

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

La Dureza Local en la Teoría de Funcionales de la Densidad

Tesis que presenta

Carlos Augusto Polanco Ramírez

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

Asesor

Dr. José Luis Gázquez Mateos.

Índice

Resumen	3
1. Introducción	4
2. Antecedentes	6
3. Objetivos	20
4. Alternativa para el cálculo de la dureza local y el kernel de la dureza.	21
5. Otros indicadores de reactividad locales y no locales	52
6. Generalización del método	59
7. Conclusiones	69
8. Perspectivas	70
Referencias	71

1. Resumen

La Teoría de los Funcionales de la Densidad (TFD) de Reactividad Química se ha convertido en una herramienta muy útil para la descripción de interacciones químicas. Dicha teoría tiene como objetivo entender y predecir la reactividad química usando funciones de respuesta fundamentalmente asociadas a los cambios en el número de electrones y en el potencial externo. Estas funciones de respuesta las podemos clasificar como globales, locales y no locales.

Dos conceptos de gran relevancia dentro de esta teoría son los de dureza y blandura, que originalmente Pearson definió de manera cualitativa y que esto dio origen al principio de ácidos y bases duros y blandos. Posteriormente, mediante diversos trabajos que utilizaron como fundamento la Teoría de los Funcionales de la Densidad, se definieron los conceptos de dureza y blandura de manera cuantitativa, además de que se encontraron sus formas globales, locales y no locales. La construcción original de la dureza local y la blandura local se realizó con la idea de ser una inversa de la otra. Del mismo modo los kernels de la dureza y la blandura fueron construidos con la misma característica. Sin embargo, esto llevo a diversas ambigüedades en el caso de la dureza local.

En este trabajo se desarrolla una definición no ambigua de la dureza local, cuyas diferencias principales con la definición original son que no es inversa de la blandura local, y que su integral sobre todo el espacio lleva a la definición de dureza global de Parr y Pearson. La nueva definición permite diferenciar la reactividad de los diferentes sitios de una molécula, cuando se utiliza conjuntamente con el principio de ácidos y bases duros y blandos. Adicionalmente, también mostramos que con la metodología desarrollada para encontrar una definición de dureza local, podemos encontrar las contrapartes local y no local de otros indicadores globales, los cuales pueden proporcionar información relevante de la reactividad química de una molécula.

1. Introducción

En química, un tema importante es el estudio de la reactividad ya que de esta manera tratamos de explicar el como y porque los átomos y las moléculas se enlazan de cierta forma o la razón por la cual una reacción es más favorable que otra y en qué condiciones se lleva a cabo.

Una opción que se ha utilizado en los últimos años y que se ha vuelto muy relevante para el estudio de la reactividad está basada en la Teoría de Funcionales de la Densidad^{[1],[2]} (DFT por sus siglas en inglés), esto se debe, en parte, a que la estructura matemática utilizada en la Teoría de los Funcionales de la Densidad es muy similar a la que se puede observar en la termodinámica clásica.^[3]

La clave para explicar la reactividad química utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad^[2-9] está en observar la respuesta que tiene un sistema cuando existe una perturbación en él. Esta respuesta la podemos interpretar como un indicador de reactividad que nos da información sobre como un átomo o molécula reacciona con otra. Las respuestas que comúnmente se analizan son las que se generan por un cambio en el número de electrones o por un cambio en el potencial externo generado por los núcleos.

Estos indicadores de reactividad los podemos clasificar en indicadores de tipo global que son los que describen a la molécula como un todo, los de tipo local que son aquellos que

dependen de un punto en el espacio dentro de la molécula y que nos describen que sucede en esa región y los no locales que son aquellos que dependen de dos o más puntos en el espacio dentro de la molécula.

Dos conceptos importantes para describir la Reactividad Química en la Teoría de Funcionales de la Densidad son el de dureza química η y el de blandura química S , los cuales fueron introducidos por Pearson^[10-14] de una manera intuitiva estudiando reacciones de tipo ácido-base $A^+:B \rightarrow A:B$, donde A es un aceptor de electrones y $:B$ es un donador de electrones. De esta forma Pearson clasifica a las especies como duras y blandas de acuerdo a un análisis cualitativo. A los ácidos duros los describe como sustancias que tienen alta carga positiva, baja polarizabilidad y tamaño pequeño, los ácidos blandos son aquellos con tamaño grande, alta polarizabilidad y carga positiva pequeña, las bases duras las describe como aquellas que tienen alta electronegatividad, difíciles de oxidar y baja polarizabilidad y las bases blandas son las que tienen una electronegatividad baja, fáciles de oxidar y polarizabilidad alta. De esta manera, Pearson establece el principio de ácidos y bases duros y blandos que nos dice que los ácidos duros prefieren enlazarse con las bases duras y los ácidos blandos prefieren enlazarse con las bases blandas. Un aspecto relevante se refiere a que desde un principio Pearson reconoció que este principio puede aplicarse de manera global, en términos de la dureza y la blandura globales, o a nivel local, en términos de la dureza local y la blandura local, que caracterizan regiones específicas dentro de una molécula.^[10, 11]

Estos conceptos de dureza y blandura se han identificado con variables fundamentales de la Teoría de Funcionales de la Densidad, lo que ha permitido establecer expresiones cuantitativas para ellos a nivel global, local y no local.^[15-20]

En este trabajo nos enfocamos a estudiar a la dureza local, la cual tiene diversos problemas para ser calculada debido a que su definición original es ambigua,^[17, 19, 21] por lo que buscamos una alternativa para poder calcularla y de esta manera tener un lenguaje de dureza y blandura completo que nos ayude a describir mejor la reactividad química. Esta alternativa también se aplica a la obtención de una nueva definición del kernel de la dureza, que es un indicador de reactividad de tipo no-local. Por otro lado, en este trabajo mostramos que nuestra metodología para obtener nuevas expresiones para la dureza local y el kernel de la dureza, también es válida para obtener la contraparte local y la no-local de indicadores de reactividad química de tipo global.

2. Antecedentes

2.1 El Potencial Químico

El potencial químico electrónico en la Teoría de Funcionales de la Densidad está dado por^[22]

$$\mu = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (1)$$

donde E es la energía, $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica, N es el número de electrones y $v(\mathbf{r})$ es el potencial externo generado por los núcleos. La primera igualdad de esta expresión

corresponde a la ecuación de Eüler-Lagrange asociada con el proceso de minimización de la energía con respecto a la densidad electrónica, sujeta a la restricción de que ésta debe integrar al número de electrones del sistema, mientras que la segunda igualdad fue establecida por Parr y colaboradores,^[22] basándose en el teorema de Einborn y Blakenbecler.^[23] Esta cantidad es un índice de reactividad global, que nos indica hacia dónde va el flujo de electrones, es decir que especie recibe electrones y que especie los cede.

A partir de la Ec. (1) Parr y colaboradores identificaron que el potencial químico μ está relacionado con la generalización de la electronegatividad de Mulliken^[24] realizada por Iczkowski y Margrave,^[25] quienes establecieron que el negativo de la derivada de la energía con respecto al número de electrones puede utilizarse como la definición de electronegatividad, χ , ya que si se hace una interpolación cuadrática suave entre las energías de los sistemas con $N-1$, N y $N+1$, siendo N un número entero, se encuentra que

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} \approx \frac{I + A}{2} \quad (2)$$

donde I y A son el primer potencial de ionización y la afinidad electrónica verticales, respectivamente. En esta expresión puede observarse que la electronegatividad de Mulliken, $\chi_M = (I + A)/2$, corresponde a la aproximación por diferencias finitas de la derivada de la energía con respecto al número de electrones a potencial externo fijo.

Este mismo resultado se puede obtener también a partir del comportamiento exacto de la energía en función de N . Este comportamiento exacto se deriva utilizando el ensamble gran canónico,^[26, 27] que establece que a una temperatura de 0 K, la energía y la densidad electrónica en función del número de electrones están dadas por un conjunto de líneas rectas que unen los valores enteros de N , como se muestra en la figura 1,

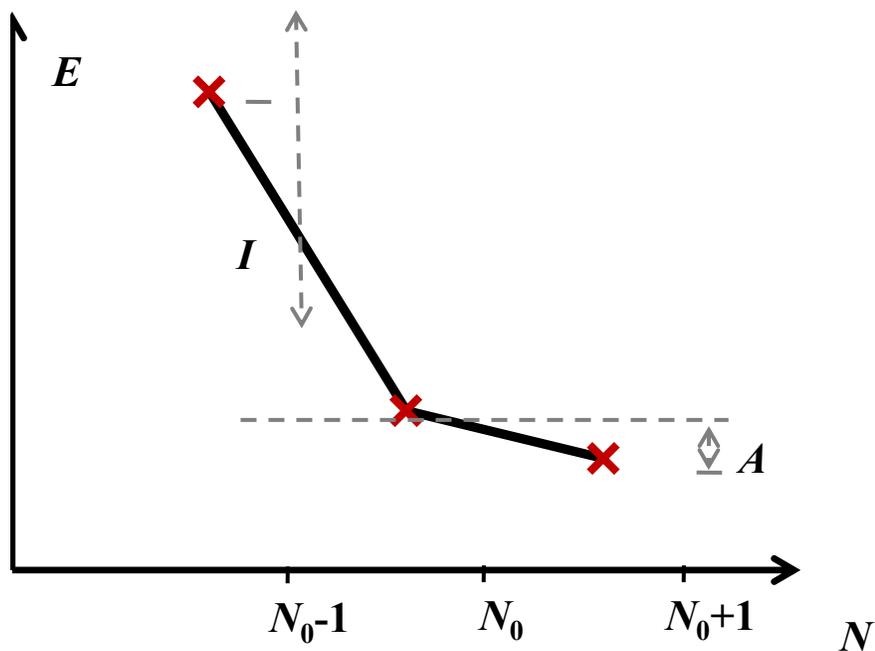


Figura 1. Energía en función del número de electrones

Podemos observar que la derivada por la derecha es distinta de la derivada por la izquierda.^{[26-}

^{29]} Si consideramos la derivada por la derecha obtenemos que

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{E_{N_0+\tau} - E_{N_0}}{\tau} = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)}^+ = \mu^+ = E_{N_0+1} - E_{N_0} = -A \quad (3)$$

y considerando la derivada por la izquierda obtenemos que

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{E_{N_0} - E_{N_0-\tau}}{\tau} = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)}^- = \mu^- = E_{N_0} - E_{N_0-1} = -I \quad (4)$$

Así, si se realiza un promedio entre las dos derivadas anteriores, el resultado que se obtiene nos lleva a la electronegatividad de Mulliken.

2.2 El lenguaje de Dureza y Blandura

La dureza química y la blandura química son indicadores de reactividad que, como ya se dijo, fueron propuestos de manera intuitiva por Pearson^[10, 11] al analizar el comportamiento de las reacciones de tipo ácido base. Posteriormente, estas cantidades fueron identificadas con variables fundamentales de la Teoría de Funcionales de la Densidad, lo que permitió establecer un lenguaje de dureza y blandura integrado por cantidades globales, locales y no-locales, y las relaciones que hay entre ellas.

El punto de partida lo constituye la identificación, por parte de Parr y Pearson,^[15] de la dureza global con la segunda derivada de la energía con respecto N ,

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (5)$$

La segunda igualdad en esta expresión es consecuencia de la segunda igualdad en la Ec. (1)

Un aspecto importante de esta identificación proviene de que utilizando la interpolación cuadrática suave que, en el caso de la primera derivada, llevó a la segunda igualdad en la Ec.(2) en el caso de la segunda derivada implica que

$$\eta \approx I - A . \quad (6)$$

Cuando se evalúa la dureza con esta expresión, se encuentra que los valores obtenidos siguen, en general, las mismas tendencias que las que se observan en la escala cualitativa de Pearson, por lo que la Ec. (6) le da sustento a la identificación del concepto intuitivo de dureza de Pearson con la segunda derivada de E con respecto a N .

