integrated over  $r$  within the unit cell, we get the integrated density of states. The scale of length  $r$  is the radius of the sphere just inscribing the Wigner-Seitz volume.

<sup>4</sup> As one solid state example, the semiconducting compound CsAu may be cited. The ionic form  $\text{Cs}^+\text{Au}^-$ , results from the electronegativity difference and the stability of the  $6s^2$  configuration for  $\text{Au}^-$  (a large splitting of  $6s^2$  and  $6d^6p$ ).

independently, of Fermi (1928), their theory being the forerunner of modern density functional theory (cf. Lundqvist and March, 1983). In the Thomas-Fermi theory, one writes down the classical energy equation for the fastest electron in the inhomogeneous electron gas existing in the atom, molecule or solid under discussion. If one assumes that all the  $N$  electrons in the system move in the same potential energy  $V(\vec{r})$ , then the classical energy equation reads:

$$\mu = \frac{p_i^2(\vec{r})}{2m} + V(\vec{r}) \quad [1]$$

where  $p_i(\vec{r})$  is the momentum of the fastest electron at position  $\vec{r}$  in the charge cloud. Whereas on the right-hand-side of equation [1] the kinetic energy  $p_i^2(\vec{r})/2m$  and the potential energy  $V(\vec{r})$  separately depend on position  $\vec{r}$ , the condition of equilibrium expressed in writing equation [1] is that the total energy of the fastest electron, written as  $\mu$  to anticipate its identification with the chemical potential of the charge cloud, must be a constant, independent of position  $\vec{r}$ . For if this were not so, then electrons could redistribute in space to equalize it, in the process reducing the total energy of the atom, molecule, or solid. To complete this simplest, statistical, electron density description, one adds to equation [1] the electron gas relation, following from the Heisenberg Uncertainty Principle<sup>5</sup> and now used locally at each position  $\vec{r}$ :

$$\varrho(\vec{r}) = \frac{8\pi}{3h^3} p_i^3(\vec{r}) \quad [2]$$

Noting that  $V(\vec{r})$  and  $\varrho(\vec{r})$  must be related

<sup>5</sup> The smallest cell into which one can sub-divide phase space (combined position-momentum space) must be consistent with  $\Delta x \Delta p_x, \Delta y \Delta p_y, \Delta z \Delta p_z \sim h^3$ . A quantitative study confirms that the cell is precisely of volume  $h^3$ , and therefore the number of occupied cells per unit volume of  $\vec{r}$ , the volume of occupied momentum space,  $4/3\pi p_i^3(\vec{r})$ , divided by  $h^3$ . Multiplying by two to allow for spin degeneracy leads to equation [2].

<sup>6</sup> Actually, the Thomas-Fermi theory needs refining to display this difference.

self-consistently by Poisson's equation, we have here a once for all soluble problem for an atom, or an atomic ion.

How does the above relate to our desire to make the concept of electronegativity quantitative? To see this, consider equation [1] applied, in turn, to atom A, atom B, and the molecule AB in equilibrium. In principle, the chemical potential takes the values  $\mu_A$  and  $\mu_B$  for atoms A and B, but a single value  $\mu_{AB}$  for the equilibrium molecule. Thus the different<sup>6</sup> chemical potentials of the atoms A and B are equalized as we bring the atoms A and B into interaction, to form the equilibrium AB molecule. The reader will see that the chemical potential satisfies all the requirements placed on the electronegativity introduced at the beginning of this section.

It seems clear, then, that one can now work with the chemical potential, regarding it as the fundamental quantity to replace electronegativity. Having pressed the parallel between the chemical potential and the chemical concept of electronegativity, we want to stress two further important points about the above electron density theory:

(i) The equation obtained by eliminating  $p_i$  between equations [1] and [2] can be derived from the variation principle

$$\delta[E - \mu N] = 0 \quad [3]$$

where  $E$  is the total energy as a function(al) of the electron density  $\varrho$ ,  $N$  is the total number of electrons, while the chemical potential  $\mu$  is playing the role of the Lagrange multiplier taking care of the fact that all variations

of the density  $\rho$  must be carried out subject to the normalization condition

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N, \quad [4]$$

and

(ii) There is a formally exact generalization of the above Thomas-Fermi (TF) theory, based on the theorem of Hohenberg and Kohn (1964) that, for a non-degenerate ground state, the total energy of a many-electron assembly is a unique function(al) of the electron density  $\rho$ . But, unfortunately, exact knowledge of the function(al)  $E[\rho]$  is equivalent to exact solution of the many-electron problem, which is not at present possible.

