



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

**“Descriptores de reactividad química para especies interactuantes
en la teoría de funcionales de la densidad”**

T E S I S

Que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (Química)

P R E S E N T A

M. Q. B. Maurizio Alejandro Pantoja Hernández

Matrícula: 2192802969
mauaph92@hotmail.com

DIRECTOR DE TESIS

Dr. José Luis Gázquez Mateos

JURADO

Presidente

Dr. Alberto Marcial Vela Amieva

Secretaria

Dra. Rubicelia Vargas Fosada

Vocal

Dra. Myrna Hernández Matus

Vocal

Dr. Marcelo Enrique Galván Espinosa

Vocal

Dr. Joel Ireta Moreno

Iztapalapa, Ciudad de México, a 18 de diciembre de 2023.

Agradecimientos

Esta tesis se llevó a cabo gracias al apoyo proporcionado por

La beca de Doctorado proporcionada por CONAHCYT, CVU 712187.

La Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.

El Posgrado en Química de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.

El Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.

El Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo (LSVP) de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, y el Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto Desempeño (LANCAD).

Me gustaría agradecer a

El Dr. José Luis Gázquez Mateos por haberme guiado y apoyado durante el proceso de realización de este proyecto de tesis, por todos los conocimientos que me ha transmitido, sus sabios consejos y su comprensión.

Mis sinodales por sus consejos y sugerencias, lo cuales contribuyeron a la mejora de este trabajo de tesis.

Los profesores que me impartieron clases durante mi estancia en el Posgrado en Química por los conocimientos proporcionados, los cuales resultaron de gran importancia para la realización de este trabajo de tesis.

Mis compañeros del Área de Fisicoquímica Teórica por su apoyo en diferentes momentos de mi estancia en el Doctorado.

Mi familia por su cariño y por todo el apoyo incondicional que me han brindado durante la realización de mis estudios de Doctorado y, en general, durante todas las etapas de mi vida.

Índice general

Resumen	1
1. Introducción	2
1.1. Reactividad química inherente	2
1.2. Teoría de funcionales de la densidad conceptual	6
1.3. Comportamiento de la energía y la densidad electrónica respecto al número de electrones	10
1.4. Descriptores de reactividad química a temperatura finita dentro del ensamble gran canónico	14
1.5. Descriptores de reactividad química para especies interactuantes	20
2. Objetivos	25
2.1. General	25
2.2. Específicos	25
3. Descriptores de reactividad química para especies interactuantes dentro del ensamble gran canónico	26
4. Descriptores de reactividad química para especies interactuantes en el modelo de las dos parábolas	32
5. Descriptores de reactividad química para especies interactuantes en la teoría de funcionales de la densidad conceptual a temperatura cero	38
5.1. Enfoque perturbativo a primer orden en la teoría de funcionales de la densidad conceptual a temperatura cero	38
5.2. Modelo simple de transferencia de carga para especies interactuantes	49
6. Determinación de los parámetros perturbativos en las expresiones de los descriptores para especies interactuantes	54
7. Aplicación de los descriptores para especies interactuantes en interacciones químicas	59
7.1. Reacción de adición electrofílica de cloruro de hidrógeno a etenos sustituidos	60
7.2. Reacción de protonación de anilinas sustituidas	79

8. Conclusiones y perspectivas	86
Apéndices	91
A.1. Información sobre la estructura electrónica de los etenos sustituidos	91
A.2. Información sobre la estructura electrónica de las anilinas sustituidas	92
Bibliografía	93
Trabajos derivados de esta tesis	100

Índice de figuras

Figura 1	Comportamiento exacto de E como una función de N a temperatura cero.	11
Figura 2	Reacción de adición electrofílica con orientación Markovnikov de HCl a distintos etenos sustituidos. Se consideraron los sustituyentes $R = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NHCH}_3, \text{NHOH}, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{NHNH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{F}$ y H .	61
Figura 3	Perfiles de correlación de la energía de activación (en kcal/mol) con el potencial químico (en hartrees) en los etenos sustituidos, para los casos (a) no perturbado, (b) perturbado con dos parámetros y (c) perturbado con cuatro parámetros.	64
Figura 4	Perfiles de correlación de la energía de activación (en kcal/mol) con la dureza (en hartrees) en los etenos sustituidos, para los casos (a) no perturbado, (b) perturbado con dos parámetros y (c) perturbado con cuatro parámetros.	66
Figura 5	Perfiles de correlación de la energía de activación (en kcal/mol) con el potencial químico local condensado a los átomos (en hartrees), calculado en el C1 de los etenos sustituidos, para los casos (a) no perturbado, (b) perturbado con dos parámetros y (c) perturbado con cuatro parámetros.	70
Figura 6	Perfiles de correlación de la energía de activación (en kcal/mol) con la dureza local condensada a los átomos (en hartrees), calculada en el C1 de los etenos sustituidos, para los casos (a) no perturbado, (b) perturbado con dos parámetros y (c) perturbado con cuatro parámetros.	72
Figura 7	Perfiles de correlación de la energía de activación (en kcal/mol) con el kernel del potencial químico condensado a los átomos (en hartrees), calculado en el enlace C1=C2 de los etenos sustituidos, para los casos (a) no perturbado, (b) perturbado con dos parámetros y (c) perturbado con cuatro parámetros.	76
Figura 8	Perfiles de correlación de la energía de activación (en kcal/mol) con el kernel de la dureza condensado a los átomos (en hartrees), calculado en el enlace C1=C2 de los etenos sustituidos, para los casos (a) no perturbado, (b) perturbado con dos parámetros y (c) perturbado con cuatro parámetros.	78
Figura 9	Reacción de protonación de anilinas sustituidas. Se consideraron los sustituyentes $R = \text{H}, m\text{-NH}_2, m\text{-Br}, m\text{-CN}, m\text{-Cl}, m\text{-F}, m\text{-OH}, m\text{-OCH}_3, m\text{-NO}_2, p\text{-NH}_2, p\text{-Br}, p\text{-CN}, p\text{-Cl}, p\text{-F}, p\text{-OH}, p\text{-OCH}_3$ y $p\text{-NO}_2$.	79
Figura 10	Perfiles de correlación del $\text{p}K_a$ con el potencial químico (en hartrees) en las anilinas sustituidas, para los casos (a) no perturbado, y (b) perturbado con dos parámetros.	82

Figura 11	Perfiles de correlación del pK_a con el potencial químico local condensado a los átomos (en hartrees), calculado en el N del grupo amino de las anilinas sustituidas, para los casos (a) no perturbado, y (b) perturbado con dos parámetros.	84
Figura A.1.	Reacción de adición electrofílica con orientación Markovnikov de HCl a distintos etenos sustituidos. Se consideraron los sustituyentes R = NH ₂ , OH, CH ₃ , OCH ₃ , NHCH ₃ , NHOH, N(CH ₃) ₂ , NHNH ₂ , CH ₂ CH ₃ , F y H.	91
Figura A.2.	Reacción de protonación de anilinas sustituidas. Se consideraron los sustituyentes R = H, <i>m</i> -NH ₂ , <i>m</i> -Br, <i>m</i> -CN, <i>m</i> -Cl, <i>m</i> -F, <i>m</i> -OH, <i>m</i> -OCH ₃ , <i>m</i> -NO ₂ , <i>p</i> -NH ₂ , <i>p</i> -Br, <i>p</i> -CN, <i>p</i> -Cl, <i>p</i> -F, <i>p</i> -OH, <i>p</i> -OCH ₃ y <i>p</i> -NO ₂ .	92

Índice de tablas

Tabla 1	Expresiones dependientes de la temperatura para las funciones de respuesta consideradas en este trabajo (para cada descriptor, la segunda fila en cada llave es la aproximación con orbitales de frontera de la cantidad de arriba).	19
Tabla 2	Valores de γ y ξ (segunda y tercera columnas de izquierda a derecha) calculados con el modelo de dos parámetros independientes, y de γ_A^{Do} , ξ_A^{Do} , γ_B^{Ac} y ξ_B^{Ac} (cuarta a séptima columnas) calculados con el modelo de cuatro parámetros, utilizados para determinar a los descriptores para especies interactuantes en los etenos sustituidos.	62
Tabla 3	Valores del potencial químico (en hartrees) no perturbado y perturbado calculados para los etenos sustituidos, y energías de activación (en kcal/mol) asociadas a la reacción para estos. Los compuestos están ordenados de menor a mayor E_{act} .	63
Tabla 4	Valores de la dureza (en hartrees) no perturbada y perturbada calculados para los etenos sustituidos, y energías de activación (en kcal/mol) asociadas a la reacción para estos. Los compuestos están ordenados de menor a mayor E_{act} .	65
Tabla 5	Valores del potencial químico local condensado a los átomos (en hartrees) no perturbado y perturbado en el C1 de los etenos sustituidos, y energías de activación (en kcal/mol) asociadas a la reacción para estos. Los compuestos están ordenados de menor a mayor E_{act} .	69
Tabla 6	Valores de la dureza local condensada a los átomos (en hartrees) no perturbada y perturbada en el C1 de los etenos sustituidos, y energías de activación (en kcal/mol) asociadas a la reacción para estos. Los compuestos están ordenados de menor a mayor E_{act} .	71
Tabla 7	Valores del kernel del potencial químico condensado a los átomos (en hartrees) no perturbado y perturbado en el enlace C1=C2 de los etenos sustituidos, y energías de activación (en kcal/mol) asociadas a la reacción para estos. Los compuestos están ordenados de menor a mayor E_{act} .	75
Tabla 8	Valores del kernel de la dureza condensado a los átomos (en hartrees) no perturbado y perturbado en el enlace C1=C2 de los etenos sustituidos, y energías de activación (en kcal/mol) asociadas a la reacción para estos. Los compuestos están ordenados de menor a mayor E_{act} .	77
Tabla 9	Valores de γ y ξ utilizados para cuantificar a los descriptores para especies interactuantes en las anilinas sustituidas.	80

Tabla 10	Valores del potencial químico (en hartrees) calculados para las anilinas sustituidas, y valores del pK_a asociados a la reacción para dichos sistemas. Los compuestos están ordenados de mayor a menor pK_a .	81
Tabla 11	Valores del potencial químico local condensado a los átomos (en hartrees) en el N del grupo amino de las anilinas sustituidas, y valores del pK_a asociados a la reacción para dichos sistemas. Los compuestos están ordenados de mayor a menor pK_a .	83
Tabla A.1.	Eigenvalores y funciones de Fukui condensadas a los átomos de los orbitales de frontera para los etenos sustituidos, el cloruro de hidrógeno, y los productos de la reacción de adición electrofílica con orientación Markovnikov de este último a dichos etenos. Los cálculos fueron realizados con el funcional de intercambio y correlación PBE0 y la base 6-311G**.	91
Tabla A.2.	Eigenvalores y funciones de Fukui condensadas a los átomos de los orbitales de frontera para las anilinas sustituidas y los productos de la reacción de protonación a estas. Los cálculos fueron realizados con el funcional de intercambio y correlación PBE0 y la base 6-311G**.	92

Lista de abreviaturas y símbolos

A	Afinidad electrónica
C-DFT (por sus siglas en inglés)	Teoría de funcionales de la densidad conceptual (<i>Conceptual Density Functional Theory</i>)
DFT (por sus siglas en inglés)	Teoría de funcionales de la densidad (<i>Density Functional Theory</i>)
E	Energía electrónica
E_{act}	Energía de activación
$f(\mathbf{r})$	Función de Fukui
$F[\rho(\mathbf{r})]$	Funcional universal de Hohenberg y Kohn
\hat{H}	Operador hamiltoniano
HOMO (por sus siglas en inglés)	Orbital molecular ocupado de más alta energía (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
I	Potencial de ionización
k_B	Constante de Boltzmann
LUMO (por sus siglas en inglés)	Orbital molecular desocupado de más baja energía (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
N	Número de electrones
\hat{P}_R	Operador de la perturbación al hamiltoniano del sistema aislado
PBE0	Funcional híbrido global con intercambio y correlación de Perdew, Burke y Ernzerhof, 25% de intercambio exacto, y cero parámetros ajustables
S	Blandura química
S_T	Entropía electrónica
T	Temperatura
$v(\mathbf{r})$	Potencial externo
$v^{pe}(\mathbf{r})$	Potencial electrostático
Z	Carga nuclear
$\delta(\omega)$	Delta de Dirac (en términos de la carga fraccional ω)
$\delta\rho(\mathbf{r})$	Corrección perturbativa a primer orden a la densidad electrónica
$\delta v(\mathbf{r})$	Cambio en el potencial externo
$\Delta f(\mathbf{r})$	Descriptor dual
ε	Corrección perturbativa a primer orden a la energía
ε_H	Eigenvalor del orbital molecular ocupado de más alta energía

ε_L	Eigenvalor del orbital molecular desocupado de más baja energía
η	Dureza química
$\eta(\mathbf{r})$	Dureza local
$\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$	Kernel de la dureza
μ	Potencial químico
$\mu(\mathbf{r})$	Potencial químico local
$\mu(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$	Kernel del potencial químico
Ξ	Función de partición del ensamble gran canónico
$\rho(\mathbf{r})$	Densidad electrónica
$\rho_H(\mathbf{r})$	Densidad electrónica del orbital molecular ocupado de más alta energía
$\rho_L(\mathbf{r})$	Densidad electrónica del orbital molecular desocupado de más baja energía
Φ	Función de onda
χ	Electronegatividad
ω	Cantidad de carga fraccional

Resumen

En el marco teórico de la teoría de funcionales de la densidad conceptual, el estudio de la reactividad química de las especies se lleva a cabo a través de descriptores que permiten medir la respuesta de propiedades como la energía y la densidad electrónica a cambios en dos variables fundamentales: el número de electrones y el potencial externo. Estos descriptores tradicionalmente son evaluados considerando únicamente la estructura electrónica de una especie dada cuando se encuentra aislada. Sin embargo, resulta intuitivo pensar que, al interactuar una especie con otra, se van a generar cambios en su estructura electrónica y, por lo tanto, se presentarán también cambios en los valores de sus descriptores de reactividad. Es por lo anterior, que en este trabajo se lleva a cabo la derivación, análisis y aplicación de descriptores de reactividad para una especie en presencia de otra, cuyas expresiones toman en cuenta las modificaciones generadas en el sistema debido a la interacción con otro. En primer lugar, se presenta una metodología basada en un enfoque perturbativo a primer orden dentro del marco teórico del ensamble gran canónico para la derivación de expresiones para especies interactuantes (perturbadas) del potencial químico, la dureza, la función de Fukui y el descriptor dual. Posteriormente, se muestra que dichas expresiones perturbadas pueden ser recuperadas haciendo uso del modelo de las dos parábolas para la carga fraccional, modificado para tomar en cuenta que la especie se encuentra en presencia de otra. Asimismo, se lleva a cabo un análisis de los descriptores perturbados dentro de la teoría de funcionales de la densidad conceptual a temperatura cero, el cual permite obtener un mayor conocimiento sobre los factores que afectan sus valores y sobre sus implicaciones interpretativas. Finalmente, se muestra un procedimiento para fijar los valores de los parámetros que aparecen en las expresiones de los descriptores perturbados, y se lleva a cabo la aplicación de estos descriptores, en conjunto con dicho procedimiento, en algunas interacciones químicas. Los resultados obtenidos muestran que, haciendo uso de los descriptores para especies interactuantes, es posible obtener una mejora en la descripción de la reactividad de los sistemas estudiados.

1. Introducción

1.1. Reactividad química inherente

La reactividad química inherente de una molécula se refiere a la respuesta que ésta presenta a la interacción con otros reactivos, en virtud únicamente de su estructura electrónica cuando se encuentra aislada. Conocer dicha reactividad inherente permite explicar y predecir tendencias de reactividad en diversos tipos de interacciones químicas, tanto a nivel global (para la molécula en su totalidad) como a nivel local (para los sitios dentro de la molécula) y no local (considerando, por ejemplo, enlaces). Es por ello que, a lo largo de los años, se han planteado de manera intuitiva diferentes conceptos y principios que buscan explicar la forma en que las especies responden de manera inherente ante el ataque de diferentes reactivos.

Uno de los conceptos más ampliamente utilizados para el análisis de interacciones en química, establecido inicialmente de manera intuitiva, es el de la electronegatividad (χ), definida por Pauling como¹ “el poder de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia sí mismo”. En 1932, este autor introdujo una escala relativa de electronegatividades^{1,2} basada en la diferencia observada entre las energías de enlace experimentales de moléculas diatómicas y las calculadas considerando a los enlaces como covalentes normales (sin contribuciones iónicas) que, para un enlace $X - Y$, están dadas por la media aritmética de las energías de los enlaces $X - X$ y $Y - Y$. De esta forma, haciendo uso de energías de enlace obtenidas a partir de datos experimentales de entalpías de reacción, Pauling asignó valores de χ a distintos átomos, tomando como referencia un valor de 2.1 para el hidrógeno¹, de manera que quedara asignado un valor de 4.0 para el flúor (aunque, en un principio, había utilizado un valor de cero para el hidrógeno²).

En 1934, Mulliken³ propuso una escala absoluta de electronegatividades con base en la suposición de que dos átomos X y Y tienen la misma electronegatividad si la energía necesaria para formar la especie X^+Y^- a partir de la diatómica $X-Y$ es la misma que para formar X^-Y^+ , esto es, $I_X - A_Y = I_Y - A_X$, donde I_X e I_Y son los potenciales de ionización de X y Y , respectivamente, y A_X y A_Y son sus afinidades electrónicas. Lo anterior implica que $I_X + A_X = I_Y + A_Y$ cuando las electronegatividades de X y Y son iguales, de manera que es posible definir a la electronegatividad absoluta de un átomo como

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad , \quad (1)$$

donde I es el primer potencial de ionización y A es la primera afinidad electrónica. Mulliken empleó el promedio en vez de la suma de I y A debido a que los valores de χ calculados con dicho promedio en átomos llevan a tendencias que se encuentran en muy buen acuerdo con otras escalas de electronegatividad, como la de Pauling.

Posteriormente, en 1961, Iczkowski y Margrave⁴ identificaron a la electronegatividad con el negativo de la derivada de la energía electrónica (E) respecto al número de electrones (N) con potencial externo ($v(\mathbf{r})$) constante,

$$\chi = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad ; \quad (2)$$

la derivada en esta ecuación corresponde a la pendiente de la curva de E contra N , para cualquier N . Los autores establecen la definición en la Ec. (2) debido a que ésta presenta la implicación de que la transferencia de carga desde un átomo con un valor dado de dicha pendiente hasta un átomo con un valor mayor de ésta (más electronegativo), ambas evaluadas para el estado neutro del átomo, resulta favorable energéticamente: el átomo aceptor se estabiliza al recibir carga en mayor medida de lo que se desestabiliza el donador al perderla. Un aspecto importante de la Ec. (2) es que se reduce a la definición de Mulliken de electronegatividad absoluta (Ec. (1)) si el comportamiento de E contra N se aproxima a través de una interpolación cuadrática suave entre los sistemas con $N_0 - 1$, N_0 y $N_0 + 1$ electrones (con N_0 entero). De esta forma, la Ec. (2) es una definición de electronegatividad absoluta.

Asociado con el concepto intuitivo de electronegatividad, se estableció el principio de igualación de electronegatividades, propuesto por Sanderson⁵ en 1951 para el estudio de longitudes de enlace. Según este principio, la posición de equilibrio a lo largo del tiempo de los electrones que forman un enlace covalente debe ser tal que la electronegatividad de ambos átomos involucrados en el enlace sea la misma. Esto implica que, si las electronegatividades de los átomos son inicialmente desiguales, se presenta un proceso en el que, por ajuste del radio de la esfera de electrones de ambos, la electronegatividad del átomo que tenía inicialmente un valor más alto de

ésta disminuye, y la del átomo que tenía inicialmente un valor menor aumenta, hasta que ambas se igualan.

Por otro lado, en 1963, Pearson⁶ introdujo una clasificación de ácidos y bases de Lewis en dos categorías: “blandos”, es decir, aquellos que presentan una alta polarizabilidad, y “duros”, los cuales son difícilmente polarizables. Pearson observó que los ácidos con características que los llevan a ser altamente polarizables, tales como un radio grande del átomo aceptor y carga débilmente positiva o neutra en éste, prefieren asociarse con las bases que también son polarizables, las cuales presentan un átomo donador con baja electronegatividad y fácilmente oxidable; por otro lado, los ácidos con características que los hacen poco polarizables, como un radio pequeño y una carga altamente positiva en el átomo aceptor, prefieren asociarse con bases que también son difícilmente polarizables, en las cuales el átomo donador presenta alta electronegatividad y es difícil de reducir^{6, 7}. Basándose en estas observaciones, Pearson propuso⁶⁻⁸ la generalización útil de que los ácidos duros prefieren asociarse con las bases duras y los ácidos blandos prefieren unirse a las bases blandas. Dicha generalización se conoce como el principio de ácidos y bases duros y blandos.

Posteriormente, en 1987, Pearson propuso⁷ de manera intuitiva la idea de que “parece haber una regla de la naturaleza según la cual las moléculas se arreglan a sí mismas para ser lo más duras posible”. Pearson llegó a esta conclusión basándose en observaciones empíricas de que, en el equilibrio, las especies tienden a favorecer geometrías que incrementan su dureza, y de que, en general, las especies duras son más estables (menos reactivas) que las blandas^{7, 9}. La idea anterior de Pearson dio origen a lo que se conoce como el principio de máxima dureza, que también puede enunciarse⁹ como que “en el equilibrio, las especies tienden a ser lo más duras posible”.

Una teoría de gran importancia en el análisis de la reactividad molecular inherente es la de orbitales de frontera, según la cual la interacción entre el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) de una molécula donadora y el orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) de una molécula aceptora resulta fundamental para la realización de los mecanismos de una gran variedad de reacciones^{10, 11}. Esta teoría tiene su origen en 1952, cuando Fukui propuso¹² el concepto de “electrones de frontera”, que son aquellos presentes en el HOMO y que se distinguen de los demás en el sentido de que juegan un papel decisivo en la activación química de una molécula. Esta

suposición se vio respaldada por estudios posteriores de Fukui y col., en los que encontraron que es posible predecir la regioselectividad de diversas reacciones^{10, 12, 13} a través de las densidades electrónicas del HOMO y el LUMO; de igual forma, Fukui fue capaz de explicar las trayectorias estereoquímicas de diversos procesos químicos a través de interacciones orbitales¹⁴.

Ahora bien, como punto de partida para la descripción matemática de la reactividad química inherente de una especie, es posible analizar su respuesta a la presencia de otro reactivo a través de dos variables fundamentales: el número de electrones (N) y el potencial externo ($v(\mathbf{r})$) (el cual es el potencial ejercido por los núcleos de una molécula sobre su sistema de electrones). Supóngase que se tienen dos moléculas A y B que van a interactuar entre ellas a través de una reacción química y que, en un principio, cuando ambas se encuentran aisladas, la molécula A tiene un número de electrones N_A y un potencial externo $v_A(\mathbf{r})$, mientras que la molécula B tiene un número de electrones N_B y un potencial externo $v_B(\mathbf{r})$. Entonces, al inicio de la interacción entre las moléculas, se puede observar, por un lado, que el potencial sentido por los electrones de una de ellas se ve modificado por la presencia de la otra, ya que dichos electrones ahora están sujetos, no sólo al potencial debido a sus propios núcleos, sino también al generado por los núcleos y los electrones de la otra molécula, de manera que el potencial externo de las moléculas cambia a $v_A(\mathbf{r}) + \delta v_A(\mathbf{r})$ y $v_B(\mathbf{r}) + \delta v_B(\mathbf{r})$. Por otro lado, puede producirse una transferencia de electrones entre ambos sistemas durante la reacción, de manera que su número de electrones cambia a $N_A + \Delta N_A$ y $N_B + \Delta N_B$. Como se verá posteriormente, en la conocida como teoría de funcionales de la densidad conceptual, el estudio de la reactividad de las especies se lleva a cabo haciendo uso de funciones de respuesta que miden los cambios en propiedades como la energía y la densidad electrónica con respecto a las dos variables fundamentales mencionadas antes. Dichas funciones de respuesta permiten, además, proporcionar definiciones matemáticas sólidas para los conceptos intuitivos de reactividad descritos anteriormente.

1.2. Teoría de funcionales de la densidad conceptual

Es posible proporcionar un marco teórico formal a conceptos de reactividad química inherente introducidos inicialmente de manera intuitiva haciendo uso de la teoría de funcionales de la densidad (DFT, *density functional theory*). A partir de la identificación de variables fundamentales de esta teoría con dichos conceptos intuitivos, fue posible generar un lenguaje completo de descriptores para el estudio de la reactividad inherente de las especies, dando lugar a la conocida como teoría de funcionales de la densidad conceptual (C-DFT, *conceptual density functional theory*). A continuación, se describirá de manera breve cómo se llevó a cabo lo anterior.

La DFT establece, a través del primer teorema de Hohenberg y Kohn¹⁵ de 1964, que la densidad de probabilidad electrónica ($\rho(\mathbf{r})$) determina tanto al número de electrones (N) como al potencial externo ($v(\mathbf{r})$) y, por lo tanto, determina al hamiltoniano, a la función de onda, a la energía (E), y a todas las demás propiedades del sistema. Dado esto, es posible escribir a la E electrónica del estado basal en términos de $\rho(\mathbf{r})$ como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad , \quad (3)$$

donde el término $F[\rho(\mathbf{r})]$ es conocido como el funcional universal, y contiene a la energía cinética de los electrones y a la energía de interacción electrón-electrón, las cuales no dependen de $v(\mathbf{r})$. De acuerdo con el principio variacional de la DFT (segundo teorema de Hohenberg y Kohn¹⁵), es posible determinar a la E exacta del estado basal de un sistema químico por minimización del funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$, bajo la restricción de que $\rho(\mathbf{r})$ integre sobre todo el espacio a N , esto es, $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$. Esta restricción se aplica en la ecuación de estado estacionario de $E[\rho(\mathbf{r})]$ a través de un multiplicador de Lagrange μ , dando como resultado la ecuación de Euler-Lagrange de la DFT,

$$\left(\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} = \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = \mu \quad . \quad (4)$$

El multiplicador de Lagrange μ recibe el nombre de potencial químico electrónico y es característico del sistema de interés. Dicho potencial químico mide la tendencia de escape de los

electrones desde un sistema dado. Los electrones fluyen desde un sistema con μ alto hasta uno con μ bajo, hasta que μ se vuelve uniforme en todo el espacio (igualación de potenciales químicos).

En 1978, Parr y col.¹⁶ identificaron al multiplicador de Lagrange μ de la ecuación de Euler-Lagrange de la DFT (Ec. (4)) con la primera derivada de E (minimizada) respecto a N , a $v(\mathbf{r})$ constante (Ec. (5)), para lo cual hicieron uso de un teorema¹⁷ del método de los multiplicadores de Lagrange según el cual el multiplicador de Lagrange asociado a una restricción es igual a la derivada de la función minimizada/maximizada respecto al valor de la restricción. Para el caso del multiplicador μ de la Ec. (4) se tiene que

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} . \quad (5)$$

Dada la definición de electronegatividad (χ) que Iczkowski y Margrave⁴ habían propuesto en 1961 (Ec. (2)), los autores realizaron la identificación

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = -\chi . \quad (6)$$

De esta manera, un concepto químicamente significativo que había sido establecido de manera intuitiva (χ) fue identificado con una de las variables fundamentales de la DFT (el multiplicador de Lagrange μ). Es importante notar que la aproximación por diferencias finitas de la derivada en la Ec. (6) corresponde al negativo de la definición de Mulliken de electronegatividad absoluta (Ec. (1)). Este trabajo de Parr y col. representó el punto de inflexión para el desarrollo de la C-DFT, que es una teoría de la reactividad química basada en variables fundamentales de la DFT.

Posteriormente, en 1983, Parr y Pearson¹⁸ identificaron a la segunda derivada de E respecto a N a $v(\mathbf{r})$ constante con la dureza química establecida de manera intuitiva por Pearson⁶ en 1963,

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})} . \quad (7)$$

La derivada dada en la Ec. (7) fue definida por Parr y Pearson como la dureza absoluta (η) de un sistema químico, y su correspondiente aproximación por diferencias finitas permite obtener la definición operacional de esta cantidad,

$$\eta = I - A \quad , \quad (8)$$

donde I es el primer potencial de ionización y A es la primera afinidad electrónica. Los autores calcularon η para distintos ácidos y bases de Lewis utilizando la Ec. (8) (multiplicada por un factor de 1/2) y valores experimentales de I y A , observando que las tendencias de η obtenidas se encuentran en muy buen acuerdo con el comportamiento químico conocido de las especies¹⁸. Es posible inferir a partir de la Ec. (7) que η se encuentra relacionada con μ (y χ) a través de

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = - \left(\frac{\partial \chi}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad , \quad (9)$$

donde se empleó la Ec. (5) para la derivada de la segunda igualdad y la Ec. (6) para la de la tercera igualdad. Los descriptores μ y η son cantidades globales que caracterizan a una especie en su totalidad.

De igual forma, dentro del marco teórico de la C-DFT se han derivado indicadores locales que permiten analizar la reactividad química de los sitios en las moléculas. Uno de estos descriptores es la función de Fukui ($f(\mathbf{r})$), introducida por Parr y Yang¹⁹ en 1984 con la finalidad de racionalizar la teoría de orbitales de frontera de la reactividad química. Partiendo de la diferencial total de μ como función de N y como funcional de $v(\mathbf{r})$,

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} dN + \int \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad , \quad (10)$$

los autores definieron a $f(\mathbf{r})$ como

$$f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad , \quad (11)$$

donde la derivada de la segunda igualdad corresponde a una relación de Maxwell para la diferencial total de E en términos de N y $v(\mathbf{r})$.

Parr y Yang postularon¹⁹ que el sitio más favorecido para que se lleve a cabo una interacción química dada (como un ataque nucleofílico, electrofílico o radicalario) en una molécula será aquel para el que se maximice el cambio en μ ($d\mu$, Ec. (10)), lo cual fue

posteriormente denominado por los autores como la regla “ $|d\mu|$ big is good” ($|d\mu|$ grande es bueno)²⁰. Dado lo anterior, el segundo término a la derecha de la igualdad en la Ec. (10) implica que los sitios donde se maximiza $d\mu$ y, por lo tanto, los más reactivos en una molécula, corresponden a aquellos donde el valor de $f(\mathbf{r})$ es más grande (el primer término en la Ec. (10) es global, por lo que no influye en la reactividad local). Es importante notar que la regla “ $|d\mu|$ big is good” ya ha sido argumentada matemáticamente²¹, mostrándose condiciones que llevan a su cumplimiento. Asimismo, se ha demostrado que $f(\mathbf{r})$ es aquella función que minimiza el cambio en E que resulta de adicionar o sustraer una fracción de carga²².

Un descriptor de reactividad que permite analizar la selectividad de un sitio en una molécula hacia un ataque nucleofílico o electrofílico es el descriptor dual ($\Delta f(\mathbf{r})$), propuesto por Morell y col.²³ en 2005 a partir de un análisis de la contribución covalente al cambio en E total que se produce cuando dos especies A y B interactúan. Los autores definieron a $\Delta f(\mathbf{r})$ como

$$\Delta f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta\eta}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N = f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r}) \quad , \quad (12)$$

donde $f^+(\mathbf{r})$ y $f^-(\mathbf{r})$ son las funciones de Fukui para un ataque nucleofílico y uno electrofílico, respectivamente. Los sitios en una molécula donde $\Delta f(\mathbf{r}) > 0$ se ven favorecidos para un ataque nucleofílico, mientras que los sitios donde $\Delta f(\mathbf{r}) < 0$ se ven favorecidos para un ataque electrofílico. Asimismo, haciendo uso de una relación de Maxwell para la diferencial total de μ en términos de N y $v(\mathbf{r})$ (Ec. (10)), y de la definición de $f(\mathbf{r})$ (Ec. (11)), se encuentra que

$$\Delta f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta\eta}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N = \left(\frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad . \quad (13)$$

Debe mencionarse que se sabe, por teoría de perturbaciones²⁰, que $\rho(\mathbf{r})$ corresponde a la primera derivada de E respecto a $v(\mathbf{r})$ con N constante,

$$\rho(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta E[v(\mathbf{r})]}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \quad . \quad (14)$$

Es importante enfatizar que las definiciones de los descriptores dadas en esta sección son evaluadas considerando únicamente la estructura electrónica de la especie cuando se encuentra

aislada (son descriptores de reactividad inherente), y corresponden al límite de temperatura cero (en kelvin). Asimismo, debe mencionarse que, si bien existen muchas otras funciones de respuesta derivadas dentro del marco teórico de la C-DFT, en este trabajo nos enfocaremos en cuatro de ellas, que son consideradas como las fundamentales para el estudio de la reactividad química en sistemas moleculares: μ , η , $f(\mathbf{r})$ y $\Delta f(\mathbf{r})$.

1.3. Comportamiento de la energía y la densidad electrónica respecto al número de electrones

Como puede observarse a través de sus definiciones, μ (Ec. (5)) y η (Ec. (7)) corresponden a derivadas de E respecto a N (a $v(\mathbf{r})$ constante), mientras que $f(\mathbf{r})$ (Ec. (11)) y $\Delta f(\mathbf{r})$ (Ec. (13)) corresponden a derivadas de $\rho(\mathbf{r})$, también respecto a N (a $v(\mathbf{r})$ constante), por lo que conocer el comportamiento de estas dos propiedades como una función de N resulta fundamental para describir la reactividad inherente de las especies químicas. Dicho comportamiento se ha establecido a través de la extensión de la DFT a sistemas con un número fraccional de electrones, lo cual fue llevado a cabo por Perdew y col.²⁴ empleando un modelo basado en el ensamble gran canónico²⁰. Por minimización del funcional de E respecto a variaciones en $\rho(\mathbf{r})$, la cual debe integrar a $N = N_0 + \omega$ electrones (donde N_0 es un entero positivo y $0 \leq \omega \leq 1$), encontraron que la E promedio más baja que puede ser obtenida para $N = N_0 + \omega$ electrones en un ensamble constituido por los estados basales con $N_0 - 1$, N_0 y $N_0 + 1$ electrones en el límite de temperatura cero es

$$E_{N_0+\omega} = (1 - \omega)E_{N_0} + \omega E_{N_0+1}, \text{ para } 0 \leq \omega \leq 1 \quad , \quad (15)$$

donde $E_{N_0+\omega}$, E_{N_0} y E_{N_0+1} son las energías de los estados basales con $N_0 + \omega$, N_0 y $N_0 + 1$ electrones, respectivamente. De igual forma, se tiene que

$$E_{N_0+\omega} = (1 + \omega)E_{N_0} - \omega E_{N_0-1}, \text{ para } 0 \geq \omega \geq -1 \quad , \quad (16)$$

donde E_{N_0-1} es la energía del estado basal del sistema con $N_0 - 1$ electrones.

De acuerdo con las Ecs. (15) y (16), el comportamiento exacto de E como función de N a temperatura cero está dado por un conjunto de líneas rectas que conectan a las E de los sistemas con un número entero de electrones (ver Fig. 1). Debe mencionarse que este comportamiento de

líneas rectas también ha sido confirmado^{25,26} a través de argumentos basados en la consistencia en el tamaño de la E , sin recurrir al ensamble gran canónico.