La blandura global, a una temperatura de 0 K, se define como^[16]

$$S = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (7)$$

Podemos ver que entre la dureza global y la blandura global existe una relación de inversos, esto es

$$\eta S = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} = 1 \quad (8)$$

Como se había mencionado anteriormente, también existen cantidades locales y no locales de la dureza y de la blandura, y al igual que las cantidades globales, las podemos definir en términos de derivadas. De esta forma podemos expresar a la dureza local como^[17, 18]

$$\eta(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta \mu}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})}, \quad (9)$$

y a la blandura local como^[16, 18]

$$s(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})}. \quad (10)$$

Observamos en las expresiones anteriores que también existe una relación de inversos que implica que

$$\int \eta(\mathbf{r}) s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \left(\frac{\delta \mu}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} = 1. \quad (11)$$

Por último, las cantidades no locales de la dureza y la blandura, que se denominan kernels de la dureza y la blandura se definen también en términos de derivadas. En el caso del kernel de la dureza la definición es^[18]

$$\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\delta u(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} , \quad (12)$$

donde $u(\mathbf{r})$ es el potencial intrínseco que se define

$$u(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) - \mu . \quad (13)$$

Utilizando la ecuación el Euler-Lagrange de la Teoría de Funcionales de la Densidad,

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = \mu , \quad (14)$$

el kernel de la dureza lo podemos expresar también de la siguiente manera

$$\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r})} , \quad (15)$$

donde $F[\rho]$ es el Funcional Universal de Hohenberg-Kohn que está formado por el funcional de energía cinética, el funcional de energía coulombica y el funcional de energía de intercambio y correlación.^[1, 2]

El kernel de la blandura está definido como

$$s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta u(\mathbf{r}')} . \quad (16)$$

Al igual que las cantidades locales y globales, los kernels de la dureza y de la blandura tienen una relación de inversos que está dada por

$$\int \eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') s(\mathbf{r}', \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \int \frac{\delta u(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{\delta u(\mathbf{r}')} d\mathbf{r}' = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad , \quad (17)$$

donde $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ es la función delta de Dirac.

También existen relaciones entre las cantidades globales, locales y no locales, tanto de la dureza como de la blandura. La blandura local y el kernel de la blandura se relacionan de la siguiente manera

$$s(\mathbf{r}) = \int s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad , \quad (18)$$

mientras que la blandura local y la blandura global están relacionadas por medio de la expresión

$$S = \int s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (19)$$

Otra relación importante entre la blandura local y la global que se debe considerar es

$$s(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = S f(\mathbf{r}) \quad (20)$$

donde $f(\mathbf{r})$ es la función de Fukui^[30, 31]

$$f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (21)$$

La relación que hay entre la dureza local y el kernel de la dureza está dada por

$$\eta(\mathbf{r}) = \int \eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \alpha(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (22)$$

donde la función $\alpha(\mathbf{r}')$ es una función que debe cumplir con la condición de que

$$\int \alpha(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = 1 \quad . \quad (23)$$

La función $\alpha(\mathbf{r})$ se ha expresado de diversas formas. Una de las más comunes es la densidad electrónica dividida entre el número de electrones.^[17] A esta expresión se le conoce como el factor de forma. Otra forma que se utiliza es la función de Fukui,^[19] sin embargo esta última opción, implica que la dureza local que se obtendría sería constante en todo el espacio,^[20, 21] lo que no permitiría distinguir entre las diferentes zonas de la molécula.

Por último, la dureza local y la dureza global se relacionan de la siguiente manera

$$\eta = \int \eta(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad . \quad (24)$$

Es importante destacar que todas las definiciones y relaciones mostradas anteriormente corresponden al caso en que la temperatura es igual a 0 K. Sin embargo, debido a algunos problemas que presenta la definición de dureza local, es conveniente revisar este indicador de reactividad.

2.3 Los problemas de la dureza local

A través de la definición de dureza local establecida en la ecuación (9), observamos que ésta está definida como la derivada funcional del potencial químico con respecto a la densidad electrónica, manteniendo el potencial externo fijo. Esto nos lleva a una ambigüedad ya que debido a la relación biunívoca del potencial externo y la densidad electrónica, de acuerdo con el teorema de Hohenberg y Kohn,^[1, 2] la única variación posible de la densidad

electrónica a potencial externo fijo es en el número de electrones. También podemos observar problemas si analizamos la ecuación (22), que corresponde a la relación entre el kernel de la dureza y la dureza local. De acuerdo con esta relación, para poder determinar la dureza local necesitamos conocer el kernel de la dureza, el cual está definido por las ecuaciones (12) y (15). Esta última nos dice que el kernel de la dureza es igual a la segunda derivada del funcional universal de Hohenberg-Kohn con respecto a la densidad electrónica. El problema aquí es que el funcional universal exacto no es conocido, por lo tanto, requerimos hacer aproximaciones para calcular el kernel y, después, con esa aproximación calcular la dureza local. El otro problema que observamos es la función $\alpha(\mathbf{r})$ de la cual sólo sabemos que debe integrar a 1 y existen diferentes propuestas para representar a esta función.

2.4 Propuestas de la dureza local

Debido a los problemas mencionados anteriormente, podemos encontrar en la literatura diversos trabajos donde proponen una forma particular de la dureza local. La mayoría de estos trabajos tratan de mantener la relación de inversos de la dureza y la blandura local (ecuación (11)). Sin embargo, existen otros trabajos donde la propuesta de dureza local no cumple con esta relación. En esta sección mostraremos algunas de las propuestas de dureza local empezando por aquellas que cumplen con la relación de inversos entre las cantidades locales de dureza y blandura y posteriormente mostraremos propuestas donde esta relación no se cumple.

Torrent-Sucarrat y colaboradores^[32] en su trabajo utilizan la aproximación de Thomas-Fermi-Dirac para hacer un modelo del kernel de la dureza con el que posteriormente calculan una dureza local y una dureza global utilizando las relaciones que hay entre estas cantidades. A pesar de que el propósito del trabajo es calcular la dureza global, ellos obtienen un modelo para calcular la dureza local. En sus pruebas ellos llegan a concluir que esta forma de calcular la dureza global da mejores resultados que cuando uno utiliza la aproximación basada en los orbitales de frontera,^[33-35] en la que $I \approx -\varepsilon_H$ y $A \approx -\varepsilon_L$, de manera que, de acuerdo con la ecuación (6), $\eta \approx \varepsilon_L - \varepsilon_H$, donde los subíndices H y L corresponden a los orbitales ocupado de mayor energía (HOMO) y desocupado de menor energía (LUMO), respectivamente.

Otro trabajo similar es el realizado por Chattaraj y colaboradores,^[36] donde además de utilizar el modelo de Thomas-Fermi-Dirac introducen la primera corrección por gradiente del funcional de energía cinética, que se expresa como un noveno del término de Weizsäcker,^[2] para modelar al kernel de la dureza y a través de la ecuación (22) determinan la dureza local. Cabe mencionar que como función alfa utilizan tanto al factor de forma como a la función de Fukui. Para su estudio utilizan flúor, azufre, cloro, fósforo y nitrógeno, enlazados con diferente número de hidrógenos. De este trabajo ellos concluyen que la mejor manera de calcular a la dureza local utilizando la ecuación (22) es cuando la función alfa es igual a la función de Fukui.

Baekelandt, Cedillo y Parr^[37] también proponen una forma de la dureza local a partir del ensamble isomórfico estableciendo que

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \left(\frac{\delta \mu}{\delta \sigma(\mathbf{r})} \right)_N , \quad (25)$$

donde $\sigma(\mathbf{r})$ es el factor de forma que está dado por

$$\sigma(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{N} . \quad (26)$$

La conclusión de los autores es que esta cantidad se puede identificar con una dureza local debido a que la cantidad expresada por la ecuación (25) es inverso de la blandura local.

Otro de los trabajos donde se propone una forma de calcular a la dureza local es el realizado por De Proft, Liu y Parr^[38] en el que, al igual que en el trabajo anterior, utilizan el ensamble isomórfico para llegar a que

$$\eta(\mathbf{r}) = \eta^\sigma - g(\mathbf{r}) , \quad (27)$$

donde

$$\eta^\sigma = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{\sigma(\mathbf{r})} , \quad (28)$$

y

$$g(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{\sigma(\mathbf{r})} . \quad (29)$$

Estos autores también tratan de obtener una expresión para la blandura local utilizando el ensamble isomórfico, pero al desarrollarla notan que la definición a la que llegan es ambigua. La ambigüedad proviene del hecho de que la expresión que obtienen es la derivada funcional del número de electrones con respecto al potencial intrínseco manteniendo el factor de forma

constante. Como sabemos el factor de forma tiene relación con la densidad electrónica y el potencial intrínseco con el potencial externo por lo que se puede observar que el problema es similar al que se plantea en la ecuación (9).

Entre las propuestas más recientes está la de Zadeh y colaboradores,^[39] en la que por medio de la teoría de la información llegan a una expresión para la dureza local de la forma

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{f(\mathbf{r})} \left(\frac{p_0(\mathbf{r})}{\int p_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \eta \right), \quad (30)$$

donde $p_0(\mathbf{r})$ es una función basada en la teoría de la información. En su trabajo utilizan una forma condensada para poder llevar a cabo su estudio. Dicha forma se define como

$$\eta_A^{\pm 0} = \frac{\eta}{f_A^{\pm 0}} \frac{\eta_A^0}{\sum_{B=1}^N \eta_B^0}, \quad (31)$$

donde $\eta_A^{\pm 0}$ y $f_A^{\pm 0}$ son la dureza y la función de Fukui del átomo A en la molécula, y η_A^0 es la dureza del átomo A aislado.

Utilizando esta forma condensada realizan un estudio de piridinas sustituidas sobre uno de los carbonos que se encuentran enlazados al nitrógeno (posición 2), y utilizando el principio de ácidos y bases duros y blandos a nivel local,^[10, 11, 40, 41] determinan donde se van a llevar a cabo los ataques por una especie dura y donde por una especie blanda.

Todas las propuestas mencionadas con anterioridad, se han hecho pensando en cumplir la relación de inversos que existe entre las cantidades locales de dureza y blandura, ecuación(11). Sin embargo, existen otras propuestas donde dicha relación no se cumple. Una de estas es la de Meneses y colaboradores,^[42, 43] que se estableció para que la dureza local

integrada sobre todo el espacio lleve a la dureza global. Así, de manera intuitiva propusieron que

$$\eta(\mathbf{r}) = I f^{-}(\mathbf{r}) - A f^{+}(\mathbf{r}) \quad . \quad (32)$$

Dado que la densidad electrónica en función del número de electrones se comporta de manera similar a la energía, es decir, es un conjunto de líneas rectas que conectan los valores enteros de N , los signos $+$ y $-$ indican que, de acuerdo con la ecuación (21), se trata de las derivadas direccionales de dicha función y se refieren a los casos donde la especie sufre un ataque nucleofílico ($+$) o un ataque electrofílico ($-$). Para probar su propuesta, Meneses y colaboradores estudiaron diversos bencenos sustituidos. En su trabajo observan que el sitio más duro varía de acuerdo con el sustituyente, y que este sitio concuerda con los resultados experimentales.

Otra propuesta de dureza local es la de Gal y colaboradores^[44]

$$\eta(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \mu(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad , \quad (33)$$

donde $\mu(\mathbf{r})$ es el potencial químico local que definen como

$$\mu(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{N} \mu \quad . \quad (34)$$

De esta manera, al derivar el potencial químico local con respecto al número de electrones se obtiene que la dureza local está dada por

$$\eta(\mathbf{r}) = \left(f(\mathbf{r}) - \frac{\rho(\mathbf{r})}{N} \right) \frac{\mu}{N} + \eta \frac{\rho(\mathbf{r})}{N} \quad . \quad (35)$$

Al igual que en la propuesta anterior, esta dureza local integra a la dureza global. Para estudiar su propuesta, utilizan como ejemplos a algunos átomos, al CO₂, al etileno y al benceno. Al estudiar estos sistemas observan que donde los valores de la dureza local son grandes los valores de la función de Fukui son pequeños, por lo que consideran que existe una relación de inversos entre estas dos cantidades. Debido a que la función de Fukui y la blandura están relacionadas (ecuación(20)), concluyen que este indicador de reactividad describe bien a la dureza local, ya que es una cantidad que se relaciona inversamente con la blandura local.