However, to proceed practically, assuming that the chemical potential is taking over the role previously played by the chemist's electronegativity, we follow Hulthén (1935) and write in the Thomas-Fermi theory, from equation [3]

$$\mu = \frac{dE}{dN} \quad [5]$$

As we shall see also in section 4.2 below, in the TF statistical theory the total energy can be viewed as a continuous function of  $Z$  and  $N$  and thus the derivative in equation [5] can be calculated. However, in exact theory, for finite, and often small,  $N$ , one customarily has had to work with  $N$  as an integer, and to actually evaluate the derivative<sup>7</sup> in equation [5] at integral  $N$ , one wants to be able to calculate the ground-state energy  $E(N)$  at least for values of  $N$  which are a little away from integer values. Here then is a basic question in quantum mechanics to which we are led by the search for a quantitative re-

placement of the chemist's electronegativity. It would seem hard to conceive a generalization of an  $N$ -electron Fermion antisymmetric wave function to non-integral  $N$ . However, the energy and possibly the electron density itself, offer more promise of definition a little away from integral values of  $N$ .

To take the energy, we illustrate in fig. 6 the case of an atomic ion, of atomic number  $Z$ , the total ground state energy  $E(Z, N)$  being plotted against  $N$ . We have marked on the plot the energy of the neutral atom corresponding to  $N=Z$ , along with that of the singly charged positive and negative ions  $E(Z, Z-1)$  and  $E(Z, Z+1)$  respectively. We have dotted in an (assumed) smooth curve joining these three energies, and then, ac-

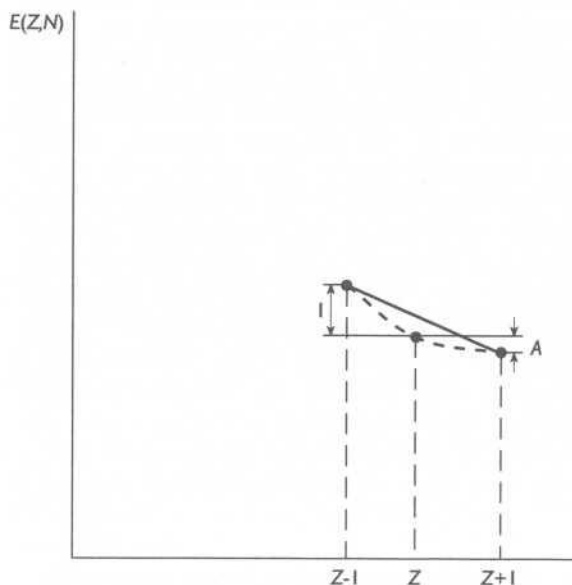


Figure 6. Schematic plot of  $E(Z, N)$  as function of  $N$  near neutral atom. A smooth curve has been drawn between energies at  $N=Z-1$ ,  $Z$  and  $Z+1$  and ionization potential and electron affinity have been labelled. The slope at  $N=Z$  gives the neutral atom chemical potential according to equation [5]. The slope shown is the Mulliken approximation to electronegativity, of magnitude  $(I+A)/2$ .

<sup>7</sup> Proposals to relate this derivative directly to electronegativity have been made by Iczkowski and Margrave (1961) and by Parr *et al.* (1978).

According to equation [5], the chemical potential of the neutral atom is the slope of this curve at  $N=Z$ . Also labelled on fig. 6 are the ionization potential  $I=E(Z, Z-1)-E(Z, Z)$  and the electron affinity  $A=E(Z, Z)-E(Z, Z+1)$ . If one joins the energies of the singly charged positive and negative ions by a straight line, then it is evident from fig. 6 that this has a slope of  $(I+A)/2$ . Rolle's theorem then ensures that there is a point lying between  $Z-1$  and  $Z+1$  on the dotted curve at which the slope is equal to  $(I+A)/2$ ; this is the value Mulliken (1934) proposed for his electronegativity measure. Of course, one can construct, simply, functions  $E(N)$  which not only pass through the three energy points marked on fig. 6 but also correctly incorporate higher ionization potential data (cf. March, 1982).

