

*Reactividad química
en la teoría de funcionales de la densidad*

José L. Gázquez

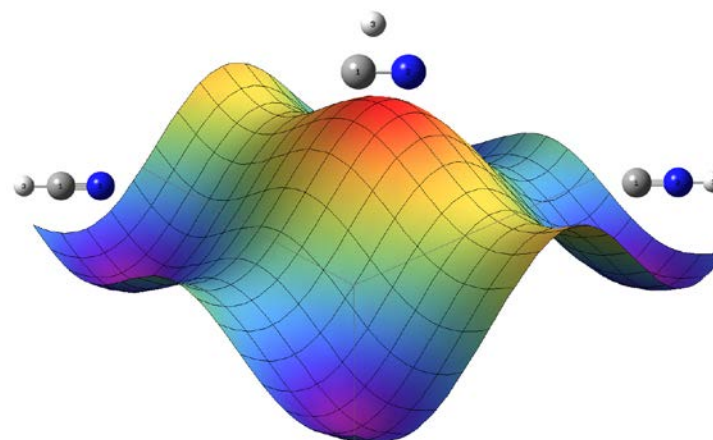
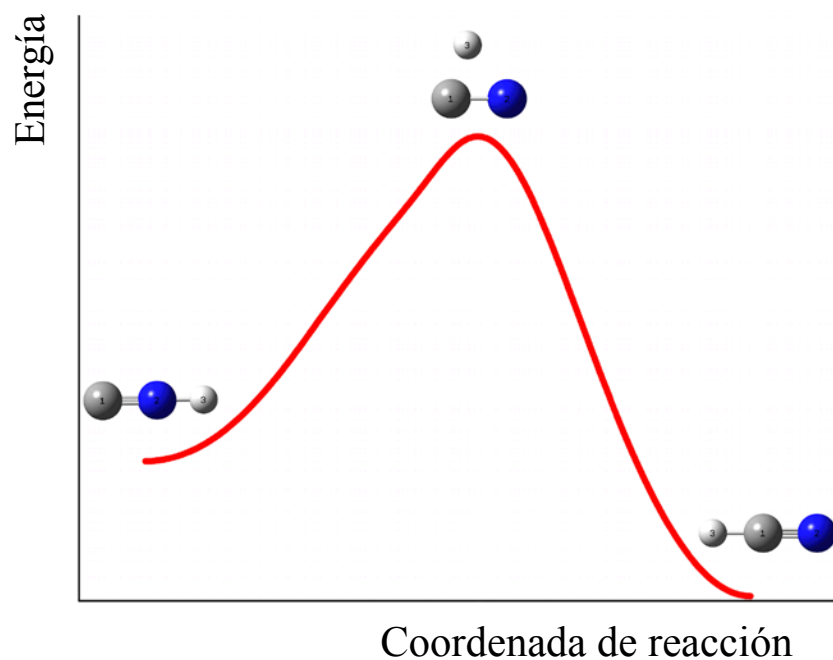
Escuela del CTTC
Trujillo, Peru
24 de septiembre de 2016

Contenido de la plática

1. Reactividad química inherente (conceptos intuitivos y principios).
2. El marco de la teoría de funcionales de la densidad.
3. Potencial químico (electronegatividad) y dureza.
4. Función de Fukui y descriptor dual.
5. Principios de reactividad química.
6. Expresiones dependientes de la temperatura.
7. Conclusiones.

Reactividad química

- Descripción de la trayectoria de una reacción (problema complejo)
 - ✓ Reactivos
 - ✓ Estado de transición
 - ✓ Productos



Reactividad química

➤ Reactividad química inherente

- ✓ Respuesta de una molécula al ataque de diferentes tipos de reactivos, tomando como punto de referencia la estructura electrónica de las especies aisladas.
- ✓ Permite inferir los productos.

➤ Conceptos intuitivos y principios de reactividad química

- ✓ A lo largo de los años, los químicos han establecido conceptos y principios para explicar la reactividad química inherente de las moléculas.

Algunos ejemplos de conceptos intuitivos

- Nucleófilo y electrófilo (Nucleofilicidad y electrofilicidad)
Ingold (1929)
- Electronegatividad
Pauling (1932)
- Dureza y blandura
Pearson (1963)

Algunos principios de reactividad química

- Principio de igualación de electronegatividades
Sanderson (1951)
- Principio de ácidos y bases duros y blandos
Pearson (1963)
- Principio de máxima dureza
Pearson (1987)
- Teoría de orbitales frontera
Fukui (1952)

Electronegatividad

- La electronegatividad mide la capacidad de un átomo o molécula para atraer electrones
- Escala relativa de electronegatividades de Pauling
 - ✓ Basada en energías de disociación
 - ✓ Le asigna al átomo de flúor el valor más grande de 4.0
- Escala absoluta desarrollada por Mulliken (1934)
 - ✓ Si dos sistemas tienen la misma electronegatividad entonces

$$I_A - A_B = I_B - A_A \quad \Rightarrow \quad I_A + A_A = I_B + A_B \quad \chi \approx -(I + A) / 2$$

- Generalización de Iczkowski y Margrave (1961)