Dado que como podemos observar la definición original de Parr y colaboradores de la dureza local presenta ambigüedades, y que otras propuestas tienen un origen intuitivo, que no permite establecer, de una manera clara, cuales son los elementos de la DFT que reúne la expresión propuesta, en esta tesis se desarrolla una metodología basada en las ecuaciones fundamentales de la teoría de funcionales de la densidad.

De las propuestas mencionadas, no podemos afirmar categóricamente cual de éstas podría ser la mejor opción para el cálculo de esta propiedad. Debido a esto nosotros en este trabajo decidimos buscar una metodología que nos lleve a una forma de la dureza local. Sin embargo, no sólo queremos limitarnos en encontrar a la dureza local con nuestra metodología, sino encontrar nuevos indicadores de reactividad o mostrar una forma alternativa de obtener indicadores ya conocidos.

3. Objetivos

En este trabajo nos hemos planteado los siguientes objetivos:

- Encontrar una alternativa para el cálculo de la dureza local y para el kernel de la dureza, los cuales tengan un comportamiento como el que muestra la blandura (ecuaciones (18) y (19)). Esto es que la integral sobre todo el espacio del kernel de la dureza lleve a la dureza local y que la integral sobre todo el espacio de la dureza local lleve a la dureza global propuesta por Parr y Pearson.^[15]
- Aplicar la metodología desarrollada para la dureza local y el kernel de la dureza, para analizar otros indicadores de reactividad ya conocidos o para encontrar nuevos indicadores de reactividad.

4. Alternativa para el Cálculo de la Dureza local y el Kernel de la Dureza.

Para desarrollar una expresión de la dureza local^[45], decidimos, al igual que Meneses y colaboradores^[42, 43] y Gal y colaboradores^[44] eliminar la restricción de que la dureza local y la blandura local sean inversos en el sentido de la ecuación (11). El fundamento por el que decidimos partir de este punto proviene del trabajo realizado por Franco, Gázquez, Ayers y Vela^[27] quienes mostraron que la dureza y la blandura globales, cuando la temperatura es diferente de 0 K, no cumplen con la relación de inversos, ecuación (8).

A partir de lo anteriormente mencionado, también nos planteamos la idea de que si la blandura local y el kernel de la blandura se relacionan como se muestra en la ecuación (18) porque no pensar entonces que la dureza local y el kernel de la dureza estén relacionados por

$$\eta(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') , \quad (36)$$

y si la blandura local y la blandura global están relacionadas como se muestra en la ecuación (19), entonces podríamos proponer también una dureza local que cumpla con la relación

$$\eta = \int d\mathbf{r} \eta(\mathbf{r}) . \quad (37)$$

Sin embargo, queremos preservar que la dureza global esté expresada por la ecuación (5) que corresponde al planteamiento original de Parr y Pearson,^[15] es decir

$$\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \approx I - A \quad , \quad (38)$$

ya que sabemos que la aproximación $I - A$ lleva a una descripción adecuada del concepto intuitivo de Pearson.^[10, 11]

Nuestra metodología parte de la regla de la cadena para la derivada de la energía con respecto al número de electrones dada por,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} . \quad (39)$$

En la ecuación anterior podemos identificar a la derivada funcional de la energía con respecto a la densidad electrónica como el potencial químico μ , de acuerdo con el principio variacional, ya que éste corresponde al multiplicador indeterminado de Lagrange que aparece en el proceso de minimización de E con respecto a $\rho(\mathbf{r})$, sujeta a la restricción de que $\rho(\mathbf{r})$ integre al número correcto de electrones N . Por otro lado, la derivada de la densidad con respecto al número de electrones es la función de Fukui, definida anteriormente en la ecuación (21), por lo que podemos reescribir la ecuación (39) como

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r} \mu f(\mathbf{r}) . \quad (40)$$

Tomando en cuenta que μ es constante en todo el espacio y recordando que la integral de la función de Fukui sobre todo el espacio es igual a uno, la ecuación anterior se convierte en

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \mu \quad (41)$$

Este resultado es interesante ya que es una forma de demostrar que la derivada de la energía con respecto del número de electrones, manteniendo el potencial externo constante, es igual a μ , que es el potencial químico.^[23]

Para construir nuestra propuesta de dureza local el camino que se siguió fue utilizar la ecuación (40) y derivarla con respecto al número de electrones, esto nos lleva a

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})} = \frac{\partial}{\partial N} \left(\int d\mathbf{r} \mu f(\mathbf{r}) \right) = \int d\mathbf{r} [\eta f(\mathbf{r}) + \mu \Delta f(\mathbf{r})] \quad , \quad (42)$$

donde aparece el descriptor dual que se define como^[46, 47]

$$\Delta f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad . \quad (43)$$

Nuestra propuesta consiste en identificar a la dureza local con el integrando de la última igualdad en la ecuación (42), es decir

$$\eta(\mathbf{r}) = \eta f(\mathbf{r}) + \mu \Delta f(\mathbf{r}) \quad . \quad (44)$$

Podemos notar que la ecuación (44) cumple con el comportamiento deseado que se describe en la ecuación (37), ya que sabemos que μ y η son constantes en todo el espacio y que la integral de la función de Fukui es igual a uno, mientras que la integral del descriptor dual es igual a cero. Adicionalmente, por construcción, se mantiene, de acuerdo con la ec. (42), la definición de dureza global de Parr y Pearson.

Ahora que hemos obtenido una expresión para la dureza local, utilizaremos la misma metodología para encontrar al kernel de la dureza. Para realizar esto tenemos que considerar a la ecuación (39) y derivarla con respecto al número de electrones. Esto da como resultado

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(\mathbf{r})} = \frac{\partial}{\partial N} \left(\int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \right), \quad (45)$$

utilizando la regla de la cadena, la expresión anterior la podemos escribir en la forma

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \left(\int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \right) \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}, \quad (46)$$

y a partir de esta expresión podemos identificar al kernel de la dureza como

$$\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \left(\left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \right) \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}. \quad (47)$$

Desarrollando la ecuación anterior obtenemos que

$$\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta^2 E}{\delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r})} f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}') + \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\delta f(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}. \quad (48)$$

Ahora si nosotros integramos la expresión anterior obtenemos que

$$\int d\mathbf{r}' \eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int d\mathbf{r}' \left(\frac{\delta^2 E}{\delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r})} f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}') + \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\delta f(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \right). \quad (49)$$

Para realizar la integración de la expresión (49) debemos considerar que

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (50)$$

y que

$$\Delta f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \left(\frac{\delta f(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}. \quad (51)$$

Además, la derivada funcional de la energía con respecto a la densidad la podemos identificar con μ , de manera que

$$\int d\mathbf{r}' \eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} f(\mathbf{r}) + \mu \int d\mathbf{r}' \left(\frac{\delta f(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}, \quad (52)$$

o bien

$$\int d\mathbf{r}' \eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \eta f(\mathbf{r}) + \mu \Delta f(\mathbf{r}) \quad . \quad (53)$$

Observamos que el kernel de la dureza propuesto, cumple con la característica de que al integrarlo sobre una de las variables el resultado es la dureza local propuesta anteriormente. Es decir, lo que se había propuesto en la ecuación (36).

Si recordamos que la definición original del kernel de la dureza es la segunda derivada del Funcional Universal de Hohenberg y Kohn con respecto a la densidad electrónica, podemos observar que el primer término de esta nueva propuesta para el cálculo del kernel es equivalente, con la diferencia de que va multiplicada por la función de Fukui evaluada en \mathbf{r} y \mathbf{r}' , por lo que es posible pensar que esta nueva propuesta del kernel de la dureza conserve características importantes de la definición original.

4.1 Aproximaciones para el cálculo de la dureza local.

La expresión de la dureza local está compuesta por la primera y la segunda derivada de la energía con respecto al número de electrones, que son el potencial químico y la dureza química respectivamente, y por la primera y la segunda derivada de la densidad con respecto al número de electrones que corresponden a la función de Fukui y el descriptor dual.

Utilizando el ensamble gran canónico a cero Kelvin se encuentra que tanto la energía como la densidad electrónica en función del número de electrones están dadas por un conjunto de líneas rectas.^[26-29] Esto ya había sido mencionado anteriormente cuando hablamos del potencial químico y es un comportamiento que nos llevó a las ecuaciones (3) y (4). En el caso de la densidad ocurre un comportamiento similar lo que nos lleva a

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\rho_{N_0+\tau}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0}(\mathbf{r})}{\tau} = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^+ = f^+(\mathbf{r}) = \rho_{N_0+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0}(\mathbf{r}) \quad (54)$$

y

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\rho_{N_0}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0-\tau}(\mathbf{r})}{\tau} = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^- = f^-(\mathbf{r}) = \rho_{N_0}(\mathbf{r}) - \rho_{N_0-1}(\mathbf{r}) \quad (55)$$

En el caso de las segundas derivadas de la energía y de la densidad electrónica que corresponden a la dureza y al descriptor dual respectivamente se obtiene que

$$\eta^{(N_0+x)} = (\mu^+ - \mu^-) \delta(x) = (I - A) \delta(x), \quad -1 \leq x \leq 1 \quad (56)$$

y

$$\Delta f^{(N_0+x)}(\mathbf{r}) = (f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r})) \delta(x), \quad -1 \leq x \leq 1 \quad (57)$$

donde $\delta(x)$ es la función delta de Dirac.

Dada la situación anterior, el cálculo de las primeras derivadas y segundas derivadas se puede aproximar utilizando una interpolación cuadrática suave^[15] entre los sistemas con N_0 , $N_0 - 1$ y $N_0 + 1$ electrones. Esta aproximación nos lleva entonces a que las primeras derivadas sean expresadas como

$$\mu = -\frac{I + A}{2} \quad (58)$$

y

$$f(\mathbf{r}) = \frac{f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r})}{2} . \quad (59)$$

Mientras que, para el caso de las segundas derivadas,

$$\eta = I - A \quad (60)$$

y

$$\Delta f(\mathbf{r}) = f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r}) \quad (61)$$

Si utilizamos las expresiones anteriores (ecuaciones (58), (59), (60) y (61)) en la ecuación que se obtuvo para la dureza local (ecuación (44)), y hacemos el álgebra correspondiente, obtenemos

$$\eta(\mathbf{r}) = If^-(\mathbf{r}) - Af^+(\mathbf{r}) \quad (62)$$

La ecuación anterior corresponde a la propuesta intuitiva planteada por Meneses y colaboradores.^[42, 43]

Otra opción para aproximar las derivadas que aparecen en la ecuación (44) consiste en utilizar las derivadas direccionales dadas por las ecuaciones(3), (4), (54) y (55) para las primeras derivadas, junto con las ecuaciones (60) y (61) para las segundas derivadas, la expresiones que se obtienen son

$$\eta^+(\mathbf{r}) = If^-(\mathbf{r}) - Af^+(\mathbf{r}) + \left((I - A)(f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r})) \right) \quad (63)$$

y

$$\eta^-(\mathbf{r}) = If^-(\mathbf{r}) - Af^+(\mathbf{r}) - \left((I - A)(f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r})) \right) \quad (64)$$

En este contexto otra alternativa que se puede considerar consiste en utilizar las derivadas direccionales para la energía, ecuaciones (3) y (4), junto con la ecuación (59) para la primera derivada de la densidad, y las ecuaciones (60) y (61) para las segundas derivadas, lo que nos lleva a

$$\eta^+(\mathbf{r}) = If^-(\mathbf{r}) - Af^+(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \left((I - A)(f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r})) \right) \quad (65)$$

y

$$\eta^-(\mathbf{r}) = If^-(\mathbf{r}) - Af^+(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \left((I - A)(f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r})) \right) \quad (66)$$

También es posible llegar a las expresiones anteriores utilizando las derivadas direccionales para la densidad, las ecuaciones (54) y (55), junto con la ecuación (58) para la primera derivada de la energía, y las ecuaciones (60) y (61) para las segundas derivadas.

Observamos que las expresiones obtenidas tienen ciertas similitudes, ya que en todas ellas aparece un término adicional a la expresión que obtuvieron intuitivamente Meneses y colaboradores, por lo que podemos escribir una expresión para la dureza local que contenga todas estas formas, es decir

$$\eta^{0\pm}(\mathbf{r}) = If^-(\mathbf{r}) - Af^+(\mathbf{r}) + c^{0\pm} \left((I - A)(f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r})) \right), \quad (67)$$

donde c es una constante que puede tomar los valores de 0, -1/2, 1/2, -1 y 1.