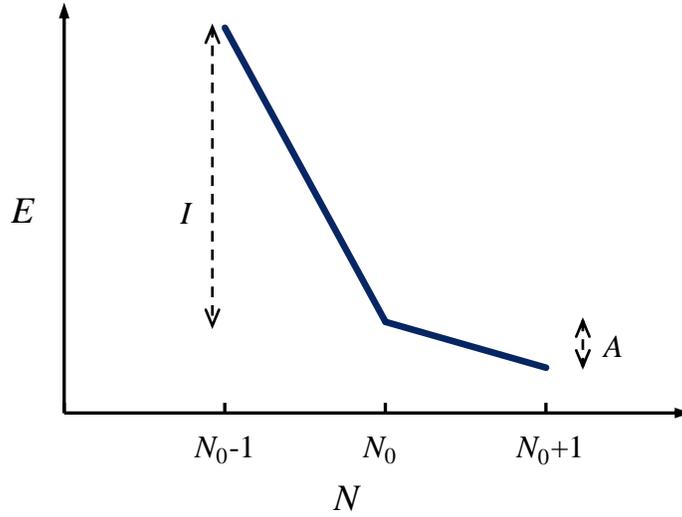


Figura 1. Comportamiento exacto de E como una función de N a temperatura cero.

Una consecuencia importante del comportamiento dado por las Ecs. (15) y (16) es que la primera derivada de E respecto a N es discontinua, esto es, la derivada tomada por la izquierda (μ^-) del punto que corresponde a N_0 (con N_0 entero) y la tomada por la derecha (μ^+) son diferentes. Por lo tanto, para un sistema con N_0 electrones, se tiene que

$$\mu^- = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^- = E_{N_0} - E_{N_0-1} = -I, \text{ para } 0 > \omega > -1 \quad (17)$$

$$\mu^+ = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^+ = E_{N_0+1} - E_{N_0} = -A, \text{ para } 0 < \omega < 1 \quad (18)$$

donde I y A son el primer potencial de ionización y la primera afinidad electrónica verticales (calculados considerando la geometría del sistema con N_0 electrones para obtener a E_{N_0-1} y E_{N_0+1}), respectivamente, ambos para el sistema de referencia aislado. Las Ecs. (17) y (18) implican que la segunda derivada respecto a N es cero cuando se toma desde la izquierda o la derecha de N_0 , y no está definida para N_0 , por lo que deben emplearse aproximaciones alternativas para el comportamiento de E en función de N que permitan incorporar los efectos de segundo orden asociados con un proceso de transferencia de carga. Una de estas alternativas consiste en el uso de una interpolación cuadrática suave¹⁸ alrededor de un punto de referencia N_0 ,

$$\Delta E = \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 \quad , \quad (19)$$

donde $\Delta E = E_N - E_{N_0}$ y $\Delta N = N - N_0$; en esta ecuación se considera $v(\mathbf{r})$ constante. Las aproximaciones por diferencias finitas a la primera y segunda derivadas de E respecto a N , obtenidas considerando una interpolación entre las E de los sistemas con $N_0 - 1$, N_0 y $N_0 + 1$ electrones, son^{18, 20}

$$\mu = -\chi = -\frac{I + A}{2} \quad y \quad (20)$$

$$\eta = I - A \quad , \quad (21)$$

donde $I = E_{N_0-1} - E_{N_0}$ y $A = E_{N_0} - E_{N_0+1}$; estas expresiones corresponden al sistema con N_0 electrones. Como puede observarse, la Ec. (20) corresponde al negativo de la expresión de χ absoluta de Mulliken (Ec. (1)), la cual, como se mencionó, lleva a tendencias en átomos que se encuentran en muy buen acuerdo³ con la escala de electronegatividades relativas de Pauling^{1, 2}; de igual forma, los valores de η calculados con la Ec. (21) llevan a tendencias¹⁸ que siguen muy de cerca las de la escala empírica de ácidos y bases de Lewis duros y blandos desarrollada por Pearson^{6, 8}. Ahora bien, si se emplean los eigenvalores de los orbitales de frontera del sistema con N_0 electrones para aproximar a I y A a través de las expresiones^{20, 27-30} $\varepsilon_H = -I$ y $\varepsilon_L = -A$ (donde ε_H es el eigenvalor del HOMO y ε_L es el eigenvalor del LUMO), se puede escribir que

$$\mu = -\chi = \frac{\varepsilon_H + \varepsilon_L}{2} \quad y \quad (22)$$

$$\eta = \varepsilon_L - \varepsilon_H \quad . \quad (23)$$

El modelo cuadrático para E en función de N (Ec. (19)) ha resultado de gran utilidad a lo largo de los años para el análisis de distintos principios de reactividad^{18, 20, 21, 31-37} y de una gran variedad de procesos de transferencia de carga³⁸⁻⁶³. De igual forma, debe mencionarse que este modelo se ha justificado termodinámicamente⁶⁴ a través de su similitud con el comportamiento exacto a temperatura finita de la energía de Helmholtz en función de N promedio dentro del marco teórico del ensamble gran canónico.

Respecto al comportamiento de $\rho(\mathbf{r})$ en función de N se tiene que, al igual que para E , éste se encuentra dado, a temperatura cero, por un conjunto de líneas rectas²⁴ que conectan a las $\rho(\mathbf{r})$ correspondientes a N entero,

$$\rho_{N_0+\omega}(\mathbf{r}) = (1 + \omega)\rho_{N_0}(\mathbf{r}) - \omega\rho_{N_0-1}(\mathbf{r}), \text{ para } 0 \geq \omega \geq -1 \quad \text{y} \quad (24)$$

$$\rho_{N_0+\omega}(\mathbf{r}) = (1 - \omega)\rho_{N_0}(\mathbf{r}) + \omega\rho_{N_0+1}(\mathbf{r}), \text{ para } 0 \leq \omega \leq 1 \quad , \quad (25)$$

donde $\rho_{N_0+\omega}(\mathbf{r})$, $\rho_{N_0-1}(\mathbf{r})$, $\rho_{N_0}(\mathbf{r})$ y $\rho_{N_0+1}(\mathbf{r})$ son las densidades electrónicas de los estados basales con $N_0 + \omega$, $N_0 - 1$, N_0 y $N_0 + 1$ electrones, respectivamente. Por lo tanto, la primera derivada con respecto a N tomada por la izquierda ($f^-(\mathbf{r})$) de un punto de referencia N_0 es diferente a la tomada por la derecha ($f^+(\mathbf{r})$),

$$f^-(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^- = \rho_{N_0}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0-1}(\mathbf{r}) \quad \text{y} \quad (26)$$

$$f^+(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^+ = \rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0}(\mathbf{r}) \quad , \quad (27)$$

donde $f^-(\mathbf{r})$ y $f^+(\mathbf{r})$ son las funciones de Fukui para ataque electrofílico y nucleofílico, respectivamente. Se ha demostrado²² que las moléculas donan carga desde regiones donde $f^-(\mathbf{r})$ es grande cuando son atacadas por un agente electrofílico, y aceptan carga en las regiones donde $f^+(\mathbf{r})$ es grande cuando son atacadas por un agente nucleofílico.

Dadas las Ecs. (26) y (27), se tiene que, al igual que para E en función de N , la segunda derivada de $\rho(\mathbf{r})$ con respecto a N es cero al ser evaluada desde la izquierda o la derecha de N_0 , y no está definida para N_0 , por lo que, para incluir efectos de segundo orden, es posible hacer uso también de una interpolación cuadrática suave alrededor de N_0 ,

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = f^0(\mathbf{r})\Delta N + \frac{1}{2}\Delta f(\mathbf{r})(\Delta N)^2 \quad ; \quad (28)$$

al igual que en la Ec. (19), en esta ecuación se considera $v(\mathbf{r})$ constante. Para este modelo, las aproximaciones por diferencias finitas a la primera derivada ($f^0(\mathbf{r})$) y la segunda derivada ($\Delta f(\mathbf{r})$)

respecto a N , considerando una interpolación entre las $\rho(\mathbf{r})$ de los sistemas con $N_0 - 1$, N_0 y $N_0 + 1$, están dadas por

$$f^0(\mathbf{r}) = \frac{f^-(\mathbf{r}) + f^+(\mathbf{r})}{2} \quad y \quad (29)$$

$$\Delta f(\mathbf{r}) = f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r}) \quad ; \quad (30)$$

nótese que la Ec. (30) es equivalente a la definición original de $\Delta f(\mathbf{r})$ de Morell y col.²³ (Ec. (12)). Aproximando a las densidades electrónicas $\rho_{N_0}(\mathbf{r})$, $\rho_{N_0-1}(\mathbf{r})$ y $\rho_{N_0+1}(\mathbf{r})$ con el conjunto de orbitales correspondiente al sistema con N_0 electrones, y haciendo uso de las definiciones de $f^-(\mathbf{r})$ y $f^+(\mathbf{r})$ en términos de diferencias de densidades (Ecs. (26) y (27)), se tiene que es posible considerar^{19, 20, 30, 65-67} $f^-(\mathbf{r}) = \rho_H(\mathbf{r})$ y $f^+(\mathbf{r}) = \rho_L(\mathbf{r})$, por lo que $f^0(\mathbf{r})$ y $\Delta f(\mathbf{r})$ se pueden escribir como

$$f^0(\mathbf{r}) = \frac{\rho_H(\mathbf{r}) + \rho_L(\mathbf{r})}{2} \quad y \quad (31)$$

$$\Delta f(\mathbf{r}) = \rho_L(\mathbf{r}) - \rho_H(\mathbf{r}) \quad . \quad (32)$$

Nótese que, a diferencia del comportamiento exacto de líneas rectas (Ecs. (15), (16), (24) y (25), Fig. 2), la interpolación cuadrática suave para E y $\rho(\mathbf{r})$ en función de N no permite distinguir entre la respuesta a un proceso de donación de carga y la correspondiente a uno de aceptación.

1.4. Descriptores de reactividad química a temperatura finita dentro del ensamble gran canónico

La formulación de la C-DFT descrita antes permite establecer el comportamiento de los descriptores de reactividad únicamente a temperatura cero (en escala absoluta), por lo que, con la finalidad de analizar la respuesta de un sistema a cambios en sus variables naturales (N y $v(\mathbf{r})$) a temperaturas mayores que cero (donde surgen otros efectos, como los entrópicos), se desarrolló en la última década un enfoque de la C-DFT dentro del ensamble gran canónico^{64, 68-79}, con el cual se extienden a temperatura finita las definiciones usuales de los descriptores, de manera que es posible conocer su comportamiento respecto a esta variable y derivar sus correspondientes

expresiones para temperaturas de interés químico. A continuación, se describirá de manera breve dicho enfoque, el cual corresponde a uno de los marcos teóricos principales dentro del cual se desarrolla este trabajo de tesis.

Dada la presencia de derivadas respecto a N en la formulación original de la C-DFT, resulta importante tratar a esta cantidad como una variable continua, de manera que el reactivo en estudio debe ser considerado un sistema abierto que intercambia electrones con un reservorio o baño de electrones, dentro del cual forma una solución altamente diluida. Por lo tanto, el marco teórico adecuado para el estudio de la C-DFT a temperatura finita corresponde al ensamble gran canónico, cuyas variables básicas son el potencial químico del baño ($\mu_{\text{Baño}}$), el potencial externo ($v(\mathbf{r})$) y la temperatura (T). En este ensamble, la función de partición está dada por

$$\Xi(\mu_{\text{Baño}}, T)[v(\mathbf{r})] = \sum_N \sum_i e^{-\beta(E_{N,i} - \mu_{\text{Baño}}N)} \quad , \quad (33)$$

donde $E_{N,i}$ es la energía del i -ésimo estado excitado con N electrones ($i = 0$ corresponde al estado basal), y $\beta = 1/k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann. La diferencia entre el valor promedio en el ensamble de una observable O , $\langle O \rangle$, y el valor que esta presenta en el sistema de referencia que consiste en el estado basal ($i = 0$) con N_0 electrones, $O_{N_0,0}$, se escribe como

$$\begin{aligned} \Delta \langle O \rangle(\mu_{\text{Baño}}, T)[v(\mathbf{r})] &= \langle O \rangle(\mu_{\text{Baño}}, T)[v(\mathbf{r})] - O_{N_0,0} \\ &= \frac{\sum_{N \neq N_0} (O_{N,0} - O_{N_0,0}) e^{-\beta[E_{N,0} - E_{N_0,0} - \mu_{\text{Baño}}(N - N_0)]}}{1 + \sum_{N \neq N_0} e^{-\beta[E_{N,0} - E_{N_0,0} - \mu_{\text{Baño}}(N - N_0)]}} \quad , \end{aligned} \quad (34)$$

donde se asume que, a temperaturas de interés químico, no existe una contribución de los estados excitados, y que ninguno de los estados basales es degenerado.

Como se vio antes, el estudio de la reactividad química en la C-DFT se lleva a cabo midiendo la respuesta del sistema a cambios en N y $v(\mathbf{r})$, de manera que estas dos cantidades corresponden a las variables naturales dentro de este marco teórico. Por lo tanto, si se considera a la $\langle E \rangle$ (los corchetes angulares indican que se habla de una cantidad promedio del ensamble) como una función de $\langle N \rangle$ y un funcional de $v(\mathbf{r})$, se tiene que es posible describir la respuesta de un sistema a una interacción con otro reactivo a través de la diferencial total de $\langle E \rangle$ en términos de estas dos variables; dicha diferencial total es considerada la ecuación fundamental de la C-DFT¹⁶,

^{19, 20, 80, 81}. Sin embargo, puesto que en el ensamble gran canónico la diferencial total de $\langle E \rangle$ está dada en términos de $\mu_{Baño}$, $v(\mathbf{r})$ y T (las variables básicas del ensamble), se deben realizar diferentes manipulaciones algebraicas⁷¹ para transformarla a una escrita en términos de $\langle N \rangle$ y $v(\mathbf{r})$ y T , esto es,

$$d\langle E \rangle = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, v(\mathbf{r})} d\langle N \rangle + \int \left(\frac{\delta \langle E \rangle}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_{T, \langle N \rangle} \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle, v(\mathbf{r})} dT \quad . \quad (35)$$

Entonces, examinando la expresión anterior, se encuentra que la extensión a T finita del potencial químico de los electrones, μ_e ¹⁶ (Ec. (5)), está dada por la derivada en el primer término a la derecha de la igualdad⁶⁹,

$$\mu_e = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, v(\mathbf{r})} ; \quad (36)$$

de igual forma, dentro de esta formulación se encuentra que μ_e y $\mu_{Baño}$ están relacionados por⁶⁹

$$\mu_e = \mu_{Baño} + T \left(\frac{\partial \langle S_T \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, v(\mathbf{r})} , \quad (37)$$

donde $\langle S_T \rangle$ es la entropía electrónica promedio. Como puede observarse, la Ec. (37) implica que μ_e y $\mu_{Baño}$ son iguales únicamente a $T = 0$, puesto que a esta T el término entrópico a la derecha de la igualdad desaparece (esto también ocurre si la entropía es constante).

De igual forma, si se parte de la diferencial total de μ_e en términos de $\langle N \rangle$, $v(\mathbf{r})$ y T , es posible encontrar las contrapartes a T finita para la dureza electrónica η_e ¹⁸ (Ec. (7)) y la función de Fukui $f_e(\mathbf{r})$ ¹⁹ (Ec. (11)). Para la primera de estas, se tiene que⁶⁹

$$\eta_e = \left(\frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle^2} \right)_{T, v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, v(\mathbf{r})} , \quad (38)$$

donde se hizo uso de la Ec. (36) para la derivada de la segunda igualdad; debe mencionarse que este formalismo dentro del ensamble gran canónico permite establecer que η_e y la blandura química (S) presentan una relación inversa ($\eta_e = 1/S$) únicamente a $T = 0$ ⁶⁹, debido a la presencia de un término entrópico adicional que multiplica a T . Para el caso de $f_e(\mathbf{r})$, se tiene que⁷⁰

$$f_e(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta \mu_e}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_{T, \langle N \rangle} - T \left[\frac{\partial}{\partial \langle N \rangle} \left(\frac{\delta \langle S_T \rangle}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_{T, \langle N \rangle} \right]_{T, v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, v(\mathbf{r})} ; \quad (39)$$

a $T = 0$, o a $\langle S_T \rangle$ constante, el segundo término de la primera igualdad desaparece y se recupera la definición usual de $f_e(\mathbf{r})$ (Ec. (11)).

Adicionalmente, si se extiende este enfoque a la diferencial total de η_e , también en función de $\langle N \rangle$, $v(\mathbf{r})$ y T , se obtiene que la contraparte a T finita para el descriptor dual $\Delta f_e(\mathbf{r})$ ^{23, 82} es⁷⁰

$$\Delta f_e(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial^2 \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle}{\partial \langle N \rangle^2} \right)_{T, v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial f_e(\mathbf{r})}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, v(\mathbf{r})} , \quad (40)$$

donde se hizo uso de la definición de $f_e(\mathbf{r})$ de la Ec. (39) para la segunda igualdad.

Como puede observarse, en este formalismo dentro del ensamble gran canónico, las derivadas que definen a los distintos descriptores están dadas en términos de cantidades promedio en el ensamble de observables, cuyas expresiones pueden ser obtenidas (en términos de diferencias de la propiedad, por ejemplo, $\langle E \rangle - E_{N_0}$) haciendo uso de la Ec. (34). Entonces, si en esta ecuación se aplica un modelo formado por un ensamble de tres estados basales, compuesto por los sistemas con $N_0 - 1$, N_0 y $N_0 + 1$ electrones, se encuentra, para la parte fraccional del número de electrones (ω), que⁶⁹

$$\omega = \langle N \rangle - N_0 = \frac{e^{\beta(A + \mu_{\text{Baño}})} - e^{-\beta(I + \mu_{\text{Baño}})}}{1 + e^{\beta(A + \mu_{\text{Baño}})} + e^{-\beta(I + \mu_{\text{Baño}})}} , \quad (41)$$

donde $I = E_{N_0-1} - E_{N_0}$ y $A = E_{N_0} - E_{N_0+1}$ (ambas para el estado basal del sistema de referencia con N_0 electrones).

Para el caso de la diferencia entre $\langle E \rangle$ y E_{N_0} (la E del estado basal del sistema con N_0 electrones) se encuentra, al aplicar el ensamble de tres estados basales mencionado, que⁶⁹

$$\Delta \langle E \rangle = \langle E \rangle - E_{N_0} = \frac{I e^{-\beta(I + \mu_{\text{Baño}})} - A e^{\beta(A + \mu_{\text{Baño}})}}{1 + e^{\beta(A + \mu_{\text{Baño}})} + e^{-\beta(I + \mu_{\text{Baño}})}} . \quad (42)$$

Entonces, si se combinan las Ecs. (41) y (42), es posible obtener⁶⁴ una expresión para $\Delta \langle E \rangle$ en términos de ω ,

$$\Delta\langle E \rangle = -\frac{1}{2}(I+A)\omega + \frac{1}{2}(I-A)\frac{\alpha + \omega^2}{1 + \alpha} \quad , \quad (43)$$

donde

$$\alpha = [\omega^2 + 4(1 - \omega^2)e^{-\beta(I-A)}]^{1/2} \quad . \quad (44)$$

De manera similar, para $\Delta\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ se encuentra que⁷⁰

$$\Delta\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle - \rho_{N_0,0}(\mathbf{r}) = \frac{f_e^+(\mathbf{r})e^{\beta(A+\mu_{\text{Baño}})} - f_e^-(\mathbf{r})e^{-\beta(I+\mu_{\text{Baño}})}}{1 + e^{\beta(A+\mu_{\text{Baño}})} + e^{-\beta(I+\mu_{\text{Baño}})}} \quad , \quad (45)$$

de forma que, al combinar esta expresión con la Ec. (41), se obtiene que⁷⁷

$$\Delta\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{2}[f_e^-(\mathbf{r}) + f_e^+(\mathbf{r})]\omega + \frac{1}{2}[f_e^-(\mathbf{r}) + f_e^+(\mathbf{r})]\frac{\alpha + \omega^2}{1 + \alpha} \quad , \quad (46)$$

donde $f_e^-(\mathbf{r})$ y $f_e^+(\mathbf{r})$ están dadas por las Ecs. (26) y (27), respectivamente, y α por la Ec. (44).

Las Ecs. (43) y (46) permiten establecer el comportamiento exacto de $\langle E \rangle$ y $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ en función de $\langle N \rangle$ a cualquier T para el ensamble de tres estados basales empleado y, en el límite de $T = 0$, ambas se reducen al esperado comportamiento de líneas rectas²⁴⁻²⁶ (Ecs. (15), (16), (24) y (25)), el cual, como se mencionó anteriormente, resulta en una primera derivada respecto a $\langle N \rangle$ discontinua y en una segunda derivada no bien definida. Un aspecto importante de este enfoque es que las Ecs. (43) y (46) son diferenciables a cualquier orden respecto a $\langle N \rangle$ cuando $T \neq 0$.

Dado lo anterior, se encuentra que es posible obtener de manera analítica^{69, 70} expresiones dependientes de T para las derivadas correspondientes a los distintos descriptores, haciendo uso de las Ecs. (41), (43), (44) y (46). Debe mencionarse que el modelo del ensamble de tres estados basales empleado en este formalismo ha demostrado⁷² ser suficiente para proveer una descripción satisfactoria de las derivadas a temperaturas de interés químico (esto es, el rango de temperaturas en el que se llevan a cabo la mayor parte de las interacciones químicas). En la Tabla 1 se muestran las expresiones a T finita para la primera y segunda derivadas de $\langle E \rangle$ y $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ respecto a $\langle N \rangle$, así como las ecuaciones correspondientes al límite cuando $T = 0$, para los casos con $\omega < 0$, $\omega > 0$ y $\omega = 0$. De igual forma, se muestran las correspondientes aproximaciones de los descriptores a $T = 0$ en términos de los eigenvalores y las densidades electrónicas de los orbitales de frontera.

Resulta importante notar que las expresiones en el límite de $T = 0$ son válidas a temperaturas de interés químico, puesto que los efectos térmicos en los valores de los descriptores sólo son importantes hasta temperaturas del orden de 10^4 K.

Tabla 1. Expresiones dependientes de la temperatura para las funciones de respuesta consideradas en este trabajo (para cada descriptor, la segunda fila en cada llave es la aproximación con orbitales de frontera de la cantidad de arriba).^a

Indicador	Expresiones a temperaturas de interés químico		
	$\omega < 0$	$\omega > 0$	$\omega = 0$
	$\mu_e = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, v(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2}(I + A) + \frac{1}{2}(I - A) \frac{\omega}{\alpha}$	$\begin{cases} -I \\ \varepsilon_H \end{cases}$	$\begin{cases} -A \\ \varepsilon_L \end{cases}$
$\eta_e = \left(\frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle^2} \right)_{T, v(\mathbf{r})} = (I - A)P(\omega)^b$	$\begin{cases} 0 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} (I - A)\delta(\omega) \\ (\varepsilon_L - \varepsilon_H)\delta(\omega) \end{cases}$
$f_e(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, v(\mathbf{r})} = \frac{1}{2}[f_e^-(\mathbf{r}) + f_e^+(\mathbf{r})] + \frac{1}{2}[f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r})] \frac{\omega}{\alpha}$	$\begin{cases} f_e^-(\mathbf{r}) \\ \rho_H(\mathbf{r}) \end{cases}$	$\begin{cases} f_e^+(\mathbf{r}) \\ \rho_L(\mathbf{r}) \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{1}{2}[f_e^-(\mathbf{r}) + f_e^+(\mathbf{r})] \\ \frac{1}{2}[\rho_H(\mathbf{r}) + \rho_L(\mathbf{r})] \end{cases}$
$\Delta f_e(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial^2 \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle}{\partial \langle N \rangle^2} \right)_{T, v(\mathbf{r})} = [f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r})]P(\omega)^b$	$\begin{cases} 0 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases} [f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r})]\delta(\omega) \\ [\rho_L(\mathbf{r}) - \rho_H(\mathbf{r})]\delta(\omega) \end{cases}$

^a ε_H y ε_L son los eigenvalores del orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO, por sus siglas en inglés) y del orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO, por sus siglas en inglés), respectivamente; $\rho_H(\mathbf{r})$ y $\rho_L(\mathbf{r})$ son las densidades electrónicas de estos orbitales.

^b La función $P(\omega) = 2e^{-\beta(I-A)}/\alpha^3$ se reduce a la función delta de Dirac ($\delta(\omega)$), cuyo valor es cero cuando $\omega \neq 0$ y no se encuentra bien definida cuando $\omega = 0$ en el límite de $T = 0$.

Como puede observarse en la Tabla 1, para el caso de μ_e a $T = 0$ y $\omega = 0$, se recupera, sin realizar ninguna suposición, el negativo de la expresión para la electronegatividad absoluta de Mulliken³ (Ec. (1)), el cual es equivalente a la expresión de μ (Ec. (20)) obtenida a partir del modelo cuadrático para E en función de N ; de igual forma, para el caso de η_e se observa que, a $T = 0$ y $\omega = 0$, se recupera la cantidad $I - A$, la cual corresponde a la dureza de Parr y Pearson¹⁸ (Ec. (8)), pero multiplicada por una función delta de Dirac. Por otro lado, para las derivadas de $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ respecto a $\langle N \rangle$ se tiene que, en el caso de $f_e(\mathbf{r})$, cuando $T = 0$ y $\omega = 0$, se recupera la expresión para $f^0(\mathbf{r})$ (Ec. (29)) obtenida con el modelo cuadrático de $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ en función de N ,

mientras que para $\Delta f_e(\mathbf{r})$ se obtiene la cantidad $f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r})$, que corresponde a la definición propuesta inicialmente por Morell y col.²³ para $\Delta f(\mathbf{r})$ (Ec. (12)), pero multiplicada por una función delta de Dirac. Debe enfatizarse que todas las expresiones dadas en la Tabla 1 corresponden a la especie cuando se encuentra aislada.

1.5. Descriptores de reactividad química para especies interactuantes

Las definiciones de los descriptores de reactividad mostradas antes, tanto a $T = 0$ como sus extensiones a T finita, se evalúan considerando únicamente información sobre la estructura electrónica del sistema en estudio cuando se encuentra aislado de su ambiente químico, esto es, se lleva a cabo el análisis de su reactividad química inherente. Sin embargo, en una interacción química generalmente se encuentran involucradas más de una especie, por lo que resulta intuitivo pensar que el acercamiento de otro reactivo a una especie dada durante una reacción genera cambios en la estructura electrónica de dicha especie y, por lo tanto, se presentan también cambios en los valores de sus descriptores de reactividad. En este contexto, Miranda-Quintana y Ayers desarrollaron⁸³ recientemente un enfoque perturbativo dentro del marco teórico del ensamble gran canónico, en el que plantean la idea de incluir información sobre el otro reactivo en los descriptores a través de una perturbación a primer orden aplicada sobre la especie en estudio. En particular, este enfoque permitió a los autores la derivación de una expresión “perturbada” para μ (Ec. (5)).

El procedimiento de Miranda-Quintana y Ayers para la derivación de descriptores de reactividad perturbados (para especies interactuantes), toma como punto de partida la expresión para la parte fraccional de $\langle N \rangle$ (ω) obtenida dentro del marco teórico del ensamble gran canónico haciendo uso del modelo del ensamble con tres estados basales formado por los sistemas con $N_0 - 1$, N_0 y $N_0 + 1$ electrones,

$$\omega = \langle N \rangle - N_0 = \frac{e^{\beta(A+\mu)} - e^{-\beta(I+\mu)}}{1 + e^{\beta(A+\mu)} + e^{-\beta(I+\mu)}} \quad , \quad (47)$$

donde $\beta = 1/k_B T$ (k_B es la constante de Boltzmann). De manera previa a su derivación para μ perturbado, los autores muestran que, si en la Ec. (47) se toma $\omega = 0$, que corresponde al caso del sistema de referencia con $\langle N \rangle = N_0$ electrones, y se resuelve para μ , es posible recuperar la expresión

$$\mu = -\frac{I + A}{2} \quad , \quad (48)$$

la cual corresponde al sistema aislado, y es igual a la ecuación para μ_e a $T = 0$, con $\omega = 0$, mostrada en la Tabla 1. Sin embargo, dado que μ de la Ecs. (47) y (48) es en realidad $\mu_{Baño}$ (ver Ec. (41)), el cual es igual a μ_e de los electrones (como está definido en la Ec. (36)) sólo a $T = 0$ (Ec. (37)), se debe imponer de manera implícita la condición de $T = 0$ en esta derivación, de manera que μ de estas ecuaciones pueda ser identificado con μ_e de los electrones.

En su tratamiento para especies interactuantes, Miranda-Quintana y Ayers consideran que la presencia de otra especie genera una perturbación débil sobre un reactivo dado. Dicha perturbación correspondería a la generada en un punto temprano de la coordenada de reacción, cuando los reactivos se encuentran alejados entre ellos (pero interactuando). De esta manera, para el sistema perturbado se debe considerar un hamiltoniano modificado (\hat{H}'), dado por

$$\hat{H}' = \hat{H} + \hat{P}_R \quad , \quad (49)$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano del sistema aislado y \hat{P}_R es una perturbación que modela la débil interacción con la otra especie. La energía perturbada E'_N para un estado basal con un número entero de electrones N (dado el ensamble de tres estados basales considerado, N puede adquirir los valores de N_0 , $N_0 - 1$ y $N_0 + 1$) está dada por

$$E'_N = E_N + \varepsilon_N \quad , \quad (50)$$

donde E_N es la energía no perturbada del estado basal con N electrones, y ε_N es su correspondiente corrección a primer orden. Las correcciones a primer orden ε_N están dadas, de acuerdo con la teoría de perturbaciones²⁰, por el valor promedio de la perturbación (\hat{P}_R) sobre el espacio de las funciones de onda no perturbadas,

$$\varepsilon_N = \langle \Phi_N | \hat{P}_R | \Phi_N \rangle \quad . \quad (51)$$

Miranda-Quintana y Ayers consideraron únicamente las correcciones a primer orden debido a la suposición de que la interacción del sistema con el reactivo atacante es débil, de manera que las contribuciones de las correcciones de orden superior deberían ser muy pequeñas.

Puesto que la interacción de una especie dada con otra lleva a perturbaciones en las energías de sus estados basales con N_0 , $N_0 - 1$ y $N_0 + 1$ electrones, entonces su primer potencial de ionización I y su primera afinidad electrónica A verticales también se verán modificados, de manera que es posible escribir expresiones perturbadas para estas dos cantidades

$$I' = E'_{N_0-1} - E'_{N_0} = I + \varepsilon_{N_0-1} - \varepsilon_{N_0} \quad y \quad (52)$$

$$A' = E'_{N_0} - E'_{N_0+1} = A + \varepsilon_{N_0} - \varepsilon_{N_0+1} \quad ; \quad (53)$$

para ambas expresiones, la segunda igualdad se obtiene haciendo uso de la Ec. (50), tomando los valores apropiados de N (N_0 , $N_0 - 1$, o $N_0 + 1$). Ahora, si en la Ec. (47) se sustituyen a I y A por sus contrapartes perturbadas (Ecs. (52) y (53)), se obtiene la expresión de ω para el sistema perturbado,

$$\omega = \langle N \rangle - N_0 = \frac{e^{\beta(A'+\mu)} - e^{-\beta(I'+\mu)}}{1 + e^{\beta(A'+\mu)} + e^{-\beta(I'+\mu)}} \quad . \quad (54)$$

En la ecuación anterior, la condición $\omega = 0$ se cumple cuando

$$\mu = -\frac{I' + A'}{2} = -\frac{I + A + \varepsilon_{N_0-1} - \varepsilon_{N_0+1}}{2} = -\frac{I + A + u}{2} \quad , \quad (55)$$

donde la segunda igualdad se obtiene haciendo uso de las definiciones de I' y A' de las Ecs. (52) y (53), y la tercera igualdad se obtiene definiendo $u = \varepsilon_{N_0-1} - \varepsilon_{N_0+1}$. Entonces, si se escribe un parámetro γ_μ en términos de la perturbación u ,

$$\gamma_\mu = \frac{I - A + u}{I - A - u} \quad , \quad (56)$$

se obtiene que es posible expresar a u como,

$$u = (I - A) \frac{\gamma_\mu - 1}{\gamma_\mu + 1} \quad , \quad (57)$$

de manera que, si se sustituye esta expresión en la tercera igualdad de la Ec. (55), se llega a una expresión para μ perturbada en términos de γ_μ ,

$$\mu = -\frac{\gamma_{\mu}I + A}{1 + \gamma_{\mu}} ; \quad (58)$$

esta expresión corresponde a μ de una especie cuando se ve perturbada por la presencia de otra.

Miranda-Quintana y Ayers utilizaron la definición de γ_{μ} en términos de u mostrada en la Ec. (56) debido a que, al ser ésta aplicada en la expresión de μ de la Ec. (55), permite llegar a una generalización (Ec. (58)) de las expresiones obtenidas por Gázquez, Cedillo y Vela⁴⁶ para los potenciales químicos de una especie cuando actúa como donadora de electrones (μ^{Do}) y de una cuando actúa como aceptora (μ^{Ac}),

$$\mu^{Do} = -\frac{3I + A}{4} \quad \text{y} \quad \mu^{Ac} = -\frac{I + 3A}{4} . \quad (59)$$

Estas expresiones fueron derivadas haciendo uso de una interpolación de dos parábolas para expresar a E en función de N , de manera que fuera posible distinguir entre la respuesta de una especie dada a la donación de electrones y la respuesta a la aceptación. De esta manera, es posible escribir expresiones con la forma de la Ec. (58) para μ^{Do} y μ^{Ac} ,

$$\mu^{Do} = -\frac{\gamma_{\mu}^{Do}I + A}{1 + \gamma_{\mu}^{Do}} \quad \text{y} \quad \mu^{Ac} = -\frac{I + \gamma_{\mu}^{Ac}A}{1 + \gamma_{\mu}^{Ac}} , \quad (60)$$

donde

$$\gamma_{\mu}^{Do} = \frac{1}{\gamma_{\mu}^{Ac}} . \quad (61)$$

Las expresiones perturbadas de la Ec. (60) resultan razonables desde el punto de vista químico, puesto que, en el caso de μ^{Do} (cuando la especie es donadora), I es la cantidad que se ve modificada por la presencia de γ_{μ}^{Do} , mientras que en la expresión para μ^{Ac} (cuando la especie es aceptora), A es la cantidad que presenta un cambio, debido a la presencia de γ_{μ}^{Ac} .

De esta forma, el procedimiento propuesto por Miranda-Quintana y Ayers permite incorporar en μ , a través de un parámetro γ_{μ} , el efecto de la perturbación generada debido a la presencia de otro reactivo, de manera que se obtienen expresiones para μ perturbado (Ecs. (58) y (60)) razonables desde el punto de vista químico. Sin embargo, como se vio, la ecuación que los

autores emplean como punto de partida para incorporar la perturbación en esta metodología es la correspondiente a ω (Ec. (47)), en la cual únicamente aparece μ (que en realidad es $\mu_{Ba\tilde{n}o}$, por lo que debe hacerse de manera implícita la suposición de $T = 0$), de manera que no queda completamente claro cómo puede ser aplicada para la obtención de expresiones perturbadas para otros descriptores de reactividad.

Debe mencionarse que, en un trabajo posterior, Miranda-Quintana llevó a cabo la derivación⁸⁴ de una expresión para η perturbada, tomando como punto de partida consideraciones perturbativas relacionadas con el tratamiento de la reactividad química de Klopman-Salem^{85, 86}, sin hacer uso de la ecuación de ω del ensamble gran canónico. La expresión obtenida por el autor es

$$\eta = \xi_{\eta}(I - A) \quad , \quad (62)$$

donde ξ_{η} es un parámetro que contiene información sobre la perturbación generada por la interacción con otra especie.

De esta forma, dadas las limitaciones del procedimiento basado en la expresión de ω descrito anteriormente, resultaría conveniente tener un enfoque generalizado a partir del cual sea posible obtener expresiones perturbadas (para especies interactuantes) tanto para μ y η como para otros descriptores, en particular, son de gran interés $f(\mathbf{r})$ y $\Delta f(\mathbf{r})$. La generación de este tipo de enfoques es una de las principales motivaciones de este trabajo de tesis.