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v$$

Principio de igualación de electronegatividades de Sanderson

- Si tenemos dos especies A y B tales que

$$\chi_A^0 > \chi_B^0$$

- Transferencia de carga - Sanderson (1951)

$$\chi_A = \chi_B = \chi_{AB}$$

- Ley de la media geométrica - Sanderson (1951)

$$\chi_{AB} = \left(\chi_A^0 \chi_B^0\right)^{1/2} \quad \chi_{Molécula} = \left(\chi_A^0 \chi_B^0 \cdots \chi_n^0\right)^{1/n}$$

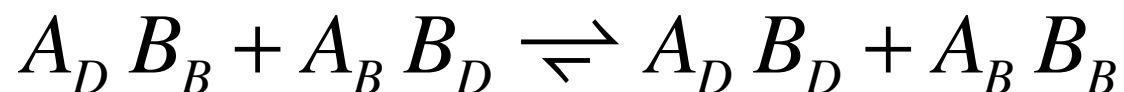
Principio de ácidos y bases duros y blandos de Pearson (1963)

- Dureza y blandura

η (dureza) S (blandura)

- Escala relativa de durezas y blanduras

- Reacciones ácido-base



- Conjetura:

- Los ácidos duros prefieren enlazarse con las base duras
- Los ácidos blandos prefieren enlazarse con las bases blandas

Principio de máxima dureza de Pearson (1987)

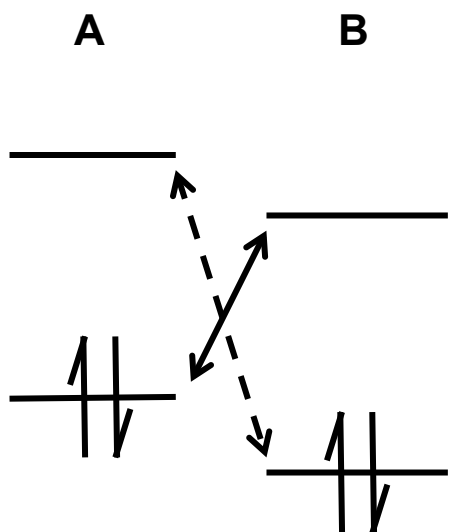
- Pareciera haber una regla en la naturaleza que hace que cuando los sistemas químicos interactúan entre sí, el resultado final corresponde a la situación en la que los productos adquieren la máxima dureza posible.

$$\Delta\eta \approx -\Delta E$$

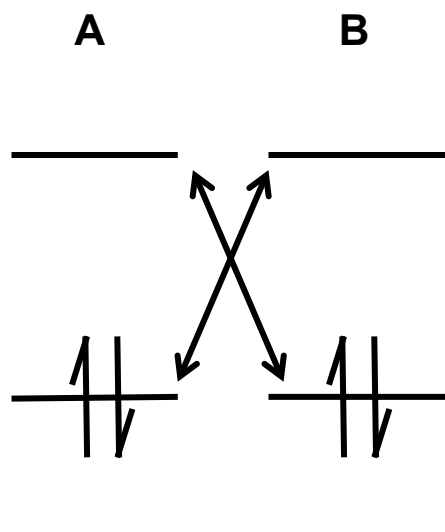
Teoría de orbitales de frontera – Fukui (1952)

➤ Orbitales de frontera

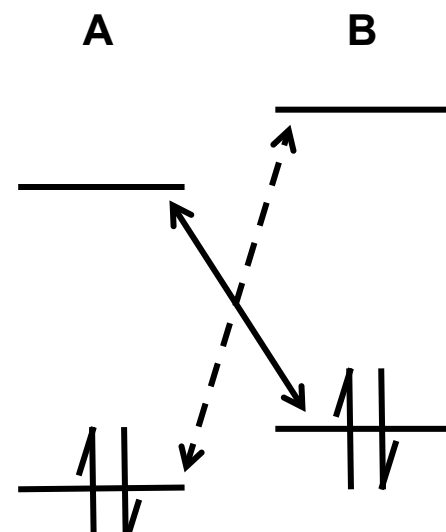
- ✓ Orbital ocupado de mayor energía (HOMO)
- ✓ Orbital desocupado de menor energía (LUMO)



Controlada por el HOMO de A



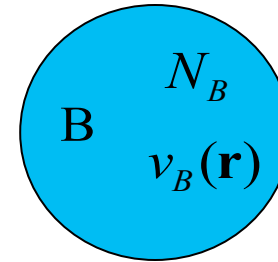
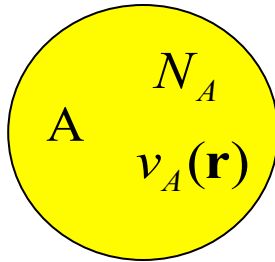
Controlada por el HOMO y el LUMO de A