Es importante señalar que estos términos adicionales a la expresión de Meneses y colaboradores también están presentes en el tratamiento de la dureza local en el ensamble

gran canónico, cuando la temperatura tiende a cero.[48] Este aspecto tiene relevancia ya que cuando utilizamos la direccionalidad para las primeras derivadas, podemos interpretar a $\eta^-(\mathbf{r})$ como una dureza local que describe un ataque electrofílico, a $\eta^+(\mathbf{r})$ como una dureza local que describe un ataque nucleofílico y a $\eta^0(\mathbf{r})$ como una dureza local para ataques de radicales libres.

4.2 Resultados de la dureza local

Con la finalidad de analizar las relaciones obtenidas anteriormente para la dureza local, se realizaron cálculos con varios sistemas. Para poder facilitar la comparación entre los sistemas utilizamos la versión condensada de la ecuación (67), es decir

$$\eta_k^{0\pm} = If_k^- - Af_k^+ + c^{0\pm} \left((I - A)(f_k^+ - f_k^-) \right) \quad , \quad (68)$$

donde $\eta_k^{0\pm}$ representa a la dureza local condensada del k-ésimo átomo en la molécula, f_k^+ y f_k^- representan a las funciones de Fukui condensadas.

Los valores del potencial de ionización y de la afinidad electrónica fueron obtenidos usando diferencias de energías, es decir, se calcularon el catión y el anión de cada una de las moléculas consideradas, con la geometría de la especie de referencia, para posteriormente calcular el potencial de ionización y la afinidad electrónica por medio de las ecuaciones (3) y (4). Las funciones de Fukui condensadas se calcularon mediante diferencias de cargas utilizando la aproximación de respuesta del fragmento molecular,^[49] en la que los valores de la función de Fukui por la izquierda y por la derecha se calculan, respectivamente, como

$$f_k^+ = N_k(N_0 + 1) - N_k(N_0) = q_k(N_0) - q_k(N_0 + 1) \quad (69)$$

y

$$f_k^- = N_k(N_0) - N_k(N_0 - 1) = q_k(N_0 - 1) - q_k(N_0) \quad , \quad (70)$$

donde N_k es el número de electrones asociados con el k-ésimo átomo en la molécula que tiene N_0 , $N_0 - 1$ ó $N_0 + 1$ según sea el caso, y q_k es la carga del k-ésimo átomo con carga nuclear Z_k . Las cargas atómicas fueron calculadas utilizando el análisis de población de Hirshfeld.^[50]

Para llevar a cabo el análisis del comportamiento de la dureza local se eligieron piridinas sustituidas y bencenos sustituidos, que son sistemas susceptibles a ataques electrofílicos. También se estudió el efecto del sustituyente en el eteno. Los cálculos se realizaron utilizando el programa GAUSSIAN 09^[51] con el funcional PBE0^[52-54] y la base 6-311G**.

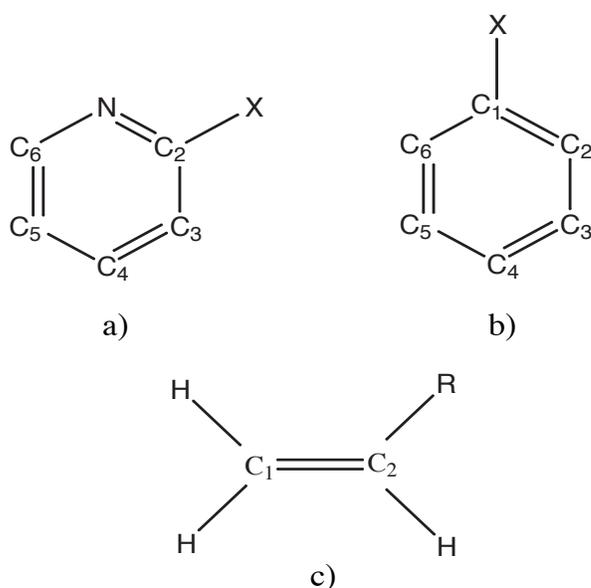


Figura 2: Sistemas utilizados para el estudio de la dureza local, a) piridinas sustituidas, b) bencenos sustituidos y c) etenos sustituidos.

Los primeros sistemas a analizar son las piridinas sustituidas, en la Tabla 1 podemos observar los valores reportados de la dureza local para η_k^- , η_k^+ y η_k^0 , que fueron obtenidos mediante la ecuación (68), correspondientes a los átomos de nitrógeno y a los carbonos de las posiciones tres, cuatro, cinco y seis que son aquellos que no están sustituidos. Podemos observar que de acuerdo a nuestros resultados los sitios más duros corresponden a los carbonos en las posiciones tres y cinco. Sin embargo, de acuerdo con la discusión en el trabajo de Heidar Zadeh, los datos experimentales^[55] para los primeros cuatro sistemas sitúan al nitrógeno como el sitio más reactivo para electrófilos duros, mientras que los sitios 3 y 5 son para un electrófilo blando. Como podemos observar los resultados obtenidos con nuestra propuesta de dureza local son contrarios a este comportamiento. Sin embargo, de acuerdo a los datos experimentales en la 2-aminopiridina^[56] y la 2-metoxipiridina,^[57] el ataque electrofílico se lleva a cabo en la posición 5. Como podemos observar en la tabla 1, los resultados que se obtuvieron coinciden con los datos experimentales. Las discrepancias que existen entre los primeros cuatro sistemas mostrados en la tabla podríamos interpretarlos como la manifestación de una interacción de tipo ácido-base entre el protón y el nitrógeno que está dominando sobre la interacción de tipo duro-blando.

Tabla 1. Durezas locales condensadas (en unidades atómicas) de algunas piridinas sustituidas en la posición 2 utilizando la ecuación (68).

Molécula	Sitio	Dureza Local Condensada		
		η_k^-	η_k^0	η_k^+
2-Bromopiridina	N	-0.013	0.020	0.052
	C-3	0.035	0.034	0.034
	C-4	-0.017	0.022	0.061
	C-5	0.059	0.043	0.026
	C-6	0.030	0.035	0.041
2-Hidroxipiridina	N	0.008	0.030	0.052
	C-3	0.043	0.045	0.046
	C-4	-0.007	0.027	0.061
	C-5	0.084	0.053	0.022
	C-6	0.029	0.041	0.052
2-Cloropiridina	N	-0.009	0.022	0.054
	C-3	0.044	0.041	0.037
	C-4	-0.015	0.024	0.062
	C-5	0.086	0.047	0.008
	C-6	0.023	0.043	0.062
2-Fluoropiridina	N	0.003	0.029	0.056
	C-3	0.056	0.053	0.050
	C-4	-0.008	0.028	0.064
	C-5	0.090	0.057	0.025
	C-6	0.051	0.052	0.054
2-Aminopiridina	N	0.009	0.028	0.046
	C-3	0.032	0.038	0.044
	C-4	-0.007	0.025	0.058
	C-5	0.070	0.044	0.018
	C-6	0.016	0.033	0.050
2-Metoxipiridina	N	0.005	0.028	0.051
	C-3	0.038	0.038	0.038
	C-4	-0.009	0.025	0.060
	C-5	0.074	0.048	0.021
	C-6	0.021	0.034	0.047

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para los bencenos sustituidos. En este caso la tendencia de las primeras 5 moléculas ante un ataque electrofílico- es que el electrófilo tendrá la preferencia por atacar en las posiciones 4 y 2 que son las correspondientes a las orientaciones para y orto, respectivamente. Esto concuerda con los datos experimentales reportados para estos sistemas. En el caso de las dos últimas moléculas podemos observar que el ataque electrofílico se llevará a cabo preferentemente en la posición 3, que corresponde a la posición meta seguido de la posición orto y por último la posición para. Esto concuerda también con los datos experimentales para este tipo de sistemas. Podemos observar la importancia de utilizar la direccionalidad de este indicador de reactividad ya que, aunque η_k^0 marca la misma tendencia que η_k^- podemos observar que para el caso del ácido benzoico la tendencia no se describe de forma correcta, lo que nos muestra la importancia de tener la direccionalidad en el indicador de dureza local.

Tabla 2. Durezas locales condensadas (en unidades atómicas) de algunos bencenos sustituidos utilizando la ecuación (68).

Molécula	Sitio	Dureza Local Condensada		
		η_k^-	η_k^0	η_k^+
Anilina	C-2	0.020	0.033	0.046
	C-3	0.003	0.027	0.051
	C-4	0.066	0.045	0.016
Bromobenceno	C-2	0.007	0.028	0.048
	C-3	0.004	0.027	0.051
	C-4	0.070	0.045	0.019
Clorobenceno	C-2	0.012	0.031	0.049
	C-3	0.007	0.030	0.052
	C-4	0.081	0.049	0.018
Fenol	C-2	0.024	0.037	0.050
	C-3	0.006	0.029	0.052
	C-4	0.081	0.049	0.018
Fluorobenceno	C-2	0.022	0.038	0.054
	C-3	0.015	0.035	0.055
	C-4	0.096	0.058	0.020
Nitrobenceno	C-2	0.068	0.045	0.022
	C-3	0.075	0.048	0.021
	C-4	0.000	0.017	0.034
Ácido Benzoico	C-2	0.003	0.016	0.028
	C-3	0.056	0.039	0.022
	C-4	0.035	0.039	0.044

En la Tabla 4 mostramos los valores de los etenos sustituidos. En este caso la reacción que se analizó fue la adición electrofílica. Este tipo de reacciones son normalmente descritas

mediante el uso de la regla de Markovnikov^[58] que establece que en la adición de un haluro de hidrógeno, el hidrógeno atacará al carbono que tenga el mayor número de hidrógenos. Para poder establecer el principio de ácidos y bases duros y blandos en este tipo de reacciones tenemos que analizar también algunos haluros de hidrógeno. En este caso seleccionamos al HCl y al HBr para realizar el análisis. Para los dos haluros de hidrógeno que seleccionamos tenemos que tomar en cuenta los valores de η_k^+ ya que el eteno sustituido actuará como un nucleófilo. En la Tabla 3 mostramos los resultados obtenidos para estos dos sistemas.

Tabla 3. Durezas locales condensadas (en unidades atómicas) de los haluros de hidrógeno utilizando la ecuación (68).

Molécula	Sitio	Dureza Local Condensada		
		η_k^-	η_k^0	η_k^+
HCl	Cl	0.481	0.322	0.164
	H	-0.124	0.035	0.193
HBr	Br	0.390	0.266	0.142
	H	-0.079	0.045	0.169

Tabla 4. Durezas locales condensadas (en unidades atómicas) de etenos sustituidos utilizando la ecuación (68).

Sustituyente R	Sitio	Dureza Local Condensada		
		η_k^-	η_k^0	η_k^+
NH ₂	C-1	0.157	0.094	0.031
	C-2	0.076	0.054	0.033
NO ₂	C-1	0.015	0.047	0.078
	C-2	-0.008	0.017	0.043
OH	C-1	0.188	0.114	0.041
	C-2	0.121	0.073	0.024
COF	C-1	0.091	0.093	0.096
	C-2	0.105	0.083	0.061
CH ₃	C-1	0.138	0.122	0.106
	C-2	0.096	0.101	0.104
OCH ₃	C-1	0.114	0.100	0.086
	C-2	0.027	0.062	0.097
NHCH ₃	C-1	0.104	0.900	0.076
	C-2	-0.005	0.051	0.106
CH ₂ NO ₂	C-1	0.161	0.089	0.019
	C-2	0.129	0.073	0.017
CH ₂ NH ₂	C-1	-0.69	0.013	0.095
	C-2	-0.57	0.014	0.085
CH ₂ F	C-1	0.127	0.117	0.107
	C-2	0.114	0.104	0.094

Como podemos observar, los resultados obtenidos mediante el uso de la dureza local están de acuerdo con la regla de Markovnikov, con la excepción de R=COF. Otro aspecto

que podemos observar es que η_k^0 tiene el mismo comportamiento que η_k^- en el caso de los etenos sustituidos.