2. Objetivos

2.1. General

Desarrollar y aplicar descriptores de reactividad química que incorporen en sus expresiones los cambios que se producen en la estructura electrónica de una especie debido a la presencia de otra, enfocándose, en particular, en cuatro descriptores fundamentales: μ , η , $f(\mathbf{r})$ y $\Delta f(\mathbf{r})$.

2.2. Específicos

- a) Establecer una metodología general que permita la obtención de expresiones perturbadas tanto para μ como para otros descriptores, haciendo uso del enfoque de la C-DFT a T finita dentro del ensamble gran canónico descrito antes (sección 1.4), en conjunto con el procedimiento perturbativo de Miranda-Quintana y Ayers (sección 1.5).
- b) Dada la generalización de las expresiones para μ^{Do} y μ^{Ac} de Gázquez, Cedillo y Vela (Ec. (59)) a través de μ perturbado de Miranda-Quintana y Ayers (Ec. (58)), hacer uso del modelo de las dos parábolas de la carga fraccional en la derivación de expresiones para especies interactuantes de los cuatro descriptores de reactividad fundamentales mencionados.
- c) Establecer relaciones entre los parámetros que caracterizan al conjunto de descriptores perturbados derivado.
- d) Analizar, a través de la teoría de funcionales de la densidad conceptual a temperatura de cero kelvin, las características y las implicaciones interpretativas de los descriptores perturbados, y de los parámetros que aparecen en sus expresiones, enfocándose, en particular, en μ y η .
- e) Desarrollar modelos para la cuantificación de los parámetros que aparecen en las expresiones de los descriptores perturbados, haciendo uso de condiciones que se cumplan para la interacción entre dos especies dadas.
- f) Aplicar los modelos desarrollados en el punto anterior para el análisis de algunas interacciones químicas.

3. Descriptores de reactividad química para especies interactuantes dentro del ensamble gran canónico

Es posible desarrollar un procedimiento general⁸⁷ para la derivación de descriptores de reactividad química para especies interactuantes, a cualquier T y para cualquier ω , haciendo uso de las expresiones dependientes de T de los distintos descriptores obtenidas dentro del marco teórico del ensamble gran canónico (ver sección 1.4 y la Tabla 1), de manera que, aplicando el enfoque perturbativo de Miranda-Quintana y Ayers en estas expresiones, es posible derivar contrapartes perturbadas para cualquier descriptor de reactividad definido dentro de dicho ensamble. Es importante enfatizar que este nuevo formalismo permite hacer distinción, desde un principio, entre μ_e y $\mu_{Baño}$. Este procedimiento perturbativo dentro del marco del ensamble gran canónico, que se describirá a continuación, constituye el primer resultado nuevo derivado de este trabajo de tesis.

Como se vio antes, el enfoque perturbativo de Miranda-Quintana y Ayers implica que, para una especie dada, la presencia de otro reactivo genera una perturbación en las energías de los estados basales con $N_0 - 1$, N_0 y $N_0 + 1$ electrones (Ec. (50)), de manera que I y A también presentan cambios (Ecs. (52) y (53)). Por lo tanto, para incorporar los efectos de la perturbación en las expresiones dependientes de T de μ_e y η_e obtenidas dentro del marco teórico del ensamble gran canónico, se debe sustituir a I y A por sus contrapartes perturbadas I' y A' (Ecs. (52) y (53)) en las ecuaciones de la primera columna de la Tabla 1 (tomando en cuenta que ω y α , Ecs. (41) y (44), respectivamente, dependen de I y A). Entonces, si se toma el límite de $T = 0$ en las ecuaciones dependientes de T perturbadas, considerando $\omega = 0$ (que corresponde al sistema de referencia con N_0 electrones), es posible obtener expresiones perturbadas útiles a temperaturas de interés químico, puesto que, como se mencionó antes, los efectos térmicos en los valores de los descriptores sólo son relevantes a temperaturas en el orden de 10^4 K. Dado que las expresiones no perturbadas para el límite de $T = 0$ ya están dadas en la parte derecha de la Tabla 1, el procedimiento anterior es equivalente a tomar estas expresiones, considerando el caso con $\omega = 0$, y en ellas sustituir a I y A por I' y A' . Aplicando este procedimiento a la ecuación para μ_e a $T = 0$ y $\omega = 0$, dada a la derecha de la Tabla 1, se encuentra que la expresión perturbada de este descriptor puede escribirse como

$$\mu_e = -\frac{I' + A'}{2} = -\frac{I + A + u}{2} \quad , \quad (63)$$

donde se utilizaron las Ecs. (52) y (53) y la definición $u = \varepsilon_{N_0-1} - \varepsilon_{N_0+1}$ para obtener la segunda igualdad. Entonces, empleando la definición del parámetro γ_μ en términos de u de Miranda-Quintana y Ayers (Ec. (56)), escribiendo a u en términos de γ_μ (Ec. (57)), y sustituyendo el resultado en la Ec. (63), se obtiene que

$$\mu_e = -\frac{\gamma_\mu I + A}{1 + \gamma_\mu} \quad , \quad (64)$$

de forma que se recupera la expresión para μ perturbada obtenida por Miranda-Quintana y Ayers (Ec. (58)) a partir de la ecuación para ω (Ec. (47)), sólo que, en este caso, queda completamente claro que es una expresión para $T = 0$. Asimismo, dada la Ec. (64), se tiene que es posible escribir expresiones para μ_e^{Do} (para el caso en que la especie actúa como donadora de electrones) y μ_e^{Ac} (para el caso en que la especie actúa como aceptora) con la misma forma que las mostradas en la Ec. (60).

Para el caso de η_e , puede observarse en la Tabla 1 que su expresión para el límite de $T = 0$ con $\omega = 0$ contiene a una función delta de Dirac ($\delta(\omega)$) multiplicando a la cantidad $I - A$. Puesto que $I - A$ corresponde a la η obtenida a través de una interpolación cuadrática suave¹⁷ entre las E de los sistemas con $N_0 - 1$, N_0 y $N_0 + 1$ electrones, y dicha interpolación, a su vez, lleva a una expresión para μ igual a la obtenida dentro del ensamble gran canónico a $T = 0$ y $\omega = 0$, se considera razonable utilizar únicamente a $I - A$ para perturbar a η_e del ensamble gran canónico a $T = 0$, sin considerar a la función delta de Dirac. Esta suposición se ve respaldada, adicionalmente, por un estudio realizado por Miranda-Quintana y col.⁸⁸ de diferentes definiciones a T finita de η , donde se mostró que, en la definición de η_e dentro el ensamble gran canónico (ver Tabla 1), $I - A$ es la cantidad relevante para la descripción de la reactividad química de las especies. De esta forma, si se aplica la perturbación en $I - A$, se obtiene

$$\eta_e = I' - A' = I - A + \varepsilon_{N_0-1} - 2\varepsilon_{N_0} + \varepsilon_{N_0+1} \quad , \quad (65)$$

donde se hizo uso de las expresiones de I' y A' (Ecs. (52) y (53)) para obtener la segunda igualdad. Entonces, definiendo $r = \varepsilon_{N_0-1} - 2\varepsilon_{N_0} + \varepsilon_{N_0+1}$, se tiene que es posible escribir

$$\eta_e = I - A + r \quad . \quad (66)$$

De manera similar al caso de μ_e , para el que u fue expresada en términos de γ_μ (Ec. (57)), es posible escribir a la perturbación r en términos de un parámetro ξ_η como

$$r = (\xi_\eta - 1)(I - A) \quad ; \quad (67)$$

esta expresión se obtiene haciendo uso de la definición original⁸⁴ de Miranda-Quintana del parámetro ξ_η , dada como $\xi_\eta = 1 + r/(I - A)$. Nótese que, al igual que u (Ec. (57)), r es proporcional a $(I - A)$, pero se asume que las constantes de proporcionalidad son diferentes para ambas cantidades. De esta forma, sustituyendo la Ec. (67) en la Ec. (66) se encuentra que

$$\eta_e = \xi_\eta(I - A) \quad . \quad (68)$$

Como puede observarse, esta expresión para η_e perturbada tiene la misma forma que la obtenida por Miranda-Quintana⁸⁴ (Ec. (62)) partiendo de un enfoque diferente al del ensamble gran canónico.

Para el caso de $f_e(\mathbf{r})$ y $\Delta f_e(\mathbf{r})$, se sigue un procedimiento similar⁸⁷ al descrito anteriormente para μ_e y η_e , sin embargo, dado que $f_e(\mathbf{r})$ y $\Delta f_e(\mathbf{r})$ corresponden a derivadas de la densidad electrónica, la perturbación a primer orden debida a la presencia de otra especie debe aplicarse sobre esta cantidad. La densidad electrónica perturbada $\rho'_N(\mathbf{r})$ para una especie en su estado basal con N electrones (N puede ser igual a N_0 entero, $N_0 - 1$, o $N_0 + 1$) está dada por

$$\rho'_N(\mathbf{r}) = \rho_N(\mathbf{r}) + \delta\rho_N(\mathbf{r}) \quad , \quad (69)$$

donde $\rho_N(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica no perturbada del estado basal con N electrones y $\delta\rho_N(\mathbf{r})$ es su correspondiente corrección a primer orden. Como consecuencia de la perturbación aplicada sobre las $\rho_N(\mathbf{r})$ de los sistemas con N_0 , $N_0 - 1$ y $N_0 + 1$, se tiene que $f_e^-(\mathbf{r})$ y $f_e^+(\mathbf{r})$ (Ecs. (26) y (27), respectivamente) también van a presentar cambios,

$$f_e^{-'}(\mathbf{r}) = \rho'_{N_0}(\mathbf{r}) - \rho'_{N_0-1}(\mathbf{r}) = f_e^-(\mathbf{r}) + \delta\rho_{N_0}(\mathbf{r}) - \delta\rho_{N_0-1}(\mathbf{r}) \quad \text{y} \quad (70)$$

$$f_e^{+'}(\mathbf{r}) = \rho'_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \rho'_{N_0}(\mathbf{r}) = f_e^+(\mathbf{r}) + \delta\rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \delta\rho_{N_0}(\mathbf{r}) . \quad (71)$$

Entonces, para la obtención de $f_e(\mathbf{r})$ y $\Delta f_e(\mathbf{r})$ perturbadas a T finita, uno debe tomar sus expresiones dependientes de T dadas en la primera columna de la Tabla 1, y en ellas sustituir tanto a $f_e^-(\mathbf{r})$ y $f_e^+(\mathbf{r})$ por $f_e^{-'}(\mathbf{r})$ y $f_e^{+'}(\mathbf{r})$ (Ecs. (70) y (71)) como a I y A por I' y A' (Ecs. (52) y (53)) (ya que las cantidades α y ω , Ecs. (41) y (44), presentan dependencia en I y A). Para temperaturas de interés químico, sólo se deben considerar las expresiones para el límite de $T = 0$ dadas en la parte derecha de la Tabla 1, de manera que sus contrapartes perturbadas se obtienen sustituyendo a $f_e^-(\mathbf{r})$ y $f_e^+(\mathbf{r})$ por $f_e^{-'}(\mathbf{r})$ y $f_e^{+'}(\mathbf{r})$. En el caso de $f_e(\mathbf{r})$, su expresión perturbada obtenida con este procedimiento está dada como

$$f_e(\mathbf{r}) = \frac{f_e^{-'}(\mathbf{r}) + f_e^{+'}(\mathbf{r})}{2} = \frac{f_e^-(\mathbf{r}) + f_e^+(\mathbf{r}) + \delta\rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \delta\rho_{N_0-1}(\mathbf{r})}{2} , \quad (72)$$

donde se hizo uso de las Ecs. (70) y (71) para obtener la segunda igualdad. Entonces, si se define una perturbación de carácter local como $g(\mathbf{r}) = \delta\rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \delta\rho_{N_0-1}(\mathbf{r})$, puede escribirse que

$$f_e(\mathbf{r}) = \frac{f_e^-(\mathbf{r}) + f_e^+(\mathbf{r}) + g(\mathbf{r})}{2} . \quad (73)$$

De manera similar a como la perturbación u para μ_e se escribió de manera que fuera proporcional a $I - A$ (Ec. (57)), la perturbación $g(\mathbf{r})$ se escribirá como proporcional a $f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r})$,

$$g(\mathbf{r}) = (f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r})) \frac{1 - \gamma_f}{1 + \gamma_f} , \quad (74)$$

donde el parámetro γ_f es, en principio, diferente a γ_μ de la expresión para μ_e perturbado (Ec. (64)); esto se indica con los subíndices μ y f en los símbolos de los parámetros. De esta forma, si se sustituye la Ec. (74) en la Ec. (73), se obtiene que $f_e(\mathbf{r})$ perturbada puede escribirse en términos de γ_f como

$$f_e(\mathbf{r}) = \frac{\gamma_f f_e^-(\mathbf{r}) + f_e^+(\mathbf{r})}{1 + \gamma_f} ; \quad (75)$$

como puede observarse, esta expresión tiene la misma forma que la de μ_e perturbado, por lo que al igual que en el caso de este último descriptor, es posible escribir expresiones para $f_e(\mathbf{r})$

perturbada de una especie cuando actúa como donadora de electrones ($f_e^{Do}(\mathbf{r})$) y de una especie cuando actúa como aceptora ($f_e^{Ac}(\mathbf{r})$),

$$f_e^{Do}(\mathbf{r}) = \frac{\gamma_f^{Do} f^-(\mathbf{r}) + f^+(\mathbf{r})}{1 + \gamma_f^{Do}} \quad \text{y} \quad f_e^{Ac}(\mathbf{r}) = \frac{f^-(\mathbf{r}) + \gamma_f^{Ac} f^+(\mathbf{r})}{1 + \gamma_f^{Ac}} \quad , \quad (76)$$

donde $\gamma_f^{Do} = 1/\gamma_f^{Ac}$.

Para el caso de $\Delta f_e(\mathbf{r})$, se tiene que su expresión a $T = 0$ y $\omega = 0$ contiene a la función $\delta(\omega)$ multiplicando a la cantidad $f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r})$ (ver Tabla 1). Sin embargo, como se vio antes, si se hace uso de una interpolación cuadrática suave entre las $\rho(\mathbf{r})$ de los sistemas con $N_0 - 1$, N_0 y $N_0 + 1$ electrones, se obtiene la cantidad $f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r})$ para $\Delta f_e(\mathbf{r})$, mientras que para el caso de $f_e(\mathbf{r})$, se llega a la misma expresión que la obtenida dentro del ensamble gran canónico a $T = 0$ y $\omega = 0$ (ver Tabla 1); por lo tanto, para $\Delta f_e(\mathbf{r})$ se considerará únicamente la cantidad $f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r})$, sin tomar en cuenta a la función $\delta(\omega)$. Entonces, si se sustituye en dicha cantidad a $f_e^-(\mathbf{r})$ y $f_e^+(\mathbf{r})$ por $f_e^{-'}(\mathbf{r})$ y $f_e^{+'}(\mathbf{r})$, se encuentra que $\Delta f_e(\mathbf{r})$ perturbado puede expresarse como

$$\begin{aligned} \Delta f_e(\mathbf{r}) &= f_e^{+'}(\mathbf{r}) - f_e^{-'}(\mathbf{r}) \\ &= f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r}) + \delta\rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - 2\delta\rho_{N_0}(\mathbf{r}) + \delta\rho_{N_0-1}(\mathbf{r}) \quad , \end{aligned} \quad (77)$$

donde se hizo uso de las Ecs. (70) y (71) para la segunda igualdad. Definiendo una perturbación local como $h(\mathbf{r}) = \delta\rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - 2\delta\rho_{N_0}(\mathbf{r}) + \delta\rho_{N_0-1}(\mathbf{r})$, es posible escribir

$$\Delta f_e(\mathbf{r}) = f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r}) + h(\mathbf{r}) \quad . \quad (78)$$

De manera similar a como la perturbación r para η_e puede escribirse en términos de ξ_η y es proporcional a $I - A$, es posible escribir a $h(\mathbf{r})$ en términos de un parámetro $\xi_{\Delta f}$, de manera que sea proporcional a $f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r})$, esto es,

$$h(\mathbf{r}) = (\xi_{\Delta f} - 1)(f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r})) \quad . \quad (79)$$

Sustituyendo la Ec. (79) en la Ec. (78), se obtiene que $\Delta f_e(\mathbf{r})$ perturbado está dado por

$$\Delta f_e(\mathbf{r}) = \xi_{\Delta f}(f_e^+(\mathbf{r}) - f_e^-(\mathbf{r})) \quad , \quad (80)$$

donde el parámetro $\xi_{\Delta f}$ es, en principio, diferente a ξ_{η} de la expresión perturbada de η_e (Ec. (68)), lo cual se indica a través de los subíndices en los símbolos de estos parámetros. Nótese también que la expresión para $\Delta f_e(\mathbf{r})$ perturbado de la ecuación anterior tiene la misma forma que la de η_e perturbada.

Debe mencionarse que es posible obtener directamente la expresión para $f_e(\mathbf{r})$ perturbada dada en la Ec. (75) por diferenciación de μ_e perturbado (Ec. (64)) con respecto a $v(\mathbf{r})$ (en acuerdo con la definición de $f_e(\mathbf{r})$ a $T = 0$ de la Ec. (11)); lo anterior implica considerar que $\gamma_{\mu} = \gamma_f = \gamma$, y que γ no presenta dependencia en $v(\mathbf{r})$. De manera similar, es posible derivar a $\Delta f_e(\mathbf{r})$ perturbado de la Ec. (80) por diferenciación de η_e perturbada con respecto a $v(\mathbf{r})$ (en acuerdo con la definición de $\Delta f_e(\mathbf{r})$ a $T = 0$ de la Ec. (12)), si se considera que $\xi_{\eta} = \xi_{\Delta f} = \xi$, y que ξ no depende de $v(\mathbf{r})$. Sin embargo, dado que los parámetros γ_{μ} , γ_f , ξ_{η} , y $\xi_{\Delta f}$ son los que incorporan en los descriptores información sobre la perturbación generada en la especie debido a la presencia de otro reactivo, resulta natural pensar que sus valores van a presentar dependencia en el cambio producido en $v(\mathbf{r})$ de los electrones del sistema por la interacción con los núcleos y los electrones de la otra especie. Por lo tanto, el procedimiento perturbativo dentro del ensamble gran canónico descrito antes presenta la importante ventaja de que permite obtener a $f_e(\mathbf{r})$ y a $\Delta f_e(\mathbf{r})$ perturbados sin la necesidad de realizar la suposición de que los valores de los parámetros son constantes respecto a cambios en $v(\mathbf{r})$.

4. Descriptores de reactividad química para especies interactuantes en el modelo de las dos parábolas

Como se vio anteriormente (sección 1.5), en el procedimiento perturbativo dentro del ensamble gran canónico de Miranda-Quintana y Ayers, el parámetro γ_μ (Ec. (56)) es definido de manera que la expresión para μ perturbado obtenida en términos de este parámetro (Ec. (58)) lleve a una generalización de las expresiones para μ^{D_0} y μ^{A_c} derivadas por Gázquez, Cedillo y Vela (Ec. (59)) haciendo uso de una interpolación de dos parábolas para expresar a E en función de N . Esta interpolación, a diferencia del modelo parabólico original de Parr y Pearson (Ec. (19)), permite llevar a cabo la distinción entre la respuesta de una especie a la donación de electrones y la respuesta a la aceptación, a la vez que incorpora, al igual que el modelo de una parábola, los efectos de segundo orden. Dado lo anterior, en este trabajo se plantea la derivación⁸⁹ de las expresiones perturbadas para μ , η , $f(\mathbf{r})$ y $\Delta f(\mathbf{r})$ haciendo uso del modelo de dos parábolas para E en función de N , lo cual se lleva a cabo considerando que la presencia de la otra especie genera una modificación en la curvatura de las parábolas.

En primer lugar, para la derivación de las expresiones perturbadas de los descriptores que corresponden a derivadas de E con respecto a N (μ y η), se considerará que el comportamiento de E como una función de N está dado, como fue propuesto por Gázquez, Cedillo y Vela, por dos parábolas: una asociada al proceso de donación de electrones, que une a E_{N_0-1} y E_{N_0} (las energías de los estados basales con $N_0 - 1$ y N_0 electrones); y otra asociada al proceso de aceptación, que une a E_{N_0} y E_{N_0+1} (las energías de los estados basales con N_0 y $N_0 + 1$ electrones). Ahora, suponiendo que la interacción con otra especie genera una modificación en la curvatura de ambas parábolas, y modelando dicha modificación haciendo uso de parámetros multiplicativos, uno para el proceso de donación (λ^{D_0}), y otro para el de aceptación (λ^{A_c}), se tiene que los cambios de energía ΔE^{D_0} y ΔE^{A_c} asociados a estos procesos, para la especie cuando se encuentra en presencia de otra, pueden escribirse como

$$\Delta E^{D_0} = \mu^{D_0} \Delta N^{D_0} + \frac{1}{2} \lambda^{D_0} \eta^0 (\Delta N^{D_0})^2 \quad y \quad (81)$$

$$\Delta E^{Ac} = \mu^{Ac} \Delta N^{Ac} + \frac{1}{2} \lambda^{Ac} \eta^0 (\Delta N^{Ac})^2 \quad , \quad (82)$$

donde μ^{Do} y μ^{Ac} son los potenciales químicos de una especie cuando interactúa con otra para los procesos de donación y aceptación, respectivamente; asimismo, se tiene que $\lambda^{Do} > 0$ y $\lambda^{Ac} > 0$, mientras que η^0 está dada por

$$\eta^0 = \mu^{Ac} - \mu^{Do} \quad . \quad (83)$$

Entonces, haciendo uso de la expresión anterior, y tomando en cuenta que $\Delta N^{Do} = -1$ y $\Delta E^{Do} = E_{N_0-1} - E_{N_0} = I$ para el proceso de donación, y que $\Delta N^{Ac} = 1$ y $\Delta E^{Ac} = E_{N_0+1} - E_{N_0} = -A$ para el proceso de aceptación, se encuentra que las Ecs. (81) y (82) pueden reescribirse como un sistema lineal con dos ecuaciones y dos incógnitas, μ^{Do} y μ^{Ac} , que al ser resuelto, lleva a expresiones para estas dos últimas cantidades, dadas en términos de los parámetros multiplicativos λ^{Do} y λ^{Ac} que modifican a las curvaturas de las parábolas,

$$\mu^{Do} = -\frac{\left(\frac{2 + \lambda^{Ac}}{\lambda^{Do}}\right) I + A}{1 + \left(\frac{2 + \lambda^{Ac}}{\lambda^{Do}}\right)} \quad \text{y} \quad \mu^{Ac} = -\frac{I + \left(\frac{2 + \lambda^{Do}}{\lambda^{Ac}}\right) A}{1 + \left(\frac{2 + \lambda^{Do}}{\lambda^{Ac}}\right)} \quad . \quad (84)$$

Si se definen

$$\gamma_{\mu}^{Do} = \frac{2 + \lambda^{Ac}}{\lambda^{Do}} \quad \text{y} \quad \gamma_{\mu}^{Ac} = \frac{2 + \lambda^{Do}}{\lambda^{Ac}} \quad , \quad (85)$$

es posible reescribir las expresiones en la Ec. (84) como

$$\mu^{Do} = -\frac{\gamma_{\mu}^{Do} I + A}{1 + \gamma_{\mu}^{Do}} \quad \text{y} \quad \mu^{Ac} = -\frac{I + \gamma_{\mu}^{Ac} A}{1 + \gamma_{\mu}^{Ac}} \quad , \quad (86)$$

donde γ_{μ}^{Do} y γ_{μ}^{Ac} están relacionadas por la Ec. (61).

De esta forma, se encuentra que empleando el modelo de las dos parábolas para E en función de N , modificado para tomar en cuenta la interacción con otra especie, se recuperan las expresiones derivadas por Miranda-Quintana y Ayers para μ perturbado de una especie cuando actúa como donadora de electrones y cuando actúa como aceptora (Ec. (60)), las cuales, a su vez,

son iguales a las obtenidas para $T = 0$ y $\omega = 0$ a partir del procedimiento general dentro del ensamble gran canónico descrito en la sección anterior. Nótese que, si en las expresiones de la Ec. (86) se toma $\lambda^{Ac} = \lambda^{Do} = 1$ (caso de la especie aislada), se recuperan μ^{Do} y μ^{Ac} de Gázquez, Cedillo y Vela (Ec. (59)).

Para el caso de η perturbada, debe tomarse en cuenta que $\eta^{Do} = \lambda^{Do}\eta^0$ para el proceso de donación y $\eta^{Ac} = \lambda^{Ac}\eta^0$ para el proceso de aceptación; entonces, aplicando en estas dos ecuaciones la expresión para η^0 de la Ec. (83), y las de μ^{Do} y μ^{Ac} de la Ec. (84), se encuentra que

$$\eta^{Do} = \frac{2}{\left(\frac{2 + \lambda^{Ac}}{\lambda^{Do}} + 1\right)}(I - A) \quad \text{y} \quad \eta^{Ac} = \frac{2}{\left(\frac{2 + \lambda^{Do}}{\lambda^{Ac}} + 1\right)}(I - A) \quad . \quad (87)$$

Entonces, definiendo

$$\xi_{\eta}^{Do} = \frac{2}{\left(\frac{2 + \lambda^{Ac}}{\lambda^{Do}} + 1\right)} \quad \text{y} \quad \xi_{\eta}^{Ac} = \frac{2}{\left(\frac{2 + \lambda^{Do}}{\lambda^{Ac}} + 1\right)} \quad , \quad (88)$$

es posible escribir

$$\eta^{Do} = \xi_{\eta}^{Do}(I - A) \quad \text{y} \quad \eta^{Ac} = \xi_{\eta}^{Ac}(I - A) \quad . \quad (89)$$

Como puede observarse, estas expresiones para η perturbada tienen la misma forma que la derivada para $T = 0$ y $\omega = 0$ (Ec. (68)) empleando el formalismo dentro del ensamble gran canónico descrito en la sección anterior. Nótese que si en las expresiones de la Ec. (87) se toma $\lambda^{Ac} = \lambda^{Do} = 1$, se recupera la expresión para η de Gázquez, Cedillo y Vela⁴⁶, $\eta = \frac{1}{2}(I - A)$.

Ahora, si se hace uso de las definiciones de γ_{μ}^{Do} y γ_{μ}^{Ac} (Ec. (85)) en la Ec. (88), se encuentra que

$$\xi_{\eta}^{Do} = \frac{2}{(\gamma_{\mu}^{Do} + 1)} \quad \text{y} \quad \xi_{\eta}^{Ac} = \frac{2}{(\gamma_{\mu}^{Ac} + 1)} \quad , \quad (90)$$

de manera que este enfoque de los descriptores perturbados dentro del modelo de las dos parábolas permite establecer una relación entre ξ_{η}^{Do} y γ_{μ}^{Do} , y una entre ξ_{η}^{Ac} y γ_{μ}^{Ac} . Debe mencionarse que, en el procedimiento descrito anteriormente, es posible considerar que la modificación en la curvatura

de las parábolas causada por la presencia de otra especie es la misma para el proceso de donación y para el de aceptación (esto es, $\lambda^{Ac} = \lambda^{Do} = \lambda$), de manera que, en este caso, se tendrían sólo dos parámetros independientes a fijar, γ_μ y ξ_η , los cuales están relacionados por $\xi_\eta = 2/(\gamma_\mu + 1)$.

Finalmente, para obtener las expresiones perturbadas de los descriptores correspondientes a derivadas de $\rho(\mathbf{r})$ respecto a N ($f(\mathbf{r})$ y $\Delta f(\mathbf{r})$), se considerará, al igual que en el caso de E , que el comportamiento de $\rho(\mathbf{r})$ como función de N está dado por dos parábolas: una que une a $\rho_{N_0-1}(\mathbf{r})$ y $\rho_{N_0}(\mathbf{r})$ (las densidades electrónicas de los estados basales con $N_0 - 1$ y N_0 electrones), para el proceso de donación de carga; y otra que une a $\rho_{N_0}(\mathbf{r})$ y $\rho_{N_0+1}(\mathbf{r})$ (las densidades electrónicas de los estados con N_0 y $N_0 + 1$ electrones), para el proceso de aceptación. Entonces, se modelará la modificación generada en la curvatura de las parábolas debido a la presencia de otra especie a través de un parámetro κ^{Do} para el proceso de donación y un parámetro κ^{Ac} para el proceso de aceptación, los cuales son, en principio, diferentes a los parámetros λ^{Do} y λ^{Ac} que modifican a las parábolas asociadas a E como función de N . Dado lo anterior, los cambios en la densidad electrónica $\Delta\rho^{Do}(\mathbf{r})$ y $\Delta\rho^{Ac}(\mathbf{r})$ producidos por los procesos de donación y aceptación de electrones, respectivamente, pueden escribirse como

$$\Delta\rho^{Do}(\mathbf{r}) = f^{Do}(\mathbf{r})\Delta N^{Do} + \frac{1}{2}\kappa^{Do}\Delta f^0(\mathbf{r})(\Delta N^{Do})^2 \quad \text{y} \quad (91)$$

$$\Delta\rho^{Ac}(\mathbf{r}) = f^{Ac}(\mathbf{r})\Delta N^{Ac} + \frac{1}{2}\kappa^{Ac}\Delta f^0(\mathbf{r})(\Delta N^{Ac})^2 \quad , \quad (92)$$

donde $f^{Do}(\mathbf{r})$ y $f^{Ac}(\mathbf{r})$ son las funciones de Fukui perturbadas asociadas a la donación y la aceptación, respectivamente, mientras que $\kappa^{Do} > 0$ y $\kappa^{Ac} > 0$. En las expresiones anteriores,

$$\Delta f^0(\mathbf{r}) = f^{Ac}(\mathbf{r}) - f^{Do}(\mathbf{r}) \quad . \quad (93)$$

Haciendo uso de esta expresión y fijando $\Delta N^{Do} = -1$ y $\Delta\rho^{Do}(\mathbf{r}) = \rho_{N_0-1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0}(\mathbf{r}) = -f^-(\mathbf{r})$ en la Ec. (91), y $\Delta N^{Ac} = 1$ y $\Delta\rho^{Ac}(\mathbf{r}) = \rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0}(\mathbf{r}) = f^+(\mathbf{r})$ en la Ec. (92), se llega a un sistema lineal de dos ecuaciones y dos incógnitas ($f^{Do}(\mathbf{r})$ y $f^{Ac}(\mathbf{r})$), el cual permite obtener

$$f^{Do}(\mathbf{r}) = \frac{\left(\frac{2 + \kappa^{Ac}}{\kappa^{Do}}\right) f^-(\mathbf{r}) + f^+(\mathbf{r})}{1 + \left(\frac{2 + \kappa^{Ac}}{\kappa^{Do}}\right)} \quad \text{y} \quad f^{Ac}(\mathbf{r}) = \frac{f^-(\mathbf{r}) + \left(\frac{2 + \kappa^{Do}}{\kappa^{Ac}}\right) f^+(\mathbf{r})}{1 + \left(\frac{2 + \kappa^{Do}}{\kappa^{Ac}}\right)} . \quad (94)$$

Definiendo dos parámetros γ_f^{Do} y γ_f^{Ac} con la misma forma que γ_μ^{Do} y γ_μ^{Ac} (Ec. (85)), respectivamente, pero escritos en términos de κ^{Do} y κ^{Ac} , se obtiene que es posible reescribir a $f^{Do}(\mathbf{r})$ y $f^{Ac}(\mathbf{r})$ como

$$f^{Do}(\mathbf{r}) = \frac{\gamma_f^{Do} f^-(\mathbf{r}) + f^+(\mathbf{r})}{1 + \gamma_f^{Do}} \quad \text{y} \quad f^{Ac}(\mathbf{r}) = \frac{f^-(\mathbf{r}) + \gamma_f^{Ac} f^+(\mathbf{r})}{1 + \gamma_f^{Ac}} , \quad (95)$$

donde $\gamma_f^{Do} = 1/\gamma_f^{Ac}$; de esta manera, se recuperan las expresiones a $T = 0$ y $\omega = 0$ obtenidas para $f^{Do}(\mathbf{r})$ y $f^{Ac}(\mathbf{r})$ haciendo uso del procedimiento general dentro del ensamble gran canónico descrito en la sección anterior (Ec. (76)).

Para la obtención de $\Delta f(\mathbf{r})$ perturbado, se sigue un procedimiento similar al usado para η , considerando, en este caso, que $\Delta f^{Do}(\mathbf{r}) = \kappa^{Do} \Delta f^0(\mathbf{r})$ y $\Delta f^{Ac}(\mathbf{r}) = \kappa^{Ac} \Delta f^0(\mathbf{r})$, de manera que usando en estas expresiones a las Ecs. (93) y (95), y definiendo dos parámetros $\xi_{\Delta f}^{Do}$ y $\xi_{\Delta f}^{Ac}$ como en la Ec. (88) (pero en términos de κ^{Do} y κ^{Ac}), se encuentra que

$$\Delta f^{Do}(\mathbf{r}) = \xi_{\Delta f}^{Do} (f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r})) \quad \text{y} \quad \Delta f^{Ac}(\mathbf{r}) = \xi_{\Delta f}^{Ac} (f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r})) \quad ; \quad (96)$$

como puede observarse, estas expresiones tienen la misma forma que la obtenida para $T = 0$ y $\omega = 0$ dentro del ensamble gran canónico (Ec. (80)). Adicionalmente, es posible encontrar que los parámetros $\xi_{\Delta f}^{Do}/\xi_{\Delta f}^{Ac}$ se encuentran relacionados con $\gamma_f^{Do}/\gamma_f^{Ac}$ por expresiones similares a las de la Ec. (90).

De esta manera, se encuentra que, aplicando en los términos de segundo orden de las parábolas un parámetro multiplicativo que modela al efecto generado en la especie por la presencia de otra, es posible recuperar las expresiones para especies interactuantes de μ , η , $f(\mathbf{r})$ y $\Delta f(\mathbf{r})$ derivadas haciendo uso del enfoque perturbativo dentro del ensamble gran canónico presentado en la sección anterior. Un aspecto importante del procedimiento descrito en esta sección es que permite establecer relaciones entre los parámetros γ_μ y ξ_η que aparecen en μ y η perturbados, y

entre los parámetros γ_f y $\xi_{\Delta f}$ que aparecen en $f(\mathbf{r})$ y $\Delta f(\mathbf{r})$. Debe notarse que, si bien, en principio, el cambio generado en las curvaturas de las parábolas debido a la interacción con otra especie es diferente para $\rho(\mathbf{r})$ que para E , es posible realizar la simplificación de que dicho cambio es el mismo para ambas propiedades, esto es, $\kappa = \lambda$; esta suposición se puede justificar en este modelo a través del hecho de que las consideraciones aplicadas en $\rho(\mathbf{r})$ para obtener a $f(\mathbf{r})$ y $\Delta f(\mathbf{r})$ para especies interactuantes son las mismas que las usadas en E para obtener a μ y η .

5. Descriptores de reactividad química para especies interactuantes en la teoría de funcionales de la densidad conceptual a temperatura cero

5.1. Enfoque perturbativo a primer orden en la teoría de funcionales de la densidad conceptual a temperatura cero

En las expresiones de los descriptores para especies interactuantes derivadas en las dos secciones anteriores, los parámetros γ_μ , γ_f , ξ_η y $\xi_{\Delta f}$ son los que permiten incorporar en los indicadores la información sobre los cambios generados en la estructura electrónica de una especie debido a la interacción con otra, de manera que un aspecto fundamental de este enfoque consiste en desarrollar metodologías que permitan la cuantificación de estos parámetros. Para llevar a cabo lo anterior, un camino que se ha seguido en trabajos recientes de Miranda-Quintana y otros autores consiste en fijar los valores de los parámetros para obtener el mejor ajuste lineal de los descriptores a datos experimentales de cantidades relacionadas con la interacción que se está estudiando. Este tipo de procedimiento ha sido utilizado, por ejemplo, en el estudio de la basicidad de Lewis de distintos solventes⁹⁰, y para la predicción de potenciales de oxidación⁹¹, de constantes de Hammett⁹², y de entalpías y energías de Gibbs de solvatación⁹³. Por otro lado, un procedimiento alternativo⁸⁹ consiste en fijar los valores de los parámetros de manera que se cumplan condiciones específicas asociadas a la interacción que se esté analizando; éste es el tipo de metodología utilizada en este trabajo para el estudio de algunas interacciones, lo cual se mostrará en secciones posteriores.