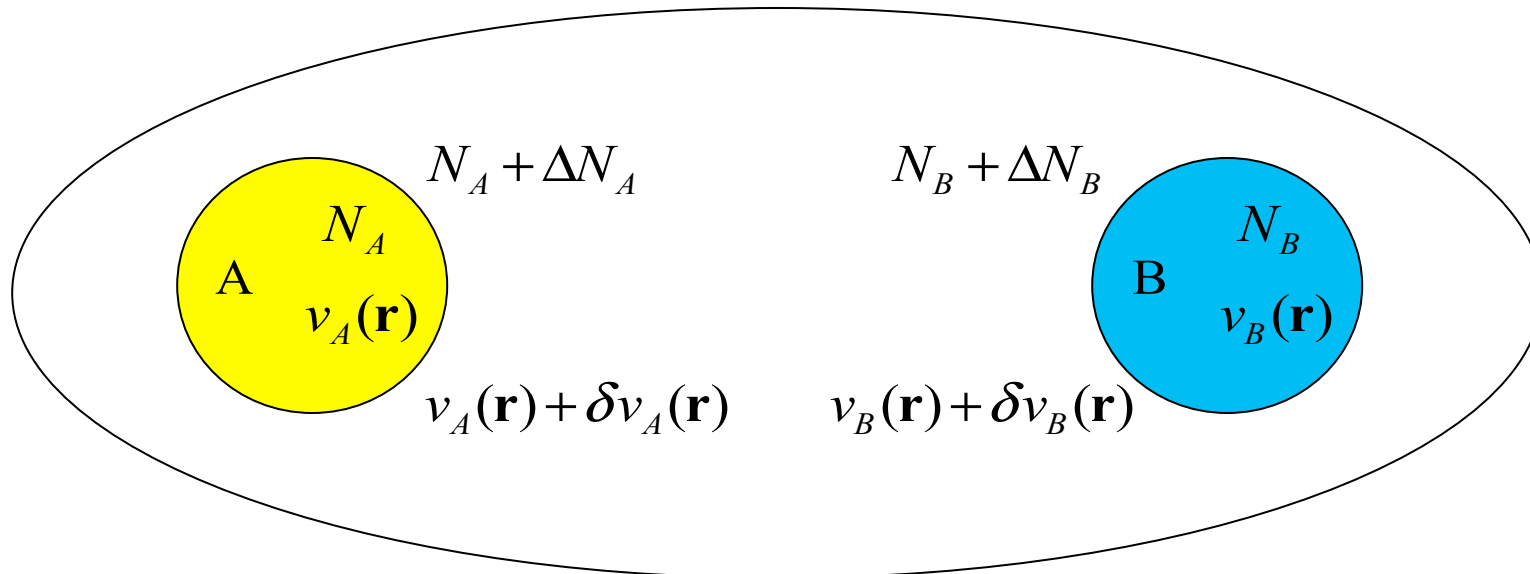
Controlada por el LUMO de A

Variables básicas para la reactividad química inherente

- Cuando A y B están aisladas una de la otra



- Cuando A y B están en presencia una de la otra



Reactividad química inherente

- **Funciones de respuesta**

Global

- **Cómo cambia la energía cuando cambia el número de electrones**
(derivadas de la energía con respecto al número de electrones a potencial externo constante).

Local

- **Cómo cambia la energía cuando cambia el potencial externo**
(derivadas de la energía con respecto al potencial externo a número de electrones constante).
- **Cómo cambia la energía cuando cambian el número de electrones y el potencial externo** (derivadas cruzadas de la energía con respecto al número de electrones y el potencial externo).

El marco de la teoría de funcionales de la densidad

- **Potencial químico y electronegatividad**

Parr, Donnelly, Levy y Palke (1978)

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r})$$

$$\mu = \delta E_v[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r}) = \delta F[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r})$$

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

μ - Potencial químico

χ - Electronegatividad

- **Dureza**

Parr y Pearson (1983)

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

Ecuaciones fundamentales para la descripción de un evento químico

$$E(N, v(\mathbf{r}]):$$

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

$$\mu(N, v(\mathbf{r}]):$$

$$d\mu = \eta dN + \int f(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad |d\mu| \text{ grande es bueno para la reactividad}$$

$$f^-(\mathbf{r}) \approx \rho_{HOMO}(\mathbf{r}) \quad \text{ataque electrofílico}$$

$$f^+(\mathbf{r}) \approx \rho_{LUMO}(\mathbf{r}) \quad \text{ataque nucleofílico}$$

$$\eta(N, v(\mathbf{r}]):$$

$$d\eta = \eta^{(1)} dN + \int \Delta f(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Funciones de respuesta

Global

Potencial químico (Electronegatividad)
Parr, Donnelly, Levy y Palke (1978)

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

Dureza química
Parr y Pearson (1983)

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

Local

Densidad electrónica

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

Función de Fukui
Parr y Yang (1984)

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

Descriptor dual
Morell, Grand y Toro (2005)

$$\left(\frac{\delta \eta}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N = \left(\frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial N^2} \right)_v = \Delta f(\mathbf{r})$$