Es interesante analizar el comportamiento de la dureza local, cuando las cantidades que intervienen en ella se expresan en términos de los orbitales de frontera. En este contexto, el primer potencial de ionización I es aproximadamente igual al negativo del eigenvalor del orbital ocupado de mayor energía (HOMO), $-\varepsilon_H$, mientras que la afinidad electrónica A es aproximadamente igual al negativo del eigenvalor del orbital desocupado de menor energía (LUMO), $-\varepsilon_L$. En el caso de las funciones de Fukui, éstas se determinan a través de un análisis de población de Hirshfeld aplicado a la densidad del HOMO para el caso de f_k^- y a la densidad del LUMO para el caso de f_k^+ . Con todas estas aproximaciones la ecuación para la dureza local se convierte en

$$\eta_k^{\pm 0} = \varepsilon_L f_k^L - \varepsilon_H f_k^H + c^{\pm 0} \left[(\varepsilon_L - \varepsilon_H) (f_k^L - f_k^H) \right] \quad (71)$$

Es importante mencionar que los valores de las funciones de Fukui en este caso fueron obtenidas utilizando el programa deMon2k^[59] utilizando las geometrías optimizadas con el programa Gaussian 09 y el funcional PBE0 con la base 6-311G**. Las tablas 5 a 8 muestran los resultados obtenidos utilizando la ecuación (71). Podemos observar que los resultados, aunque muestran diferencias numéricas con respecto a los calculados por diferencias finitas, muestran las mismas tendencias. Esto nos indica que las aproximaciones por medio de los orbitales frontera representan una buena opción que nos ayuda a disminuir el número de cálculos y por lo tanto el tiempo de cómputo.

Tabla 5. Durezas locales condensadas (en unidades atómicas) de algunas piridinas sustituidas en la posición 2 utilizando la ecuación (71).

Molécula	Sitio	Dureza Local Condensada		
		η_k^-	η_k^0	η_k^+
2-Bromopiridina	N	-0.040	0.001	0.042
	C-3	0.027	0.028	0.029
	C-4	-0.053	-0.002	0.049
	C-5	0.052	0.037	0.022
	C-6	0.008	0.020	0.031
2-Hidroxipiridina	N	-0.018	0.011	0.039
	C-3	0.039	0.039	0.039
	C-4	-0.038	0.006	0.050
	C-5	0.090	0.055	0.020
	C-6	0.011	0.025	0.040
2-Cloropiridina	N	-0.039	0.002	0.043
	C-3	0.043	0.038	0.033
	C-4	-0.051	0.000	0.051
	C-5	0.075	0.049	0.023
	C-6	0.026	0.030	0.035
2-Fluoropiridina	N	-0.031	0.005	0.040
	C-3	0.052	0.047	0.042
	C-4	-0.043	0.004	0.051
	C-5	0.102	0.062	0.023
	C-6	0.039	0.041	0.044
2-Aminopiridina	N	-0.009	0.014	0.037
	C-3	0.027	0.032	0.037
	C-4	-0.036	0.006	0.047
	C-5	0.068	0.042	0.016
	C-6	-0.004	0.021	0.037
2-Metoxipiridina	N	-0.018	0.011	0.041
	C-3	0.037	0.036	0.035
	C-4	-0.038	0.006	0.051
	C-5	0.082	0.051	0.020
	C-6	0.004	0.021	0.037

Tabla 6. Durezas locales condensadas (en unidades atómicas) de algunos bencenos sustituidos utilizando la ecuación (71).

Molécula	Sitio	Dureza Local Condensada		
		η_k^-	η_k^0	η_k^+
Anilina	C-2	0.011	0.026	0.040
	C-3	-0.019	0.012	0.043
	C-4	0.064	0.038	0.013
Bromobenceno	C-2	-0.007	0.018	0.043
	C-3	-0.022	0.011	0.044
	C-4	0.070	0.044	0.017
Clorobenceno	C-2	-0.002	0.021	0.044
	C-3	-0.016	0.015	0.045
	C-4	0.088	0.053	0.018
Fenol	C-2	0.013	0.028	0.043
	C-3	-0.017	0.013	0.044
	C-4	0.087	0.051	0.015
Fluorobenceno	C-2	0.006	0.025	0.045
	C-3	-0.008	0.019	0.046
	C-4	0.110	0.064	0.018
Nitrobenceno	C-2	0.084	0.055	0.026
	C-3	0.095	0.058	0.021
	C-4	-0.007	0.004	0.015
Ácido Benzoico	C-2	-0.014	0.004	0.021
	C-3	0.062	0.040	0.018
	C-4	0.022	0.029	0.037

Tabla 7. Durezas locales condensadas (en unidades atómicas) de etenos sustituidos utilizando la ecuación (71).

Sustituyente R	Sitio	Dureza Local Condensada		
		η_k^-	η_k^0	η_k^+
NH ₂	C-1	0.128	0.094	0.061
	C-2	0.026	0.054	0.081
NO ₂	C-1	-0.061	-0.016	0.030
	C-2	-0.026	-0.004	0.017
OH	C-1	0.141	0.117	0.092
	C-2	0.031	0.074	0.117
COF	C-1	0.104	0.094	0.083
	C-2	0.146	0.103	0.061
CH ₃	C-1	0.097	0.081	0.065
	C-2	0.063	0.066	0.068
OCH ₃	C-1	0.082	0.068	0.054
	C-2	0.007	0.042	0.077
NHCH ₃	C-1	0.067	0.053	0.039
	C-2	-0.032	0.024	0.079
CH ₂ NO ₂	C-1	0.124	0.053	-0.018
	C-2	0.096	0.040	-0.016
CH ₂ NH ₂	C-1	-0.042	0.041	0.123
	C-2	-0.050	0.021	0.092
CH ₂ F	C-1	0.088	0.078	0.068
	C-2	0.075	0.065	0.055

Tabla 8. Durezas locales condensadas (en unidades atómicas) de los haluros de hidrógeno utilizando la ecuación (71).

Molécula	Sitio	Dureza Local Condensada		
		η_k^-	η_k^0	η_k^+
HCl	H	-0.124	0.035	0.193
	Cl	0.481	0.322	0.164
HBr	H	-0.079	0,045	0.169
	Br	0.390	0.266	0.142

Otra comparación que realizamos para probar nuestros resultados fue observar si existía una correlación entre la energía de reacción y la dureza para la regla de Markovnikov. Para ello comparamos en la Figura 3 E_{rxC_2} / E_{rxC_1} con $\eta_{rxC_2} / \eta_{rxC_1}$, la dureza que se utilizó es la η_k^- . Las energías de reacción que se utilizaron para esta comparación son las reportadas en el artículo de Meneses y colaboradores^[43], que fueron calculadas de acuerdo con el método descrito en Advanced Organic Chemistry.^[60]

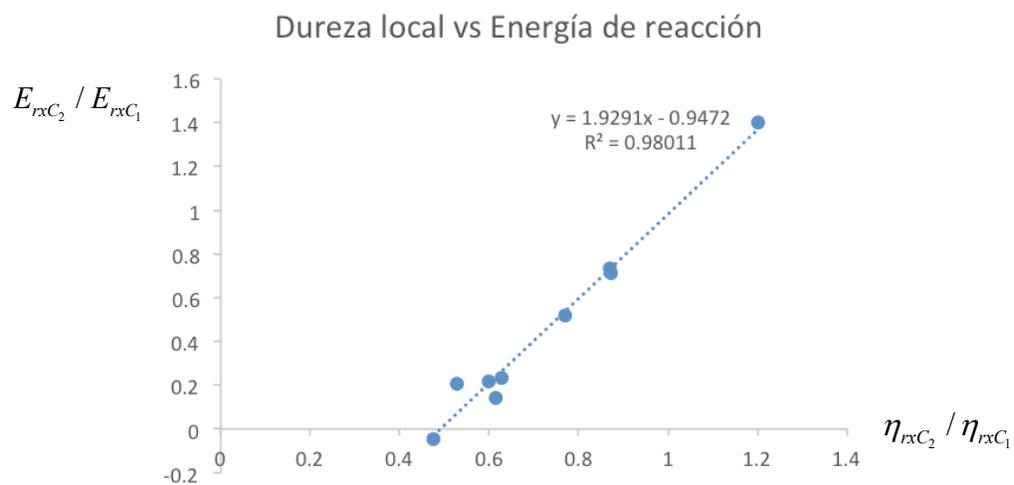


Figura 3. Gráfica de la correlación entre la energía de reacción y la dureza local.

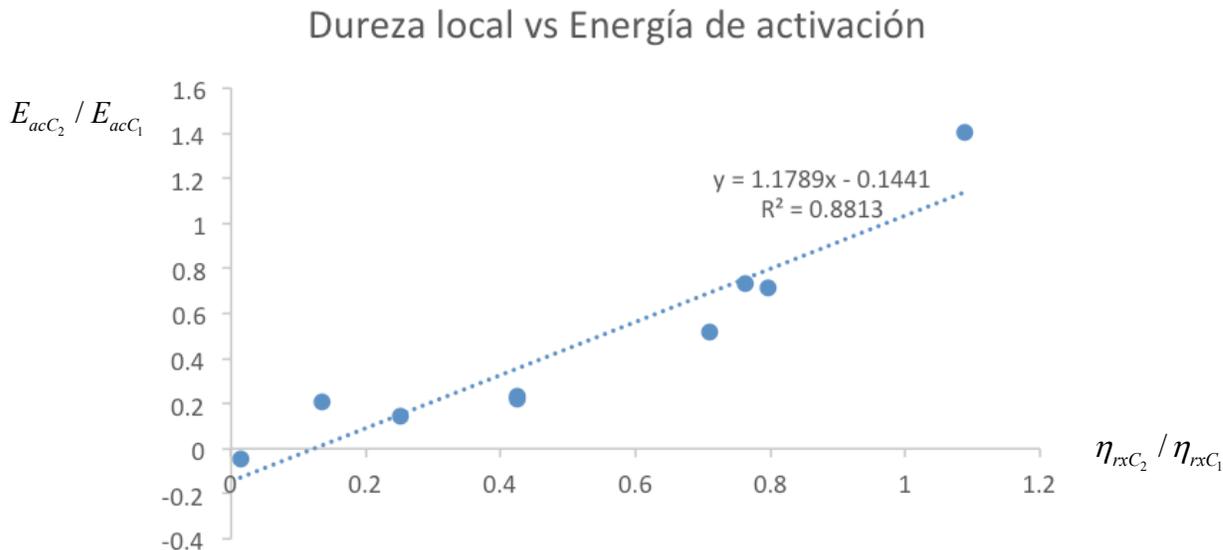


Figura 4. Gráfica de la correlación entre la energía de activación y la dureza local.

También se realizó el mismo procedimiento de comparación con la energía de activación reportadas en el trabajo de Meneses y colaboradores^[43]. Los resultados se muestran en la gráfica de la figura 4. Podemos observar que ambas graficas tienen una buena correlación, pero que la mejor es la de dureza contra energía de reacción.

Podemos observar que los resultados obtenidos con nuestra propuesta de dureza local son, en su mayoría, consistentes con lo reportado experimentalmente. Es importante destacar varios aspectos de nuestra propuesta de dureza local. El primero es que la integral de esta dureza local sobre todo el espacio lleva a la dureza global propuesta por Parr y Pearson. Es decir, la dureza local así definida nos dice como se distribuye la dureza global en la molécula, indicando cuales partes de ella son las más duras.

Otro aspecto importante es que mediante aproximaciones en las primeras y segundas derivadas de la energía y de la densidad electrónica podemos llegar a la propuesta que

intuitivamente había propuesto Meneses pero con la diferencia de que hay términos adicionales que nos ayudan a una mejor descripción de la reactividad química como por ejemplo los casos anteriores, donde a pesar de que η_k^0 describe la tendencia, vemos que η_k^- exagera los resultados y con esto nos ayuda a tener una mayor claridad sobre los sitios reactivos.