De esta manera, la derivación de descriptores de reactividad para especies interactuantes escritos en términos de γ y ξ ofrece la posibilidad de tratar a estos parámetros como grados de libertad adicionales, que permiten imponer en las especies interactuantes condiciones que caracterizan a la interacción entre ellas, o bien, permiten obtener un mejor ajuste lineal de los descriptores a datos experimentales o teóricos asociados con la interacción. Debe mencionarse que el uso de este tipo de metodologías, en las que las correcciones a primer orden a E y $\rho(\mathbf{r})$ no son cuantificadas de manera directa, se ve respaldado por la derivación de los descriptores para especies interactuantes dentro del modelo de las dos parábolas, en el que el parámetro multiplicativo usado para modelar el efecto de otra especie no se encuentra directamente relacionado con la teoría de perturbaciones, de manera que su uso como un grado de libertad

adicional se ve justificado. Adicionalmente, debe mencionarse que las expresiones para μ y η perturbados dadas en términos de γ y ξ han sido utilizadas para analizar el efecto de la presencia de otra especie en la regla “ $|d\mu|$ big is good”²¹ y en los principios de máxima dureza y mínima electrofilicidad³⁶.

No obstante, resultaría de gran relevancia analizar a los descriptores para especies interactuantes, y a los parámetros que los caracterizan, en términos de sus orígenes dentro de la teoría de perturbaciones a primer orden, de manera que sea posible obtener información más completa sobre su estructura, los factores que afectan a sus valores, y sus implicaciones interpretativas. Para llevar a cabo lo anterior se mostrará, en primer lugar, que haciendo uso de la C-DFT a $T = 0$ es posible obtener expresiones para μ y η que incorporan al cambio que se produce en estas cantidades cuando la especie se encuentra en presencia de otra⁹⁴. Posteriormente, se establecerá la conexión entre estas expresiones y la teoría de perturbaciones haciendo uso de una consideración⁹⁴ sobre la identidad de la perturbación \hat{P}_R ejercida sobre el hamiltoniano del sistema aislado debido a la presencia de otra especie⁸³ (Ec. (49)).

Como punto de partida para realizar el antes mencionado análisis dentro de la C-DFT a $T = 0$, se hace uso de la idea de que, al inicio de la interacción entre dos especies, cuando se encuentran separadas por una distancia relativamente grande, la perturbación generada en cada una de ellas debido a la presencia de la otra se manifiesta como un cambio en su $v(\mathbf{r})$ ($\delta v(\mathbf{r})$), ya que, en este caso, sus electrones no sólo sienten el potencial generado por sus propios núcleos, sino también el generado por los núcleos y los electrones del otro reactivo. De esta forma, el enfoque de los descriptores perturbados puede ser considerado una teoría de perturbaciones a primer orden en $\delta v(\mathbf{r})$ (donde los términos de orden superior pueden considerarse despreciables si las especies se encuentran bien separadas). Por otro lado, para la descripción de procesos de transferencia de carga, usualmente se considera la dependencia en ΔN hasta segundo orden.

Ahora, dado que en la C-DFT a $T = 0$ se considera a la E como una función de N y un funcional de $v(\mathbf{r})$, es posible, entonces, expresar al cambio ΔE que se produce en esta propiedad debido a la interacción con otra especie a través de un desarrollo en series de Taylor en términos de N y $v(\mathbf{r})$, alrededor de los puntos de referencia N_0 y $v_0(\mathbf{r})$. Sin embargo, dados los argumentos presentados antes respecto a la perturbación generada en una especie por la presencia de otra, para

este análisis sólo se considerarán en dicho desarrollo en series los términos hasta primer orden en $\delta v(\mathbf{r})$ y hasta segundo orden en ΔN , esto es,

$$\begin{aligned} \Delta E = \mu_0 \Delta N + \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \eta_0 (\Delta N)^2 + \Delta N \int d\mathbf{r} f_0(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) \\ + \frac{1}{2} (\Delta N)^2 \int d\mathbf{r} \Delta f_0(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (97)$$

donde μ_0 está dado por la Ec. (5), $\rho_0(\mathbf{r})$ por la Ec. (14), η_0 por la Ec. (7), $f_0(\mathbf{r})$ por la Ec. (11) y $\Delta f_0(\mathbf{r})$ por la Ec. (13); en los símbolos de los descriptores, el subíndice 0 indica que se habla de la cantidad para la especie aislada. La expresión anterior puede reescribirse como

$$\begin{aligned} \Delta E = \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) + \left(\mu_0 + \int d\mathbf{r} f_0(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) \right) \Delta N \\ + \frac{1}{2} \left(\eta_0 + \int d\mathbf{r} \Delta f_0(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) \right) (\Delta N)^2, \end{aligned} \quad (98)$$

donde el primer término a la derecha de la igualdad corresponde a la contribución electrostática, mientras que las integrales en el segundo y el tercer términos son consecuencia del proceso de transferencia de carga. Analizando esta expresión, se encuentra que la cantidad multiplicando a ΔN puede asociarse con μ de la especie cuando se encuentra en presencia de otra,

$$\mu = \mu_0 + \int d\mathbf{r} f_0(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) \quad , \quad (99)$$

donde la integral a la derecha de la igualdad en esta expresión representa al cambio que se produce en μ debido a la interacción con el otro reactivo. De igual forma, la cantidad que multiplica a $\frac{1}{2} (\Delta N)^2$ puede asociarse con la η de la especie cuando interactúa con otra,

$$\eta = \eta_0 + \int d\mathbf{r} \Delta f_0(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) \quad , \quad (100)$$

donde la integral corresponde al cambio generado en η por la interacción con otro reactivo. Por lo tanto, las integrales en las Ecs. (99) y (100) deben estar relacionadas con los parámetros γ y ξ que se han estado empleando para describir a μ y η perturbadas. Para llegar a dicha relación, se puede hacer uso del enfoque perturbativo a primer orden de los descriptores para especies interactuantes⁸³, en el cual, como se vio antes (sección 1.5), se considera que la presencia de otra

especie genera una perturbación \hat{P}_R en el hamiltoniano del sistema aislado (Ec. (49)); en consecuencia, las energías de los estados basales con $N_0 - 1$, N_0 y $N_0 + 1$ de la especie aislada se ven modificadas por correcciones a primer orden, que corresponden al valor promedio de \hat{P}_R sobre el espacio de las funciones de onda no perturbadas para cada estado basal (Ec. (51)). Considerando que al inicio de la interacción, cuando aún no se produce una transferencia de carga, la presencia del otro reactivo genera únicamente un cambio en $v(\mathbf{r})$ de la especie en estudio, se tomará entonces, que $\hat{P}_R \approx \delta v(\mathbf{r})$, de manera que las correcciones a primer orden pueden escribirse como

$$\varepsilon_N = \langle \Phi_N | \hat{P}_R | \Phi_N \rangle = \int d\mathbf{r} \rho_N(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) \quad , \quad (101)$$

donde, para el ensamble de tres estados basales considerado, N puede adquirir los valores de $N_0 - 1$, N_0 y $N_0 + 1$. Puesto que las expresiones para I y A perturbados (I' y A' , Ecs. (52) y (53), respectivamente) contienen a las perturbaciones de primer orden, es posible hacer uso de la Ec. (101) para escribir

$$I' = I_0 + \int d\mathbf{r} (\rho_{N_0-1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0}(\mathbf{r})) \delta v(\mathbf{r}) = I_0 - \int d\mathbf{r} f^-(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) \quad y \quad (102)$$

$$A' = A_0 + \int d\mathbf{r} (\rho_{N_0}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0+1}(\mathbf{r})) \delta v(\mathbf{r}) = A_0 - \int d\mathbf{r} f^+(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) \quad ; \quad (103)$$

para obtener la segunda igualdad en estas expresiones, se hizo uso de las definiciones de $f^-(\mathbf{r})$ y $f^+(\mathbf{r})$ en términos de diferencias de densidades (Ecs. (26)) y (27)). Las Ecs. (102) y (103) implican que μ perturbado (Ec. (55)) puede escribirse en términos de integrales que involucran a $f^-(\mathbf{r})$, $f^+(\mathbf{r})$ y $\delta v(\mathbf{r})$, esto es,

$$\mu = -\frac{I_0 + A_0}{2} + \int d\mathbf{r} \frac{f^-(\mathbf{r}) + f^+(\mathbf{r})}{2} \delta v(\mathbf{r}) = \mu_0 + \int d\mathbf{r} f_0(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) \quad , \quad (104)$$

donde se hizo uso de $\mu_0 = -(I_0 + A_0)/2$ y $f_0(\mathbf{r}) = (f^-(\mathbf{r}) + f^+(\mathbf{r}))/2$ para la segunda igualdad. Como puede observarse, esta expresión es equivalente a la obtenida antes para μ de una especie en presencia de otra (Ec. (99)) haciendo uso del desarrollo en series de Taylor truncado para E en función de N y $v(\mathbf{r})$ (Ec. (97)). Lo anterior implica que $f_0(\mathbf{r})$ en la integral de la segunda igualdad corresponde a la definición usual de este descriptor en términos de una derivada (Ec. (11)), aunque, en este caso, se obtuvo a partir de las definiciones de $f^-(\mathbf{r})$ y $f^+(\mathbf{r})$ como diferencias de

densidades. Una implicación importante de la Ec. (104) es que el valor del cambio generado en μ de una especie debido a la interacción con otra, dado por la integral que contiene a $f_0(\mathbf{r})$ y $\delta v(\mathbf{r})$, va a depender de la posición dentro de la molécula hacia la cual se aproxime el otro reactivo.

Ahora, haciendo uso de la definición de γ_μ de la Ec. (56), en conjunto con la Ec. (101), y tomando en cuenta que $u = \varepsilon_{N_0-1} - \varepsilon_{N_0+1}$, se obtiene

$$\gamma_\mu = \frac{I_0 - A_0 - \int d\mathbf{r}(f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r}))\delta v(\mathbf{r})}{I_0 - A_0 + \int d\mathbf{r}(f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r}))\delta v(\mathbf{r})} ; \quad (105)$$

de esta manera, se encuentra que el parámetro γ_μ que aparece en la expresión para μ perturbado (Ec. (58)) puede escribirse en términos de integrales cuyos integrandos contienen a cantidades locales ($f^-(\mathbf{r})$, $f^+(\mathbf{r})$ y $\delta v(\mathbf{r})$) y, por lo tanto, sus valores van a depender de la posición sobre la molécula donde se lleve a cabo el ataque de la otra especie. Asimismo, puesto que se definieron los μ perturbados de una especie cuando actúa como donadora de electrones y cuando actúa como aceptora, μ^{Do} y μ^{Ac} , respectivamente (Ec. (60)), se tiene que sus respectivos parámetros γ_μ^{Do} y γ_μ^{Ac} pueden escribirse como

$$\gamma_\mu^{Do} = \frac{I_0 - A_0 - \int d\mathbf{r}(f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r}))\delta v(\mathbf{r})}{I_0 - A_0 + \int d\mathbf{r}(f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r}))\delta v(\mathbf{r})} \quad y \quad (106)$$

$$\gamma_\mu^{Ac} = \frac{I_0 - A_0 + \int d\mathbf{r}(f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r}))\delta v(\mathbf{r})}{I_0 - A_0 - \int d\mathbf{r}(f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r}))\delta v(\mathbf{r})} \quad , \quad (107)$$

donde se toma $\gamma_\mu^{Do} = 1/\gamma_\mu^{Ac}$.

Para el caso de η perturbada, si se aplican las Ecs. (102) y (103) en su expresión dada en términos de I' y A' (Ec. (65)), se llega a

$$\eta = I_0 - A_0 + \int d\mathbf{r}(f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r}))\delta v(\mathbf{r}) = \eta_0 + \int d\mathbf{r}\Delta f_0(\mathbf{r})\delta v(\mathbf{r}) \quad , \quad (108)$$

donde la segunda igualdad se obtiene haciendo uso de $\eta_0 = I_0 - A_0$ y $\Delta f_0(\mathbf{r}) = f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r})$. Esta expresión, como se puede observar, es igual a la obtenida a partir del desarrollo en series de Taylor para E en términos de N y $v(\mathbf{r})$ truncado (Ec. (100)), de manera que $\Delta f_0(\mathbf{r})$ en la integral

de la segunda igualdad corresponde a la definición usual de este descriptor como una derivada (Ec. (13)), pero, en este caso, se obtuvo a través de diferencias de densidades. Dada la presencia de las cantidades $\Delta f_0(\mathbf{r})$ y $\delta v(\mathbf{r})$ en la integral que representa al cambio producido en η de una especie debido a la presencia de otra, se encuentra que el valor de dicho cambio va a presentar dependencia en la dirección en que la otra especie se acerque a la molécula en estudio.

Ahora, si se hace uso de la Ec. (67) para escribir al parámetro ξ_η en términos de la perturbación r , y se aplica la definición $r = \varepsilon_{N_0-1} - 2\varepsilon_{N_0} + \varepsilon_{N_0+1}$, en conjunto con la Ec. (101), se obtiene que

$$\xi_\eta = \frac{I_0 - A_0 + \int d\mathbf{r}(f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r}))\delta v(\mathbf{r})}{I_0 - A_0} = \frac{I_0 - A_0 + \int d\mathbf{r}\Delta f_0(\mathbf{r})\delta v(\mathbf{r})}{I_0 - A_0} . \quad (109)$$

Por lo tanto, el parámetro ξ_η que aparece en la expresión para η perturbada (Ec. (68)) puede ser escrito en términos de una integral que contiene a $\Delta f_0(\mathbf{r})$ y a $\delta v(\mathbf{r})$, de manera que su valor va a presentar dependencia en la posición sobre la que la otra especie se aproxime a la molécula.

De esta manera, haciendo uso de este nuevo enfoque de los descriptores perturbados dentro de la C-DFT a $T = 0$, es posible obtener información más detallada sobre la estructura y las características de los parámetros γ_μ y ξ_η que aparecen en las expresiones de μ y η perturbados. En general, el enfoque descrito en esta sección permite escribir a los parámetros de los descriptores perturbados en términos de integrales cuyos integrandos contienen a cantidades conocidas de la C-DFT, en particular, $f_0(\mathbf{r})$, $\Delta f_0(\mathbf{r})$ y $\delta v(\mathbf{r})$. Puesto que estas tres últimas cantidades son locales, se encuentra que los valores de γ_μ y ξ_η van a presentar, en consecuencia, dependencia en la posición sobre la que el otro reactivo se acerque al sistema. Asimismo, dado que la cantidad $\delta v(\mathbf{r})$ corresponde a la perturbación generada por los núcleos y los electrones de la otra especie en $v(\mathbf{r})$ del sistema, se encuentra que los valores de los parámetros presentan también dependencia en la identidad de la otra especie.

Otro aspecto importante del enfoque perturbativo descrito antes es que permite derivar a μ (perturbado y no perturbado) sin recurrir a la diferenciabilidad de E respecto a N , puesto que, en este caso, el punto de partida para la derivación de este descriptor a $T = 0$ corresponde a la expresión de ω obtenida utilizando el modelo del ensamble gran canónico con tres estados basales

(Ec. (47)), en la cual $\mu_{Baño}$, que es igual a μ de los electrones a $T = 0$, no aparece como una derivada; asimismo, uno podría definir en este enfoque a η como $I - A$. De igual forma, haciendo uso de las correcciones a primer orden a E , dadas como en la Ec. (101), se encuentra que $f_0(\mathbf{r})$ y $\Delta f_0(\mathbf{r})$ pueden ser obtenidas a través de diferencias de densidades, sin hacer uso de la diferenciabilidad de $\rho(\mathbf{r})$ respecto a N .

Ahora, con la finalidad de analizar la forma en que la naturaleza de la otra especie (por ejemplo, si es un nucleófilo o un electrófilo) y la posición en que ésta se aproxima al sistema en estudio influyen en los valores de los parámetros γ_μ y ξ_η , a continuación se aplicará en las expresiones obtenidas antes para dichos parámetros (Ecs. (106), (107) y (109)) un modelo simple para $\delta v(\mathbf{r})$, en el que la especie atacante (ya sea un nucleófilo o un electrófilo) es considerada una carga puntual.

En primer lugar, se considerará el caso de un ataque nucleofílico sobre una especie A por parte de una especie B , esto es, A acepta electrones y B los dona. Con la finalidad de simplificar el análisis, se asumirá que el cambio en el potencial externo de A ($\delta v_A(\mathbf{r})$), causado por la presencia de B , corresponde al potencial generado por una carga puntual negativa que modela a B , localizada en un punto \mathbf{R}_N , esto es,

$$\delta v_A(\mathbf{r}) \approx \frac{|q|}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_N|} \quad , \quad (110)$$

donde q es el valor de la antes mencionada carga puntual. El signo positivo en esta expresión indica que se habla de una interacción de repulsión entre la carga negativa y los electrones de A localizados alrededor del punto \mathbf{r} .

Ahora, puesto que A es la especie aceptora de electrones, entonces la región de A donde ocurrirá el ataque nucleofílico es aquella alrededor de \mathbf{r} donde $f^+(\mathbf{r})$ tenga un valor grande y $f^-(\mathbf{r})$ sea pequeña. Por conveniencia, el análisis posterior se llevará a cabo haciendo uso de las funciones de Fukui $f^+(\mathbf{r})$ y $f^-(\mathbf{r})$ condensadas a los átomos,

$$f_A^+(\mathbf{r}) \approx \sum_{k \in A} f_{k_A}^+ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k_A}) \quad \text{y} \quad (111)$$

$$f_A^-(\mathbf{r}) \approx \sum_{k \in A} f_{k_A}^- \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k_A}) \quad , \quad (112)$$

donde el índice k corre sobre todos los átomos de A , $f_{k_A}^+$ y $f_{k_A}^-$ son la función de Fukui nucleofílica y electrofílica, respectivamente, en el átomo k de A ; y \mathbf{R}_{k_A} es el punto donde se localiza el átomo k . Entonces, si el ataque nucleofílico ocurre en la región donde $f_A^+(\mathbf{r})$ es más grande, en términos de las funciones de Fukui condensadas se debe considerar a la $f_{k_A}^+$ con el valor más grande. De esta forma, la interacción con un nucleófilo modelado por una carga puntual negativa está dada por

$$\int d\mathbf{r} f^+(\mathbf{r}) \delta v_A(\mathbf{r}) \approx \int d\mathbf{r} f_{k_A}^+ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k_A}) \frac{|q|}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_N|} = \frac{f_{k_A}^+ |q|}{|\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_N|} \geq 0 \quad , \quad (113)$$

donde se utilizaron las Ecs. (110) y (111); dado que $f_{k_A}^+$ es un cantidad positiva, la última igualdad es mayor o igual a cero. De manera similar, considerando ahora a la $f_{k_A}^-$ para el mismo sitio en que se encuentra la $f_{k_A}^+$ más alta del sistema, se tiene que

$$\int d\mathbf{r} f^-(\mathbf{r}) \delta v_A(\mathbf{r}) \approx \int d\mathbf{r} f_{k_A}^- \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k_A}) \frac{|q|}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_N|} = \frac{f_{k_A}^- |q|}{|\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_N|} \geq 0 \quad , \quad (114)$$

donde se utilizaron las Ecs. (110) y (112); en esta expresión, $f_{k_A}^-$ es una cantidad positiva, y se esperaría que tenga un valor pequeño (lo cual es la tendencia general observada para las f_k^- cuando las f_k^+ son grandes). Dado lo anterior, este modelo implica que el sitio en A preferido para el ataque nucleofílico será aquel con el valor más grande de $f_{k_A}^+$ y un valor pequeño de $f_{k_A}^-$.

De esta manera, es posible hacer uso del modelo descrito anteriormente para analizar los efectos de la perturbación en las diferentes cantidades. Para el caso de I y A perturbadas correspondientes a la especie aceptora A (I_A^{Ac} y A_A^{Ac}), se tiene que en sus expresiones (Ecs. (102) y (103)) aparecen integrales como las mostradas en las Ecs. (113) y (114), por lo que, haciendo uso de los resultados dados en estas dos ecuaciones, se encuentra que

$$I_A^{Ac} = I_A - \int d\mathbf{r} f^-(\mathbf{r}) \delta v_A(\mathbf{r}) \approx I_A - \frac{f_{k_A}^- |q|}{|\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_N|} \quad y \quad (115)$$

$$A_A^{Ac} = A_A - \int d\mathbf{r} f^+(\mathbf{r}) \delta v_A(\mathbf{r}) \approx A_A - \frac{f_{k_A}^+ |q|}{|\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_N|} \quad , \quad (116)$$

donde I_A y A_A corresponden a la especie A aislada. Puesto que $f_{k_A}^+$ es grande en el sitio preferido para el ataque nucleofílico y $f_{k_A}^-$ (en el mismo sitio) es muy pequeña, las Ecs. (115) y (116) implican que $I_A^{Ac} \approx I_A$ y $A_A^{Ac} < A_A$ y, en consecuencia, que

$$\mu_A^{Ac} = -\frac{I_A^{Ac} + A_A^{Ac}}{2} > \mu_A^0 = -\frac{I_A + A_A}{2} \quad \text{y} \quad (117)$$

$$\eta_A^{Ac} = I_A^{Ac} - A_A^{Ac} > \eta_A^0 = I_A - A_A \quad , \quad (118)$$

donde μ_A^{Ac} y η_A^{Ac} son el potencial químico y la dureza perturbados, respectivamente, para la especie A aceptora (lo cual se indica con el superíndice Ac), y μ_A^0 y η_A^0 son sus contrapartes para A aislada. Entonces, las Ecs. (117) y (118) implican que la perturbación generada por la presencia de la especie B da lugar a un aumento en μ y η de A .

Ahora, haciendo uso de las Ecs. (113) y (114) en la expresión para γ_{μ}^{Ac} de la Ec. (107), se obtiene, para la especie A aceptora, que

$$\gamma_{\mu A}^{Ac} = \frac{I_A - A_A + (f_{k_A}^+ + f_{k_A}^-) |q| / |\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_N|}{I_A - A_A - (f_{k_A}^+ + f_{k_A}^-) |q| / |\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_N|} \quad . \quad (119)$$

Puesto que $(f_{k_A}^+ + f_{k_A}^-) |q| / |\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_N| > 0$, entonces esta ecuación implica que $\gamma_{\mu A}^{Ac} > 1$. Nótese que si en la expresión $\mu_A^{Ac} = -(I_A + \gamma_{\mu A}^{Ac} A_A) / (1 + \gamma_{\mu A}^{Ac})$ se toma $\gamma_{\mu A}^{Ac} > 1$, se obtiene que $\mu_A^{Ac} > \mu_A^0$, lo cual corresponde al resultado dado en la Ec. (117).

Para el caso de ξ_{η} , si en la Ec. (109) se hace uso de los resultados dados en las Ecs. (113) y (114), se obtiene

$$\xi_{\eta A}^{Ac} = \frac{I_A - A_A + (f_{k_A}^+ - f_{k_A}^-) |q| / |\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_N|}{I_A - A_A} \quad , \quad (120)$$

donde, dado que $f_{k_A}^+ > f_{k_A}^- > 0$, entonces $(f_{k_A}^+ - f_{k_A}^-)|q|/|\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_E| > 0$, por lo que $\xi_{\eta_A}^{Ac} > 1$. Entonces, si en la expresión $\eta_A^{Ac} = \xi_{\eta_A}^{Ac}(I_A - A_A)$ se toma $\xi_{\eta_A}^{Ac} > 1$, se encuentra que $\eta_A^{Ac} > \eta_A^0$, lo cual corresponde al resultado de la Ec. (118).

Para el caso de un ataque electrofílico sobre la especie A , en el que la especie B (que es un electrófilo) acepta carga desde A , se considerará que $\delta v_A(\mathbf{r})$ puede ser aproximado por el potencial causado por una carga puntual positiva que modela al electrófilo B , la cual se localiza en un punto \mathbf{R}_E , esto es,

$$\delta v_A(\mathbf{r}) \approx -\frac{|q|}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_E|} \quad , \quad (121)$$

donde q es el valor de la carga positiva. En esta ecuación, el signo negativo indica que se habla de una interacción de atracción entre la carga positiva y los electrones alrededor del punto \mathbf{r} . Para esta interacción, si se considera al sitio en A con la $f_{k_A}^-$ más grande (ya que, en este caso, A es la especie donadora), y a la $f_{k_A}^+$ para este mismo sitio (la cual se esperaría que presente un valor pequeño), se tiene que la interacción con un electrófilo modelado por una carga puntual está dada por

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} f^-(\mathbf{r}) \delta v_A(\mathbf{r}) &\approx \int d\mathbf{r} f_{k_A}^- \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k_A}) \left(-\frac{|q|}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_E|} \right) \\ &= -\frac{f_{k_A}^- |q|}{|\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_E|} \leq 0 \quad \text{y} \end{aligned} \quad (122)$$

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} f^+(\mathbf{r}) \delta v_A(\mathbf{r}) &\approx \int d\mathbf{r} f_{k_A}^+ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k_A}) \left(-\frac{|q|}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_E|} \right) \\ &= -\frac{f_{k_A}^+ |q|}{|\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_E|} \leq 0 \quad , \end{aligned} \quad (123)$$

en las cuales se hace uso de la Ec. (121) para $\delta v_A(\mathbf{r})$, y de las Ecs. (111) y (112) para $f^+(\mathbf{r})$ y $f^-(\mathbf{r})$ condensadas a los átomos. Por lo tanto, este modelo implica que el sitio de A preferido para el ataque electrofílico será aquel con el valor más grande de $f_{k_A}^-$ y un valor pequeño de $f_{k_A}^+$.

De esta forma, empleando las Ecs. (122) y (123), se tiene que I y A perturbados para la especie A donadora (I_A^{D0} y A_A^{D0}) pueden escribirse como

$$I_A^{Do} = I_A - \int d\mathbf{r} f^-(\mathbf{r}) \delta v_A(\mathbf{r}) \approx I_A + \frac{f_{k_A}^- |q|}{|\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_E|} \quad y \quad (124)$$

$$A_A^{Do} = A_A - \int d\mathbf{r} f^+(\mathbf{r}) \delta v_A(\mathbf{r}) \approx A_A + \frac{f_{k_A}^+ |q|}{|\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_E|} \quad . \quad (125)$$

Puesto que para esta interacción $f_{k_A}^-$ es grande y $f_{k_A}^+$ es pequeña, las Ecs. (124) y (125) implican que $I_A^{Do} > I_A$ y que $A_A^{Do} \approx A_A$, de manera que

$$\mu_A^{Do} = -\frac{I_A^{Do} + A_A^{Do}}{2} < \mu_A^0 = -\frac{I_A + A_A}{2} \quad y \quad (126)$$

$$\eta_A^{Do} = I_A^{Do} - A_A^{Do} > \eta_A^0 = I_A - A_A \quad , \quad (127)$$

donde μ_A^{Do} y η_A^{Do} son el potencial químico perturbado y la dureza perturbada, respectivamente, de la especie A cuando actúa como donadora de electrones (lo cual se indica con el superíndice Do). Estas expresiones implican que la interacción con el electrófilo B da lugar a una disminución en μ y a un aumento en η de la especie A donadora.

Ahora, si en la Ec. (106) para γ_μ^{Do} se hace uso de los resultados obtenidos en las Ecs. (122) y (123), se obtiene, para la especie A donadora, que

$$\gamma_{\mu A}^{Do} = \frac{I_A - A_A + (f_{k_A}^+ + f_{k_A}^-) |q| / |\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_E|}{I_A - A_A - (f_{k_A}^+ + f_{k_A}^-) |q| / |\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_E|} \quad . \quad (128)$$

Esta expresión implica que $\gamma_{\mu A}^{Do} > 1$, ya que $(f_{k_A}^+ + f_{k_A}^-) |q| / |\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_E| > 0$. De esta forma, si en la expresión $\mu_A^{Do} = -(\gamma_{\mu A}^{Do} I_A + A_A) / (1 + \gamma_{\mu A}^{Do})$ se toma $\gamma_{\mu A}^{Do} > 1$, se llega a que $\mu_A^{Do} < \mu_A^0$, lo cual corresponde al resultado mostrado en la Ec. (126).

Por otra parte, si en la expresión para ξ_η de la Ec. (109) se sustituyen los resultados dados en las Ecs. (122) y (123), se obtiene para A que

$$\xi_{\eta A}^{Do} = \frac{I_A - A_A - (f_{k_A}^+ - f_{k_A}^-) |q| / |\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_E|}{I_A - A_A} \quad . \quad (129)$$

Puesto que $f_{k_A}^- > f_{k_A}^+ > 0$ en el sitio de ataque electrofílico, entonces se encuentra que $-(f_{k_A}^+ - f_{k_A}^-)|q|/|\mathbf{R}_{k_A} - \mathbf{R}_E| > 0$ y, en consecuencia, $\xi_{\eta_A}^{D^o} > 1$. Haciendo uso de este resultado en la expresión $\eta_A^{D^o} = \xi_{\eta_A}^{D^o}(I_A - A_A)$, se obtiene que $\eta_A^{D^o} > \eta_A^0$, lo cual es equivalente al resultado de la Ec. (127).

De manera general, los resultados presentados anteriormente implican que la interacción entre una especie electrofílica A y una nucleofílica B , con potenciales químicos μ_A^0 y $\mu_B^0 > \mu_A^0$, respectivamente, cuando se encuentran aisladas, lleva a una disminución del potencial químico de B y a un aumento del de A ; lo anterior implica que la diferencia entre los potenciales químicos perturbados $\mu_B^{D^o}$ y μ_A^{Ac} es menor a la que existía entre μ_B^0 y μ_A^0 , esto es, $(\mu_B^{D^o} - \mu_A^{Ac}) < (\mu_B^0 - \mu_A^0)$, que es lo que se esperaría que ocurra durante todo el proceso hasta que los potenciales químicos se igualen (principio de igualación de potenciales químicos). Asimismo, para las durezas se encuentra que éstas aumentan para ambas especies durante la interacción, de manera que la suma de las durezas perturbadas η_A^{Ac} y $\eta_B^{D^o}$ es mayor que la suma de η_A^0 y η_B^0 para las especies aisladas, esto es, $(\eta_B^{D^o} + \eta_A^{Ac}) > (\eta_B^0 + \eta_A^0)$, que es lo que se esperaría dado el principio de máxima dureza.

5.2. Modelo simple de transferencia de carga para especies interactuantes

En la C-DFT a $T = 0$, el análisis de procesos de transferencia de carga generalmente se lleva a cabo a través del modelo cuadrático para E en función de N mencionado en la sección 1.3, en el cual el cambio de energía producido en una especie debido a una transferencia de electrones hacia otra se escribe como¹⁸

$$\Delta E = \mu^0 \Delta N + \frac{1}{2} \eta^0 (\Delta N)^2 \quad ; \quad (130)$$

esta expresión, tradicionalmente se aplica considerando a μ y η de una especie aislada (μ^0 y η^0) y, como puede observarse, no incorpora a los cambios en $v(\mathbf{r})$. Sin embargo, dadas las expresiones derivadas en la sección 5.1 para μ y η de una especie cuando se encuentra en presencia de otra (Ecs. (104) y (108)), en esta sección se analizará a este modelo simple de transferencia de carga, ahora en términos de los descriptores perturbados⁹⁴, lo cual permite incorporar en dicho modelo a los cambios en $v(\mathbf{r})$. Para realizar lo anterior, se considerará la interacción entre una especie

aceptora de electrones A y una donadora B , para las cuales el cambio de energía producido por la transferencia de electrones, escrito considerando ahora descriptores perturbados, está dado por

$$\Delta E_A = \mu_A^{Ac} \Delta N_A + \frac{1}{2} \eta_A^{Ac} (\Delta N_A)^2 \quad \text{y} \quad (131)$$

$$\Delta E_B = \mu_B^{Do} \Delta N_B + \frac{1}{2} \eta_B^{Do} (\Delta N_B)^2 \quad , \quad (132)$$

donde μ_A^{Ac} y μ_B^{Do} son los potenciales químicos perturbados para A y B , respectivamente, mientras que η_A^{Ac} y η_B^{Do} son sus correspondientes durezas perturbadas.

Ahora bien, para el caso de la especie A , si se toma la Ec. (104) para μ perturbado, y en ella se sustituye a $f_0(\mathbf{r})$ por $f_A^+(\mathbf{r})$ (puesto que A es aceptora), se encuentra que μ_A^{Ac} se puede escribir como

$$\mu_A^{Ac} = -\frac{I_A^0 + A_A^0}{2} + \int d\mathbf{r} f_A^+(\mathbf{r}) \delta v_A(\mathbf{r}) \quad , \quad (133)$$

donde $\delta v_A(\mathbf{r})$ es el cambio en el potencial externo de A producido por la presencia de la especie B . Para el caso de η_A^{Ac} , si se toma como punto de partida la Ec. (108), se encuentra que es posible escribir

$$\eta_A^{Ac} = I_A^0 - A_A^0 + \int d\mathbf{r} \Delta f_A^0(\mathbf{r}) \delta v_A(\mathbf{r}) \quad . \quad (134)$$

En las Ecs. (133) y (134), la información sobre la especie B estaría incorporada en la cantidad $\delta v_A(\mathbf{r})$, la cual está dada por

$$\begin{aligned} \delta v_A(\mathbf{r}) &= -\sum_{\beta \in B} \frac{Z_\beta}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\beta|} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_B^0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \Delta N_B \int d\mathbf{r}' \frac{f_B^-(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= -v_B^{pe}(\mathbf{r}) + \Delta N_B \int d\mathbf{r}' \frac{f_B^-(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad , \end{aligned} \quad (135)$$

donde Z_β y \mathbf{R}_β son la carga nuclear y la posición, respectivamente, de cada uno de los núcleos de la especie B ; $f_B^-(\mathbf{r}')$ es la función de Fukui para la donación de electrones desde B ; y $v_B^{pe}(\mathbf{r})$ es el potencial electrostático generado por B sobre A . En esta expresión, el tercer término de la primera

igualdad se obtiene al escribir a la densidad electrónica de B ($\rho_B(\mathbf{r})$) tomando en cuenta la carga transferida durante la interacción, lo cual se realiza considerando el comportamiento exacto a $T = 0$ de $\rho(\mathbf{r})$ en función N como un conjunto de líneas rectas,

$$\rho_B(\mathbf{r}) = \rho_B^{N_0}(\mathbf{r}) + \Delta N_B \left(\rho_B^{N_0}(\mathbf{r}) - \rho_B^{N_0-1}(\mathbf{r}) \right) = \rho_B^0(\mathbf{r}) + \Delta N_B f_B^-(\mathbf{r}) \quad ; \quad (136)$$

de esta forma, la Ec. (135) incorpora, a través del tercer término de la primera igualdad, a los cambios producidos en $\rho_B(\mathbf{r})$ debido a la transferencia de carga. Entonces, si se sustituye la Ec. (135) en las expresiones para μ_A^{Ac} y η_A^{Ac} (Ecs. (133) y (134)), y las ecuaciones resultantes se sustituyen en la Ec. (131), se obtiene que

$$\begin{aligned} \Delta E_A = & \left(-\frac{I_A^0 + A_A^0}{2} - \int d\mathbf{r} f_A^+(\mathbf{r}) v_B^{pe}(\mathbf{r}) \right) \Delta N \\ & + \frac{1}{2} \left(I_A^0 - A_A^0 - \int d\mathbf{r} \Delta f_A^0(\mathbf{r}) v_B^{pe}(\mathbf{r}) - \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{f_A^+(\mathbf{r}) f_B^-(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) (\Delta N)^2, \end{aligned} \quad (137)$$

donde se toma en cuenta que $\Delta N_A = -\Delta N_B = \Delta N$. Nótese que en esta expresión se omite el término a tercer orden que aparece al sustituir en la Ec. (131) a la expresión para η_A^{Ac} resultante de haber sustituido a $\delta v_A(\mathbf{r})$ de la Ec. (135) en la Ec. (134); esto se realiza debido a que, para este enfoque, sólo es de interés analizar contribuciones hasta segundo orden en ΔN . Inspeccionando la Ec. (137), se encuentra que la cantidad multiplicando a ΔN corresponde a μ_A^{Ac} ,

$$\mu_A^{Ac} = -\frac{I_A^0 + A_A^0}{2} - \int d\mathbf{r} f_A^+(\mathbf{r}) v_B^{pe}(\mathbf{r}) \quad , \quad (138)$$

mientras que la cantidad multiplicando a $(\Delta N)^2$ corresponde a η_A^{Ac} ,

$$\eta_A^{Ac} = I_A^0 - A_A^0 - \int d\mathbf{r} \Delta f_A^0(\mathbf{r}) v_B^{pe}(\mathbf{r}) - \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{f_A^+(\mathbf{r}) f_B^-(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad . \quad (139)$$

Realizando el mismo procedimiento para la especie B donadora, se encuentra que sus correspondientes indicadores perturbados están dados por

$$\mu_B^{Do} = -\frac{I_B^0 + A_B^0}{2} - \int d\mathbf{r} f_B^-(\mathbf{r}) v_A^{pe}(\mathbf{r}) \quad y \quad (140)$$

$$\eta_B^{Do} = I_B^0 - A_B^0 - \int d\mathbf{r} \Delta f_B^0(\mathbf{r}) v_A^{pe}(\mathbf{r}) - \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{f_A^+(\mathbf{r}) f_B^-(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad , \quad (141)$$

donde $v_A^{pe}(\mathbf{r})$ es el potencial electrostático ejercido por A sobre B .