The summary of this section is that, in principle, quantum mechanics can make the concept of electronegativity quantitative; one replaces it by the chemical potential of density functional theory. But, while there would be no basic difficulty in evaluating  $\mu$  from known functionals, this knowledge is presently not available as it is equivalent to exact solution of the many-electron problem. Therefore the "thermodynamic-like" route, based on equation [5], is the one offering a practical way forward. As we have stressed, it requires the extension of the quantum mechanics of many-Fermion systems at least a little way from integral numbers of electrons.

#### 4. Concepts emerging from quantum mechanics

We have focussed so far on a number of important concepts most but not all of which have emerged from quantum mechanics and often form bridges between physics and chemistry. We first summarize these immediately below:

- (i) Cells of volume  $h^3$  in phase space (combined position-momentum space) correspond to one quantum-mechanical energy level. This leads into the second concept immediately below.
- (ii) The chemical potential  $\mu$  of the electron cloud in atoms, molecules and solids. This is intimately related to the concept of electronegativity, originating with Pauling (1939) and Mulliken. The concept of hardness turns out to be closely related: it is important for chemical reactions (see section 4.2).
- (iii) Transferability of chemical bonds or fragments between chemically similar systems. This allows treatment of amorphous glassy materials: not just chemically bonded perfect crystalline solids.

To these, we now add:

- (iv) Dimensionality and phase transitions: especially the superconducting transition.
- (v) Magic numbers in atoms and clusters.
- (vi) Cooper pairs: formed by weak attractive interactions between electrons (or holes) at the highest occupied energy level in a Fermi sea. These are crucial ingredients of superconductors: both for the high temperature cuprates and for the doped  $C_{60}$ -K solids, which have, however, lower superconducting transition temperature  $T_c$ .

We elaborate on (v) and (ii), in that or-

der, immediately below. Concepts (iv) and (vi) are deferred to section 5.

#### 4.1. *Magic numbers in atoms and clusters*

The energy levels of a hydrogen-like atom  $E_n = -(Z^2/2n^2)e^2/a_0$ ;  $a_0 = h^2/4\pi^2me^2$ , were already known to Niels Bohr before Schrödinger wave mechanics (and Dirac's claim!). Since each closed shell with principal quantum number  $n$  holds  $2n^2$  electrons, with levels filled two by two by electrons with opposed spin, in accord with the Pauli Exclusion Principle, shells close at the "so-called" magic numbers of 2 (K shell:  $n=1$ ), 10 (K+L ( $n=2$ ) shell filled), 28, 60, etc.; the formula  $n(n+1)(2n+1)/3$  with  $n=1, 2, \dots$  generating this whole sequence of magic numbers.

These magic numbers are for a pure Coulomb (inverse square law force such as governs the motion of the Planets round the Sun) field: however we know that for the Periodic Table of the Elements the numbers are 2(He), 10(Ne), 18(Ar), 36(Kr), 54(Xe), etc., the changes after the magic number 10 being due to screening of the bare Coulomb field in real atoms such as the rare gases Ar, Kr and Xe.

Nuclei, in turn, have their "own" magic numbers, though these require the addition of spin-orbit coupling. Here we take rather the example of metal clusters (e.g. Na clusters). This area has been contributed to very notably in Valladolid (as also has the area of chemical potential and electronegativity) by Professor J. A. Alonso and his co-workers (Alonso and Balbás, 1987). They have shown that realistic quantum-mechanical calculations on (for example) Na clusters lead to magic numbers (i.e. particularly stable clusters due to specific filling of electronic closed shells) which are intermediate between those gen-

erated by confining the electrons by a square well with infinite walls and with an isotropic three-dimensional harmonic oscillator. This work is a chapter in the history of bridge-building between the "small" molecules of quantum chemistry and the "almost infinite" systems of solid-state physics (see Iñiguez *et al.*, 1986).