4.3 Potencial químico local

Otra cantidad que consideramos importante para el estudio de la reactividad química es el potencial químico local. Este concepto surge de manera natural a través de la metodología que desarrollamos para derivar la contraparte local de la dureza global, ya que, de acuerdo con la ecuación (40), el integrando puede identificarse con un potencial químico local que está dado por

$$\mu(\mathbf{r}) = \mu f(\mathbf{r}). \quad (72)$$

Si consideramos las derivadas direccionales esta ecuación adopta las formas

$$\mu^+(\mathbf{r}) = \mu^+ f^+(\mathbf{r}) = -A f^+(\mathbf{r}) \quad (73)$$

y

$$\mu^-(\mathbf{r}) = \mu^- f^-(\mathbf{r}) = -I f^-(\mathbf{r}) \quad , \quad (74)$$

o tomando el promedio de ambas

$$\mu^0(\mathbf{r}) = -\left(\frac{If^-(\mathbf{r}) + Af^+(\mathbf{r})}{2}\right) \quad (75)$$

Estas expresiones concuerdan con las obtenidas para este concepto en la formulación dependiente de la temperatura, utilizando el ensamble gran canónico.^[48]

Es importante señalar que la integral sobre todo el espacio de la ecuación (75) lleva a la electronegatividad de Mulliken (negativo del potencial químico), ecuación (2). Así, podemos ver que hay una similitud entre el potencial químico local (menos la electronegatividad local) dado por la ecuación (75) y la dureza local dada por la ecuación (62), ya que en ambos casos la distribución espacial de la propiedad global se lleva a cabo multiplicando el potencial químico global para donación ($-I$) o para aceptación ($-A$) de carga, por la función de Fukui para donación ($f^-(\mathbf{r})$) o aceptación ($f^+(\mathbf{r})$) de carga, respectivamente, y la integral sobre todo el espacio lleva, en un caso, a la expresión de Mulliken para la electronegatividad y, en el otro, a la expresión de Parr y Pearson para la dureza.

También es importante notar que la ecuación (74) es similar a la derivada por Toro-Labbé y colaboradores^[61] para establecer la conexión entre la función de Fukui y la energía de ionización local.^[62-65] En el mismo sentido la ecuación (73) tiene una estructura similar con la definición de afinidad electrónica local descrita en diversos trabajos.^[66-68]

Así, dado que tanto Gross y colaboradores,^[69] como Chamorro y Duque-Noreña^[70] han encontrado una correlación entre el potencial de ionización local y el pK_a , es interesante ver si esta propiedad se correlaciona con el potencial químico local. Al igual que en los trabajos anteriores, utilizamos como sistemas para dicha comparación la anilina y algunos de sus derivados. La Tabla 9 muestra los valores obtenidos con la ecuación (74) y en la Figura 4 mostramos la correlación que hay entre el potencial químico local y el pK_a .

Tabla 9: Valores del potencial químico local en su forma condensada donde k representa a los átomos de nitrógeno para las anilinas, oxígeno para los fenoles y para los ácidos carboxílicos (eV) para diversos compuestos comparados con resultados experimentales de pK_a . Resultados obtenidos usando el programa de Mon2k.

Sustituyente	μ_k^-	pK_a
Anilinas		
H	-1.5105	4.58
m-Amino	-0.6804	4.88
m-Bromo	-1.5290	3.51
m-Ciano	-1.7646	2.76
m-Cloro	-1.5550	3.34
m-Fluor	-1.5169	3.59
m-Hidroxy	-1.1270	4.17
m-Metoxy	-1.2598	4.20
m-Nitro	-1.8334	2.50
p-Amino	-0.8623	6.08
p-Bromo	-1.2938	3.91
p-Ciano	-1.4892	1.74
p-Cloro	-1.3696	3.98
p-Fluor	-1.4452	4.65
p-Hidroxy	-1.1181	5.50
p-Metoxy	-1.0694	5.29
p-Nitro	-1.7130	1.02
Ácidos carboxílicos		
H	-0.6079	4.19
m-Amino	-0.6253	4.78
m-Bromo	-0.7774	3.81
m-Ciano	-0.9017	3.60
m-Cloro	-0.7606	3.83

m-Fluor	-0.7054	3.87
m-Hidroxy	-0.6284	4.08
m-Metoxy	-0.6124	4.09
m-Nitro	-0.9003	3.49
p-Amino	-0.5499	4.87
p-Bromo	-0.7516	3.97
p-Ciano	-0.8804	3.55
p-Cloro	-0.7416	3.98
p-Fluor	-0.6727	4.14
p-Hidroxy	-0.6099	4.48
p-Metoxy	-0.5954	4.48
p-Nitro	-0.9101	3.43
<hr/>		
Fenoles		
H	-0.0190	9.98
m-Amino	-0.0151	9.87
m-Bromo	-0.1933	9.03
m-Ciano	-0.2780	8.61
m-Cloro	-0.1785	9.02
m-Fluor	-0.1078	9.28
m-Hidroxy	-0.0494	9.44
m-Metoxy	-0.0463	9.65
m-Nitro	-0.2915	8.40
p-Amino	-0.0141	10.30
p-Bromo	-0.1536	9.36
p-Ciano	-0.2859	7.95
p-Cloro	-0.1366	9.38
p-Fluor	-0.0363	9.95
p-Hidroxy	0.0598	9.96
p-Metoxy	0.0316	10.21
p-Nitro	-0.3517	7.15
<hr/>		

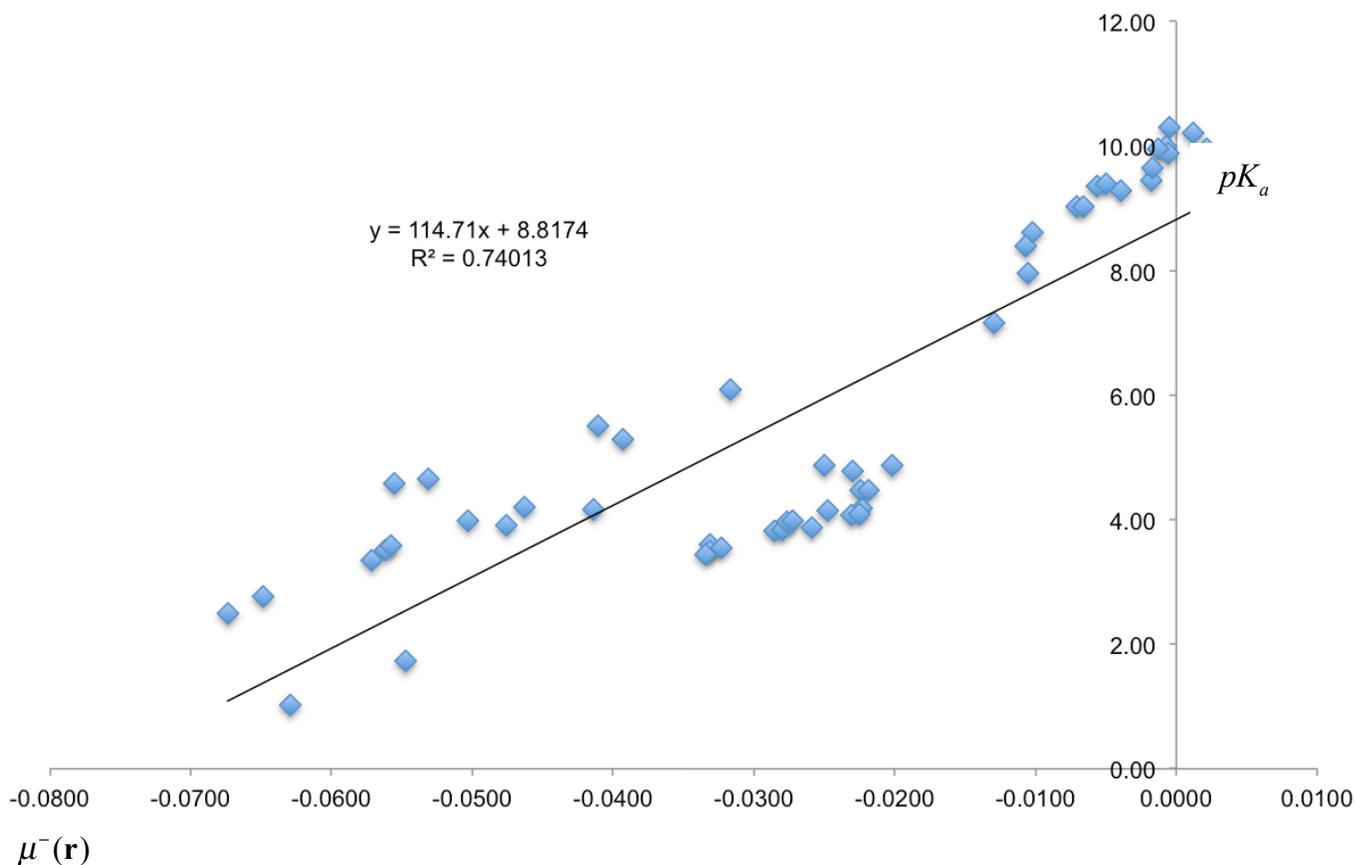


Figura 5. Gráfica de potencial químico local vs pK_a de las anilinas, ácidos carboxílicos y fenoles.

Podemos ver que, aunque la correlación no es muy buena, el potencial químico local describe la tendencia general del pK_a . Sin embargo, los resultados son de menor calidad a los obtenidos por Chamorro y Duque-Noreña, quienes utilizan la energía de ionización e incorporan los efectos del solvente, llegando a un coeficiente de correlación de 0.96, muy por encima del 0.74 que nosotros obtenemos.

Otra aplicación que consideramos para el potencial de ionización local se refiere al análisis del mejor grupo saliente en una reacción de sustitución nucleofílica S_N2 . Para ello, se estudiaron varios grupos salientes en las reacciones de tipo S_N2 . Los grupos estudiados fueron el flúor, el cloro, el bromo, el yodo, el hidroxilo y el amino, unidos a cadenas de carbono que iban desde un carbono hasta 6 carbonos para ver los efectos que el crecimiento

de la cadena tenía en ellos. De acuerdo con las tendencias descritas por la química orgánica,^[71] el yodo es el mejor grupo saliente, esto es, la velocidad de una reacción S_N2 es mayor cuando la cadena esta enlazada a un yodo que cuando esta enlazada a un bromo, por ejemplo. Nosotros utilizamos nuestro indicador de reactividad para explicar estas tendencias. Cuando medimos el potencial químico local del grupo saliente observamos que existe una tendencia entre el valor más negativo del potencial químico y el grupo saliente. Podemos observar que al mejor grupo saliente le corresponde el valor más negativo del potencial lo que indica mayor reactividad. Esto concuerda con lo que experimentalmente se observa. En el caso del yodo vemos que el tamaño de la cadena tiene poco efecto en su reactividad y que es el mejor grupo saliente. El siguiente en la tendencia es el bromo, en el que, al igual que en el yodo, vemos que al crecer la cadena no hay un gran cambio en su reactividad. Sin embargo, cuando analizamos los siguientes grupos que corresponden al cloro, flúor, hidroxilo y amino, vemos que cuando la cadena aumenta también hay ciertos efectos en su reactividad y estos efectos se ven muy pronunciados en el caso del flúor. La Figura 6 muestra cómo se ven los efectos tanto del grupo saliente como del tamaño de la cadena en los diferentes compuestos de carbono.

La figura 7 muestra algunos ejemplos que usamos para relacionar la proporción de una reacción orto/para contra el valor del potencial químico local del carbono en la posición orto dividido entre el valor del potencial químico local del carbono en posición para. De los resultados podemos observar que la correlación es razonable en los tres casos estudiados.