Ahora, con la finalidad de analizar las implicaciones de las Ecs. (138)–(141) en las expresiones para ΔN y ΔE_{total} del modelo cuadrático simple de transferencia de carga, se partirá de

$$\Delta E_{total} = \Delta E_A + \Delta E_B = (\mu_A^{Ac} - \mu_B^{Do}) \Delta N + \frac{1}{2} (\eta_A^{Ac} + \eta_B^{Do}) (\Delta N)^2 \quad , \quad (142)$$

donde se hizo uso de las Ecs. (131) y (132), y de la condición $\Delta N_A = -\Delta N_B = \Delta N$ para obtener la segunda igualdad. Buscando el valor de ΔN que minimiza a la ΔE_{total} de la Ec. (142), se obtiene que

$$\Delta N = \frac{\mu_B^{Do} - \mu_A^{Ac}}{\eta_A^{Ac} + \eta_B^{Do}} \quad , \quad (143)$$

de manera que la ΔE_{total} mínima está dada por

$$\Delta E_{total} = -\frac{1}{2} \frac{(\mu_B^{Do} - \mu_A^{Ac})^2}{\eta_A^{Ac} + \eta_B^{Do}} \quad ; \quad (144)$$

las Ecs. (143) y (144) corresponden a las expresiones bien conocidas para ΔN y ΔE_{total} (mínima) obtenidas dentro del modelo cuadrático simple de transferencia de carga, pero ahora están dadas en términos de los descriptores perturbados. De esta forma, si se sustituyen las expresiones de μ_A^{Ac} , η_A^{Ac} , μ_B^{Do} y η_B^{Do} derivadas antes (Ecs. (138)–(141)) en la Ec. (143), se obtiene que

$$\Delta N = \frac{\mu_B^0 - \mu_A^0 + \int d\mathbf{r} f_A^+(\mathbf{r}) v_B^{pe}(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} f_B^-(\mathbf{r}) v_A^{pe}(\mathbf{r})}{\eta_A^0 + \eta_B^0 - \int d\mathbf{r} \Delta f_A^0(\mathbf{r}) v_B^{pe}(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} \Delta f_B^0(\mathbf{r}) v_A^{pe}(\mathbf{r}) - 2J_f} \quad , \quad (145)$$

donde

$$J_f = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{f_A^+(\mathbf{r}) f_B^-(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad . \quad (146)$$

De igual forma, sustituyendo las Ecs. (138)–(141) en la Ec. (144), se obtiene que

$$\Delta E_{total} = -\frac{1}{2} \frac{(\mu_B^0 - \mu_A^0 + \int d\mathbf{r} f_A^+(\mathbf{r}) v_B^{pe}(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} f_B^-(\mathbf{r}) v_A^{pe}(\mathbf{r}))^2}{(\eta_A^0 + \eta_B^0 - \int d\mathbf{r} \Delta f_A^0(\mathbf{r}) v_B^{pe}(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} \Delta f_B^0(\mathbf{r}) v_A^{pe}(\mathbf{r}) - 2J_f)} \quad (147)$$

En las Ecs. (145) y (147), la presencia de la integral J_f (Ec. (146)) en el denominador implica que el traslape entre la $f_A^+(\mathbf{r})$ de la especie aceptora y la $f_B^-(\mathbf{r}')$ de la especie donadora juega un rol en la determinación tanto de ΔN como de ΔE_{total} asociadas a la interacción, ya que, mientras más grande sea dicho traslape, mayor será J_f y menor será el valor de la cantidad en el denominador tanto de la Ec. (145) como de la Ec. (147) (puesto que J_f es positiva y se está restando en el denominador de ambas ecuaciones) y, en consecuencia, ΔN será más grande, mientras que ΔE_{total} será más negativa (mayor estabilización). Este resultado puede interpretarse en términos de los orbitales de frontera si se toma en cuenta que es posible escribir $f_A^+(\mathbf{r}) = \rho_A^L(\mathbf{r})$ y $f_B^-(\mathbf{r}') = \rho_B^H(\mathbf{r}')$ (donde $\rho_A^L(\mathbf{r})$ y $\rho_B^H(\mathbf{r}')$ son las densidades electrónicas del LUMO de A y del HOMO de B , respectivamente), de manera que el traslape de las funciones de Fukui $f_A^+(\mathbf{r})$ y $f_B^-(\mathbf{r}')$ implica el traslape de $\rho_A^L(\mathbf{r})$ y $\rho_B^H(\mathbf{r}')$ y, por lo tanto, los valores de ΔN y ΔE_{total} presentarán una dependencia del grado de interacción entre el LUMO del aceptor y el HOMO del donador; dicha interacción es el concepto central de la teoría de orbitales de frontera¹⁰⁻¹⁴. En general, la presencia de integrales que contienen a $f_A^+(\mathbf{r})$, $f_B^-(\mathbf{r}')$, $\Delta f_A^0(\mathbf{r})$ y $\Delta f_B^0(\mathbf{r})$ en las Ecs. (145) y (147), y el hecho de que μ y η pueden escribirse en términos de los eigenvalores del HOMO y del LUMO (Ecs. (22) y (23)), implican que los orbitales de frontera juegan un papel importante en la determinación de ΔN y de ΔE_{total} (mínima) que resultan del proceso de transferencia de carga. De esta manera, el enfoque perturbativo de los descriptores para especies interactuantes permite, a través de la inclusión de los efectos del cambio en $v(\mathbf{r})$ (Ec. (135)), establecer una conexión entre el modelo cuadrático simple de transferencia de carga de la Ec. (130) y la teoría de orbitales de frontera¹⁰⁻¹⁴.

6. Determinación de los parámetros perturbativos en las expresiones de los descriptores para especies interactuantes

Como se mencionó antes, la derivación de descriptores para especies interactuantes cuyas expresiones están dadas en términos de los parámetros γ y ξ , ofrece la posibilidad de ajustar los valores de estos parámetros para obtener la mejor correlación lineal posible de los descriptores con datos experimentales o teóricos asociados a la interacción en estudio, o bien, permite hacer uso de dichos parámetros para imponer en las especies interactuantes condiciones conocidas asociadas a la interacción entre ellas. En el primero de estos métodos, utilizado por Miranda-Quintana y col. en diversos trabajos⁹⁰⁻⁹³, se parte de una ecuación lineal en la que se relaciona a la cantidad a predecir con el cambio de energía asociado a la reacción, o con alguna otra propiedad que la caracterice, la cual se escribe en términos de descriptores como μ y η (ya sea para especies aisladas o interactuantes), a través, por ejemplo, del modelo cuadrático simple transferencia de carga (Ec. (19)). Entonces, una vez escrita dicha ecuación lineal en función de los descriptores perturbados, se lleva a cabo una regresión lineal, la cual permite obtener los valores de los parámetros (y, por lo tanto, de los descriptores) que llevan al mejor ajuste a los datos experimentales de la cantidad que se desea predecir.

El procedimiento de Miranda-Quintana y col. para la cuantificación de los parámetros perturbativos ha sido empleado en el análisis de algunas interacciones químicas⁹⁰⁻⁹³, llevando a una mejora en su descripción en la mayoría de los casos. No obstante, en este trabajo se hace uso de un método diferente, en el cual los parámetros no son calculados por ajuste a datos experimentales, sino haciendo uso de expresiones que permiten imponer en las especies involucradas condiciones que caracterizan a la interacción entre ellas; dichas expresiones permiten, a su vez, incorporar en los descriptores de una de las especies información sobre la estructura electrónica de la otra. En este trabajo, los descriptores perturbados se aplican, como se verá posteriormente, en interacciones del tipo



las cuales se analizan haciendo uso de las expresiones para especies interactuantes de μ y η , y de sus contrapartes locales y no locales, las cuales están dadas por productos de los cuatro descriptores

fundamentales tratados en este trabajo. Si para cada especie involucrada se considera la suposición de que el parámetro γ_μ que aparece en la expresión de μ perturbado (Ec. (64)) es igual al parámetro γ_f que aparece en $f(\mathbf{r})$ perturbada (Ec. (75)), esto es, $\gamma_\mu = \gamma_f = \gamma$ y, de manera similar, se considera que el parámetro ξ_η asociado a η perturbada (Ec. (68)) y el parámetro $\xi_{\Delta f}$ asociado a $\Delta f_e(\mathbf{r})$ perturbado (Ec. (80)) son iguales, esto es, $\xi_\eta = \xi_{\Delta f} = \xi$, se tendrían, entonces, dos parámetros a fijar por especie: γ_A y ξ_A para A , y γ_B y ξ_B para B , de manera que se requieren cuatro condiciones para determinar los valores de los cuatro parámetros. Considerando que el enfoque de los descriptores para especies interactuantes dentro del modelo de las dos parábolas (sección 4) permite establecer una relación entre γ y ξ (Ec. (90)), tanto para el caso de la especie cuando actúa como donadora de electrones como para el caso en que actúa como aceptora, entonces dos de las condiciones necesarias estarían dadas por dicha relación aplicada en ambas especies. De esta manera, si se considera a la especie A como la donadora de electrones y a B como la aceptora, se tiene que

$$\xi_A^{Do} = \frac{2}{(\gamma_A^{Do} + 1)} \quad \text{y} \quad \xi_B^{Ac} = \frac{2}{(\gamma_B^{Ac} + 1)} \quad . \quad (149)$$

Para establecer el resto de las condiciones, se hará uso de dos principios de reactividad de gran importancia en química: el de igualación de potenciales químicos^{5, 16, 95} (electronegatividades) y el de igualación de durezas⁹⁶⁻¹⁰⁴. Debe mencionarse que se ha demostrado¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ que estos principios juegan un rol fundamental en la descripción de energías de enlace y de activación.

En su trabajo original⁵ de 1951 sobre el principio de igualación de electronegatividades, Sanderson propuso la conocida como ley de la media geométrica para esta igualación, según la cual la electronegatividad χ de equilibrio de una especie dada puede aproximarse a través de la media geométrica de las electronegatividades de las especies iniciales que llevan a su formación cuando se encuentran aisladas. Dada la identificación de χ con $-\mu$ por parte de Parr y col.¹⁶ fue posible, entonces, asociar esta igualación de electronegatividades con una igualación de potenciales químicos electrónicos. Debe mencionarse que la ley de la media geométrica para μ fue justificada matemáticamente por Parr y Bartolotti¹⁰⁸ considerando un decaimiento exponencial de E como función de N ; el uso de una función exponencial para expresar el comportamiento de E con respecto a N resulta razonable desde el punto de vista de que dicha función permite describir

bien la observación de que el primer I de una especie neutra dada es generalmente mucho más grande que su primera A . Considerando lo anterior, en este trabajo se impone el principio de igualación de potenciales químicos en las especies A y B haciendo uso de la ley de la media geométrica para μ_{AB} de equilibrio del producto de la reacción dada en la Ec. (148), esto es,

$$|\mu_{AB}| = (\mu_A \mu_B)^{1/2} ; \quad (150)$$

entonces, si se reescribe la expresión anterior considerando a μ_A y μ_B para especies interactuantes (μ_A^{Do} y μ_B^{Ac} , Ec. (60)), de manera que queda expresada en términos de γ_A^{Do} y γ_B^{Ac} , es posible establecer una tercera condición para la determinación de los parámetros,

$$|\mu_{AB}| = (\mu_A^{Do} \mu_B^{Ac})^{1/2} = \left[\left(\frac{\gamma_A^{Do} I_A + A_A}{1 + \gamma_A^{Do}} \right) \left(\frac{I_B + \gamma_B^{Ac} A_B}{1 + \gamma_B^{Ac}} \right) \right]^{1/2}, \quad (151)$$

donde μ_{AB} se cuantifica a través del cálculo de la estructura electrónica del producto AB , haciendo uso de la expresión $\mu_{AB} = -(I_{AB} + A_{AB})/2$.

Asociada a la ley de la media geométrica para la igualación de potenciales químicos, Yang y col. propusieron la ley de la media aritmética para la igualación de blanduras¹⁰⁹, la cual permite expresar a la blandura (S) de equilibrio de una especie dada en términos de las S de las especies que llevan a su formación cuando se encuentran aisladas. Esta ley se encuentra relacionada con la de la media geométrica para μ a través del hecho de que ambas son consecuencia de considerar un decaimiento exponencial de E como función de N , el cual, como se mencionó, es una aproximación razonable para describir el comportamiento conocido de las cantidades I y A en especies neutras. Dado que, a $T = 0$, S es el inverso de η ($S = 1/\eta$)^{69, 78}, entonces la ley de la media aritmética para la igualación de las S puede expresarse en términos de η , de manera que es posible obtener una expresión para la η de equilibrio resultante del proceso de igualación de esta cantidad durante una interacción. De esta forma, para el caso del producto AB de la reacción mostrada en la Ec. (148), se tiene que dicha η de equilibrio está dada por

$$\eta_{AB} = \frac{2\eta_A \eta_B}{\eta_A + \eta_B} ; \quad (152)$$

entonces, si en esta expresión se sustituye a η_A y η_B por sus contrapartes para especies interactuantes, η_A^{Do} y η_B^{Ac} (Ec. (89)), se obtiene una expresión para η_{AB} dada en términos de los parámetros ξ_A^{Do} y ξ_B^{Ac} ,

$$\eta_{AB} = \frac{2\eta_A^{Do}\eta_B^{Ac}}{\eta_A^{Do} + \eta_B^{Ac}} = \frac{2\xi_A^{Do}(I_A - A_A)\xi_B^{Ac}(I_B - A_B)}{\xi_A^{Do}(I_A - A_A) + \xi_B^{Ac}(I_B - A_B)}, \quad (153)$$

donde η_{AB} se cuantifica a través del cálculo de la especie AB , haciendo uso de $\eta_{AB} = I_{AB} - A_{AB}$; la expresión anterior corresponde a la última condición necesaria para cuantificar los cuatro parámetros. De esta manera, las Ecs. (151) y (153), en conjunto con las dos expresiones dadas en la Ec. (149), forman un sistema de cuatro ecuaciones escrito en términos de γ_A^{Do} , ξ_A^{Do} , γ_B^{Ac} y ξ_B^{Ac} , el cual permite determinar los valores de estos parámetros.

El tratamiento anterior puede ser simplificado si se considera que $\gamma_A^{Do} = \gamma_B^{Ac} = \gamma$ y $\xi_A^{Do} = \xi_B^{Ac} = \xi$, de manera que se tendrían únicamente dos parámetros independientes a determinar, los cuales caracterizan a la interacción en su totalidad. Haciendo uso de estas consideraciones se tiene, entonces, que la Ec. (151) puede reescribirse como

$$|\mu_{AB}| = \left[\left(\frac{\gamma I_A + A_A}{1 + \gamma} \right) \left(\frac{I_B + \gamma A_B}{1 + \gamma} \right) \right]^{1/2}, \quad (154)$$

y la Ec. (153) como

$$\eta_{AB} = \frac{2\xi(I_A - A_A)(I_B - A_B)}{(I_A - A_A) + (I_B - A_B)}; \quad (155)$$

de esta manera, tomando en cuenta que μ_{AB} y η_{AB} son cantidades que se cuantifican a partir del cálculo de la estructura electrónica de AB , uno podría determinar a γ a partir de la Ec. (154), o bien, a ξ a partir de la Ec. (155), y el parámetro faltante se obtendría con la relación $\xi = 2/(\gamma + 1)$ derivada en el modelo de las dos parábolas. Un aspecto importante de las Ecs. (151) y (153)–(155) es que, dada la presencia en estas de cantidades asociadas con la especie B (I_B y A_B), su uso para determinar los valores de los parámetros permite incorporar en estos información sobre la estructura electrónica de la especie con la que el sistema en estudio interactúa, de manera que la forma en que los valores de los descriptores cambian debido a la presencia del otro reactivo va a presentar dependencia en la identidad de este último y, adicionalmente, dada la presencia en dichas

ecuaciones de propiedades asociadas con AB , también presentaría dependencia en la identidad del producto obtenido; de esta forma, el conjunto de parámetros cuantificado con las expresiones presentadas en esta sección sería característico de la interacción específica estudiada.

7. Aplicación de los descriptores para especies interactuantes en interacciones químicas

En esta sección, se presenta el análisis de algunas interacciones químicas haciendo uso de las expresiones de los descriptores para especies interactuantes derivadas anteriormente (secciones 3 y 4), llevándose a cabo una comparación de los resultados obtenidos con los correspondientes a los descriptores tradicionales para especies aisladas. En particular, se consideran dos reacciones químicas: la adición electrofílica tipo Markovnikov de cloruro de hidrógeno a etenos sustituidos y la protonación de anilinas sustituidas, las cuales han sido estudiadas en trabajos previos^{79, 110, 111} haciendo uso de descriptores de la C-DFT. El análisis de la primera de estas reacciones se lleva a cabo haciendo uso de μ y η , y de sus contrapartes locales ($\mu(\mathbf{r})$ y $\eta(\mathbf{r})$) y no locales ($\mu(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ y $\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$), las cuales están dadas como productos de los cuatro descriptores fundamentales que se han estado estudiando en este trabajo; para esta interacción, la cuantificación de los valores de los parámetros γ y ξ que aparecen en las expresiones de los descriptores para especies interactuantes se realiza utilizando el metodología presentada en la sección anterior, considerando tanto el modelo con cuatro parámetros independientes (γ_A^{Do} , ξ_A^{Do} , γ_B^{Ac} y ξ_B^{Ac}) como el modelo con dos, en el que se realiza la suposición de que $\gamma_A^{Do} = \gamma_B^{Ac} = \gamma$ y $\xi_A^{Do} = \xi_B^{Ac} = \xi$. Para el análisis de la segunda reacción mencionada, se hace uso únicamente de μ , η , $\mu(\mathbf{r})$ y $\eta(\mathbf{r})$; en este caso, dada la naturaleza de la especie con la que interactúan las moléculas en estudio, la cuantificación de los parámetros perturbativos se lleva a cabo considerando un procedimiento diferente al presentado en la sección anterior, el cual será descrito posteriormente.

Para el cálculo de las I y A verticales que aparecen en las expresiones de los distintos descriptores de reactividad, en vez de hacer uso de sus definiciones dadas en términos de diferencias de energías, $I = E_{N_0-1} - E_{N_0}$ y $A = E_{N_0} - E_{N_0+1}$, las cuales requieren el cálculo de la estructura electrónica tanto de la especie con N_0 electrones como de su anión y su catión (todas con la geometría de la especie neutra), para este trabajo se emplearon sus aproximaciones en términos de los eigenvalores de los orbitales de Kohn-Sham¹¹² de frontera (HOMO y LUMO) de la especie de referencia con N_0 electrones en su estado basal, esto es^{20, 27-30}, $\varepsilon_H = -I$ y $\varepsilon_L = -A$ (donde el subíndice H indica que se habla del HOMO y el subíndice L indica que se habla del LUMO). De manera similar, para el caso de las cantidades $f^-(\mathbf{r})$ y $f^+(\mathbf{r})$, sus valores fueron

calculados a través de sus aproximaciones en términos de las $\rho(\mathbf{r})$ de los orbitales de frontera, esto es^{19, 20, 30, 65-67}, $f^-(\mathbf{r}) = \rho_H(\mathbf{r})$ y $f^+(\mathbf{r}) = \rho_L(\mathbf{r})$. Con la finalidad de asociar los valores de las $f^-(\mathbf{r})$ y $f^+(\mathbf{r})$ a átomos específicos dentro de una molécula, de manera que se facilite la interpretación química de los resultados, en este trabajo se hace uso de las funciones de Fukui condensadas a los átomos^{113, 114} f_k^- y f_k^+ , donde el subíndice k indica que la función corresponde al k -ésimo átomo en la molécula.

Para la realización de los cálculos de estructura electrónica necesarios para cuantificar las cantidades que aparecen en las expresiones de los distintos descriptores de reactividad, se empleó el funcional de intercambio y correlación híbrido global PBE0¹¹⁵⁻¹¹⁷, con la base 6-311G**^{118, 119}; este nivel de teoría ha sido utilizado en estudios previos con C-DFT de etenos^{79, 111} y anilinas⁷⁹ sustituidos. Para cada molécula considerada, se llevó a cabo el cálculo de optimización de la geometría del sistema con N_0 electrones, incluyendo un cálculo de frecuencias vibracionales para verificar que la estructura obtenida corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial; los eigenvalores utilizados para aproximar a I y A son los correspondientes a dicha geometría optimizada. Estos cálculos se realizaron haciendo uso de una versión modificada del software NWChem¹²⁰. Posteriormente, con las geometrías optimizadas obtenidas en NWChem, se llevó a cabo, en una versión para desarrolladores del programa deMon2k¹²¹, un análisis de poblaciones de Hirshfeld¹²² de $\rho_H(\mathbf{r})$ para obtener a la función de Fukui condensada $f_k^- = f_k^H$, y uno de $\rho_L(\mathbf{r})$ para obtener a $f_k^+ = f_k^L$; los cálculos en deMon2k se realizaron considerando el mismo funcional y la misma base que los utilizados en NWChem, en conjunto con la base auxiliar GEN-A2*¹²³. A continuación, se muestran los resultados de los análisis mencionados anteriormente.

7.1. Reacción de adición electrofílica de cloruro de hidrógeno a etenos sustituidos

La primera reacción considerada en este trabajo consiste en la adición electrofílica de tipo Markovnikov de cloruro de hidrógeno (HCl) sobre el doble enlace de un conjunto de etenos sustituidos. De acuerdo con la regla de Markovnikov¹²⁴, en la adición electrofílica de un halogenuro de hidrógeno HX a un alqueno asimétrico, el átomo de hidrógeno del HX se enlaza al átomo de carbono del doble enlace del alqueno que contiene una mayor cantidad de átomos de H, lo cual ocurre a través de la donación del par de electrones del enlace π del alqueno hacia dicho hidrógeno ácido del HX; esta orientación lleva a la formación del carbocatión más estable para

la posterior unión del halogenuro X^- al otro carbono del doble enlace. En la Fig. 2 se muestra el esquema de la reacción considerando dicha orientación.

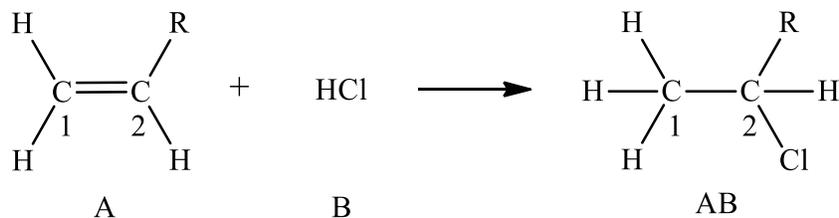


Figura 2. Reacción de adición electrofílica con orientación Markovnikov de HCl a distintos etenos sustituidos. Se consideraron los sustituyentes $R = NH_2, OH, CH_3, OCH_3, NHCH_3, NHOH, N(CH_3)_2, NHNH_2, CH_2CH_3, F$ y H .

De esta manera, tomando en cuenta que la reacción involucra un proceso de transferencia de electrones desde el eteno sustituido (especie A) hacia el HCl (especie B), dando lugar a la formación del enlace con el H del HCl, el análisis a nivel global del conjunto de etenos sustituidos considerado (que se distinguen por la identidad del sustituyente R , ver Fig. 2) se lleva a cabo haciendo uso de μ , puesto que este descriptor permite medir la capacidad del sistema para transferir electrones, y de η , la cual se encuentra asociada con el reacomodo de los electrones que se produce en los etenos al formarse el enlace con el HCl. En particular, se lleva a cabo la búsqueda de posibles correlaciones entre estos descriptores y la energía de activación (E_{act}) asociada a la reacción en el conjunto de moléculas consideradas, para lo cual se hace uso de las E_{act} calculadas por Meneses y col.¹¹⁰ considerando el estado de transición formado durante el primer paso de la reacción, en el que el hidrógeno del HCl forma un enlace con el C1 del eteno. Puesto que los etenos sustituidos actúan como donadores de electrones en esta reacción, dichas correlaciones se buscan haciendo uso de las expresiones no perturbadas y perturbadas apropiadas para un proceso de donación de electrones de los indicadores mencionados. De esta forma, para el caso no perturbado, se considera a μ_A^- (Ec. (17)), el cual es aplicado tomando en cuenta la aproximación de I_A con el eigenvalor del HOMO de A ($I_A = -\varepsilon_A^H$),

$$\mu_A^- = \varepsilon_A^H \quad , \quad (156)$$

mientras que la expresión perturbada utilizada corresponde a la Ec. (86) (la correspondiente a un proceso de donación), la cual se escribe en términos de las aproximaciones con los eigenvalores

de los orbitales de frontera ($I_A = -\varepsilon_A^H$ y $A_A = -\varepsilon_A^L$, donde ε_A^L es el eigenvalor del LUMO de A) como

$$\mu_A^{Do} = \frac{\gamma_A^{Do} \varepsilon_A^H + \varepsilon_A^L}{1 + \gamma_A^{Do}} \quad . \quad (157)$$

Por otro lado, en el caso de η no perturbada, se considera la Ec. (21), también escrita en términos de ε_A^H y ε_A^L ,

$$\eta_A = \varepsilon_A^L - \varepsilon_A^H \quad ; \quad (158)$$

mientras que, en el caso perturbado, se hace uso de la Ec. (89) (expresión a la izquierda), reescrita como

$$\eta_A^{Do} = \xi_A^{Do} (\varepsilon_A^L - \varepsilon_A^H) \quad . \quad (159)$$

Para la cuantificación de los parámetros γ_A^{Do} y ξ_A^{Do} que aparecen en las expresiones de μ_A^{Do} y η_A^{Do} , respectivamente, se hizo uso del método descrito en la sección 6 (basado en las Ecs. (149), (151) y (153)), considerando tanto el modelo con cuatro parámetros (γ_A^{Do} , ξ_A^{Do} , γ_B^{Ac} y ξ_B^{Ac}) como el modelo con dos parámetros independientes, en el que se asume que $\gamma_A^{Do} = \gamma_B^{Ac} = \gamma$ y $\xi_A^{Do} = \xi_B^{Ac} = \xi$. En la Tabla 2 se muestran los valores de los parámetros obtenidos con ambos modelos.

Tabla 2. Valores de γ y ξ (segunda y tercera columnas de izquierda a derecha) calculados con el modelo de dos parámetros independientes, y de γ_A^{Do} , ξ_A^{Do} , γ_B^{Ac} y ξ_B^{Ac} (cuarta a séptima columnas) calculados con el modelo de cuatro parámetros, utilizados para determinar a los descriptores para especies interactuantes en los etenos sustituidos.

R	γ	ξ	γ_A^{Do}	ξ_A^{Do}	γ_B^{Ac}	ξ_B^{Ac}
NHCH ₃	1.07	0.97	1.09	0.96	1.05	0.97
NHNH ₂	1.04	0.98	1.03	0.99	1.06	0.97
N(CH ₃) ₂	1.14	0.93	1.08	0.96	1.22	0.90
NH ₂	1.03	0.99	1.11	0.95	0.91	1.05
NHOH	0.97	1.02	0.86	1.08	1.12	0.94
OCH ₃	0.88	1.06	0.96	1.02	0.77	1.13
OH	0.90	1.05	1.01	1.00	0.76	1.13
CH ₂ CH ₃	0.90	1.05	0.81	1.11	1.01	1.00
CH ₃	0.91	1.05	0.85	1.08	0.99	1.01
F	0.88	1.06	0.88	1.07	0.88	1.06
H	0.93	1.04	0.78	1.12	1.10	0.95

Como puede observarse en la Tabla 2, en general, los valores de los distintos parámetros perturbativos son cercanos a 1, que es lo que se esperaría si se considera una perturbación débil en los descriptores para especies aisladas (aunque, en este caso, no se cuantificaron directamente las correcciones a primer orden a la E). Debe enfatizarse que, para la obtención de los resultados con el modelo de dos parámetros, se partió de la expresión de la igualdad de durezas (Ec. (155)) para determinar el valor de ξ y, posteriormente, se hizo uso de $\xi = 2/(\gamma + 1)$ para determinar a γ . Si bien, como se mencionó antes, es posible partir de la expresión para la igualdad de potenciales químicos (Ec. (154)) para obtener a γ y, a partir de este parámetro, determinar a ξ , este procedimiento lleva, para estos compuestos, a valores de γ que son números complejos.

En primer lugar, se presentan los resultados obtenidos con μ_A^- (caso no perturbado, Ec. (156)) y μ_A^{Do} (caso perturbado, Ec. (157)). En la Tabla 3 se muestran los valores calculados de estos dos descriptores para los distintos etenos sustituidos, presentándose, en el caso de μ_A^{Do} , los cuantificados con ambos modelos para la determinación de los parámetros perturbativos.

Tabla 3. Valores del potencial químico (en hartrees) no perturbado y perturbado calculados para los etenos sustituidos, y energías de activación (en kcal/mol) asociadas a la reacción para estos. Los compuestos están ordenados de menor a mayor E_{act} .

R	μ_A^- ^a	μ_A^{Do} ^b	μ_A^{Do} ^c	E_{act} ^d
NHCH ₃	-0.2073	-0.0857	-0.0865	0.6
NHNH ₂	-0.2121	-0.0888	-0.0882	1.0
N(CH ₃) ₂	-0.2040	-0.0888	-0.0857	1.3
NH ₂	-0.2162	-0.0864	-0.0916	6.0
NHOH	-0.2284	-0.1004	-0.0928	10.8
OCH ₃	-0.2360	-0.0927	-0.0988	13.6
OH	-0.2467	-0.0967	-0.1048	18.3
CH ₂ CH ₃	-0.2687	-0.1164	-0.1088	28.6
CH ₃	-0.2683	-0.1154	-0.1101	30.1
F	-0.2809	-0.1219	-0.1217	32.4
H	-0.2873	-0.1314	-0.1188	36.1

^a No perturbado, calculado con la Ec. (156).

^b Perturbado, calculado con la Ec. (157), considerando dos parámetros, $\gamma_A^{Do} = \gamma_B^{Ac} = \gamma$ y $\xi_A^{Do} = \xi_B^{Ac} = \xi$.

^c Perturbado, calculado con la Ec. (157), considerando cuatro parámetros, $\gamma_A^{Do} \neq \gamma_B^{Ac}$ y $\xi_A^{Do} \neq \xi_B^{Ac}$.

^d Valores tomados de la ref. 110, calculados con B3LYP/6-311G**.

En la Fig. 3 se muestran las gráficas para el análisis de la correlación de la E_{act} con μ_A^- y μ_A^{Do} .

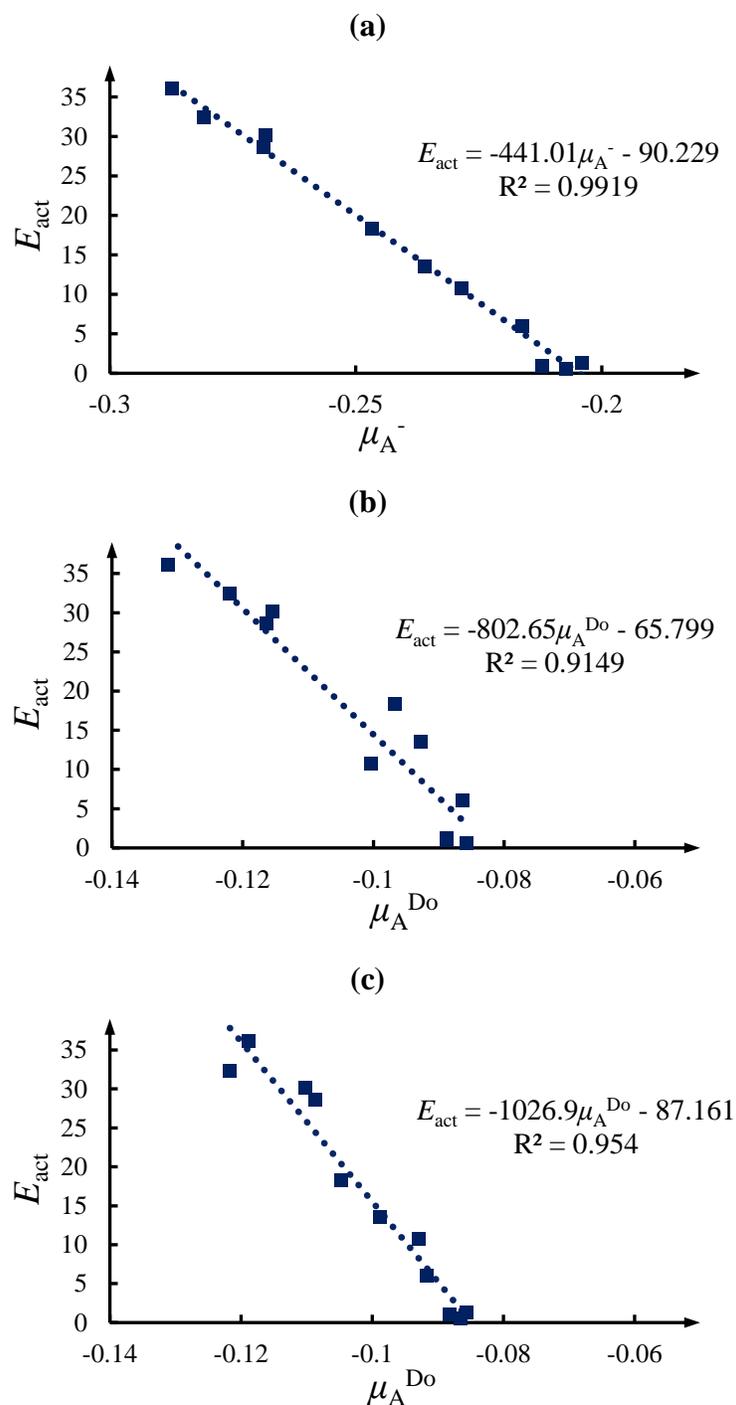


Figura 3. Perfiles de correlación de la energía de activación (en kcal/mol) con el potencial químico (en hartrees) en los etenos sustituidos, para los casos (a) no perturbado, (b) perturbado con dos parámetros y (c) perturbado con cuatro parámetros.