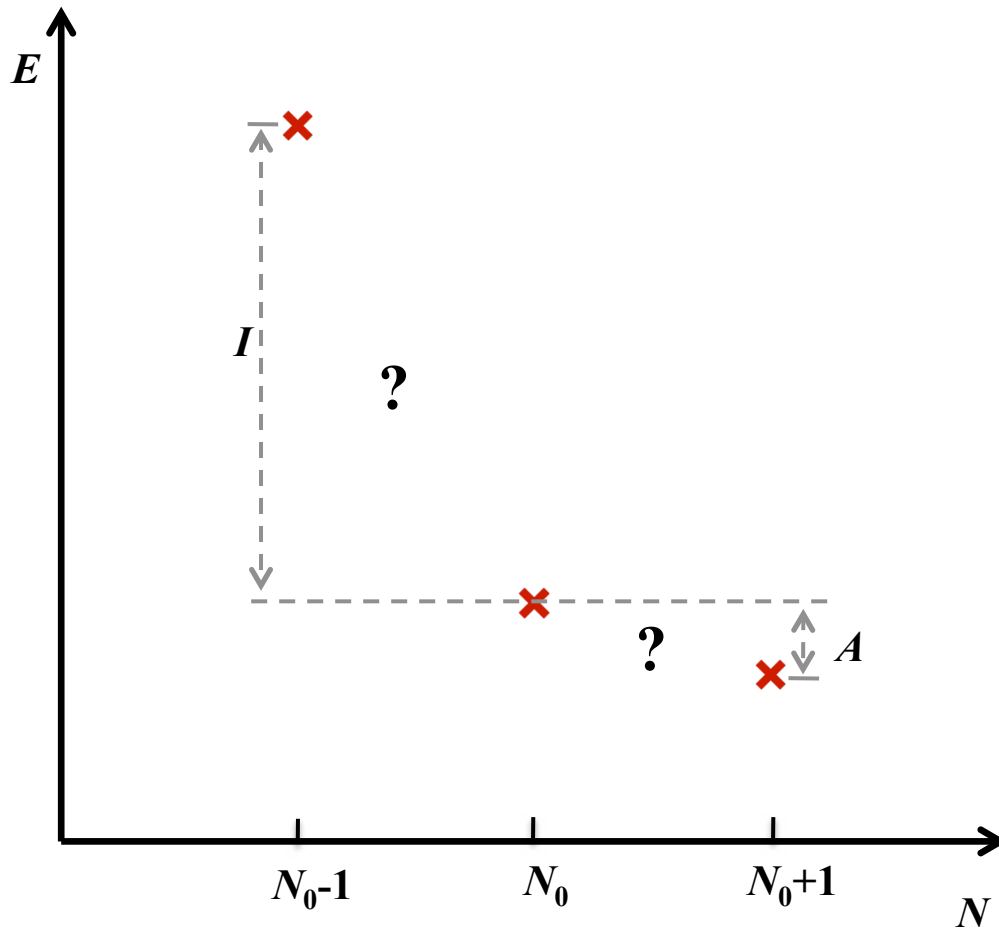
Funciones de respuesta

No-local

Función de respuesta lineal

$$\left(\frac{\delta^2 E}{\delta v(\mathbf{r}') \delta v(\mathbf{r})} \right)_N = \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')} \right)_N = P(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

Comportamiento de la energía en función del número de electrones



- N_0 es un número entero.
- En química es útil hablar de cantidades fraccionarias de carga.

Comportamiento de la energía y de la densidad electrónica en función del número de electrones a 0 K

Perdew, Parr, Levy y Balduz (1982)

Yang, Zhang y Ayers (2000)

$$0 < \tau < 1$$

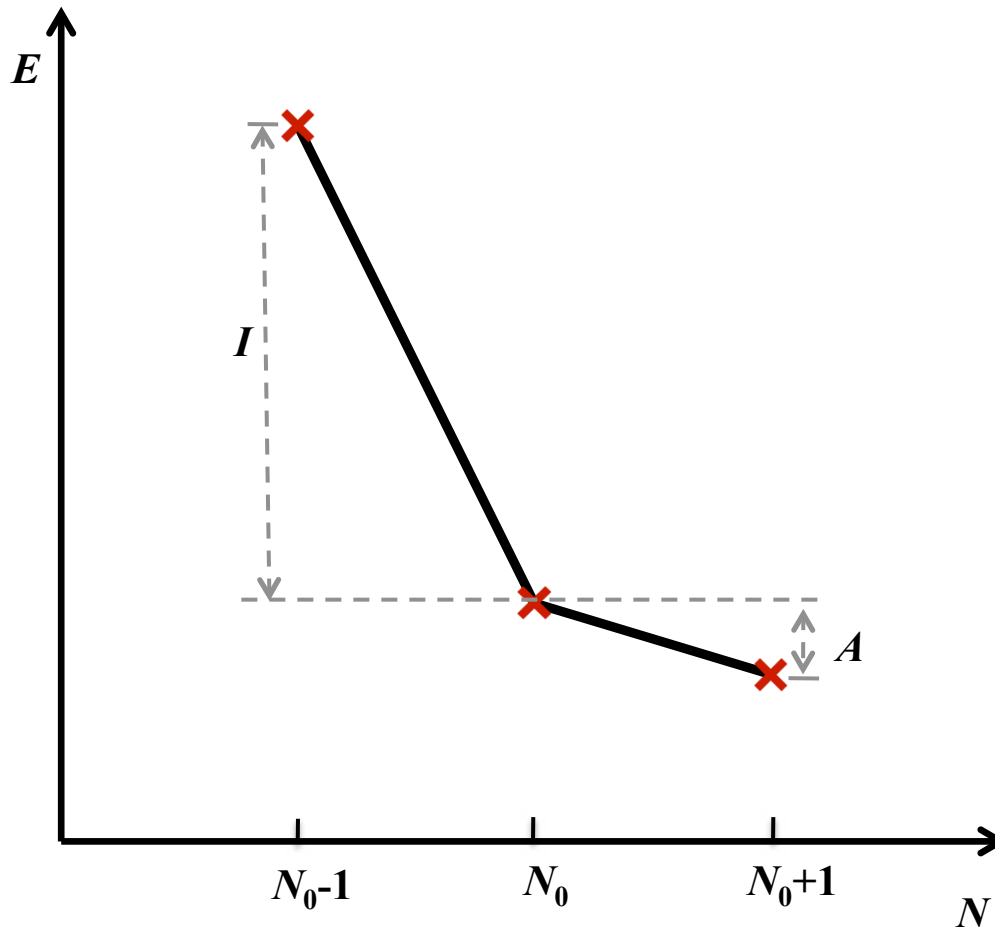
$$E_N = E_{N_0+\tau} = (1-\tau) E_{N_0} + \tau E_{N_0+1}$$