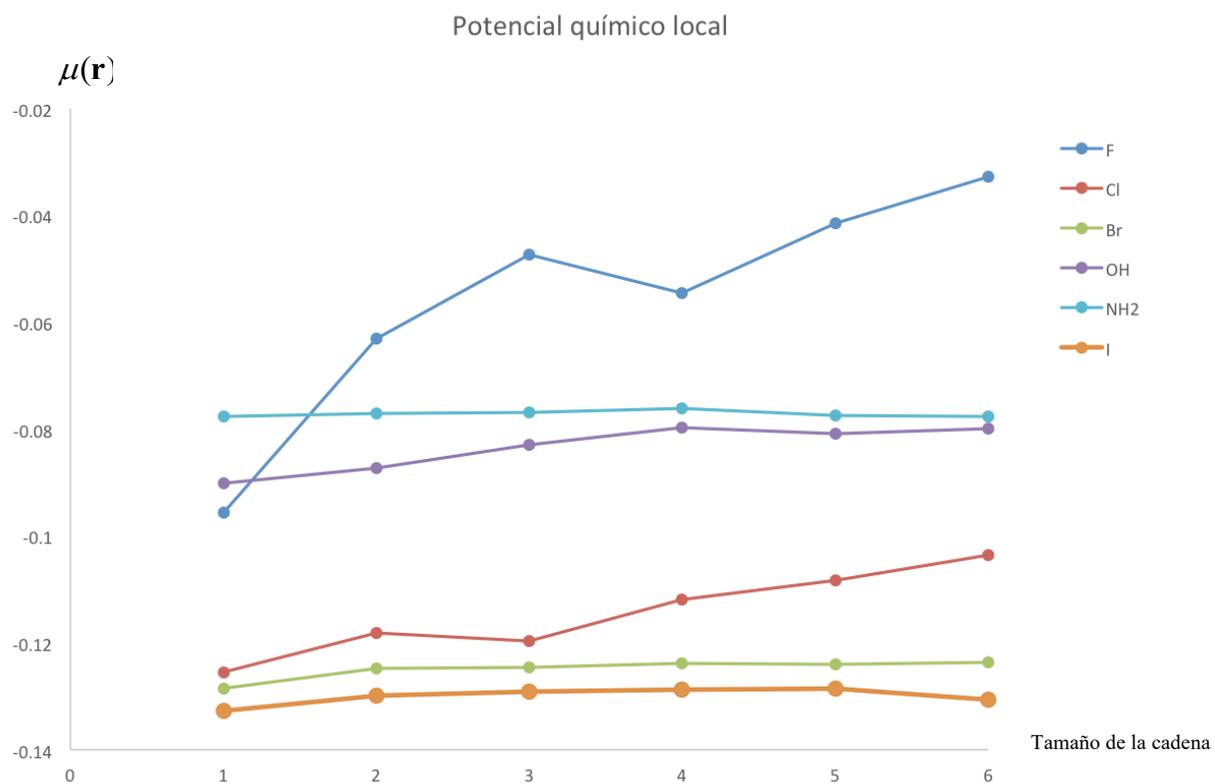


Figura 6. Comparación de cómo cambia el potencial químico local cuando cambia el grupo saliente y cuando cambia el tamaño de la cadena de carbono.

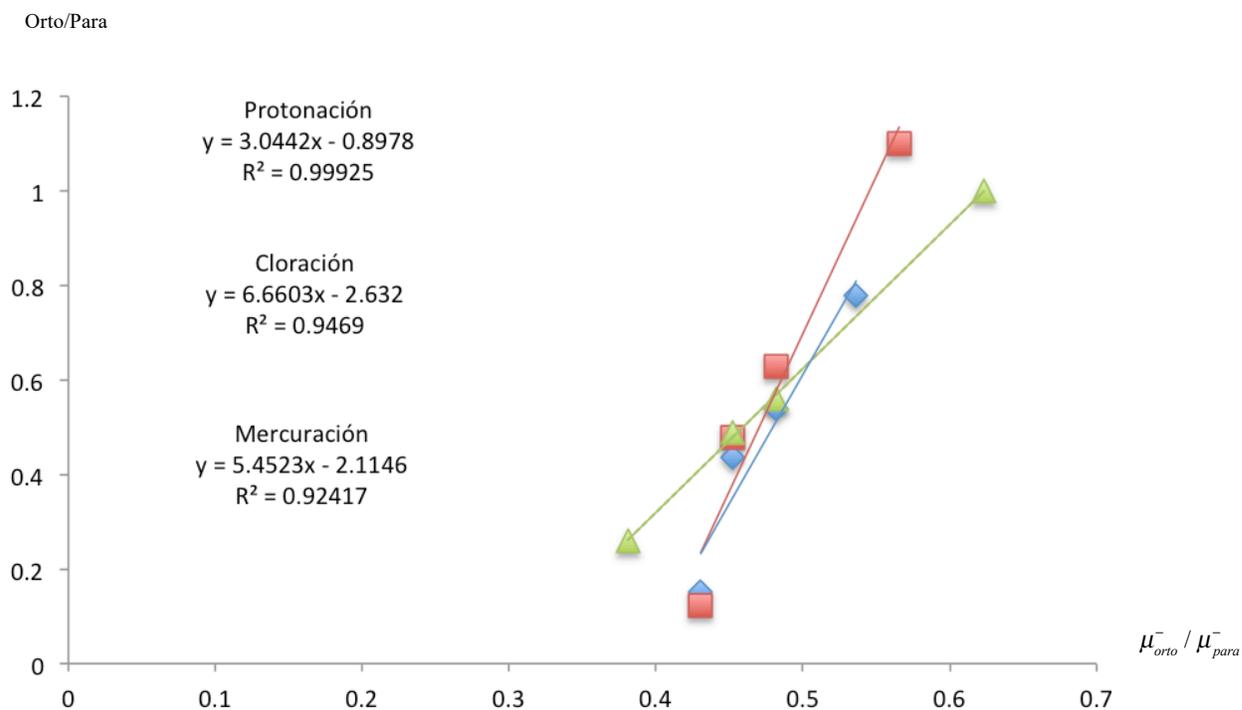


Figura 7. Proporción en una reacción orto/para contra $\mu_{orto}^- / \mu_{para}^-$ que corresponden al carbono en posición orto y al carbono en posición para (verde es la protonación, rojo la cloración y azul la mercuración)

En esta sección hemos mostrado algunos casos donde podemos utilizar al potencial químico local para poder describir algunos aspectos de reactividad química obteniendo resultados que son consistentes con los datos experimentales. Derivado de este primer análisis podemos concluir que el potencial químico local como indicador de reactividad contiene información valiosa y que al combinarse con los demás indicadores puede aportar elementos importantes sobre lo que sucede en una reacción química.

5. Otros Indicadores de Reactividad locales y no locales

Como observamos en el capítulo anterior, utilizamos una metodología en la que a partir de una cantidad global llegamos a una cantidad local y que de una cantidad local llegamos a una cantidad no local. Esto podría ser utilizado para buscar indicadores de reactividad ya sea conocidos o podríamos obtener nuevos indicadores de reactividad que nos ayuden a estudiar de manera más detallada la reactividad química^[48].

En este capítulo se muestra cómo llegar a dos cantidades nuevas a nivel local que son el kernel de la función de Fukui y el kernel dual. Estas dos cantidades fueron encontradas inicialmente utilizando la teoría de reactividad química dependiente de la temperatura. Sin embargo, también es posible llegar a ellas por medio de la metodología usada para la dureza local y el kernel de la dureza.

5.1 Kernel de la función de Fukui y kernel del descriptor dual

Utilizando la metodología que desarrollamos en el capítulo anterior, ahora consideremos la ecuación (40) y tomemos la derivada con respecto a $v(\mathbf{r}')$ que es el potencial externo, lo que nos lleva a

$$\left(\frac{\delta\mu}{\delta v(\mathbf{r}')} \right)_N = \int d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}) \left(\frac{\delta\mu}{\delta v(\mathbf{r}')} \right)_N + \int d\mathbf{r}' \mu \left(\frac{\delta f(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')} \right) . \quad (76)$$

En la ecuación anterior podemos identificar dos cantidades, la derivada funcional del potencial químico con respecto al potencial externo que es la función de Fukui y el segundo término que lo podemos expresar como

$$\int d\mathbf{r}' \mu \left(\frac{\delta f(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')} \right) = \mu \frac{\partial}{\partial N} \int d\mathbf{r}' \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')} \right)_N \quad (77)$$

La derivada de la densidad con respecto al potencial externo es la función de respuesta lineal. Recordando que la integral de la función de respuesta lineal es igual a cero,^[2, 72] el segundo término en la ecuación (77) desaparece lo que nos da como resultado que

$$\left(\frac{\delta\mu}{\delta v(\mathbf{r}')} \right)_N = \int d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}') . \quad (78)$$

donde el integrando en la ecuación anterior lo podemos identificar como el kernel de la función de Fukui, es decir

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}') , \quad (79)$$

Tomando en cuenta la direccionalidad de la función de Fukui obtenemos que

$$f^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f^+(\mathbf{r}) f^+(\mathbf{r}') , \quad (80)$$

y

$$f^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f^-(\mathbf{r}) f^-(\mathbf{r}') , \quad (81)$$

por lo que tomando el promedio se llega a que

$$f^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2} \left(f^+(\mathbf{r})f^+(\mathbf{r}') + f^-(\mathbf{r})f^-(\mathbf{r}') \right) \quad (82)$$

Adicionalmente, consideremos la derivada del kernel de la función de Fukui con respecto al número de electrones (que denotaremos como $\Delta f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ya que lo identificamos con el kernel del descriptor dual), es decir,

$$\Delta f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = f(\mathbf{r})\Delta f(\mathbf{r}') + \Delta f(\mathbf{r})f(\mathbf{r}') \quad (83)$$

Utilizando las ecuaciones (59) para la función de Fukui y (61) para el descriptor dual, la ecuación anterior se reduce a

$$\Delta f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f^+(\mathbf{r})f^+(\mathbf{r}') - f^-(\mathbf{r})f^-(\mathbf{r}') \quad (84)$$

O bien, podemos obtener las expresiones que corresponden al caso en el que en la ecuación (83) sustituimos las primeras derivadas (la función de Fukui) por las derivadas direccionales, y la segunda derivada se expresa en términos de la ecuación (61), lo que lleva a que

$$\Delta f^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f^+(\mathbf{r})\Delta f(\mathbf{r}') + \Delta f(\mathbf{r})f^+(\mathbf{r}') \quad (85)$$

o

$$\Delta f^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f^+(\mathbf{r})f^+(\mathbf{r}') - f^-(\mathbf{r})f^-(\mathbf{r}') + \Delta f(\mathbf{r})\Delta f(\mathbf{r}') \quad (86)$$

y

$$\Delta f^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f^-(\mathbf{r})\Delta f(\mathbf{r}') + \Delta f(\mathbf{r})f^-(\mathbf{r}') \quad (87)$$

o

$$\Delta f^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f^+(\mathbf{r})f^+(\mathbf{r}') - f^-(\mathbf{r})f^-(\mathbf{r}') - \Delta f(\mathbf{r})\Delta f(\mathbf{r}') \quad (88)$$

Si se hace el promedio de las ecuaciones (85) y (87) o (86) y (88) se recupera la ecuación (84). Estos resultados coinciden con los derivados utilizando las expresiones dependientes de la temperatura en el ensamble gran canónico, con la diferencia de que en las ecuaciones (86) y (88) hay un factor de un medio que está multiplicando al producto de los dos descriptores duales.^[48]

El kernel de la función de Fukui y el kernel del descriptor dual, al depender simultáneamente de dos puntos del espacio, podrían proporcionar información relevante sobre los enlaces de una molécula. Sin embargo, realizar este análisis de reactividad química de los enlaces no es una tarea sencilla ya que hay que considerar la naturaleza del enlace, es decir, observar si es de tipo iónico, covalente, etc, y que tipo de fenómeno es el que estamos estudiando, si es una ruptura de enlace, una formación, una hibridación, etc.

Como ejemplos en donde utilizamos la combinación de estos dos descriptores de reactividad analizamos los casos de una sustitución nucleofílica aromática y el caso de las reacciones de Diels-Alder. Para el caso de la sustitución nucleofílica aromática, utilizamos los sistemas presentados en el trabajo de Ormazábal-Toledo y colaboradores^[73] que corresponden al estudio de la reacción de la 1-X-2,6-Dinitrobenceno con la morfolina, donde la X representa al grupo saliente que puede ser flúor, cloro, bromo o yodo. El estudio lo realizamos en los estados de transición reportados por Ormazábal-Toledo y colaboradores, esto con el fin de estudiar la estabilidad y comportamiento de los enlaces del carbono con el grupo saliente y del carbono con el nucleófilo. En la Tabla 12 podemos observar los

resultados obtenidos de este estudio en el que utilizamos la forma condensada para realizar el análisis.

Tabla 12: Valores obtenidos del kernel de la función de Fukui y del kernel del descriptor dual en su forma condensada. Resultados obtenidos usando el programa deMon2k.