Como puede observarse, tanto en el caso no perturbado (μ_A^-) como en los dos casos perturbados (considerando los modelos de dos y cuatro parámetros para obtener a μ_A^{Do}) se encuentra una correlación alta con la E_{act} , obteniéndose valores del coeficiente de determinación

R^2 mayores a 0.9 para todos ellos. Para estos compuestos, el descriptor no perturbado μ_A^- es el que lleva a la correlación más alta con E_{act} , con $R^2 = 0.9919$ (ver inciso (a) en la Fig. 5), aunque el μ_A^{Do} calculado con el modelo de cuatro parámetros lleva también a una R^2 mayor a 0.95 (ver inciso (c)), la cual es más alta que la obtenida haciendo uso del modelo de dos parámetros para calcular a μ_A^{Do} (inciso (b)). Dado que μ_A^- y μ_A^{Do} se encuentran asociados con la tendencia de un sistema químico a donar electrones hacia otro, las correlaciones altas de estos descriptores con la E_{act} indican que la transferencia de carga desde el eteno sustituido hacia el HCl juega un papel fundamental en la realización de la reacción. Lo anterior se puede visualizar a través de la tendencia encontrada de que valores más altos (menos negativos) de μ_A^- y μ_A^{Do} llevan a valores más bajos de la E_{act} , la cual es consistente con el hecho de que, para una especie donadora, un valor más alto de su potencial químico implica una mayor capacidad de transferir electrones hacia el aceptor respecto a casos con valores más bajos (la diferencia de los potenciales químicos de las especies aumenta), lo cual facilita la realización del mecanismo de la reacción y, en consecuencia, disminuye la barrera de activación.

Por otro lado, en la Tabla 4 se muestran los valores de η_A (Ec. (158)) y de η_A^{Do} (Ec. (159)) calculados para los distintos etenos sustituidos, y en la Fig. 4 se muestran las gráficas para el análisis de la correlación de estos dos descriptores con la E_{act} .

Tabla 4. Valores de la dureza (en hartrees) no perturbada y perturbada calculados para los etenos sustituidos, y energías de activación (en kcal/mol) asociadas a la reacción para estos. Los compuestos están ordenados de menor a mayor E_{act} .

R	η_A ^a	η_A^{Do} ^b	η_A^{Do} ^c	E_{act} ^d
NHCH ₃	0.2518	0.2431	0.2415	0.6
NHNH ₂	0.2516	0.2466	0.2479	1.0
N(CH ₃) ₂	0.2467	0.2305	0.2367	1.3
NH ₂	0.2631	0.2596	0.2491	6.0
NHOH	0.2522	0.2561	0.2712	10.8
OCH ₃	0.2693	0.2867	0.2744	13.6
OH	0.2850	0.3002	0.2839	18.3
CH ₂ CH ₃	0.2891	0.3047	0.3200	28.6
CH ₃	0.2921	0.3058	0.3163	30.1
F	0.2986	0.3179	0.3184	32.4
H	0.3005	0.3118	0.3370	36.1

^a No perturbada, calculada con la Ec. (158).

^b Perturbada, calculada con la Ec. (159), considerando dos parámetros, $\gamma_A^{Do} = \gamma_B^{Ac} = \gamma$ y $\xi_A^{Do} = \xi_B^{Ac} = \xi$.

^c Perturbada, calculada con la Ec. (159), considerando cuatro parámetros, $\gamma_A^{Do} \neq \gamma_B^{Ac}$ y $\xi_A^{Do} \neq \xi_B^{Ac}$.

^d Valores tomados de la ref. 110, calculados con B3LYP/6-311G**.

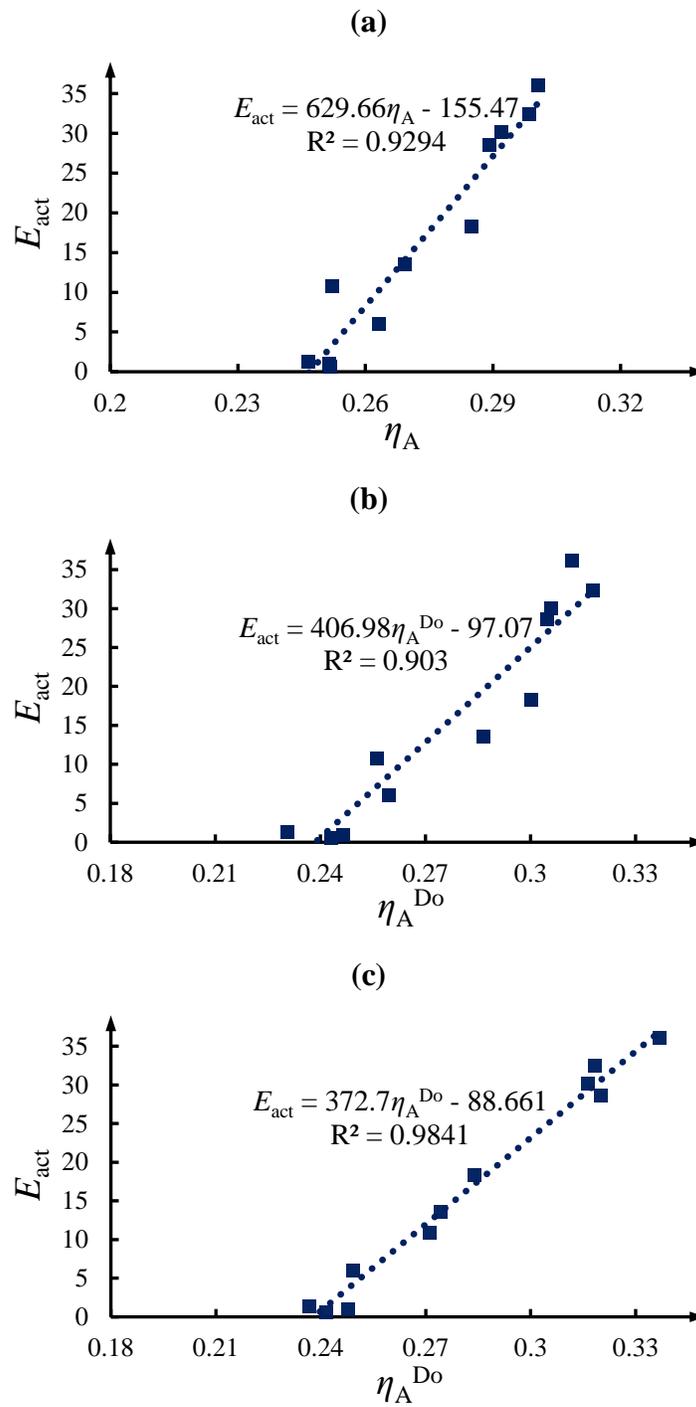


Figura 4. Perfiles de correlación de la energía de activación (en kcal/mol) con la dureza (en hartrees) en los etenos sustituidos, para los casos (a) no perturbado, (b) perturbado con dos parámetros y (c) perturbado con cuatro parámetros.

Como se puede observar en la Fig. 4, la η_A^{Do} cuantificada considerando el modelo de cuatro parámetros para la obtención de ξ_A^{Do} lleva a la correlación más alta con la E_{act} , encontrándose un valor de R^2 muy cercano a 1 ($R^2 = 0.9841$, ver inciso (c) en la Fig. 4), aunque los casos no perturbado y perturbado considerando dos parámetros independientes también llevan a valores de R^2 mayores a 0.9. Puesto que η puede asociarse con el reacomodo de la nube electrónica en una especie química al llevar a cabo una interacción con otra, entonces una correlación alta de η_A y η_A^{Do} con la E_{act} implica que dicho reacomodo en los etenos sustituidos juega un rol importante para la formación del enlace con el átomo de hidrógeno del HCl. De manera general, se observa la tendencia de que valores más altos de η_A y η_A^{Do} se encuentran asociados con valores de la E_{act} más altos, lo cual se racionaliza desde el punto de vista de que un valor mayor de η implica que la especie es más dura y, por lo tanto, presenta mayor dificultad para llevar a cabo el reacomodo de electrones necesario para la adición del HCl.

Puesto que en la adición electrofílica con orientación Markovnikov de HCl a los etenos sustituidos, el átomo de hidrógeno del HCl se une al carbono del doble enlace que contiene una mayor cantidad de átomos de hidrógeno, el cual es denotado como C1 (ver Fig. 2), se puede considerar que el proceso de donación de electrones desde cada eteno se lleva a cabo en la región alrededor de dicho C1. De esta manera, se llevó a cabo el cálculo en los distintos etenos sustituidos del potencial químico local ($\mu(\mathbf{r})$) y la dureza local ($\eta(\mathbf{r})$), los cuales permiten conocer cómo se distribuyen en una molécula las propiedades globales μ y η , respectivamente, buscándose correlaciones entre sus valores condensados a los átomos en el C1 y la E_{act} . En general, $\mu(\mathbf{r})$ se ha definido en trabajos previos^{111, 125, 126} como

$$\mu(\mathbf{r}) = \mu f(\mathbf{r}) ; \quad (160)$$

puesto que el C1 en los etenos sustituidos actúa como donador electrones, se considerará en la expresión anterior a μ y $f(\mathbf{r})$ evaluadas por la izquierda del número de electrones del sistema A neutro, μ_A^- (Ec. (17)) y $f_A^-(\mathbf{r})$ (Ec. (26)), de manera que, si se hace uso de la $f_A^-(\mathbf{r})$ condensada a los átomos, f_{kA}^- , y se toman en cuenta las aproximaciones con los orbitales de frontera, $f_{kA}^- = f_{kA}^H$ (f_{kA}^H es la función de Fukui del HOMO para el k -ésimo átomo de A) e $I_A = -\varepsilon_A^H$, es posible escribir a $\mu(\mathbf{r})$ (no perturbado) condensado a los átomos para un proceso de donación de electrones, μ_{kA}^- , como

$$\mu_{kA}^- = \varepsilon_A^H f_{kA}^H \quad . \quad (161)$$

Por otro lado, $\eta(\mathbf{r})$ (no perturbada) se ha definido^{111, 125, 126} como

$$\eta(\mathbf{r}) = \eta f(\mathbf{r}) + \mu \Delta f(\mathbf{r}) \quad ; \quad (162)$$

al igual que en el caso de $\mu(\mathbf{r})$, si en esta expresión se consideran a $f(\mathbf{r})$ y μ para un proceso de donación de electrones, μ_A^- (Ec. (17)) y $f_A^-(\mathbf{r})$ (Ec. (26)), y se hace uso de las $f_A^-(\mathbf{r})$ y $f_A^+(\mathbf{r})$ condensadas a los átomos, f_{kA}^- y f_{kA}^+ , en conjunto con las aproximaciones con los orbitales de frontera de las distintas cantidades, se obtiene que es posible escribir a $\eta(\mathbf{r})$ condensada a los átomos para una especie cuando actúa como donadora de electrones, η_{kA}^- , como,

$$\eta_{kA}^- = \varepsilon_A^L f_{kA}^L - \varepsilon_A^H f_{kA}^H - [(\varepsilon_A^L - \varepsilon_A^H)(f_{kA}^L - f_{kA}^H)] \quad . \quad (163)$$

Como puede observarse, las expresiones no perturbadas de $\mu(\mathbf{r})$ y $\eta(\mathbf{r})$ (Ecs. (160) y (162), respectivamente) están dadas por productos de cantidades globales (μ y η) y locales ($f(\mathbf{r})$ y $\Delta f(\mathbf{r})$), por lo que, para la obtención de sus contrapartes para especies interactuantes, uno puede reemplazar en las Ecs. (160) y (162) a las cantidades para especies aisladas por sus correspondientes expresiones perturbadas; en particular, para la interacción en estudio, se hace uso de las correspondientes a un proceso de donación de electrones, esto es, μ_A^{Do} (Ec. (86)), $f_A^{Do}(\mathbf{r})$ (Ec. (95)), η_A^{Do} (Ec. (89)) y $\Delta f_A^{Do}(\mathbf{r})$ (Ec. (96)). De esta forma, $\mu(\mathbf{r})$ perturbado condensado a los átomos para una especie cuando actúa como donadora, μ_{kA}^{Do} , se puede escribir como

$$\mu_{kA}^{Do} = \left(\frac{\gamma_A^{Do} \varepsilon_A^H + \varepsilon_A^L}{1 + \gamma_A^{Do}} \right) \left(\frac{\gamma_A^{Do} f_{kA}^H + f_{kA}^L}{1 + \gamma_A^{Do}} \right) \quad , \quad (164)$$

mientras que la $\eta(\mathbf{r})$ condensada a los átomos para el mismo tipo de proceso, η_{kA}^{Do} , se puede expresar como

$$\eta_{kA}^{Do} = \xi_A^{Do} (\varepsilon_A^L - \varepsilon_A^H) \left(\frac{\gamma_A^{Do} f_{kA}^H + f_{kA}^L}{1 + \gamma_A^{Do}} \right) + \left(\frac{\gamma_A^{Do} \varepsilon_A^H + \varepsilon_A^L}{1 + \gamma_A^{Do}} \right) \xi_A^{Do} (f_{kA}^L - f_{kA}^H) \quad ; \quad (165)$$

en estas dos expresiones se asume, por un lado, que el parámetro $\gamma_{\mu A}^{Do}$ asociado a μ_A^{Do} es igual al parámetro $\gamma_{f_A}^{Do}$ asociado a $f_A^{Do}(\mathbf{r})$, esto es, $\gamma_{\mu A}^{Do} = \gamma_{f_A}^{Do} = \gamma_A^{Do}$ y, por otro lado, que $\xi_{\eta A}^{Do}$ asociado a η_A^{Do} es igual a $\xi_{\Delta f_A}^{Do}$ de $\Delta f^{Do}(\mathbf{r})$, esto es, $\xi_{\eta A}^{Do} = \xi_{\Delta f_A}^{Do} = \xi_A^{Do}$.

En la Tabla 5 se presentan los valores de μ_{kA}^- y μ_{kA}^{Do} para el C1 de los distintos etenos sustituidos, calculados empleando las Ecs. (161) y (164), respectivamente (haciendo uso, para el caso perturbado, de los valores de los parámetros perturbativos mostrados en la Tabla 2), y en la Fig. 5 se muestran los perfiles de correlación de la E_{act} con estos dos descriptores.

Tabla 5. Valores del potencial químico local condensado a los átomos (en hartrees) no perturbado y perturbado en el C1 de los etenos sustituidos, y energías de activación (en kcal/mol) asociadas a la reacción para estos. Los compuestos están ordenados de menor a mayor E_{act} .

R	μ_{kA}^- ^a	μ_{kA}^{Do} ^b	μ_{kA}^{Do} ^c	E_{act} ^d
NHCH ₃	-0.0714	-0.0272	-0.0275	0.6
NHNH ₂	-0.0759	-0.0247	-0.0245	1.0
N(CH ₃) ₂	-0.0649	-0.0246	-0.0237	1.3
NH ₂	-0.0821	-0.0271	-0.0290	6.0
NHOH	-0.0743	-0.0307	-0.0283	10.8
OCH ₃	-0.0894	-0.0325	-0.0348	13.6
OH	-0.1040	-0.0364	-0.0397	18.3
CH ₂ CH ₃	-0.1121	-0.0444	-0.0413	28.6
CH ₃	-0.1134	-0.0455	-0.0433	30.1
F	-0.1210	-0.0481	-0.0480	32.4
H	-0.1238	-0.0537	-0.0484	36.1

^a No perturbado, calculado con la Ec. (161).

^b Perturbado, calculado con la Ec. (164), considerando dos parámetros, $\gamma_A^{Do} = \gamma_B^{Ac} = \gamma$ y $\xi_A^{Do} = \xi_B^{Ac} = \xi$.

^c Perturbado, calculado con la Ec. (164), considerando cuatro parámetros, $\gamma_A^{Do} \neq \gamma_B^{Ac}$ y $\xi_A^{Do} \neq \xi_B^{Ac}$.

^d Valores tomados de la ref. 110, calculados con B3LYP/6-311G**.

Como se puede observar en la Fig. 5, la mejor correlación con la E_{act} se encuentra cuando se hace uso de μ_{kA}^{Do} calculado empleando el modelo de dos parámetros independientes para determinar a γ_A^{Do} , encontrándose una R^2 con un valor de 0.9768 (inciso (b) en la Fig. 5), mientras que, para el caso perturbado con cuatro parámetros (inciso (c)), se obtiene un valor de R^2 sólo ligeramente más alto que el obtenido con el descriptor no perturbado μ_{kA}^- (inciso (a)). De esta manera, se encuentra que un incremento en el número de parámetros para determinar a γ_A^{Do} no lleva necesariamente a una mejora en la correlación con E_{act} , que es lo que se esperarías tomando en cuenta el hecho de que, en este enfoque, los valores de los parámetros no se optimizan para obtener el mejor ajuste lineal posible a la propiedad de referencia (en este caso, la E_{act}), sino que

se determinan haciendo uso de las ecuaciones asociadas a las condiciones de igualación de potenciales químicos y de durezas mostradas en la sección 6 (Ecs. (151) y (153)–(155)).

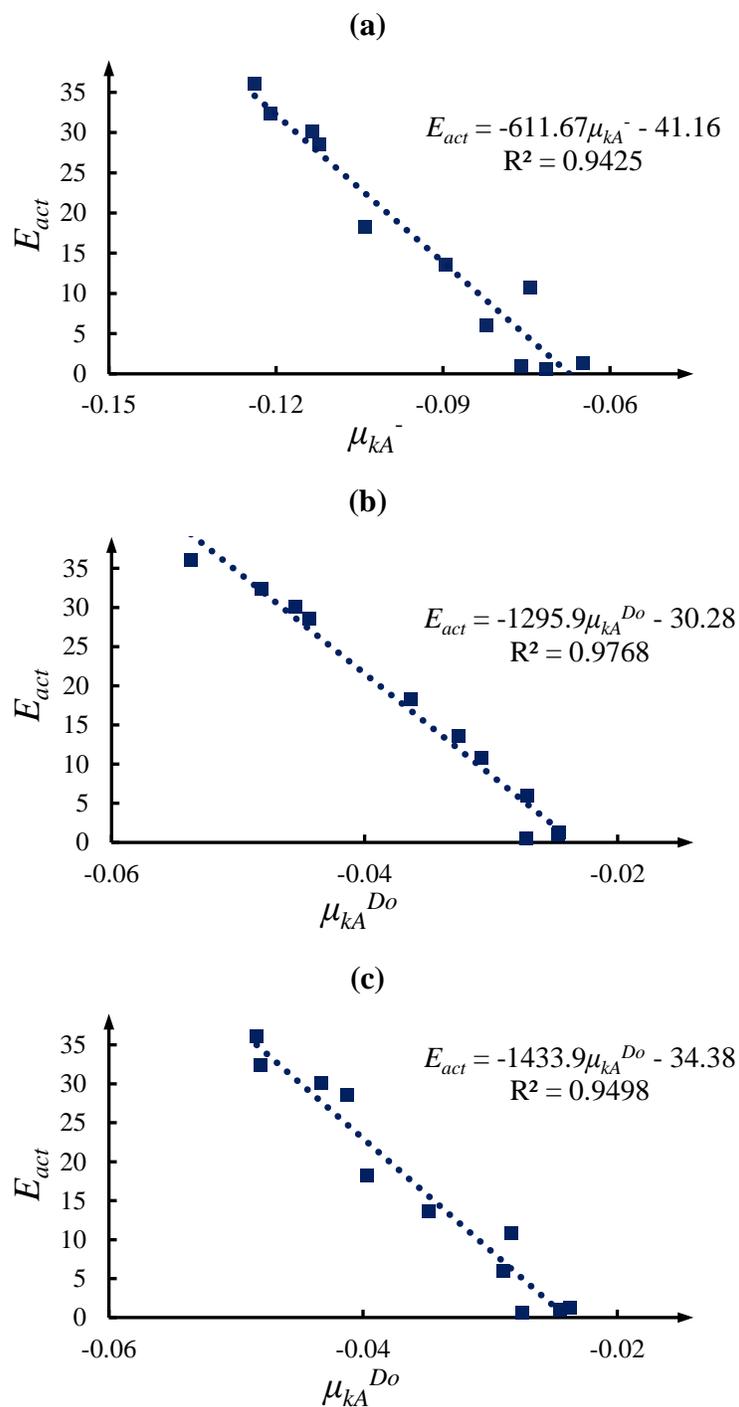


Figura 5. Perfiles de correlación de la energía de activación (en kcal/mol) con el potencial químico local condensado a los átomos (en hartrees), calculado en el C1 de los etenos sustituidos, para los casos (a) no perturbado, (b) perturbado con dos parámetros y (c) perturbado con cuatro parámetros.

De manera general, una correlación alta entre la E_{act} y μ_{kA}^- o μ_{kA}^{Do} calculados en el C1, indica que el proceso de donación de carga desde este átomo hacia el electrófilo resulta de gran importancia para la realización del mecanismo de la reacción, puesto que, como se puede observar a través de las tendencias mostradas en los perfiles de correlación de la Fig. 5, la E_{act} necesaria para llevar a cabo la reacción disminuye al aumentar μ_{kA}^{Do} o μ_{kA}^- en dicho C1 de los etenos; esta tendencia es la que se esperaría para un donador de electrones, puesto que un μ_{kA}^{Do} más alto implica una mayor capacidad de C1 para donar carga, favoreciendo la realización de la reacción (E_{act} disminuye).

Por otro lado, en la Tabla 6 se presentan los valores de η_{kA}^- y η_{kA}^{Do} calculados con las Ecs. (163) y (165) (utilizando, en el caso de η_{kA}^{Do} , los parámetros perturbativos de la Tabla 2), respectivamente, en el C1 de los etenos sustituidos, y en la Fig. 6 se muestran los perfiles de correlación de la E_{act} con estos dos descriptores.

Tabla 6. Valores de la dureza local condensada a los átomos (en hartrees) no perturbada y perturbada en el C1 de los etenos sustituidos, y energías de activación (en kcal/mol) asociadas a la reacción para estos. Los compuestos están ordenados de menor a mayor E_{act} .

R	η_{kA}^- ^a	η_{kA}^{Do} ^b	η_{kA}^{Do} ^c	E_{act} ^d
NHCH ₃	0.0984	0.0818	0.0814	0.6
NHNH ₂	0.1246	0.0828	0.0830	1.0
N(CH ₃) ₂	0.0963	0.0712	0.0726	1.3
NH ₂	0.1289	0.0929	0.0905	6.0
NHOH	0.0906	0.0823	0.0865	10.8
OCH ₃	0.1144	0.1058	0.1019	13.6
OH	0.1413	0.1217	0.1165	18.3
CH ₂ CH ₃	0.1390	0.1245	0.1296	28.6
CH ₃	0.1381	0.1271	0.1308	30.1
F	0.1476	0.1343	0.1344	32.4
H	0.1417	0.1333	0.1429	36.1

^a No perturbada, calculada con la Ec. (163).

^b Perturbada, calculada con la Ec. (165), considerando dos parámetros, $\gamma_A^{Do} = \gamma_B^{Ac} = \gamma$ y $\xi_A^{Do} = \xi_B^{Ac} = \xi$.

^c Perturbada, calculada con la Ec. (165), considerando cuatro parámetros, $\gamma_A^{Do} \neq \gamma_B^{Ac}$ y $\xi_A^{Do} \neq \xi_B^{Ac}$.

^d Valores tomados de la ref. 110, calculados con B3LYP/6-311G**.

Como puede observarse en el inciso (a) de la Fig. 6, el descriptor no perturbado η_{kA}^- presenta una correlación baja con la E_{act} , encontrándose que $R^2 = 0.5681$; no obstante, al hacer uso de su contraparte perturbada η_{kA}^{Do} , cuantificada considerando el modelo de dos parámetros independientes, dicha correlación se incrementa de manera significativa, con $R^2 = 0.9040$ y,

cuando se aplica el modelo de cuatro parámetros para obtener a η_{kA}^{Do} , se encuentra una correlación incluso más alta, con $R^2 = 0.9645$.

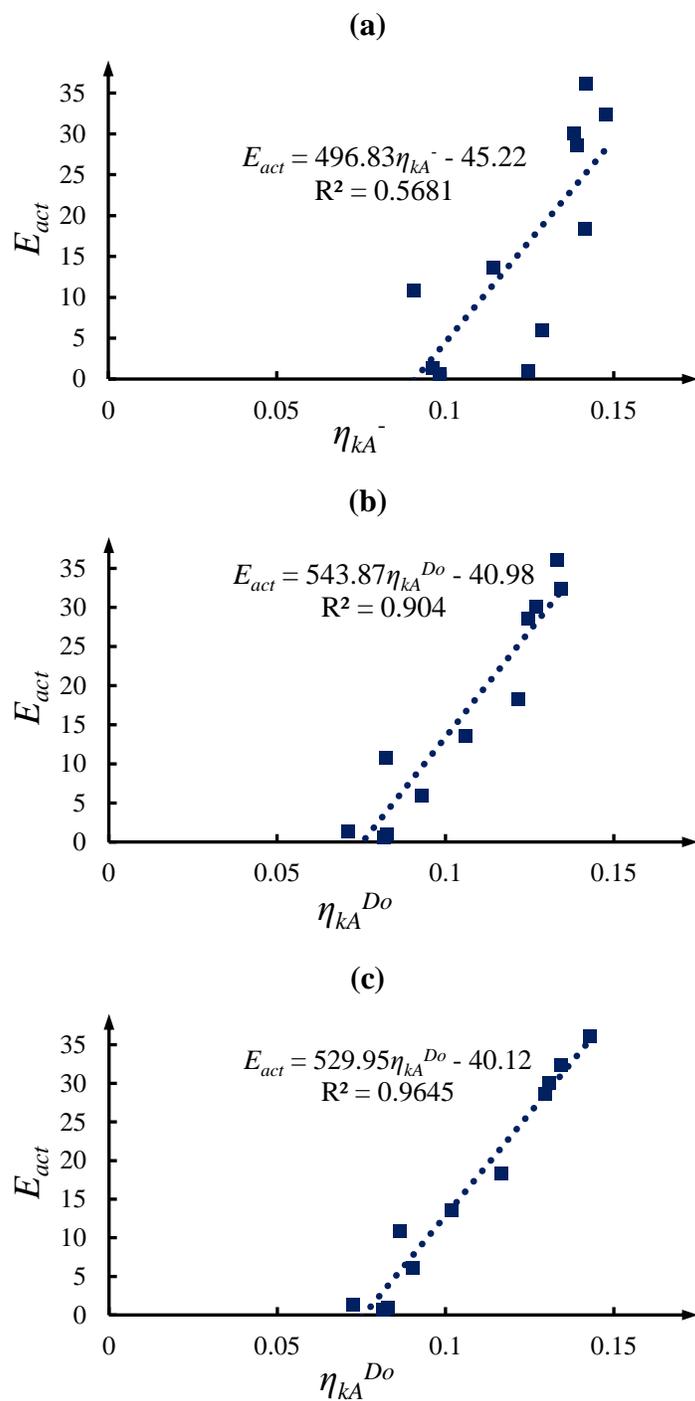


Figura 6. Perfiles de correlación de la energía de activación (en kcal/mol) con la dureza local condensada a los átomos (en hartrees), calculada en el C1 de los etenos sustituidos, para los casos (a) no perturbado, (b) perturbado con dos parámetros y (c) perturbado con cuatro parámetros.

De igual forma, es posible observar en la Fig. 6 la tendencia general de que, al aumentar los valores de η_{kA}^{Do} (incisos (b) y (c)) en el C1 de los etenos sustituidos, la E_{act} también aumenta, lo cual implica que la formación del enlace con el hidrógeno del HCl se ve desfavorecida cuando el átomo C1 es más duro. Puesto que la η_{kA}^{Do} del C1 se encuentra asociada con el reacomodo de los electrones alrededor de este átomo al formarse el enlace con el hidrógeno del HCl, las tendencias encontradas indican que dicho reacomodo juega un papel importante para la realización de la reacción. De esta manera, se encuentra que el descriptor perturbado η_{kA}^{Do} permite, a través de una mejora en la correlación con la E_{act} respecto al caso no perturbado (η_{kA}^-), visualizar un aspecto importante de la reactividad de estos sistemas. En general, el análisis mostrado con las contrapartes locales de μ y η , calculadas para el átomo C1 de los etenos sustituidos, muestra la importancia de la transferencia y el reacomodo de los electrones alrededor de este átomo para establecer la facilidad con la que se puede llegar al estado de transición asociado con la unión del hidrógeno del HCl al C1.

Por otra parte, puesto que la reacción involucra un movimiento de los electrones π del enlace C1=C2 de los etenos sustituidos (ver Fig. 2) hacia el hidrógeno del HCl, para la posterior unión de éste con el C1, se llevó a cabo el análisis de la reacción a nivel no local haciendo uso de los kernels de μ y η , $\mu(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ y $\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, respectivamente, considerando sus valores condensados a los átomos en el enlace C1=C2. El descriptor $\mu(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ha sido definido recientemente¹²⁶ como

$$\mu(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mu f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}') \quad ; \quad (166)$$

considerando en esta expresión a μ y $f(\mathbf{r})$ para un proceso de donación de electrones (que es el de interés para la reacción en estudio), μ_A^- (Ec. (17)) y f_A^- (Ec. (26)), se tiene, entonces, que $\mu(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ condensado a los átomos para dicho tipo de proceso, $\mu_{kk'A}^-$ (donde k y k' corresponden a los átomos del enlace que se busque estudiar), puede escribirse como

$$\mu_{kk'A}^- = \varepsilon_A^H f_{kA}^H f_{k'A}^H \quad , \quad (167)$$

donde se utilizaron las aproximaciones de I_A y f_{kA}^- en términos de ε_A^H y f_{kA}^H , respectivamente. De igual forma, $\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ha sido definido¹²⁶ como

$$\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \eta f(\mathbf{r})f(\mathbf{r}') + \mu[f(\mathbf{r})\Delta f(\mathbf{r}') + f(\mathbf{r}')\Delta f(\mathbf{r})] ; \quad (168)$$

dada esta expresión, la $\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ condensada a los átomos para el caso de un proceso electrofílico, $\eta_{kk'A}^-$, se puede escribir como

$$\eta_{kk'A}^- = (\varepsilon_A^L - \varepsilon_A^H)f_{kA}^H f_{k'A}^H + \varepsilon_A^H [f_{kA}^H (f_{k'A}^L - f_{k'A}^H) + f_{k'A}^H (f_{kA}^L - f_{kA}^H)] , \quad (169)$$

donde se consideraron las derivadas direccionales para un proceso electrofílico μ_A^- y $f_A^-(\mathbf{r})$.

Las expresiones para especies interactuantes de $\mu(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ y $\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ se pueden obtener aplicando el mismo procedimiento que para derivar a $\mu(\mathbf{r})$ y $\eta(\mathbf{r})$ perturbadas, esto es, las cantidades globales y locales que aparecen multiplicadas entre ellas en las Ecs. (166) y (168) son reemplazadas por sus contrapartes perturbadas. Dado lo anterior, para el caso de un proceso de donación de electrones, el kernel $\mu(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ perturbado condensado a los átomos, $\mu_{kk'A}^{Do}$, está dado por

$$\mu_{kk'A}^{Do} = \left(\frac{\gamma_A^{Do} \varepsilon_A^H + \varepsilon_A^L}{1 + \gamma_A^{Do}} \right) \left(\frac{\gamma_A^{Do} f_{kA}^H + f_{kA}^L}{1 + \gamma_A^{Do}} \right) \left(\frac{\gamma_A^{Do} f_{k'A}^H + f_{k'A}^L}{1 + \gamma_A^{Do}} \right) , \quad (170)$$

mientras que $\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ perturbado condensado a los átomos, $\eta_{kk'A}^{Do}$, puede escribirse como

$$\begin{aligned} \eta_{kk'A}^{Do} = & \xi_A^{Do} (\varepsilon_A^L - \varepsilon_A^H) \left(\frac{\gamma_A^{Do} f_{kA}^H + f_{kA}^L}{1 + \gamma_A^{Do}} \right) \left(\frac{\gamma_A^{Do} f_{k'A}^H + f_{k'A}^L}{1 + \gamma_A^{Do}} \right) \\ & + \left(\frac{\gamma_A^{Do} \varepsilon_A^H + \varepsilon_A^L}{1 + \gamma_A^{Do}} \right) \left[\left(\frac{\gamma_A^{Do} f_{kA}^H + f_{kA}^L}{1 + \gamma_A^{Do}} \right) \xi_A^{Do} (f_{k'A}^L - f_{k'A}^H) \right. \\ & \left. + \left(\frac{\gamma_A^{Do} f_{k'A}^H + f_{k'A}^L}{1 + \gamma_A^{Do}} \right) \xi_A^{Do} (f_{kA}^L - f_{kA}^H) \right] ; \end{aligned} \quad (171)$$

en estas expresiones se asume que $\gamma_{\mu A}^{Do} = \gamma_{f A}^{Do} = \gamma_A^{Do}$ y que $\xi_{\eta A}^{Do} = \xi_{\Delta f A}^{Do} = \xi_A^{Do}$.

A continuación, se muestra el análisis de la reacción haciendo uso de los kernels $\mu_{kk'A}^-$ y $\mu_{kk'A}^{Do}$, considerando sus valores en el enlace C1=C2 de los etenos sustituidos (de manera que k y k' corresponderían a C1 y C2, ver numeración en la Fig. 2). En la Tabla 7 se presentan los valores calculados de estos descriptores con las Ecs. (167) y (170) en el enlace mencionado, y en la Fig. 7

se muestran las gráficas para el análisis de su correlación con la E_{act} . Los valores de γ_A^{Do} utilizados para cuantificar al descriptor perturbado $\mu_{kk'A}^{Do}$ son los mostrados en la Tabla 2.

Tabla 7. Valores del kernel del potencial químico condensado a los átomos (en hartrees) no perturbado y perturbado en el enlace C1=C2 de los etenos sustituidos, y energías de activación (en kcal/mol) asociadas a la reacción para estos. Los compuestos están ordenados de menor a mayor E_{act} .

R	$\mu_{kk'A}^-$ ^a	$\mu_{kk'A}^{Do}$ ^b	$\mu_{kk'A}^{Do}$ ^c	E_{act} ^d
NHCH ₃	-0.0109	-0.0063	-0.0063	0.6
NHNH ₂	-0.0125	-0.0046	-0.0045	1.0
N(CH ₃) ₂	-0.0083	-0.0044	-0.0043	1.3
NH ₂	-0.0152	-0.0063	-0.0067	6.0
NHOH	-0.0120	-0.0069	-0.0064	10.8
OCH ₃	-0.0192	-0.0092	-0.0098	13.6
OH	-0.0248	-0.0116	-0.0125	18.3
CH ₂ CH ₃	-0.0380	-0.0146	-0.0136	28.6
CH ₃	-0.0391	-0.0159	-0.0151	30.1
F	-0.0390	-0.0173	-0.0173	32.4
H	-0.0534	-0.0220	-0.0197	36.1

^a No perturbado, calculado con la Ec. (167).

^b Perturbado, calculado con la Ec. (170), considerando dos parámetros, $\gamma_A^{Do} = \gamma_B^{Ac} = \gamma$ y $\xi_A^{Do} = \xi_B^{Ac} = \xi$.

^c Perturbado, calculado con la Ec. (170), considerando cuatro parámetros, $\gamma_A^{Do} \neq \gamma_B^{Ac}$ y $\xi_A^{Do} \neq \xi_B^{Ac}$.