#### 4.2. *Concept of hardness: chemical potential and chemical reactions*

The chemical potential  $\mu$ , in an atom, measures the change  $\delta E$  in the ground-state energy as the number of electrons  $N$  is changed by  $\delta N$  (see fig. 6).

Hardness, denoted by  $\eta$ , is defined such that  $2\eta$  is the change in  $\mu$ , say  $\delta\mu$ , due to the change  $\delta N$ . The quantity  $\eta$  therefore measures the curvature of the  $E$  vs  $N$  curve of fig. 6.

It is noteworthy that hardness (and softness  $S = 1/2\eta$ ) are terms that were used by chemists as early as 1952 (see Mulliken, 1934, 1952). The general characteristics of hard and soft species can be summarized as follows (Pearson, 1963, 1966, 1973; Klopman, 1965, 1968):

*Soft base:* The donor atom is highly polarizable and has low electronegativity. It is easily oxidized and is associated with empty low-lying orbitals.

*Hard base:* The donor atom has low polarizability, high electronegativity and is hard to oxidize. It is associated with empty orbitals of high energy.

*Soft acid:* The acceptor atom has small positive charge, is large in extent and its outer electrons are easily excited.

*Hard acid:* The acceptor atom has high positive charge, is small and has no easily excited outer electrons.

Paralleling Mulliken's formula  $\mu \simeq -(I+A)/2$  (see, for instance, March 1992), the finite difference approximation for hardness in  $\eta \simeq (I-A)/2$ , with  $I$  and  $A$  denoting the ionization potential and electron affinity respectively.

Pearson's introduction of the concept of hardness (and softness) was connected with the understanding of acid-base reactions. Via these concepts, he enunciated the so-called HSAB principle: both in their thermodynamic and kinetic properties, hard acids prefer hard bases and soft acids prefer soft bases.

While electronegativity itself, correlated as seen with the chemical potential  $\mu$ , arising directly from cells in phase space of volume  $h^3$ , is not adequate, standing alone, for understanding such acid-base reactions, the use of a second concept, namely hardness or softness, affords a deeper interpretation.

## 5. Superconducting materials and solid-state chemistry

Below, we summarize some of the salient features of two classes of superconducting materials in which chemical bonding plays a crucial role. First, let us consider the high temperature cuprates, discovered by Bednorz and Müller (1986).

### 5.1. High temperature cuprate superconductors

Without going into the fine details of crystal structure, these materials are characterized by two-dimensional copper-oxygen

(Cu—O) layers. The interaction between these layers is, however, also important.

One aspect of the undoped copper oxides which is important is that they are antiferromagnetic, ordering of the unpaired  $\text{Cu}^{2+}$  spins resulting from Cu—O—Cu superexchange interactions (see also March, 1992; Cos, 1992). The two-dimensionality already referred to is important for both magnetism and electronic transport, namely conductivity and Hall effect.

Doping with either holes or electrons tends to destroy the anti-ferromagnetic ordering mentioned above, although some short-range order appears to remain in the superconducting region. On the basis of general physical and chemical arguments rather than specific detailed calculation, one can construct a schematic phase diagram. The Néel temperature  $T_N$  heralds the disappearance of the lower temperature antiferromagnetism:  $T_n$  turns out to be lowered by increased doping either with electrons ( $n$ ) or holes ( $p$ ). A semiconductor to metal transition occurs near the critical concentration for superconductivity, and the low-temperature magnetic properties in this region appear, loosely, to accord with a "spin glass" behaviour, with local moments frozen in random orientations.

As to symmetry between electrons and holes, present experimental evidence is that this is only qualitative. For example, in the specific high- $T_c$  doped material  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , the Néel temperature  $T_N$  falls extremely sharply with  $x$ , reaching zero at a value around 0.02. In practice, superconductivity concentrations lie in the range  $x=0.07-0.025$ . On the other hand, in the electron-doped compound  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , the antiferromagnetism does not disappear completely until  $x=0.14$ , and superconductivity

ity is confined to a narrow range up to  $x=0.18$ .

