

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)Química Cuántica

Energías de Ionización (I) y afinidades electrónicas (A):

I: energía necesaria para remover un electrón de un orbital atómico o molecular (lo mas frecuente: del HOMO en la primera ionización)

A: ganancia de energía debida a la ganancia de un electrón (lo mas frecuente: llega al LUMO)

Aproximación más simple:

$$I = -E_{HOMO}(g_N)$$

$$A = -E_{LUMO}(g_N)$$

Aproximación Δ SCF:

$$I = E_{N-1}(g_N) - E_N(g_N)$$

$$A = E_N(g_N) - E_{N+1}(g_N)$$

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)Química Cuántica

Sentido físico del potencial químico DFT:

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

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

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

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

$$\mu^{DFT} = \left[\frac{\partial E}{\partial \rho} \right]_v$$

$$\mu^{clásico} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{ot}}$$

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

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

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

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

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

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)Química Cuántica**Potencial químico:**

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

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

La diferencia en electronegatividades conlleva a la transferencia electrónica

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

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

La energía de estabilización es proporcional a su cuadrado

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

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

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)Química Cuántica

Recordemos:

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

$$\text{Y como} \quad \int \rho(r) dr = N$$

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

Potencial químico:

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

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

Dureza del sistema molecular

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

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

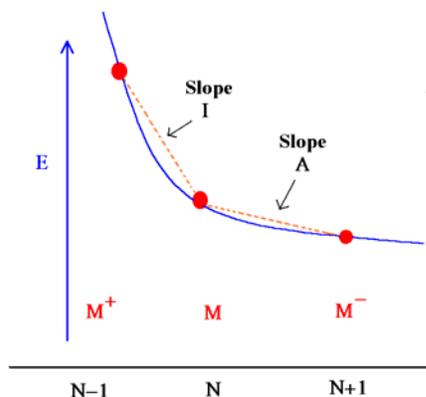
Función de Fukui

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

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)Química Cuántica

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

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



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

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

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

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)Química Cuántica**Dureza y blandura:**

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

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

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

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

Desde un punto de vista práctico puede obtenerse como:

$$\boxed{\eta \approx \frac{I - A}{2}}$$

Y para aislante o semiconductores la expresión anterior aproxima a:

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

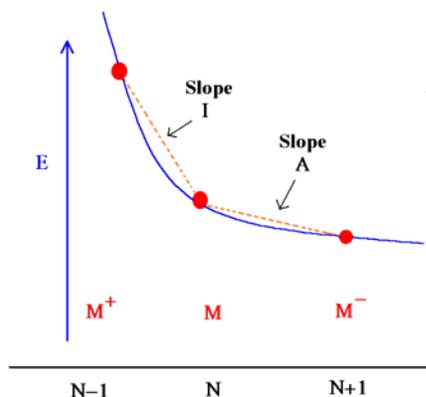
Desde un punto de vista químico las derivadas primera y segunda de la energía son las que revisten mayor importancia

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)Química Cuántica

Dureza y Blandura:

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

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



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

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

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

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

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)Química Cuántica**Índice Global de Electrofilicidad**

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

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

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

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

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

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

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

Substituyendo $\Delta N_{\text{máx}}$ en la ecuación para ΔE se obtiene:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

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

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

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)Química Cuántica

Los términos de dureza y blandura se utilizan en el vocabulario químico desde 1950, aunque el trabajo que introdujo estos términos se debe a Pearson en 1963. Sin embargo un consenso general en su significado no se alcanzó hasta 193 (Pearson)

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

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

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

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

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

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

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)Química Cuántica

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

El número de electrones transferidos puede calcularse según:

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

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

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

Donde *rxn* implica reacción del tipo:



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

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)Química Cuántica

Gázquez et al. propusieron los índices: poder electroatractor (ω^+) y poder electrodonador (ω^-):

$$\omega^+ = \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)}$$

$$\omega^- = \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)}$$

Tienen un comportamiento similar al de la primera energía de ionización y la afinidad electrónica, respectivamente.

Mientras que A e I miden la capacidad del sistema químico para aceptar o donar un electrón, ω^+ y ω^- miden la capacidad de aceptar o donar cantidades fraccionarias de carga.

Por ejemplo los compuestos con grupos polares pueden formar complejos débilmente enlazados con otros compuestos, y la interacción entre ellos usualmente tiene lugar por transferencia parcial de carga. Para evaluar estos casos donador-aceptor ω^+ and ω^- serían los índices más adecuados.

Gázquez, J. L.; Cedillo, A.; Vela, A. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1966-1970.
Gázquez, J. L. *J. Mex. Chem. Soc.* **2008**, *52*, 3-10.

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)Química CuánticaLa función de Fukui como índice de reactividad:

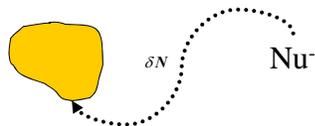
La función de Fukui es también derivada del potencial químico:

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

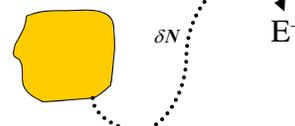
representa la sensibilidad del potencial químico frente a una perturbación externa.

Involucra la densidad electrónica del átomo en su frontera, en la región de valencia
representa el cambio de la densidad electrónica cuando el número de electrones cambia.

Una especie química que reacciona con un nucleófilo recibe electrones



Cuando la especie reacciona con un electrofilo pierde electrones



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

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)Química Cuántica

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

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

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

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

$$f^+(r) \approx \rho_{LUMO}(r) \xrightarrow{\text{derecha}} \text{Mide la reactividad hacia un agente nucleofílico}$$

$$f^-(r) \approx \rho_{HOMO}(r) \xrightarrow{\text{izquierda}} \text{Mide la reactividad hacia un agente electrofílico}$$

$$f^0(r) \approx \frac{1}{2}[\rho_{HOMO}(r) + \rho_{LUMO}(r)] \rightarrow \text{Mide la reactividad hacia un agente radicalico}$$

Son siempre positivas

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

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)Química Cuántica

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

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

Los valores deben ser positivos (< 0)

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

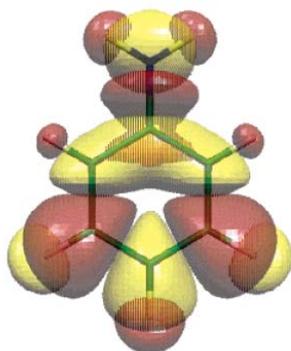
$$f_x^0 = \left[\frac{f_x^- + f_x^+}{2} \right] = \left[\frac{q_x(N-1) - q_x(N+1)}{2} \right]$$

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

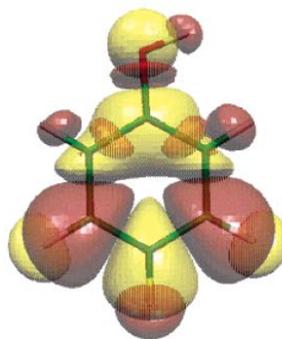
Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)Química Cuántica

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

Si Δf es mayor que cero el sitio es electrofílico (rojo)
Si Δf es menor que cero el sitio será nucleofílico (amarillo).



Anilina



Fenol