^d Valores tomados de la ref. 110, calculados con B3LYP/6-311G**.

En general, se encuentra que tanto los valores de $\mu_{kk'A}^-$ como los de $\mu_{kk'A}^{Do}$ calculados considerando los modelos de dos y cuatro parámetros, todos ellos en el enlace C1=C2, presentan una correlación alta con la E_{act} , obteniéndose un valor de R^2 mayor a 0.9 en todos los casos (ver Fig. 7). Cuando los descriptores $\mu_{kk'A}^-$ y $\mu_{kk'A}^{Do}$ son evaluados para un enlace dado, estos permiten medir la tendencia de dicho enlace a transferir electrones. Para el caso de un donador de electrones, como el enlace C1=C2 de los etenos sustituidos, se tiene que su capacidad para transferir electrones hacia un electrófilo es mayor cuando $\mu_{kk'A}^-$ y $\mu_{kk'A}^{Do}$ son más altos (menos negativos). La tendencia encontrada para los compuestos considerados es la que se esperaría tomando en cuenta lo anterior, puesto que, como puede observarse en la Fig. 7, al incrementarse los valores de $\mu_{kk'A}^-$ y $\mu_{kk'A}^{Do}$, la E_{act} disminuye, de manera que una mejora en la capacidad del enlace para donar electrones se encuentra asociada con una disminución en la barrera de activación para el primer paso de la reacción (la unión del hidrógeno del HCl al C1). Lo anterior indica que la transferencia de electrones desde C1=C2 hacia el electrófilo resulta de gran importancia para la realización del mecanismo de la reacción.

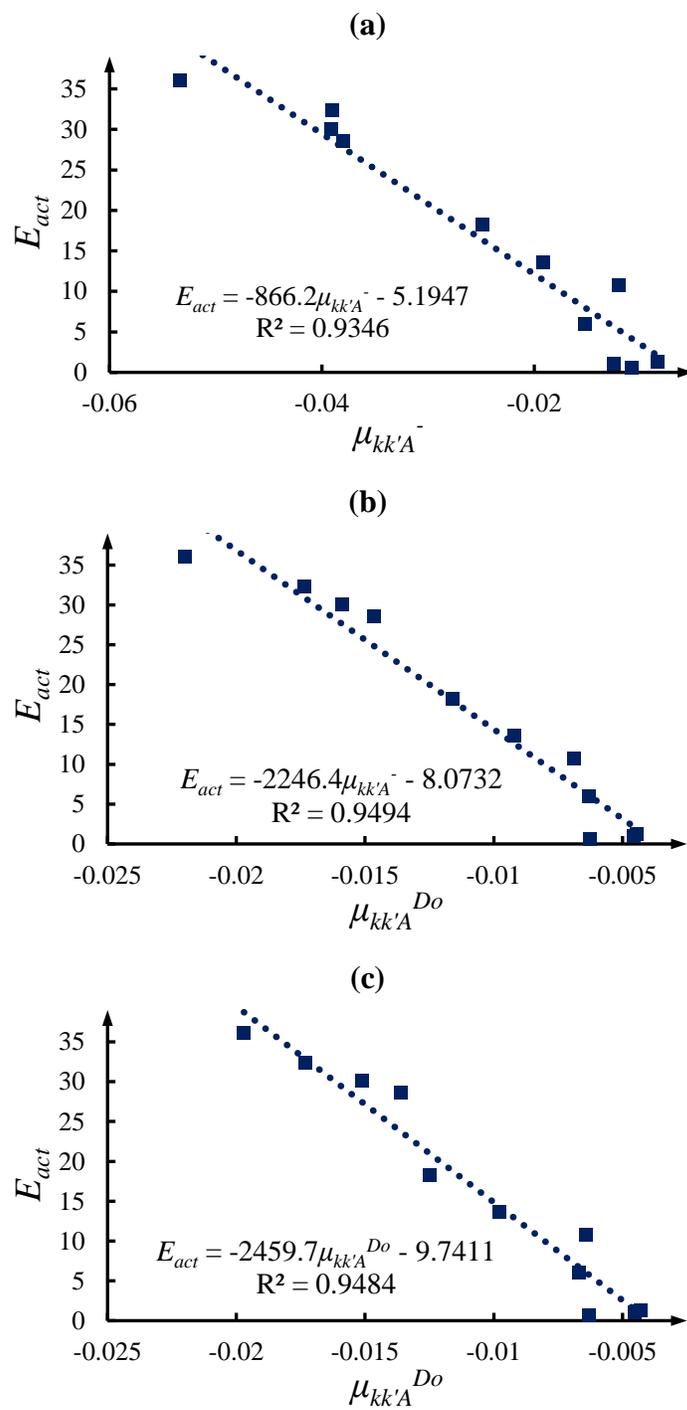


Figura 7. Perfiles de correlación de la energía de activación (en kcal/mol) con el kernel del potencial químico condensado a los átomos (en hartrees), calculado en el enlace C1=C2 de los etenos sustituidos, para los casos (a) no perturbado, (b) perturbado con dos parámetros y (c) perturbado con cuatro parámetros.

Para el caso de los kernels $\eta_{kk'A}^-$ y $\eta_{kk'A}^{Do}$, sus valores obtenidos en el enlace C1=C2 haciendo uso de las Ecs. (169) y (171) (considerando los parámetros perturbativos de la Tabla 2, en el caso de $\eta_{kk'A}^{Do}$), respectivamente, se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Valores del kernel de la dureza condensado a los átomos (en hartrees) no perturbado y perturbado en el enlace C1=C2 de los etenos sustituidos, y energías de activación (en kcal/mol) asociadas a la reacción para estos. Los compuestos están ordenados de menor a mayor E_{act} .

R	$\eta_{kk'A}^-$ ^a	$\eta_{kk'A}^{Do}$ ^b	$\eta_{kk'A}^{Do}$ ^c	E_{act} ^d
NHCH ₃	0.0034	0.0146	0.0144	0.6
NHNH ₂	0.0176	0.0143	0.0144	1.0
N(CH ₃) ₂	0.0051	0.0103	0.0107	1.3
NH ₂	0.0160	0.0190	0.0182	6.0
NHOH	0.0056	0.0146	0.0159	10.8
OCH ₃	0.0129	0.0255	0.0240	13.6
OH	0.0179	0.0330	0.0306	18.3
CH ₂ CH ₃	0.0488	0.0418	0.0435	28.6
CH ₃	0.0467	0.0440	0.0453	30.1
F	0.0390	0.0448	0.0448	32.4
H	0.0663	0.0569	0.0605	36.1

^a No perturbada, calculada con la Ec. (169).

^b Perturbada, calculada con la Ec. (171), considerando dos parámetros, $\gamma_A^{Do} = \gamma_B^{Ac} = \gamma$ y $\xi_A^{Do} = \xi_B^{Ac} = \xi$.

^c Perturbada, calculada con la Ec. (171), considerando cuatro parámetros, $\gamma_A^{Do} \neq \gamma_B^{Ac}$ y $\xi_A^{Do} \neq \xi_B^{Ac}$.

^d Valores tomados de la ref. 110, calculados con B3LYP/6-311G**.

En la Fig. 8 se muestran las gráficas para el análisis de la correlación de la E_{act} con $\eta_{kk'A}^-$ y $\eta_{kk'A}^{Do}$. Como puede observarse, el descriptor perturbado $\eta_{kk'A}^{Do}$, tanto en el caso en el que se cuantifica considerando el modelo de dos parámetros como en el caso con cuatro parámetros, lleva a una mejora en la correlación con la E_{act} respecto a $\eta_{kk'A}^-$. En general, los modelos de dos y cuatro parámetros llevan a resultados muy similares, obteniéndose, para ambos casos, valores de R^2 alrededor de 0.94 (ver incisos (b) y (c) en la Fig. 8), mientras que $\eta_{kk'A}^-$ lleva a un valor de R^2 cercano a 0.8 (inciso (a)). Haciendo uso de $\eta_{kk'A}^{Do}$, es posible observar de manera clara la tendencia general de que, al aumentar los valores de este descriptor en el enlace C1=C2 de los distintos compuestos considerados, la E_{act} también aumenta. Esto implica que la reacción se ve menos favorecida (se requiere mayor energía para alcanzar el estado de transición) cuando el enlace C1=C2 es más duro. De esta forma, se encuentra que la η no local en dicho enlace, asociada con el reacomodo de los electrones alrededor de este al llevarse a cabo la unión del C1 con el hidrógeno del HCl, juega un rol importante para la realización de esta reacción.

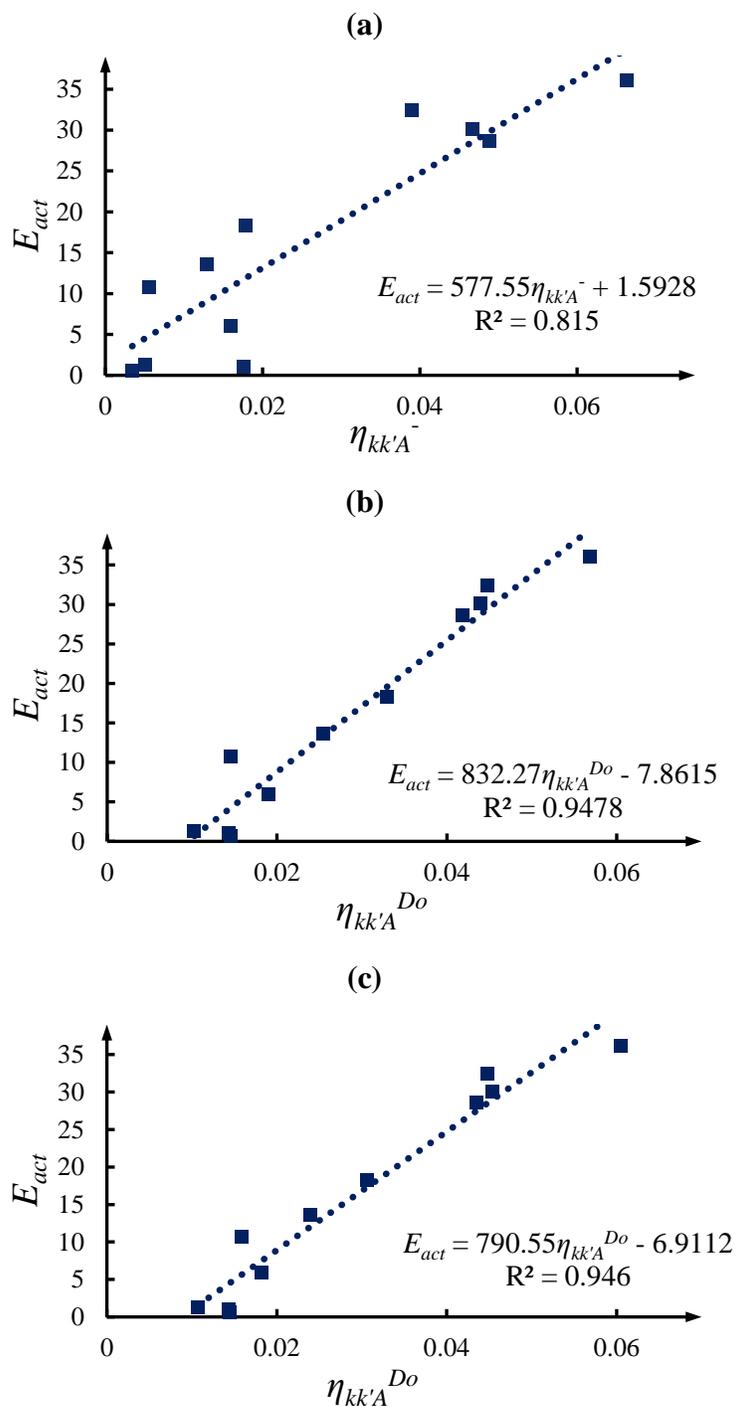


Figura 8. Perfiles de correlación de la energía de activación (en kcal/mol) con el kernel de la dureza condensado a los átomos (en hartrees), calculado en el enlace C1=C2 de los etenos sustituidos, para los casos (a) no perturbado, (b) perturbado con dos parámetros y (c) perturbado con cuatro parámetros.

7.2. Reacción de protonación de anilinas sustituidas

Finalmente, se presenta la aplicación de los descriptores perturbados en la reacción de protonación de anilinas sustituidas, la cual ocurre sobre el átomo de nitrógeno del grupo amino de estos compuestos (ver Fig. 9). La tendencia que una molécula presenta a donar un protón, esto es, su carácter como ácido de Brønsted-Lowry, puede medirse cuantitativamente haciendo uso de su pK_a , el cual se calcula como $pK_a = -\log K_a$, donde K_a es la constante de equilibrio de la disociación del ácido en su base conjugada y un protón. De esta forma, los compuestos con valores más altos del pK_a difícilmente llevan a cabo dicha disociación, por lo que se encuentran más fuertemente unidos al protón respecto a aquellos con valores más bajos.

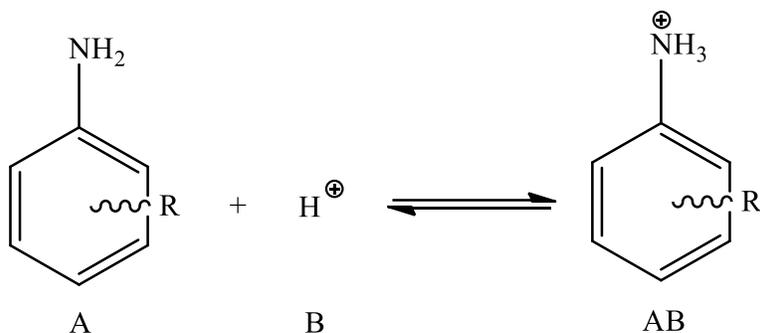


Figura 9. Reacción de protonación de anilinas sustituidas.

Se consideraron los sustituyentes R = H, *m*-NH₂, *m*-Br, *m*-CN, *m*-Cl, *m*-F, *m*-OH, *m*-OCH₃, *m*-NO₂, *p*-NH₂, *p*-Br, *p*-CN, *p*-Cl, *p*-F, *p*-OH, *p*-OCH₃ y *p*-NO₂.

El proceso de protonación de cada anilina sustituida (especie A) implica la donación del par libre de electrones del nitrógeno del grupo amino al protón (especie B), formando un enlace covalente con éste. Por lo anterior, la descripción de la capacidad de las anilinas sustituidas (ver Fig. 9) consideradas para realizar dicho proceso de donación de carga al protón se llevará a cabo haciendo uso de μ y $\mu(\mathbf{r})$, considerando sus expresiones apropiadas para un ataque electrofílico en el análisis de las posibles correlaciones que puedan presentar con los valores experimentales del pK_a ^{127, 128} asociados a la reacción para los compuestos en estudio.

El procedimiento descrito en la sección 6 para determinar los valores de los parámetros γ y ξ involucra introducir en estos información sobre la estructura electrónica de la especie B, sin embargo, en este caso, B es únicamente un protón, de manera que se debe considerar una metodología alternativa para modelar la perturbación que la presencia de dicho protón ciertamente

genera sobre la especie A . Para los compuestos considerados, se observa que η_{AB} (del producto) no difiere de manera importante de η_A , por lo que el cambio producido en η_A para que se produzca su igualación con η_{AB} puede asociarse con una perturbación débil en A causada por la interacción con B ; de esta forma, se considera que el parámetro perturbativo ξ es aquel valor que modifica a η_A para que ésta se iguale con η_{AB} , esto es, $\xi\eta_A = \eta_{AB}$, de manera que $\xi = (I_{AB} - A_{AB})/(I_A - A_A)$. Entonces, una vez calculada ξ con la expresión anterior, se hace uso de la relación $\xi = 2/(\gamma + 1)$ para obtener a γ .

En la Tabla 9 se muestran los valores de γ y ξ calculados con el procedimiento descrito antes; como se puede observar, la mayoría de ellos se encuentran en el rango de 0.8 a 1.2, aunque algunos valores de γ son menores a 0.8, y uno de los valores de ξ se encuentra alrededor de 1.3. Debe mencionarse que, si bien es posible cuantificar al parámetro γ considerándolo como el valor que modifica a μ_A para que se iguale con μ_{AB} (esto es, $\gamma\mu_A = \mu_{AB}$), el hecho de que la especie protonada AB sea un catión lleva a que μ_{AB} difiera en gran medida de μ_A , de manera que los valores de γ obtenidos con esta consideración no corresponderían a los esperados para una perturbación débil.

Tabla 9. Valores de γ y ξ utilizados para cuantificar a los descriptores para especies interactuantes en las anilinas sustituidas.

R	γ	ξ
H	0.71	1.17
<i>m</i> -NH ₂	1.21	0.90
<i>m</i> -Br	0.98	1.01
<i>m</i> -CN	0.70	1.18
<i>m</i> -Cl	0.90	1.05
<i>m</i> -F	0.87	1.07
<i>m</i> -OH	1.02	0.99
<i>m</i> -OCH ₃	1.06	0.97
<i>m</i> -NO ₂	0.49	1.34
<i>p</i> -NH ₂	0.88	1.06
<i>p</i> -Br	0.93	1.04
<i>p</i> -CN	0.84	1.09
<i>p</i> -Cl	0.83	1.09
<i>p</i> -F	0.68	1.19
<i>p</i> -OH	0.75	1.14
<i>p</i> -OCH ₃	0.90	1.05
<i>p</i> -NO ₂	0.67	1.20

A continuación, se presenta el análisis de los sistemas con el potencial químico a nivel global, considerando, para el caso no perturbado, a μ_A^- (Ec. (156)) y, para el caso perturbado, al descriptor correspondiente a un proceso de donación de electrones, μ_A^{Do} (Ec. (157)). En la Tabla 10 se muestran los valores calculados de estos dos descriptores para las anilinas sustituidas consideradas.

Tabla 10. Valores del potencial químico (en hartrees) calculados para las anilinas sustituidas, y valores del pK_a asociados a la reacción para dichos sistemas. Los compuestos están ordenados de mayor a menor pK_a .

R	μ_A^- ^a	μ_A^{Do} ^b	pK_a ^c
<i>p</i> -NH ₂	-0.1850	-0.0835	6.08
<i>p</i> -OH	-0.1985	-0.0854	5.50
<i>p</i> -OCH ₃	-0.2098	-0.1000	5.29
<i>m</i> -NH ₂	-0.2000	-0.1018	4.88
<i>p</i> -F	-0.2156	-0.0928	4.65
H	-0.2144	-0.0868	4.58
<i>m</i> -OCH ₃	-0.2077	-0.1003	4.20
<i>m</i> -OH	-0.2113	-0.1017	4.17
<i>p</i> -Cl	-0.2195	-0.1058	3.98
<i>p</i> -Br	-0.2189	-0.1114	3.91
<i>m</i> -F	-0.2228	-0.1036	3.59
<i>m</i> -Br	-0.2261	-0.1172	3.51
<i>m</i> -Cl	-0.2262	-0.1122	3.34
<i>m</i> -CN	-0.2384	-0.1255	2.76
<i>m</i> -NO ₂	-0.2402	-0.1326	2.50
<i>p</i> -CN	-0.2361	-0.1251	1.74
<i>p</i> -NO ₂	-0.2442	-0.1391	1.02

^a No perturbado, calculado con la Ec. (156).

^b Perturbado, calculado con la Ec. (157).

^c Valores experimentales tomados de las refs. 127 y 128.

En la Fig. 10 se muestran los perfiles de correlación de μ_A^- y μ_A^{Do} con los pK_a experimentales. En general, es posible observar que tanto los valores de μ_A^- como los de μ_A^{Do} presentan una correlación buena con los pK_a , aunque se encuentra que μ_A^- (inciso (a) en la Fig. 10) lleva a una R^2 ligeramente más alta que μ_A^{Do} (inciso (b)). Como se mencionó antes, para el caso de una especie donadora (en este caso, la anilina sustituida), se tiene que esta presenta una mayor capacidad para transferir electrones hacia la especie aceptora cuando su μ_A^- o su μ_A^{Do} presenta un valor más alto (menos negativo). La tendencia encontrada para el conjunto de anilinas sustituidas considerado es consistente con lo anterior, puesto que, como puede observarse en la Fig. 10, un aumento en los valores de μ_A^- y μ_A^{Do} lleva también a un aumento en los valores del pK_a y, como se

mencionó, valores más altos de esta última cantidad indican que el protón se encuentra unido más fuertemente a un compuesto dado. De esta manera, se encuentra que un aumento en la capacidad de las anilinas sustituidas para donar carga favorece la unión de éstas con el protón.

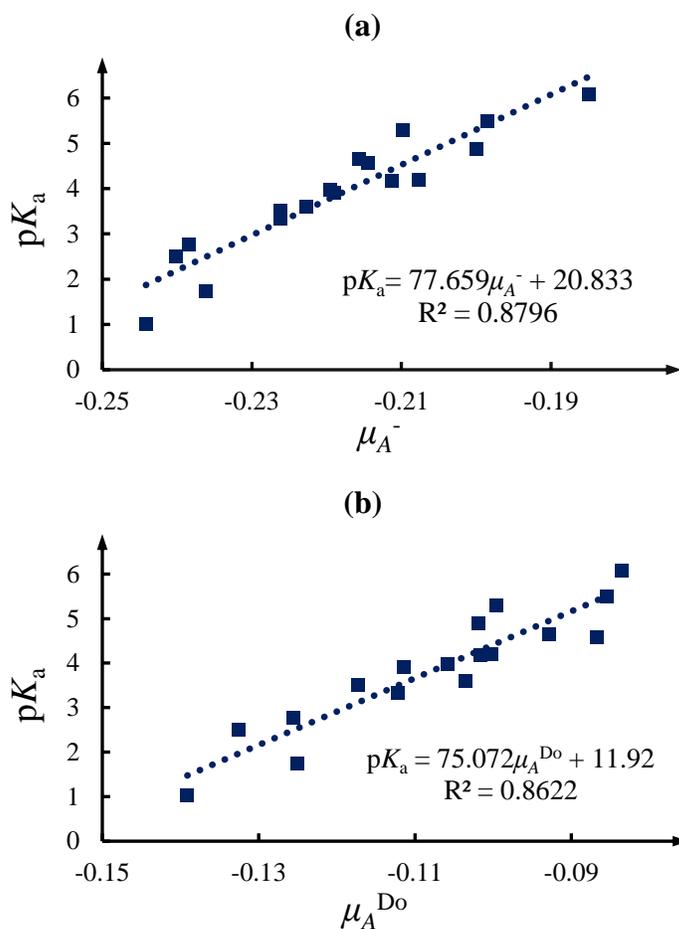


Figura 10. Perfiles de correlación del pK_a con el potencial químico (en hartrees) en las anilinas sustituidas, para los casos (a) no perturbado, y (b) perturbado con dos parámetros.

Puesto que en esta reacción el proceso de donación de electrones hacia el protón se lleva a cabo desde el átomo de nitrógeno del grupo amino de cada anilina, se presenta el análisis de los sistemas haciendo uso del descriptor local $\mu(\mathbf{r})$ condensado a los átomos en dicho nitrógeno, ya que este indicador describe la forma en que la reactividad asociada a μ se distribuye en toda la molécula y, por lo tanto, permite obtener información sobre la importancia del proceso de transferencia de carga desde un sitio en particular. Para realizar lo anterior, se emplean las expresiones de $\mu(\mathbf{r})$ condensadas a los átomos apropiadas para un proceso de donación de electrones, esto es, se considera a μ_{kA}^- (Ec. (161)) para el caso no perturbado y a μ_{kA}^{Do} (Ec. (164)) para el caso perturbado. Los valores obtenidos de estos descriptores en los compuestos

considerados se muestran en la Tabla 11, y sus perfiles de correlación con el pK_a se presentan en la Fig. 11.

Tabla 11. Valores del potencial químico local condensado a los átomos (en hartrees) en el N del grupo amino de las anilinas sustituidas, y valores del pK_a asociados a la reacción para dichos sistemas. Los compuestos están ordenados de mayor a menor pK_a .

R	μ_{kA}^- ^a	μ_{kA}^{Do} ^b	pK_a ^c
<i>p</i> -NH ₂	-0.0316	-0.0070	6.08
<i>p</i> -OH	-0.0410	-0.0079	5.50
<i>p</i> -OCH ₃	-0.0501	-0.0116	5.29
<i>m</i> -NH ₂	-0.0251	-0.0081	4.88
<i>p</i> -F	-0.0530	-0.0096	4.65
H	-0.0556	-0.0097	4.58
<i>m</i> -OCH ₃	-0.0395	-0.0112	4.20
<i>m</i> -OH	-0.0415	-0.0114	4.17
<i>p</i> -Cl	-0.0503	-0.0114	3.98
<i>p</i> -Br	-0.0475	-0.0121	3.91
<i>m</i> -F	-0.0559	-0.0131	3.59
<i>m</i> -Br	-0.0561	-0.0148	3.51
<i>m</i> -Cl	-0.0571	-0.0138	3.34
<i>m</i> -CN	-0.0649	-0.0148	2.76
<i>m</i> -NO ₂	-0.0671	-0.0125	2.50
<i>p</i> -CN	-0.0548	-0.0181	1.74
<i>p</i> -NO ₂	-0.0629	-0.0176	1.02

^a No perturbado, calculado con la Ec. (161).

^b Perturbado, calculado con la Ec. (164).

^c Valores experimentales tomados de las refs. 127 y 128.

Como puede observarse en el inciso (a) de la Fig. 11, los valores del descriptor no perturbado μ_{kA}^- en el nitrógeno del grupo amino de las anilinas sustituidas no presentan una buena correlación con el pK_a , encontrándose que $R^2 = 0.5165$. No obstante, los valores de μ_{kA}^{Do} en el mismo átomo llevan a una mejora importante en la correlación con el pK_a respecto al caso no perturbado, encontrándose una R^2 con un valor de 0.8415 (ver inciso (b) en la Fig. 11). De esta forma, si se hace uso del descriptor perturbado μ_{kA}^{Do} , es posible visualizar la importancia del proceso de transferencia de carga desde el nitrógeno del grupo amino de las anilinas sustituidas hacia el protón para la realización de la reacción, puesto que, como puede observarse en el inciso (b) de la Fig. 11, valores menos negativos de este descriptor en dicho átomo de nitrógeno, los cuales implican una mejor capacidad de este sitio para transferir electrones al aceptor respecto a valores más negativos, corresponden a valores más altos del pK_a , que se encuentran asociados con una mejor capacidad de la anilina sustituida para unirse al protón respecto a valores más bajos.

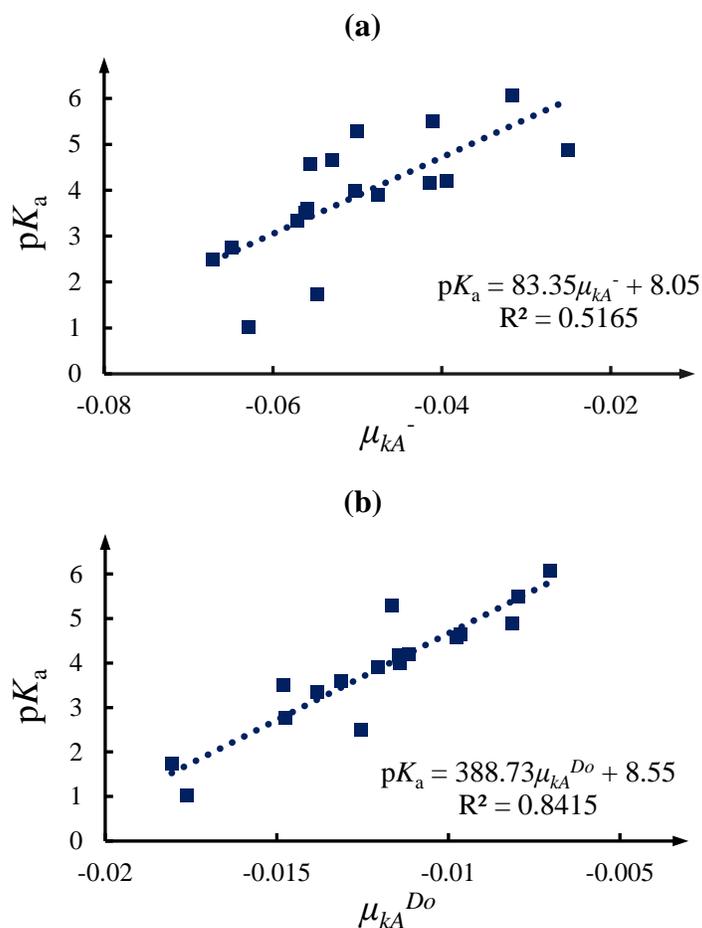


Figura 11. Perfiles de correlación del pK_a con el potencial químico local condensado a los átomos (en hartrees), calculado en el N del grupo amino de las anilinas sustituidas, para los casos (a) no perturbado, y (b) perturbado con dos parámetros.

En general, los resultados obtenidos con $\mu(\mathbf{r})$ en el átomo de nitrógeno del grupo amino de las anilinas sustituidas indican que la capacidad de este átomo para transferir carga hacia el protón, la cual presenta dependencia en la identidad del sustituyente R, es un factor de importancia para la determinación de la facilidad con la que los compuestos aceptan a dicho protón. Esto puede ser visualizado cuando se hace uso del descriptor perturbado μ_{kA}^{Do} , mientras que con μ_{kA}^- no se observa una tendencia clara. Debe mencionarse que, para estos compuestos, no se llevó a cabo un análisis con $\mu(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, puesto que el mecanismo de la reacción hacia el lado del compuesto protonado (AB) no involucra el rompimiento de algún enlace en las anilinas sustituidas.

Los ejemplos anteriores muestran que, haciendo uso de los descriptores para especies interactuantes, es posible obtener una mejora, respecto al caso para especies aisladas, en las correlaciones con propiedades que caracterizan a las reacciones estudiadas, lo cual permite

visualizar aspectos importantes de la reactividad de una familia de moléculas que se distinguen por la identidad de un sustituyente. Dicho aumento en las correlaciones implica que la perturbación causada por la presencia de la otra especie lleva a que el descriptor utilizado para analizar a la interacción presente mayor relevancia para determinar la facilidad con la que esta se lleva a cabo.

8. Conclusiones y perspectivas

Es posible llevar a cabo la derivación de expresiones para especies interactuantes de los cuatro descriptores de reactividad fundamentales de la C-DFT (μ , η , $f(\mathbf{r})$ y $\Delta f(\mathbf{r})$), haciendo uso, por un lado, de una generalización dentro del marco teórico del ensamble gran canónico del procedimiento perturbativo a primer orden de Miranda-Quintana y Ayers, la cual permite obtener la contraparte perturbada de cualquier descriptor definido dentro de dicho ensamble. En este enfoque, las expresiones perturbadas de los descriptores para el intervalo de temperaturas de interés químico son obtenidas aplicando la perturbación en E o en $\rho(\mathbf{r})$ en las ecuaciones no perturbadas para el límite de $T = 0$ y $\omega = 0$, derivadas con el modelo del ensamble de tres estados basales formado por los sistemas con $N_0 - 1$, N_0 y $N_0 + 1$ electrones. Por otro lado, es posible recuperar las expresiones para especies interactuantes de los cuatro descriptores fundamentales obtenidas empleando el procedimiento perturbativo dentro del ensamble gran canónico si se toma como punto de partida el modelo de las dos parábolas para E y $\rho(\mathbf{r})$ en función de N , en el que el cambio generado en el sistema debido a la presencia de otra especie se incorpora a través de un parámetro multiplicativo que modifica a los términos de segundo orden de las parábolas. Las expresiones de los descriptores para especies interactuantes derivadas con estos dos métodos se encuentran escritas en términos de parámetros γ_μ , ξ_η , γ_f y $\xi_{\Delta f}$ (para μ , η , $f(\mathbf{r})$ y $\Delta f(\mathbf{r})$, respectivamente), los cuales permiten incorporar en dichos indicadores a la perturbación generada en la especie debido a la interacción con otra. Debe enfatizarse que, como se vio en la sección 4, es posible encontrar una relación entre γ_μ y ξ_η , y una entre γ_f y $\xi_{\Delta f}$, haciendo uso del enfoque de los descriptores para especies interactuantes dentro del modelo de las parábolas.

Asimismo, a partir del marco teórico de la C-DFT a $T = 0$ se encuentra que, si se consideran únicamente efectos hasta primer orden en $\delta v(\mathbf{r})$ y hasta segundo orden en ΔN en el desarrollo en series de Taylor de E como función de N y como funcional de $v(\mathbf{r})$ (alrededor de los puntos de referencia N_0 y $v_0(\mathbf{r})$), el potencial químico de una especie en presencia de otra puede escribirse en términos de una integral que contiene a $f(\mathbf{r})$ y $\delta v(\mathbf{r})$ (Ec. (99)), mientras que la dureza para especies interactuantes puede escribirse en términos de una integral que contiene a $\Delta f(\mathbf{r})$ y $\delta v(\mathbf{r})$ (Ec. (100)). Lo anterior implica que el cambio producido en estos descriptores debido a la presencia de la otra especie va a presentar una dependencia en la posición sobre la molécula hacia la que se acerca dicha especie (puesto que $f(\mathbf{r})$, $\Delta f(\mathbf{r})$ y $\delta v(\mathbf{r})$ son cantidades

locales). Las expresiones de μ y η perturbados que contienen dichas integrales con cantidades locales en sus integrandos pueden ser recuperadas haciendo uso de la teoría de perturbaciones a primer orden, considerando que la perturbación \hat{P}_R generada sobre el hamiltoniano de la especie debido a la presencia de otra corresponde a un cambio en el potencial externo ($\delta v(\mathbf{r})$).

Un aspecto importante de la consideración realizada para la identidad de la perturbación \hat{P}_R , esto es, $\hat{P}_R \approx \delta v(\mathbf{r})$, es que permite definir a $f(\mathbf{r})$ y $\Delta f(\mathbf{r})$ no perturbadas en términos de diferencias de densidades, sin recurrir a la diferenciabilidad de $\rho(\mathbf{r})$ respecto a N ; de igual forma, μ no perturbado se puede derivar sin considerar la diferenciabilidad de E respecto a N , haciendo uso de la expresión de la carga fraccional derivada con el ensamble gran canónico de tres estados basales mencionado antes. Dado lo anterior, se encuentra que es posible escribir a los parámetros perturbativos γ_μ y ξ_η en términos de integrales cuyos integrandos contienen a $f(\mathbf{r})$, $\Delta f(\mathbf{r})$ y $\delta v(\mathbf{r})$, lo cual implica que sus valores van a depender de la posición sobre la molécula hacia la que se aproxime el otro reactivo, y de la identidad de dicho reactivo (debido a la presencia de $\delta v(\mathbf{r})$ en las integrales).

Puesto que en el enfoque perturbativo de los descriptores para especies interactuantes presentado en este trabajo se considera que, cuando dos especies dadas se encuentran bien separadas (pero interactuando), la perturbación generada en una de ellas debido a la presencia de la otra corresponde a un cambio en su $v(\mathbf{r})$, entonces el uso de los descriptores perturbados en el modelo cuadrático simple de transferencia de carga de Parr y Pearson (Ec. (19)) permite incorporar en éste los efectos de dicho cambio en $v(\mathbf{r})$ producido en el sistema por la presencia del otro reactivo. En particular, si en el modelo cuadrático simple se reemplaza a μ y η para especies aisladas por sus contrapartes para especies interactuantes obtenidas con el enfoque dentro de la C-DFT a $T = 0$ (Ecs. (138)–(141)), se encuentra que las expresiones tradicionales para ΔN y ΔE_{total} resultantes de un proceso de transferencia de carga asociadas a dicho modelo simple, pueden ser escritas en términos de integrales cuyos valores dependen de $f^-(\mathbf{r})$, $f^+(\mathbf{r})$ y del potencial electrostático generado en cada especie debido a la interacción con la otra (ver Ecs. (145) y (147)). En particular, la presencia en dichas expresiones para especies interactuantes de ΔN y ΔE_{total} de una integral cuyo valor depende del traslape entre $f^-(\mathbf{r})$ del donador y $f^+(\mathbf{r})$ del aceptor implica, dadas las aproximaciones de estas funciones de Fukui en términos de las $\rho(\mathbf{r})$ del HOMO y del

LUMO, que el traslape de los orbitales de frontera juega un rol importante en la determinación de las ΔN y ΔE_{total} asociadas a un proceso de transferencia de carga.