$$\rho_N(\mathbf{r}) = \rho_{N_0+\tau}(\mathbf{r}) = (1-\tau) \rho_{N_0}(\mathbf{r}) + \tau \rho_{N_0+1}(\mathbf{r})$$

$$N = (1-\tau) N_0 + \tau (N_0 + 1) = N_0 + \tau$$

Comportamiento de la energía en función del número de electrones

$$E_N = E_{N_0+\tau} = (1-\tau) E_{N_0} + \tau E_{N_0+1} \quad 0 < \tau < 1$$



Potencial químico

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

$$\mu^+ = -A \quad N_0 + \tau \rightarrow N_0$$

$$\mu^- = -I \quad N_0 - \tau \rightarrow N_0$$

Dureza

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

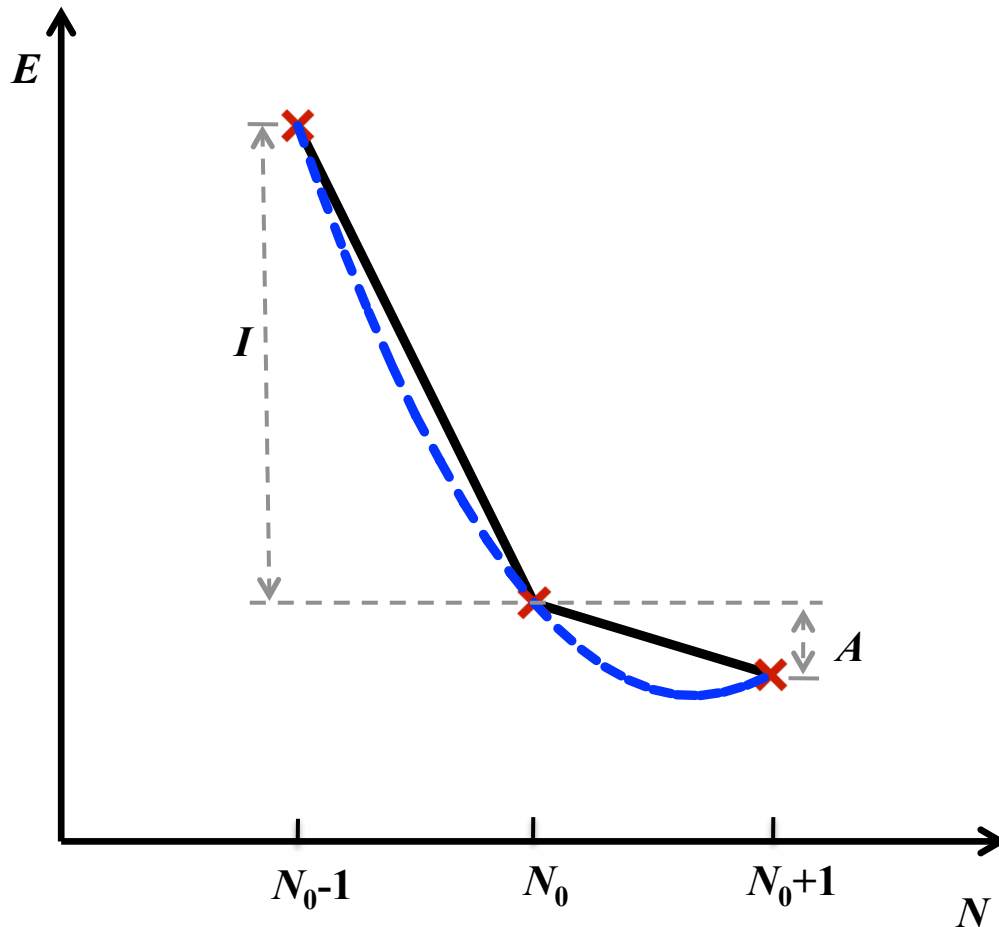
$$\eta(N) = (\mu^+ - \mu^-) \delta(N - N_0)$$

$$N_0 - 1 \leq N \leq N_0 + 1$$

Comportamiento de la energía en función del número de electrones

Interpolación cuadrática suave

Parr y Pearson (1983)



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

$$A = E(N_0) - E(N_0 + 1)$$

$$I = E(N_0 - 1) - E(N_0)$$

$$\mu = -(I + A) / 2$$

$$\eta = I - A$$

Derivadas de la energía y de la densidad

$$E_N = E_{N_0+\tau} = (1-\tau) E_{N_0} + \tau E_{N_0+1}$$

$$\rho_N(\mathbf{r}) = \rho_{N_0+\tau}(\mathbf{r}) = (1-\tau) \rho_{N_0}(\mathbf{r}) + \tau \rho_{N_0+1}(\mathbf{r})$$