## 5.2. *Doped copper oxides: elementary electronic structure considerations*

As yet, the mechanism for high- $T_c$  superconductivity is not understood. What is already clear is that an essential preliminary to such understanding is a full study of the electronic structure of copper oxides. Of particular interest here is the nature of the charge carriers producing by doping these materials (see also March, 1992). Let us describe the important orbitals within a copper-oxygen plane. The singly occupied orbital in  $\text{Cu}^{2+}$  can be anticipated to be of  $3d_{x^2-y^2}$  character (see, for example, Cox, 1992). The interactions leading to magnetic order (superexchange referred to earlier) involve the in-plane oxygen  $2p_x$  and  $2p_y$  orbitals.

With these brief comments, we turn finally to Cooper pairing in the high- $T_c$  cuprates. Experiments of Gough and co-workers at Birmingham University (UK) demonstrate a charge  $2e$  from flux quantization measurements. However, the question as to the source of the attractive interaction which overcomes the Coulomb repulsion, and thereby leads to the formation of a bound Cooper pair of electrons (holes) is still a matter of controversy at the time of writing. Whereas in the celebrated Bardeen-Cooper-Schrieffer theory, the source of the attraction is known to be the electron-lattice vibration interaction, it seems now very likely that magnetism is an essential ingredient in understanding Cooper pairing in the cuprates. However, a full theory of the mechanism for high- $T_c$  superconductivity will surely involve intimately the solid-state chemistry of doped copper oxides, as well as the influence of magnetism in two-dimensional Cu—O planes.

To conclude this brief discussion of superconductivity, new materials, though with low  $T_c$ , have come from very surprising developments in organic chemistry. This progress testifies to the uniqueness of the bonding properties of C atoms. This is evidenced by the study of both small C clusters and especially by the so-called "European football"  $\text{C}_{60}$ . This is already of considerable importance for chemistry. Its relevance to superconductivity is that solid  $\text{K}_x\text{C}_{60}$ , with  $x \approx 3$ , exhibits such a property at low temperatures. This is because K contributes electrons which tend to localize on the surface of the "European football"  $\text{C}_{60}$ . An arbitrarily weak attractive interaction "switched on", between electrons localized on the "surface" of  $\text{C}_{60}$  leads to binding into a Cooper pair (Gedik and Ciraci, 1992; Holas and March, 1992). Again however, the detailed microscopic mechanism for the origin of the attractive interaction remains to be uncovered.

## 6. Conclusion

When Dirac wrote the words quoted at the start of the present article, quantum mechanics and among its many successes the explanation of how two neutral H atoms could form a stable chemical molecule  $\text{H}_2$ . But the chemist's concept of building blocks in the form of bonds or fragments has not subsequently been "explained" because Schrödinger's equation, inevitably, leads to a delocalized description of the electronic distribution in molecules and solids, a description that unfortunately is not the most useful representation for chemical purposes. By means of the three examples discussed here, the consistency of the chemical model with the predictions of Schrödinger's equation has been demonstrated.

Secondly, the total non-relativistic energy  $E(Z, N)$  for an atomic ion of nuclear charge

$Z_e$  and with  $N$  electrons can be regarded as a continuous function of  $Z$  but defined only at integral values of  $N$ . In the electron density description, however, the chemical potential which in principle can be regarded as a quantitative measure to supersede the chemist's electronegativity, requires a study of this energy  $E(Z, N)$  as a continuous function of  $N$  at least in the neighbourhood of the integral values of  $N$ .

Finally, the area of high temperature cuprates remains one in which the interaction between physics and chemistry is destined to play a crucial role. Is it possible, for example, in layered compounds, for injected electrons in adjacent sheets to pair and move coherently through the crystal. If so, materials like graphite and boron nitride deserve parallel studies. The fullerenes and fullerites remain a further area for chemical physics to deeply explore. Dirac (1929) may have been correct in principle. In practice the excitement in the interface between physics and chemistry is still with us, some 60 years on!

#### Acknowledgements

This MS was prepared as a result of the writer occupying the BBV Foundation Chair in the Winter of 1992. The author wishes to thank Professors J. A. Alonso and F. Flores for all the very fruitful collaboration over more than a decade between their research groups and his own in Oxford. The exceptional generosity my wife and I have received from them and from the BBV Foundation makes this expression of our warmest thanks seem pretty inadequate.