Para llevar a cabo la cuantificación de los parámetros γ y ξ que aparecen en las expresiones de los descriptores perturbados, se propuso un procedimiento en el que dichos parámetros son considerados como grados de libertad adicionales cuyos valores son cuantificados para imponer en las especies interactuantes condiciones asociadas a la interacción entre ellas; en particular, se imponen en las especies donadora y aceptora los principios de igualación de potenciales químicos y de durezas, lo cual se lleva a cabo a través de las leyes de la media geométrica para los potenciales químico y de la media aritmética para las blanduras. En este contexto, es posible considerar el caso general en el que los parámetros γ y ξ del donador son diferentes a los del aceptor, de manera que se tienen en total cuatro parámetros a fijar, o bien, se puede realizar la simplificación de que los parámetros del donador son iguales a los del aceptor, de forma que únicamente se tendrían dos parámetros independientes a calcular.

Debe mencionarse que el enfoque de considerar a los parámetros como grados de libertad adicionales para imponer en las especies condiciones específicas asociadas a la interacción en estudio, o para mejorar la correlación con alguna propiedad característica de la interacción, en vez de cuantificarlos directamente haciendo uso de sus expresiones dadas en términos de las correcciones a primer orden, puede justificarse desde el punto de vista del modelo de las dos parábolas, puesto que éste permite derivar las expresiones para especies interactuantes de los descriptores haciendo uso únicamente de un parámetro multiplicativo, el cual no se encuentra directamente relacionado con la teoría de perturbaciones.

La aplicación en algunas interacciones específicas de las expresiones para especies interactuantes de μ y η , y de sus contrapartes locales y no locales, para el análisis de las posibles correlaciones que estos descriptores puedan presentar con una propiedad que caracterice a la interacción en estudio, permite mostrar que el modelo de cuatro parámetros para fijar los valores de estos no necesariamente lleva a mejores correlaciones con la propiedad de referencia respecto al modelo de dos parámetros independientes. Lo anterior es lo que se esperaría considerando que, en este enfoque, los parámetros no son cuantificados para obtener el mejor ajuste lineal posible a los datos experimentales o calculados de referencia, sino que son fijados haciendo uso de las expresiones asociadas con las leyes de la media geométrica y de la media aritmética para la

igualación de potenciales químicos y de blanduras (durezas), respectivamente, y de la relación entre γ y ξ obtenida con el modelo de las dos parábolas.

Desde el punto de vista químico, un aspecto importante de las expresiones para especies interactuantes de los descriptores derivadas en este trabajo consiste en que las correspondientes a un proceso de donación de electrones contienen al parámetro γ modificando a las cantidades asociadas a dicho proceso ($I, f^-(\mathbf{r})$, o el producto de ambas), mientras que en las correspondientes a un proceso de aceptación, γ modifica a las cantidades apropiadas para este proceso ($A, f^+(\mathbf{r})$, o el producto de ambas). En general, a diferencia de las expresiones no perturbadas de los descriptores para un proceso electrofílico y uno nucleofílico, los descriptores perturbados contienen contribuciones tanto de las derivadas direccionales asociadas a la donación como de las asociadas a la aceptación, pero, a través del parámetro γ , se le proporciona un peso diferente a las cantidades apropiadas para el proceso que se esté estudiando.

Los resultados presentados en la sección 7 muestran que los descriptores perturbados pueden llevar a una mejora en las correlaciones con alguna propiedad característica de una interacción dada, respecto al caso en el que se utilizan los descriptores no perturbados, de manera que resulta posible visualizar aspectos importantes de la reactividad química de los sistemas interactuantes que, en algunos casos, no se podrían visualizar haciendo uso únicamente de los descriptores tradicionales para especies aisladas. Es importante resaltar que estas correlaciones son obtenidas considerando las aproximaciones de $I, A, f^-(\mathbf{r})$ y $f^+(\mathbf{r})$ con los eigenvalores y las $\rho(\mathbf{r})$ de los orbitales de frontera, lo cual permite mostrar que dichas aproximaciones resultan ser adecuadas para la descripción de la reactividad de los sistemas estudiados en este trabajo.

Una de las perspectivas principales de este trabajo consiste en continuar con el desarrollo de metodologías para fijar los valores de los parámetros perturbativos que aparecen en las expresiones de los descriptores para especies interactuantes. En este sentido, uno podría tomar como punto de partida las expresiones de γ_μ y ξ_η derivadas empleando del formalismo de los descriptores perturbados dentro de la C-DFT a $T = 0$ (Ecs. (106) y (107) para γ_μ^{Do} y γ_μ^{Ac} , respectivamente, y Ec. (109) para ξ_η), de manera que, a partir del desarrollo de modelos para el cambio en $v(\mathbf{r})$ generado por la presencia de la otra especie, sea posible evaluar las integrales cuyos integrandos contienen a dicho cambio y a las funciones de Fukui direccionales.

De igual forma, se busca continuar con la aplicación de los descriptores perturbados en interacciones químicas específicas, distintas a las planteadas en este trabajo (que corresponden a reacciones de adición), con la finalidad de analizar las posibles correlaciones de estos descriptores con cantidades asociadas a dichas interacciones, y para realizar otros tipos de estudios, tales como el análisis de la reactividad de los sitios dentro de una misma molécula. Si bien en la sección 7 se propone un método para la obtención de las expresiones perturbadas de las contrapartes locales y no locales de μ y η , las cuales están dadas por productos que contienen a los cuatro descriptores fundamentales tratados en este trabajo, se busca también llevar a cabo el desarrollo y aplicación de metodologías alternativas a la propuesta para la derivación de dichas expresiones perturbadas de las contrapartes locales de descriptores globales y las contrapartes no locales de descriptores locales.

Adicionalmente, se plantea hacer uso de las expresiones de los descriptores perturbados obtenidas a partir del modelo cuadrático simple de transferencia de carga para especies interactuantes (Ecs. (138)–(141)) para el análisis, a la luz de la teoría de perturbaciones, de distintos principios de reactividad química y de la regla “ $|d\mu|$ *big is good*”, de manera que sea posible ampliar el conocimiento sobre las condiciones que llevan al cumplimiento de estos.

Apéndices

A.1. Información sobre la estructura electrónica de los etenos sustituidos

Como referencia, se presenta de nuevo el esquema de la reacción considerada para los etenos sustituidos, Fig. A.1.

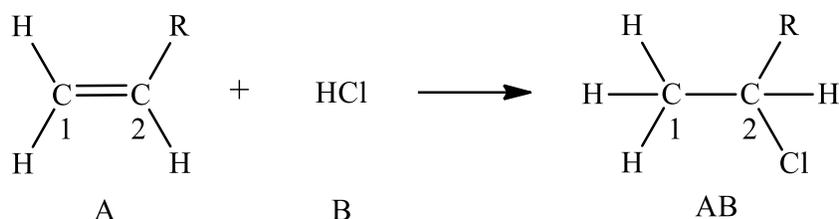


Figura A.1. Reacción de adición electrofílica con orientación Markovnikov de HCl a distintos etenos sustituidos. Se consideraron los sustituyentes R = NH₂, OH, CH₃, OCH₃, NHCH₃, NHOH, N(CH₃)₂, NHNH₂, CH₂CH₃, F y H.

En la Tabla A.1 se muestra la información sobre los eigenvalores y las funciones de Fukui de los orbitales de frontera de las especies A, B y AB de la reacción mostrada en la Fig. A.1.

Tabla A.1. Eigenvalores y funciones de Fukui condensadas a los átomos de los orbitales de frontera para los etenos sustituidos, el cloruro de hidrógeno, y los productos de la reacción de adición electrofílica con orientación Markovnikov de este último a dichos etenos. Los cálculos fueron realizados con el funcional de intercambio y correlación PBE0 y la base 6-311G**.

R	ϵ_A^{HOMO} a	ϵ_A^{LUMO} a	ϵ_{AB}^{HOMO} a	ϵ_{AB}^{LUMO} a	f_{kA}^{HOMO} b	f_{kA}^{LUMO} b
NH ₂	-0.216	0.047	-0.278	0.021	0.380	0.246
OH	-0.247	0.038	-0.310	0.023	0.422	0.336
CH ₃	-0.268	0.024	-0.306	0.030	0.423	0.368
OCH ₃	-0.236	0.033	-0.302	0.024	0.379	0.327
NHCH ₃	-0.207	0.044	-0.263	0.022	0.345	0.289
NHOH	-0.228	0.024	-0.272	0.027	0.325	0.288
N(CH ₃) ₂	-0.204	0.043	-0.251	0.021	0.318	0.231
NHNH ₂	-0.212	0.039	-0.266	0.023	0.358	0.195
CH ₂ CH ₃	-0.269	0.020	-0.304	0.032	0.417	0.349
F	-0.281	0.018	-0.322	0.024	0.431	0.363
H	-0.287	0.013	-0.308	0.030	0.431	0.389
	ϵ_B^{HOMO} a	ϵ_B^{LUMO} a			f_{kB}^{HOMO} c	f_{kB}^{LUMO} c
HCl	-0.350	0.006			0.044	0.489

^a Las energías orbitales están dadas en hartrees.

^b Las funciones de Fukui condensadas a los átomos de la especie A mostradas son las del átomo C1.

^c Las funciones de Fukui condensadas a los átomos de la especie B mostradas son la del átomo de H.

A.2. Información sobre la estructura electrónica de las anilinas sustituidas

El esquema de la reacción considerada para las anilinas sustituidas se muestra en la Fig. A.2.

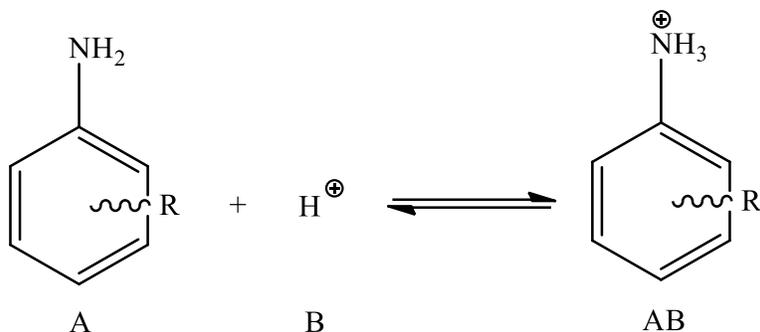


Figura A.2. Reacción de protonación de anilinas sustituidas. Se consideraron los sustituyentes R = H, *m*-NH₂, *m*-Br, *m*-CN, *m*-Cl, *m*-F, *m*-OH, *m*-OCH₃, *m*-NO₂, *p*-NH₂, *p*-Br, *p*-CN, *p*-Cl, *p*-F, *p*-OH, *p*-OCH₃ y *p*-NO₂.

En la Tabla A.2 se muestra la información sobre los eigenvalores y las funciones de Fukui de los orbitales de frontera de las especies A y AB de la reacción mostrada en la Fig. A.2.

Tabla A.2. Eigenvalores y funciones de Fukui condensadas a los átomos de los orbitales de frontera para las anilinas sustituidas y los productos de la reacción de protonación a estas. Los cálculos fueron realizados con el funcional de intercambio y correlación PBE0 y la base 6-311G**.

R	ϵ_A^{HOMO} a	ϵ_A^{LUMO} a	ϵ_{AB}^{HOMO} a	ϵ_{AB}^{LUMO} a	f_{kA}^{HOMO} b	f_{kA}^{LUMO} b
H	-0.214	0.004	-0.434	-0.179	0.260	0.008
<i>m</i> -NH ₂	-0.200	0.017	-0.361	-0.165	0.126	0.025
<i>m</i> -Br	-0.226	-0.011	-0.404	-0.186	0.248	0.007
<i>m</i> -CN	-0.238	-0.046	-0.438	-0.212	0.272	0.009
<i>m</i> -Cl	-0.226	-0.010	-0.415	-0.187	0.252	0.007
<i>m</i> -F	-0.223	$-5.57 \cdot 10^{-5}$	-0.429	-0.190	0.251	0.019
<i>m</i> -OH	-0.211	0.010	-0.397	-0.178	0.196	0.027
<i>m</i> -OCH ₃	-0.208	0.013	-0.387	-0.173	0.190	0.028
<i>m</i> -NO ₂	-0.240	-0.080	-0.445	-0.230	0.280	0.004
<i>p</i> -NH ₂	-0.185	0.006	-0.359	-0.156	0.171	0.008
<i>p</i> -Br	-0.219	-0.012	-0.401	-0.186	0.217	0.007
<i>p</i> -CN	-0.236	-0.032	-0.437	-0.215	0.232	0.071
<i>p</i> -Cl	-0.219	-0.012	-0.414	-0.187	0.229	0.007
<i>p</i> -F	-0.216	-0.009	-0.429	-0.184	0.246	0.007
<i>p</i> -OH	-0.198	$-4.9 \cdot 10^{-4}$	-0.396	-0.170	0.207	0.008
<i>p</i> -OCH ₃	-0.210	$-6.4 \cdot 10^{-4}$	-0.384	-0.164	0.239	0.008
<i>p</i> -NO ₂	-0.244	-0.069	-0.439	-0.228	0.258	0.039

^a Las energías orbitales están dadas en hartrees.

^b Funciones de Fukui condensadas a los átomos para el átomo de N del grupo amino de cada anilina sustituida.

Bibliografía

- (1) Pauling, L. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*, 1^a ed.; Cornell University Press, 1939.
- (2) Pauling, L. The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570–3582.
- (3) Mulliken, R. S. A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities. *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 782–793.
- (4) Iczkowski, R. P.; Margrave, J. L. Electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3547–3551.
- (5) Sanderson, R. T. An interpretation of bond lengths and a classification of bonds. *Science* **1951**, *114*, 670–672.
- (6) Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- (7) Pearson, R. G. Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 561–567.
- (8) Pearson, R. G. Acids and bases. *Science* **1966**, *151*, 172–177.
- (9) Pearson, R. G. The principle of maximum hardness. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 250–255.
- (10) Fukui, K.; Yonezawa, T.; Nagata, C.; Shingu, H. Molecular orbital theory of orientation in aromatic, heteroaromatic, and other conjugated molecules. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1433–1442.
- (11) Fukui, K. Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science* **1982**, *218*, 747–754.
- (12) Fukui, K.; Yonezawa, T.; Shingu, H. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 722–725.
- (13) Fukui, K.; Kato, H.; Yonezawa, T. “Frontier electron density” in saturated hydrocarbons. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 442–445.
- (14) Fukui, K. Recognition of stereochemical paths by orbital interaction. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57–64.
- (15) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- (16) Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M.; Palke, W. E. Electronegativity: the density functional viewpoint. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3801–3807.
- (17) Einhorn, M. B.; Blankenbecler, R. Bounds on scattering amplitudes. *Ann. Phys.* **1971**, *67*, 480–517.
- (18) Parr, R. G.; Pearson, R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512–7516.
- (19) Parr, R. G.; Yang, W. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049–4050.
- (20) Parr, R. G.; Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*; Oxford University Press, 1989.
- (21) Miranda-Quintana, R. A.; Heidar-Zadeh, F.; Ayers, P. W. Elementary derivation of the “ $|\Delta\mu|$ big is good” rule. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 4344–4348.
- (22) Ayers, P. W.; Parr, R. G. Variational principles for describing chemical reactions: the Fukui function and chemical hardness revisited. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2010–2018.
- (23) Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. New dual descriptor for chemical reactivity. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 205–212.
- (24) Perdew, J. P.; Parr, R. G.; Levy, M.; Balduz Jr., J. L. Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 1691–1694.

- (25) Yang, W.; Zhang, Y.; Ayers, P. W. Degenerate ground states and a fractional number of electrons in density and reduced density matrix functional theory. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 5172–5175.
- (26) Ayers, P. W. The dependence on and continuity of the energy and other molecular properties with respect to the number of electrons. *J. Math. Chem.* **2008**, *43*, 285–303.
- (27) Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. Conceptual Density Functional Theory. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793–1874.
- (28) Janak, J. F. Proof that $\partial E/\partial n_i = \varepsilon_i$ in density-functional theory. *Phys. Rev. B* **1978**, *18*, 7165–7168.
- (29) Perdew, J. P.; Levy, M. Comment on “Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue”. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 16021–16028.
- (30) Gázquez, J. L. Chemical reactivity concepts in density functional theory. In *Chemical reactivity theory: a density functional view*, Chattaraj, P. K. Ed.; CRC Press, 2009; pp 7–22.
- (31) Ayers, P. W. An elementary derivation of the hard/soft-acid/base principle. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 141102.
- (32) Chattaraj, P. K.; Ayers, P. W. The maximum hardness principle implies the hard/soft acid/base rule. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 086101.
- (33) Ayers, P. W.; Parr, R. G.; Pearson, R. G. Elucidating the hard/soft acid/base principle: a perspective based on half-reactions. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 194107.
- (34) Chattaraj, P. K.; Ayers, P. W.; Melin, J. Further links between the maximum hardness principle and the hard/soft acid/base principle: insights from hard/soft exchange reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3853–3856.
- (35) Miranda-Quintana, R. A. Note: The minimum electrophilicity and the hard/soft acid/base principles. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 046101.
- (36) Miranda-Quintana, R. A.; Ayers, P. W. Note: maximum hardness and minimum electrophilicity principles. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 196101.
- (37) Miranda-Quintana, R. A.; Ayers, P. W. The “ $|\Delta\mu|$ big is good” rule, the maximum hardness, and minimum electrophilicity principles. *Theor. Chem. Acc.* **2019**, *138*, 44.
- (38) Pearson, R. G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 734–740.
- (39) Pearson, R. G. Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1423–1430.
- (40) Parr, R. G.; von Szentpály, L.; Liu, S. Electrophilicity index. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922–1924.
- (41) Ayers, P. W.; Anderson, J. S. M.; Rodríguez, J. I.; Jawed, Z. Indices for predicting the quality of leaving groups. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1918–1925.
- (42) Parthasarathi, R.; Elango, M.; Subramanian, V.; Chattaraj, P. K. Variation of electrophilicity during molecular vibrations and internal rotations. *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *113*, 257–266.
- (43) Chattaraj, P. K.; Sarkar, U.; Roy, D. R. Electrophilicity index. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2065–2091.
- (44) Chattaraj, P. K.; Giri, S. A minimum electrophilicity perspective of the HSAB principle. *Indian J. Phys.* **2007**, *81*, 871–879.
- (45) Chattaraj, P. K.; Roy, D. R. Update 1 of: electrophilicity index. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, PR46–PR74.
- (46) Gázquez, J. L.; Cedillo, A.; Vela, A. Electrodonating and electroaccepting powers. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1966–1970.

- (47) Padmanabhan, J.; Parthasarathi, R.; Subramanian, V.; Chattaraj, P. K. Electrophilicity-based charge transfer descriptor. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1358–1361.
- (48) Bagaria, P.; Saha, S.; Murru, S.; Kavala, V.; Patel, B. K.; Roy, R. K. A comprehensive decomposition analysis of stabilization energy (CDASE) and its application in locating the rate-determining step of multi-step reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8306–8315.
- (49) Chattaraj, P. K.; Chakraborty, A.; Giri, S. Net electrophilicity. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10068–10074.
- (50) Chattaraj, P. K.; Giri, S.; Duley, S. Electrophilicity equalization principle. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1064–1067.
- (51) Saha, S.; Roy, R. K.; Pal, S. CDASE — A reliable scheme to explain the reactivity sequence between Diels–Alder pairs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9328–9338.
- (52) Chakraborty, A.; Das, R.; Giri, S.; Chattaraj, P. K. Net reactivity index ($\Delta\omega_R^\pm$). *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 854–864.
- (53) Chattaraj, P. K.; Giri, S.; Duley, S. Update 2 of: electrophilicity index. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, PR43–PR75.
- (54) Sarmah, A.; Roy, R. K. Understanding the interaction of nucleobases with chiral semiconducting single-walled carbon nanotubes: an alternative theoretical approach based on density functional reactivity theory. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21539–21550.
- (55) Sarmah, A.; Roy, R. K. Interaction between small gold clusters and nucleobases: a density functional reactivity theory based study. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 17940–17953.
- (56) Hamid, A.; Anand, A.; Roy, R. K. The charge transfer limit of a chemical adduct: the role of perturbation on external potential. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 10905–10912.
- (57) Orozco-Valencia, A. U.; Gázquez, J. L.; Vela, A. Global and local partitioning of the charge transferred in the Parr–Pearson model. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 4019–4029.
- (58) Orozco-Valencia, U.; Gázquez, J. L.; Vela, A. Donation and back-donation analyzed through a charge transfer model based on density functional theory. *J. Mol. Model.* **2017**, *23*, 207.
- (59) Orozco-Valencia, U.; Gázquez, J. L.; Vela, A. Role of reaction conditions in the global and local two parabolas charge transfer model. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 1796–1806.
- (60) Orozco-Valencia, U.; Gázquez, J. L.; Vela, A. Reactivity of indoles through the eyes of a charge-transfer partitioning analysis. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, *34*.
- (61) Orozco-Valencia, U.; Gázquez, J. L.; Vela, A. Global and local charge transfer in electron donor-acceptor complexes. *J. Mol. Model.* **2018**, *24*, 250.
- (62) Miranda-Quintana, R. A. A kinetic perspective of charge transfer reactions: the downfall of hard/soft acid/base interactions. *Theor. Chem. Acc.* **2023**, *142*, 52.
- (63) Miranda-Quintana, R. A.; Vela, A.; De Proft, F.; Martínez González, M.; Gázquez, J. L. Can we predict ambident regioselectivity using the chemical hardness? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25*, 13611–13622.
- (64) Franco-Pérez, M.; Gázquez, J. L.; Ayers, P. W.; Vela, A. Thermodynamic justification for the parabolic model for reactivity indicators with respect to electron number and a rigorous definition for the electrophilicity: the essential role played by the electronic entropy. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 597–606.
- (65) Yang, W.; Parr, R. G.; Pucci, R. Electron density, Kohn–Sham frontier orbitals, and Fukui functions. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 2862–2863.
- (66) Ayers, P. W.; Levy, M. Perspective on “Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity”. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *103*, 353–360.
- (67) Ayers, P. W.; Yang, W.; Bartolotti, L. J. Fukui Function. In *Chemical reactivity theory: a density functional view*, Chattaraj, P. K. Ed.; CRC Press, 2009; pp 255–267.

- (68) Franco-Pérez, M.; Gázquez, J. L.; Vela, A. Electronic chemical response indexes at finite temperature in the canonical ensemble. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 024112.
- (69) Franco-Pérez, M.; Gázquez, J. L.; Ayers, P. W.; Vela, A. Revisiting the definition of the electronic chemical potential, chemical hardness, and softness at finite temperatures. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 154103.
- (70) Franco-Pérez, M.; Ayers, P. W.; Gázquez, J. L.; Vela, A. Local and linear chemical reactivity response functions at finite temperature in density functional theory. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 244117.
- (71) Franco-Pérez, M.; Ayers, P. W.; Gázquez, J. L. Average electronic energy is the central quantity in conceptual chemical reactivity theory. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 199.
- (72) Franco-Pérez, M.; Heidar-Zadeh, F.; Ayers, P. W.; Gázquez, J. L.; Vela, A. Going beyond the three-state ensemble model: the electronic chemical potential and Fukui function for the general case. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 11588–11602.
- (73) Franco-Pérez, M.; Ayers, P. W.; Gázquez, J. L.; Vela, A. Local chemical potential, local hardness, and dual descriptors in temperature dependent chemical reactivity theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 13687–13695.
- (74) Franco-Pérez, M.; Gázquez, J. L.; Ayers, P. W.; Vela, A. Thermodynamic hardness and the maximum hardness principle. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 074113.
- (75) Franco-Pérez, M.; Polanco-Ramírez, C. A.; Ayers, P. W.; Gázquez, J. L.; Vela, A. New Fukui, dual and hyper-dual kernels as bond reactivity descriptors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 16095–16104.
- (76) Franco-Pérez, M.; Ayers, P. W.; Gázquez, J. L.; Vela, A. Thermodynamic responses of electronic systems. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 094105.
- (77) Franco-Pérez, M.; Gázquez, J. L.; Ayers, P. W.; Vela, A. Thermodynamic dual descriptor. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, *34*, 683–691.
- (78) Gázquez, J. L.; Franco-Pérez, M.; Ayers, P. W.; Vela, A. Temperature-dependent approach to chemical reactivity concepts in density functional theory. *Int. J. Quantum Chem.* **2019**, *119*, e25797.
- (79) Franco-Pérez, M.; Polanco-Ramírez, C. A.; Gázquez, J. L.; Ayers, P. W.; Vela, A. Study of organic reactions using chemical reactivity descriptors derived through a temperature-dependent approach. *Theor. Chem. Acc.* **2020**, *139*, 44.
- (80) Parr, R. G.; Yang, W. Density-functional theory of the electronic-structure of molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 701–728.
- (81) Nalewajski, R. F.; Parr, R. G. Legendre transforms and Maxwell relations in density functional theory. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 399–407.
- (82) Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. Theoretical support for using the $\Delta f(r)$ descriptor. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *425*, 342–346.
- (83) Miranda-Quintana, R. A.; Ayers, P. W. Fractional electron number, temperature, and perturbations in chemical reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 15070–15080.
- (84) Miranda-Quintana, R. A. Perturbed reactivity descriptors: the chemical hardness. *Theor. Chem. Acc.* **2017**, *136*, 76.
- (85) Klopman, G. Chemical reactivity and the concept of charge- and frontier-controlled reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 223–234.
- (86) Salem, L. Intermolecular orbital theory of the interaction between conjugated systems .I. General theory. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 543–552.

- (87) Pantoja-Hernández, M. A.; Franco-Pérez, M.; Miranda-Quintana, R. A.; Gázquez, J. L. Perturbed reactivity descriptors in the grand canonical ensemble. *Mol. Phys.* **2023**. Disponible en línea. DOI: 10.1080/00268976.2023.2199105.
- (88) Miranda-Quintana, R. A.; Franco-Pérez, M.; Gázquez, J. L.; Ayers, P. W.; Vela, A. Chemical hardness: temperature dependent definitions and reactivity principles. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 124110.
- (89) Pantoja-Hernández, M. A.; Franco-Pérez, M.; Miranda-Quintana, R. A.; Gázquez, J. L. Perturbed reactivity descriptors in the two parabolae model of fractional electron number. *Theor. Chem. Acc.* **2023**, *142*, 92.
- (90) Miranda-Quintana, R. A.; Smiatek, J. Calculation of donor numbers: computational estimates for the Lewis basicity of solvents. *J. Mol. Liq.* **2021**, *322*, 114506.
- (91) Miranda-Quintana, R. A.; Martínez González, M.; Ayers, P. W. Electronegativity and redox reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 22235–22243.
- (92) Miranda-Quintana, R. A.; Deswal, N.; Roy, R. K. Hammett constants from density functional calculations: charge transfer and perturbations. *Theor. Chem. Acc.* **2022**, *141*, 4.
- (93) Miranda-Quintana, R. A.; Chen, L.; Craig, V. S. J.; Smiatek, J. Quantitative solvation energies from gas-phase calculations: first-principles charge transfer and perturbation approaches. *J. Phys. Chem. B* **2023**, *127*, 2546–2551.
- (94) Gázquez, J. L.; Pantoja-Hernández, M. A.; Franco-Pérez, M. Conceptual density functional theory for interacting species. *Phys. Chem. Chem. Phys.* En preparación.
- (95) Sanderson, R. T. *Chemical bonds and bond energy*; Academic Press, 1971.
- (96) Berkowitz, M.; Ghosh, S. K.; Parr, R. G. On the concept of local hardness in chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6811–6814.
- (97) Datta, D. Geometric mean principle for hardness equalization: a corollary of Sanderson's geometric mean principle of electronegativity equalization. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4216–4217.
- (98) Berkowitz, M.; Parr, R. G. Molecular hardness and softness, local hardness and softness, hardness and softness kernels, and relations among these quantities. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2554–2557.
- (99) Ghosh, S. K. Energy derivatives in density-functional theory. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *172*, 77–82.
- (100) Ayers, P. W.; Parr, R. G. Beyond electronegativity and local hardness: higher-order equalization criteria for determination of a ground-state electron density. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 054111.
- (101) Ayers, P. W.; Parr, R. G. Local hardness equalization: exploiting the ambiguity. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 184108.
- (102) Ghosh, D. C.; Islam, N. A quest for the algorithm for evaluating the molecular hardness. *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111*, 1931–1941.
- (103) Ghosh, D. C.; Islam, N. Charge transfer associated with the physical process of hardness equalization and the chemical event of the molecule formation and the dipole moments. *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111*, 2811–2819.
- (104) Gázquez, J. L.; Vela, A.; Chattaraj, P. K. Local hardness equalization and the principle of maximum hardness. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 214103.
- (105) Gázquez, J. L. Bond energies and hardness differences. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9464–9469.
- (106) Gázquez, J. L. Activation energies and softness additivity. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8967–8969.

- (107) Gázquez, J. L. A hardness and softness theory of bond energies and chemical reactivity. In *Theoretical organic chemistry*, Párkányi, C. Ed.; Theoretical and computational chemistry series, Vol. 5; Elsevier, 1998; pp 135–152.
- (108) Parr, R. G.; Bartolotti, L. J. On the geometric mean principle for electronegativity equalization. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3801–3803.
- (109) Yang, W.; Lee, C.; Ghosh, S. K. Molecular softness as the average of atomic softnesses: companion principle to the geometric mean principle for electronegativity equalization. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5412–5414.
- (110) Meneses, L.; Araya, A.; Pilaquinga, F.; Contreras, R.; Fuentealba, P. Local hardness: an application to electrophilic additions. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *446*, 170–175.
- (111) Polanco-Ramírez, C. A.; Franco-Pérez, M.; Carmona-Espíndola, J.; Gázquez, J. L.; Ayers, P. W. Revisiting the definition of local hardness and hardness kernel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 12355–12364.
- (112) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133–1138.
- (113) Yang, W.; Mortier, W. J. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5708–5711.
- (114) Bultinck, P.; Fias, S.; Van Alsenoy, C.; Ayers, P. W.; Carbó-Dorca, R. Critical thoughts on computing atom condensed Fukui functions. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 034102.
- (115) Adamo, C.; Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- (116) Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029–5036.
- (117) Adamo, C.; Scuseria, G. E.; Barone, V. Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory: assessing the PBE0 model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2889–2899.
- (118) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- (119) McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- (120) Apra, E.; Bylaska, E. J.; de Jong, W. A.; Govind, N.; Kowalski, K.; Straatsma, T. P.; Valiev, M.; van Dam, H. J. J.; Alexeev, Y.; Anchell, J.; et al. NWChem: past, present, and future. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 184102.
- (121) Köster, A. M.; Geudtner, G.; Álvarez-Ibarra, A.; Calaminici, P.; Casida, M. E.; Carmona-Espíndola, J.; Domínguez, V. D.; Flores-Moreno, R.; Gamboa, G. U.; Goursot, A.; et al. *deMon2k, Version 6*; The deMon developers, Cinvestav, Mexico City, 2018.
- (122) Hirshfeld, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129–138.
- (123) Calaminici, P.; Janetzko, F.; Köster, A. M.; Mejía-Olvera, R.; Zúñiga-Gutiérrez, B. Density functional theory optimized basis sets for gradient corrected functionals: 3d transition metal systems. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 044108.
- (124) Markovnikov, V. I. Ueber die Abhängigkeit der verschiedenen Vertretbarkeit des Radicalwasserstoffs in den isomeren Buttersäuren. *Liebigs Ann. Chem.* **1870**, *153*, 228–259.
- (125) Franco-Pérez, M.; Polanco-Ramírez, C. A.; Gázquez, J. L.; Ayers, P. W. Local and nonlocal counterparts of global descriptors: the cases of chemical softness and hardness. *J. Mol. Model.* **2018**, *24*, 285.
- (126) Gázquez, J. L.; Zerón, P.; Pantoja-Hernández, M. A.; Franco-Pérez, M. Local and non-local descriptors of site and bond chemical reactivity of molecules. In *Electron density: concepts*,

computation and DFT applications, Chattaraj, P. K., Chakraborty, D. Eds.; Wiley. En prensa, 2023.

(127) Haynes, W. M. *CRC handbook of chemistry and physics, 94^a ed.*; CRC Press, 2013.

(128) Perrin, D. D.; Dempsey, B.; Serjeant, E. P. *pK_a prediction for organic acids and bases, 1^a Ed.*; Springer, 1981.

Trabajos derivados de esta tesis

Artículos publicados en revistas internacionales

- Pantoja-Hernández, M. A.; Franco-Pérez, M.; Miranda-Quintana, R. A.; Gázquez, J. L. Perturbed reactivity descriptors in the two parabolas model of fractional electron number. *Theor. Chem. Acc.* **2023**, *142*, 92.
- Pantoja-Hernández, M. A.; Franco-Pérez, M.; Miranda-Quintana, R. A.; Gázquez, J. L. Perturbed reactivity descriptors in the grand canonical ensemble. *Mol. Phys.* **2023**. Disponible en línea. DOI: 10.1080/00268976.2023.2199105.

Artículos de divulgación científica

- Pantoja-Hernández, M. A. ¿Podemos conocer cómo reaccionan las moléculas antes de experimentar con ellas? *Tlecaxitl*, No. 3, 21 de agosto de 2023.

Carteles

- Maurizio A. Pantoja-Hernández, Marco Franco-Pérez, Ramón Alain Miranda-Quintana, José L. Gázquez. *Descriptores de reactividad perturbados en la teoría de funcionales de la densidad*. XXI Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, Hidalgo, 9-11 de noviembre de 2023.
- Maurizio A. Pantoja-Hernández, Marco Franco-Pérez, José L. Gázquez. *Descriptores de reactividad química para especies interactuantes en el modelo de las dos parábolas*. XX Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos, 17-19 de noviembre de 2022.

Ponencias

- Maurizio Alejandro Pantoja Hernández. *Descriptores de reactividad química para especies interactuantes en la Teoría de Funcionales de la Densidad*. Ciclo de seminarios 23-O del Área de Físicoquímica Teórica del Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Ciudad de México, 30 de noviembre de 2023.

- Maurizio Alejandro Pantoja Hernández. *Descriptores de reactividad química para especies interactuantes en la teoría de funcionales de la densidad*. Seminarios trimestrales 23-P del Posgrado en Química del Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Ciudad de México, 6 de octubre de 2023.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00188

Matrícula: 2192802969

Descriptores de reactividad química para especies interactuantes en la teoría de funcionales de la densidad.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:30 horas del día 18 del mes de diciembre del año 2023 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. ALBERTO MARCIAL VELA AMIEVA
DRA. MYRNA HERNANDEZ MATUS
DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA
DR. JOEL IRETA MORENO
DRA. RUBICELIA VARGAS FOSADA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: MAURIZIO ALEJANDRO PANTOJA HERNANDEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



Maurizio

MAURIZIO ALEJANDRO PANTOJA
HERNANDEZ
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALVA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Roman Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

Alberto Marcial Vela Amieva
DR. ALBERTO MARCIAL VELA-AMIEVA

VOCAL

Myrna Hernandez Matus
DRA. MYRNA HERNANDEZ MATUS

VOCAL

Marcelo Enrique Galvan Espinosa
DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA

VOCAL

Joel Ireta Moreno
DR. JOEL IRETA MORENO

SECRETARIA

Rubicelia Vargas Fosada
DRA. RUBICELIA VARGAS FOSADA