Global

$$\mu^+ = E_{N_0+1} - E_{N_0} = -A$$

$$\mu^- = E_{N_0} - E_{N_0-1} = -I$$

$$\eta^{(N_0+x)} = (\mu^+ - \mu^-) \delta(x) = (I - A) \delta(x)$$

Local

$$f^+(\mathbf{r}) = \rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0}(\mathbf{r})$$

$$f^-(\mathbf{r}) = \rho_{N_0}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0-1}(\mathbf{r})$$

$$\Delta f^{(N_0+x)}(\mathbf{r}) = (f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r})) \delta(x)$$

Interpolación cuadrática suave

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

$$\Delta \rho(\mathbf{r}) = f^0(\mathbf{r}) \Delta N + \frac{1}{2} \Delta f(\mathbf{r}) (\Delta N)^2$$

$$\mu = -(I + A)/2 = -\chi$$

$$f^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} (f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r}))$$

$$\eta = I - A$$

$$\Delta f(\mathbf{r}) = f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r}) \quad 22$$

Derivadas de la energía y de la densidad

- Las discontinuidades de las derivadas son muy importantes desde el punto de vista químico.
 - La respuesta de un sistema a la donación de carga es diferente a la respuesta a la aceptación de carga.
- Los efectos de segundo orden son también muy importantes desde el punto de vista químico.
 - Muchas interacciones en química están dominadas, desde la perspectiva de perturbaciones, por efectos de segundo orden.
 - Por ejemplo, la respuesta inicial de la dureza que permite explicar las reglas de Woodward-Hoffmann (De Proft, Ayers, Fias y Geerlings (2006)).

Potencial químico electrónico

- Teoría de Funcionales de la Densidad

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{\text{Ext}}(\mathbf{r})$$


$$F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

- Restricción

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N$$

- Ecuación de Euler-Lagrange

$$\left(\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_v = \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = \mu$$



Potencial químico
(uniforme en todo el espacio)

Principio de igualdad de
potenciales químicos

Relación entre el potencial químico y la electronegatividad

- Generalización del concepto de electronegatividad

$$\chi \approx -\frac{I + A}{2}$$

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v$$

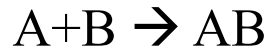
- Potencial químico - Parr et al. (1978)

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

$$\chi = -\mu$$

La igualación de electronegatividades es una igualación de potenciales químicos

Modelo simple de transferencia de carga



$$\Delta E_A = \mu_A^0 \Delta N_A + \frac{1}{2} \eta_A^0 (\Delta N_A)^2$$

$$\Delta E_B = \mu_B^0 \Delta N_B + \frac{1}{2} \eta_B^0 (\Delta N_B)^2$$

$$\Delta E_{Total} = \Delta E_A + \Delta E_B$$

➤ Minimizando la energía total con respecto a la carga transferida

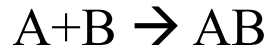
$$(\partial \Delta E_{Total} / \partial \Delta N)_v = 0$$

$$\Delta N = \Delta N_A = -\Delta N_B$$

$$\Delta N = (\mu_B - \mu_A) / (\eta_A + \eta_B)$$

$$\Delta E_{Total} = -\frac{1}{2} \frac{(\mu_B - \mu_A)^2}{(\eta_A + \eta_B)}$$

Igualación de potenciales químicos



$$\Delta E_A = \mu_A^0 \Delta N_A + \frac{1}{2} \eta_A^0 (\Delta N_A)^2$$

$$\Delta E_B = \mu_B^0 \Delta N_B + \frac{1}{2} \eta_B^0 (\Delta N_B)^2$$

$$\mu_A = \mu_A^0 + \eta_A^0 \Delta N_A$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + \eta_B^0 \Delta N_B$$

➤ Para la transferencia de carga que minimiza la energía

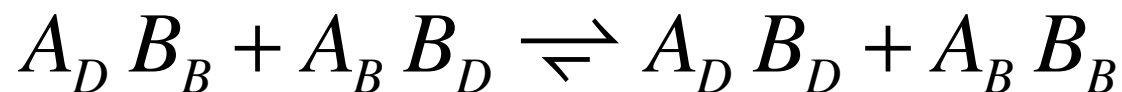
$$\mu_A = \frac{\mu_A^0 \eta_B^0 + \mu_B^0 \eta_A^0}{\eta_A^0 + \eta_B^0}$$

$$\mu_B = \frac{\mu_A^0 \eta_B^0 + \mu_B^0 \eta_A^0}{\eta_A^0 + \eta_B^0}$$

$$\mu_A = \mu_B$$

Principio de ácidos y bases duros y blandos de Pearson

➤ Ayers (2005)



$$\Delta U_{\text{reac}} = \Delta E_{A_D B_D} + \Delta E_{A_B B_B} - \Delta E_{A_D B_B} - \Delta E_{A_B B_D}$$

$$\Delta U_{\text{reac}} < 0 \quad \Rightarrow \quad \text{Principio HSAB}$$

$$\Delta E_{XY} = E_{XY} - E_X - E_Y \quad \Delta E_{XY} = -\frac{1}{2} \frac{(\mu_Y - \mu_X)^2}{(\eta_X + \eta_Y)}$$