#### REFERENCES

- Alonso, J. A., and Balbás, L. C. (1987) in: *Structure and Bonding*, vol. 66, Springer-Verlag, Berlin, p. 41.
- Balbás, L. C.; Rubio, A.; Alonso, J. A.; March, N. H. and Borstel, G. (1988): *J. Phys. Chem. Solids*, 49, 1013.
- Balint-Kurti, G. G. and Karplus, M. (1974): *Orbital Theories of Molecules and Solids*, edited by N. H. March (Oxford: Clarendon Press), p. 250.
- Banyard, K. E. and March, N. H. (1961): *Acta Crystallographica*, 14, 357.
- Bednorz, J. G. and Müller, K. A. (1986): *Z. für Physik*, B, 64, 189.
- Bernal, M. J. M. and Massey, H. S. W. (1954): *Monthly Notices of the Astronomical Society*, 114, 172.
- Cox, P. A. (1992): *Transition metal oxides* (Oxford: University Press).
- Corless, G. K. and March, N. H. (1961): *Philosophical Magazine*, 6, 1285.
- Dagens, L.; Rasolt, M. and Taylor, R. (1975): *Physical Review*, B, 11, 2726.
- Dirac, P. A. M. (1929): *Proceedings of the Royal Society*, A, 123, 714.
- Fermi, E. (1928): *Zeitschrift für Physik*, 48, 73.
- Gedik, Z. and Ciraci, S. (1992): *Phys. Rev.*, B, 45, 8213.
- Heitler, W. and London, F. (1927): *Zeitschrift für Physik*, 44, 455.
- Hohenberg, P. C. and Kohn, W. (1964): *Physical Review*, B, 136, 864.
- Holas, A. and March, N. H. (1992): To be published.
- Hulthén L. (1935): *Zeitschrift für Physik*, 95, 789.
- Iczkowski, R. P. and Margrave, J. L. (1961): *Journal of American Chemical Society*, 83, 3547.
- Iñiguez, M. P.; Alonso, J. A.; Aller, M. A.



- and Balbás, L. C. (1986): *Phys. Rev.*, B, 34, 2152.
- Klopman, G. (1965): *J. Chem. Phys.*, 43, S124; 1968, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 223.
- Lundqvist, S. and March, N. H. (1983) (Editors): *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas* (New York: Plenum).
- March, N. H. (1982): *Journal of Chemical Physics*, 76, 1869.
- March, N. H. (1992 a): *Electron density theory of atoms and molecules*, (Academic Press: New York).
- March, N. H. (1992 b): *Phys. Chem. Liquids*, (in press), see also, "Superconductivity". Eds. Tunstall, D. P. and Barford, W. (Adam Hilger: Bristol 1992).
- McDonald, T. R. R. (1960). *Acta crystallographica*, 13, 113.
- Moffitt, W. (1951): *Proceedings of the Royal Society*, A, 210, 245.
- Mulliken, R. S. (1934): *Journal of Chemical Physics*, 2, 782; 1952, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 811.
- Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M. and Palke, W. E. (1978): *Journal of Chemical Physics*, 68, 3801.
- Pauling, L. (1939): *Nature of the Chemical Bond* (Ithaca, Cornell University Press).
- Pearson, R. G. (1963): *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533; 1966, *Science*, 151, 172; Ed: *Hard and soft acids and bases* (1973, Dowden, Hutchinson and Ross; Stroudsburg).
- Perrin, R. C.; Taylor, R. and March, N. H. (1975): *Journal of Physics*, F, 5, 1490.
- Stenhouse, B.; Grout, P. J.; March, N. H. and Wenzel, J. (1977): *Philosophical Magazine*, 36, 129.
- Thomas, L. H. (1926): *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Mathematical and Physical Sciences*, 23, 542.







## FUNDACION BBV

*SEDE Y CENTROS OPERATIVOS DE LA FUNDACION*

Alcalá, 16 - planta quinta  
28014 Madrid

374 89 39

Teléfs. (91): 374 89 59

374 89 38

Fax (91): 374 89 30

SEDE

**Plaza de San Nicolás, 4  
48005 Bilbao**

Gran Vía, 12 - planta segunda

48001 Bilbao

487 52 52

Teléfs. (94): 487 44 79

487 44 73

Fax (94): 423 44 18