Principio de ácidos y bases duros y blandos de Pearson

➤ Condiciones

$$\mu_A \equiv \mu_{A_D} = \mu_{A_B} < \mu_{B_D} = \mu_{B_B} \equiv \mu_B$$

$$\eta \equiv \eta_{A_S} = \eta_{B_S} \quad \eta_{A_D} = \eta_{B_D} = \xi \eta \quad \xi > 1$$

$$\Delta U = -\frac{(\mu_A - \mu_B)^2 (\xi - 1)^2}{4\eta\xi(\xi + 1)} < 0$$

$$\Delta U_{\text{reac}} < 0 \quad \Rightarrow \quad \text{Principio HSAB}$$

Principio de máxima dureza

Gázquez, Vela y Chattaraj (2013)

- Cambiar el punto de referencia del desarrollo a la posición final de equilibrio, en lugar de la posición inicial cuando están aisladas las especies

$$\Delta N_A = -\Delta N_B$$

$$\Delta E_{Total} = \Delta E_A + \Delta E_B$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{Total} &= (\mu_A - \mu_B) \Delta N_A - \frac{1}{2} (\eta_A + \eta_B) \Delta N_A^2 \\ &+ \frac{1}{6} (\eta_A^{(3)} - \eta_B^{(3)}) \Delta N_A^3 - \frac{1}{24} (\eta_A^{(4)} + \eta_B^{(4)}) \Delta N_A^4 \dots \\ &+ \text{términos que dependen de cambios en el potencial externo} \end{aligned}$$

Principio de máxima dureza

- Tomar en cuenta que en el equilibrio todas las derivadas con respecto al número de electrones se igualan

$$\mu_A = \mu_B = \mu$$

$$\eta_A = \eta_B = \eta$$

$$\eta_A^{(3)} = \eta_B^{(3)} = \eta^{(3)}$$

$$\eta_A^{(4)} = \eta_B^{(4)} = \eta^{(4)}$$

Principio de máxima dureza



$$\Delta E_{Total} = -\eta \Delta N_A^2 - \frac{1}{12} \eta^{(4)} \Delta N_A^4 - \dots$$

Ensamble gran canónico de tres estados

$$\psi_{N_0} \quad \psi_{N_0-1} \quad \psi_{N_0+1}$$

$$\Delta \langle N \rangle = \langle N \rangle - N_0 = \omega = \frac{1 - e^{-2\beta \Delta\mu}}{1 + e^{-\beta(A + \mu_{Bath})} + e^{-2\beta \Delta\mu}}$$

$$\Delta \langle E \rangle = \langle E \rangle - E_{N_0} = \frac{I e^{-2\beta \Delta\mu} - A}{1 + e^{-2\beta \Delta\mu} + e^{-\beta(\mu_{Bath} + A)}}$$

$$\Delta\mu = \mu_{Baño} - \mu_0 \quad \mu_0 = -(I + A) / 2$$

Potencial químico electrónico en el ensamble gran canónico de tres estados

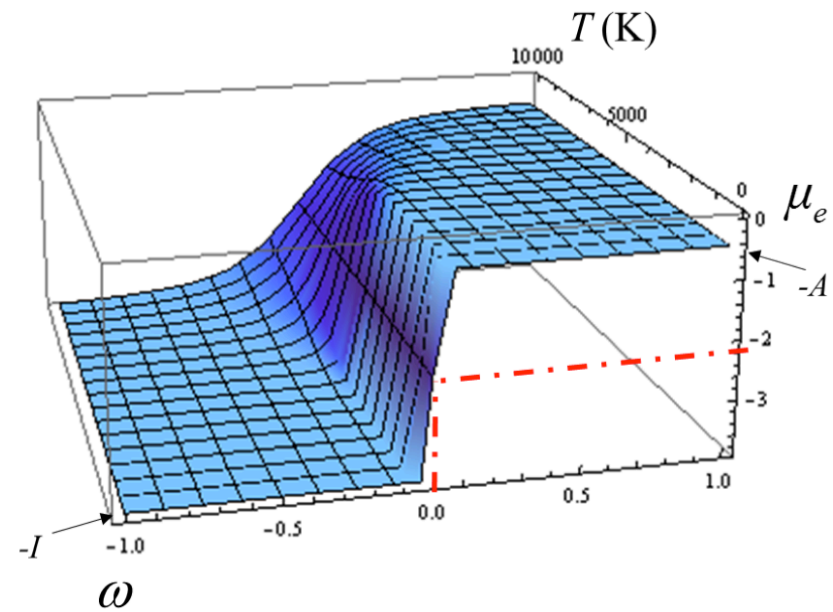
$$\mu_e = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, v(\mathbf{r})} = -\frac{(I+A)}{2} + \frac{(I-A)\omega}{2\alpha}$$

$$\alpha = \sqrt{\omega^2 - 4e^{-\beta(I-A)}(\omega^2 - 1)}$$

$$-I \leq \mu_e \leq -A$$

$$\alpha \xrightarrow{T \rightarrow 0} |\omega|$$

$$\mu_e = \begin{cases} -I & \omega = -1 \\ -(I+A)/2 & \omega = 0 \\ -A & \omega = 1 \end{cases}$$



Dureza química electrónica en el ensamble gran canónico

$$\mu_e = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, v(\mathbf{r})}$$

$$\eta_e = \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle^2} \right)_{T, v(\mathbf{r})}$$

Relación entre la dureza y la blandura

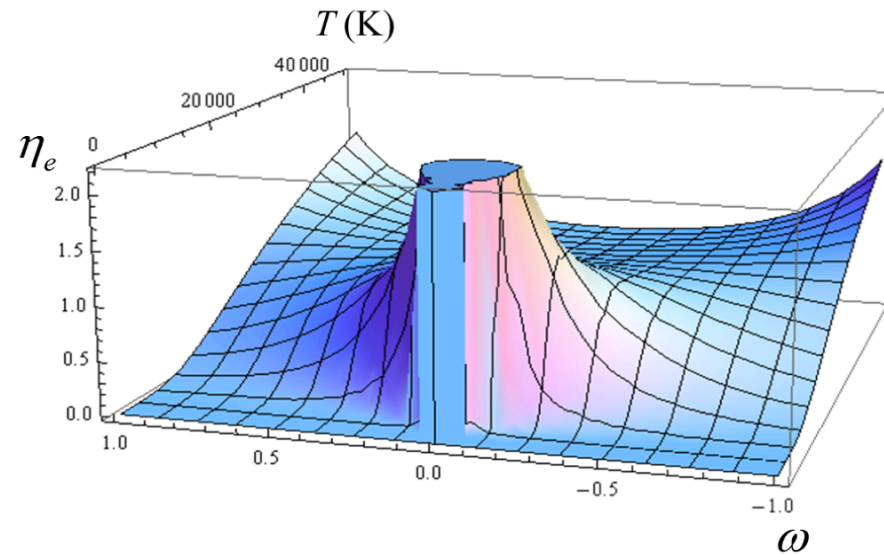
$$S = \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu_{Bath}} \right)_{T, v(\mathbf{r})} \quad \eta_e = \frac{1}{S} + T \left(\frac{\partial^2 S_T[\rho]}{\partial \langle N \rangle^2} \right)_{T, v(\mathbf{r})}$$

Dureza química electrónica en el ensamble gran canónico de tres estados

$$\eta_e = \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, v(\mathbf{r})} \equiv \left(\frac{\partial^2 \Delta \langle E \rangle}{\partial \omega^2} \right)_{T, v(\mathbf{r})} = (I - A) P(\omega)$$

$$P(\omega) = \frac{2 e^{-\beta(I-A)}}{\alpha^3}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \eta_e = (I - A) \delta(\omega)$$



Función de Fukui y descriptor dual

Generalización en el ensamble gran canónico de la función de Fukui y del descriptor dual

$$f_e(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, v(\mathbf{r})} \quad \Delta f_e(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial^2 \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle}{\partial \langle N \rangle^2} \right)_{T, v(\mathbf{r})}$$

$$f_e(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta \mu_e}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_{T, \langle N \rangle} - T \left[\frac{\partial}{\partial \langle N \rangle} \left(\frac{\delta S_T}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_{T, \langle N \rangle} \right]_{T, v(\mathbf{r})}$$

$$\Delta f_e(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta \eta_e}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_{T, \langle N \rangle} - T \left[\frac{\partial^2}{\partial \langle N \rangle^2} \left(\frac{\delta S_T}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_{T, \langle N \rangle} \right]_{T, v(\mathbf{r})}$$

Función de Fukui y descriptor dual en ensamble gran canónico de tres estados

$$f_e(\mathbf{r}) = \frac{f^-(\mathbf{r}) + f^+(\mathbf{r})}{2} - \frac{f^-(\mathbf{r}) - f^+(\mathbf{r})}{2} \frac{\omega}{\alpha}$$

$$\alpha \xrightarrow{T \rightarrow 0} |\omega|$$

$$f_e(\mathbf{r}) = \begin{cases} f^-(\mathbf{r}) & \omega = -1 \\ (f^-(\mathbf{r}) + f^+(\mathbf{r})) / 2 & \omega = 0 \\ f^+(\mathbf{r}) & \omega = 1 \end{cases}$$

$$\Delta f_e(\mathbf{r}) = [f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r})] \left(\frac{2e^{-\beta(I-A)}}{\alpha^3} \right)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta f_e(\mathbf{r}) = [f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r})] \delta(\omega)$$

Conclusiones

- El potencial químico y la dureza, junto con la función de Fukui y el descriptor dual, son conceptos fundamentales para racionalizar un conjunto de principios muy importantes en la descripción y análisis de la reactividad química.
- El potencial químico y la dureza, junto con un modelo simple de transferencia de carga, permiten abordar de manera unificada diversas interacciones químicas.
- Los efectos de la temperatura son apreciables en sistemas cuya dureza (band gap) es comparable a kT , o cuando T es del orden de 1000 a 2000 K.
- El potencial químico electrónico es igual al potencial químico del baño sólo a $T=0$ K.
- La dureza y la blandura no son inversos uno del otro a temperaturas diferentes de 0 K.
- Recientemente, Miranda-Quintana y Ayers han mostrado la importancia de incorporar los cambios que ocurren en el potencial químico y en la dureza entre especies interactuantes.