Molécula	Enlace	$f_{k,k'}^0$	$\Delta f_{k,k'}^0$
FDNB	C ₁ -F	0.00076	-0.00133
	C ₁ -N'	0.00456	-0.00867
CIDNB	C ₁ -Cl	0.00182	-0,00320
	C ₁ -N'	0.00375	-0.00680
BrDNB	C ₁ -Br	0.00314	-0.00581
	C ₁ -N'	0.00352	-0.00653
IDNB	C ₁ -I	0.00378	-0.00669
	C ₁ -N'	0.00428	-0.00687

Um y colaboradores^[74] encontraron que existe un incremento de la constante de velocidad en la formación del intermediario cuando incrementa la electronegatividad del halógeno enlazado al compuesto aromático. De lo anterior Um y colaboradores concluyen que la formación del enlace del nucleófilo será más rápida si el grupo saliente es el flúor. En nuestros resultados podemos observar que el kernel de la función de Fukui nos muestra que en el estado de transición el enlace con mayor estabilidad es el que hay entre el nitrógeno y el carbono, que el del carbono con el halógeno, además que como comentan Um y colaboradores en su trabajo, entre más electronegativo es el halógeno el enlace es más débil, lo que concuerda con lo que refleja el kernel de la función de Fukui. Por otro lado, el kernel del descriptor dual nos muestra que todos los enlaces del carbono con halógeno y del carbono con el nitrógeno de la morfolina, en el estado de transición, son de naturaleza electrofílica,

lo que implica que ambos enlaces pueden transferir carga al anillo aromático. Sin embargo, podemos observar que el enlace con el nucleófilo es más electrofílico que el enlace con el halógeno. Esto es consistente con la conclusión a la que llegan Ormazábal-Toledo y colaboradores quienes establecen que hasta que se cruza el estado de transición, el nucleófilo transfiere carga al anillo aromático.

Otro ejemplo en el que el kernel de la función Fukui y del descriptor dual proporcionan información valiosa corresponde al caso las reacciones tipo Diels-Alder, de las cuales seleccionamos las reacciones entre dienos con dienofilos. En la Tabla 13 mostramos los resultados obtenidos de este estudio en donde al igual que en los casos anteriores utilizamos cantidades condensadas de estos indicadores. Como se puede observar en la Tabla, se agregó el valor del potencial químico como parte de los datos, ya que éste proporciona información para determinar la dirección del flujo de electrones en la reacción. Así, para un electrodonador dado, el valor más grande de $f_{k,k'}^+$ correspondería a la reacción más favorable. Estos datos fueron comparados con el trabajo realizado por Park y colaboradores^[75] quienes calcularon energías de activación con MP2.

Tabla 13: Valores obtenidos del kernel de la función de Fukui $f_{k,k'}^-$, $f_{k,k'}^+$, $f_{k,k'}^0$, el kernel del descriptor dual en su forma condensada y del potencial químico global para las reacciones de Diels-Alder. Resultados obtenidos usando el programa deMon2k.

Molécula	Enlace	$f_{k,k'}^-$	$f_{k,k'}^+$	$f_{k,k'}^0$	$\Delta f_{k,k'}^0$	μ
Dienos						
Butadieno	C-C	0.0456	0.0489	0.047	0.003	-0.144
S=CH-CH₂=CH₂	C-S	0.0658	0.0922	0.079	0.026	-0.179
O=CH-CH₂=CH₂	C-O	0.0800	0.0631	0.072	-0.017	-0.183
Dienófilos						
Etileno	C-C	0.1858	0.189	0.187	-0.003	-0.146
S=CH₂	S-C	0.0713	0.200	0.136	-0.129	-0.177
O=CH₂	C-O	0.0956	0.188	0.142	-0.093	-0.178

Mediante la ayuda del kernel de descriptor dual identificamos la naturaleza de los dobles enlaces involucrados en las reacciones que utilizamos para el análisis. Sabemos que estos dobles enlaces son ricos en electrones y cómo podemos observar los resultados del kernel del descriptor dual muestra dicha naturaleza.

Para el caso del kernel de la función de Fukui observamos que el butadieno actúa como electrodonador para los tres dienófilos y que la tendencia de reactividad, del más reactivo al menos reactivo sigue el orden S=CH₂, etileno y, finalmente, formaldehído. Esto coincide con lo que predicen las energías de activación obtenidas por Park y colaboradores. En el caso de los otros dos dienos se observa que actuarán como electroaceptores para los tres dienófilos, y que además podemos concluir que el S=CH-CH₂-CH₂ es más reactivo que el propaldehído para cualquiera de los dienófilos. Estas conclusiones las apoyamos en las energías de activación en las que notamos que son más altas para el propaldehído que para el S=CH-CH₂-CH₂. De lo anterior podemos concluir que tanto el kernel de la Fukui como el

kernel del descriptor dual son de gran ayuda para la descripción de algunas reacciones ya que nos muestran aspectos relacionados con la estabilidad y naturaleza de un enlace.

6. Generalización del Método

La metodología utilizada para derivar expresiones para la dureza local y el kernel de la dureza, puede generalizarse para que, dado un indicador global de reactividad química, se puedan generar las contrapartes local y no local^[76, 77]. El punto de partida consiste en imponer la condición

$$R = \int d\mathbf{r} R(\mathbf{r}) \quad . \quad (89)$$

Esta condición es importante ya que lo que se busca es que el indicador de reactividad a nivel local pueda ayudarnos a describir como su contraparte global se distribuye a través de la molécula. Esto con el fin de poder identificar que regiones dentro de la molécula son las que más contribuyen a la propiedad R . Otra condición que se debe imponer es

$$R(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad , \quad (90)$$

con la que tratamos de buscar que el indicador de reactividad no local o kernel lineal, nos ayude a poder describir que relación que hay entre dos puntos dentro de la molécula. Esto nos podría dar información muy relevante de cómo la reactividad de dos diferentes átomos o grupos funcionales podrían estar relacionados.

Ahora bien, de acuerdo con la formulación de la reactividad química en la teoría de funcionales de la densidad los descriptores a primer orden están definidos en términos de la derivada parcial de primer orden de una función de estado con respecto a las variables del ensamble canónico o del gran canónico a temperatura cero. Es decir, en términos de N y $v(\mathbf{r})$ o en término de μ y de $v(\mathbf{r})$. Expresado matemáticamente lo anterior tenemos que

$$R^1 = \left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_Y \quad (91)$$

donde F es una función de estado, y X y Y son las variables libres consistentes con el ensamble en consideración.

Otro aspecto que también se debe considerar para obtener indicadores de reactividad utilizando nuestra metodología es tomar en cuenta a la función de Fukui ya que es un elemento importante pues contiene información relevante sobre la donación o adición de carga.^[78, 79] Esto nos lleva a otro punto importante, que es considerar a la densidad electrónica como un enlace entre el indicador global y sus contrapartes locales y no locales, ya que esto nos garantiza que la función de Fukui esté presente en la expresión. De esta manera proponemos que la contraparte local de un indicador global de primer orden sea

$$R^1 = \left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_Y = \int d\mathbf{r} \frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial X} \right)_Y \quad , \quad (92)$$

donde

$$R^1(\mathbf{r}) = \frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial X} \right)_Y \quad . \quad (93)$$

De esta manera el indicador de reactividad cumplirá con el requerimiento impuesto en la ecuación (89).

Para el caso de los indicadores de reactividad locales de segundo orden que cumplan con la condición de la ecuación(89), tenemos dos opciones. La primera es a partir de la ecuación (92), ya que, derivando ambos lados de la igualdad con respecto a la variable global, se obtiene que

$$R_a^2 = \left(\frac{\partial R^1}{\partial X} \right)_Y = \int d\mathbf{r} \left(\frac{\partial R^1(\mathbf{r})}{\partial X} \right)_Y, \quad (94)$$

donde el descriptor local de segundo orden correspondiente queda definido como

$$R_a^2(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial R^1(\mathbf{r})}{\partial X} \right)_Y = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial X} \right)_Y \frac{\delta^2 F}{\partial X \delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial X^2} \right)_Y. \quad (95)$$

La segunda alternativa que tenemos para obtener un descriptor local de segundo orden es aplicar la regla de la cadena como lo hicimos en el caso de los indicadores locales de primer orden, lo que nos da como resultado

$$R^2 = \left(\frac{\partial R^1}{\partial X} \right)_Y = \int d\mathbf{r} \frac{\delta R^1}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial X} \right)_Y, \quad (96)$$

donde el indicador local de reactividad de segundo orden queda definido como

$$R_b^2(\mathbf{r}) = \frac{\delta R^1}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial X} \right)_Y. \quad (97)$$

Para el caso de los kernels relacionados con la propiedad global como por ejemplo el caso del kernel de la dureza, también tenemos dos caminos a seguir. El primero es aplicar la

regla de la cadena en las derivadas funcionales utilizando la densidad electrónica como variable, esto es

$$R^2(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial R^1(\mathbf{r})}{\partial X} \right)_Y = \int d\mathbf{r}' \frac{\delta R^1(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial X} \right)_Y \quad (98)$$

y utilizando la ecuación (93) se obtiene que

$$R^2(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \left[\frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial X} \right)_Y \right] \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial X} \right)_Y, \quad (99)$$

donde la función no local obtenida mediante este camino sería igual a

$$R_a^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \left[\frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial X} \right)_Y \right] \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial X} \right)_Y. \quad (100)$$

Otra alternativa para obtener el kernel, es de la siguiente manera

$$R_b^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta R^1}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial v(\mathbf{r})} \right)_Y. \quad (101)$$

En este caso es necesario que exista la derivada parcial

$$\left(\frac{\partial R^1}{\partial v(\mathbf{r})} \right)_Y = R^2(\mathbf{r}), \quad (102)$$

donde el indicador de reactividad local de segundo orden puede ser obtenido de cualquiera de las formas mostradas anteriormente.

Un aspecto relevante es que el kernel integra al descriptor local sin importar si ese descriptor local es obtenido por cualquiera de los métodos anteriores, por lo que cumple con la condición propuesta en la ecuación (90).

El procedimiento mostrado anteriormente nos ayuda a encontrar descriptores no locales (kernels) y locales partiendo de un indicador global y puede ser generalizado para indicadores de reactividad de ordenes arbitrarios. Si consideramos la ecuación (91), podemos considerar un indicador de reactividad global definido como

$$R^i = \left(\frac{\partial^i F}{\partial X^i} \right)_Y, \quad (103)$$

de manera que el indicador local correspondiente a dicho descriptor global está dado por

$$R_a^i(\mathbf{r}) = \frac{\partial^{i-1}}{\partial X^{i-1}} \left[\left(\frac{\delta X}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_Z \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial Y} \right)_Z \right] . \quad (104)$$

Otra opción que podemos utilizar para encontrar el indicador de reactividad local es el que corresponde a la ecuación (97)

$$R_b^i(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta R^{i-1}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_Y \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial X} \right)_Y, \quad (105)$$

donde i es igual o mayor que cero y $R^0 \equiv F$. Al igual que para los descriptores locales, para las cantidades no locales, en específico los kernels, tenemos también dos alternativas a considerar. La primera es mediante la estrategia de la regla de la cadena

$$R_a^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r}')} R^{i-1}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial Y} \right)_Z \quad (106)$$

o en caso de que la siguiente derivada exista

$$\left(\frac{\partial R^{i-1}}{\partial v(\mathbf{r})} \right)_Y = R_{a,b}^i(\mathbf{r}) \quad (107)$$

entonces la regla de la cadena puede ser aplicada a la función global de orden $i-1$, de manera que

$$R_{a,b}^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left(\frac{\delta R^{i-1}}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right)_Y \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial v(\mathbf{r})} \right)_Y \quad (108)$$

En la ecuación (107) el subíndice a, b se refiere a que cualquiera de los indicadores de reactividad locales que podemos obtener, ya sea con la ecuación (104) o (105) son válidos para aplicar a la ecuación (108).

Así tenemos una metodología para obtener indicadores de reactividad locales y no locales partiendo de un descriptor global. Esta generalización muestra dos caminos y la pregunta que surge es ¿cuál de ellos se debe considerar? Para analizar la respuesta a esta pregunta vamos a aplicar las ecuaciones descritas en esta sección a la dureza y la blandura globales.

En el caso de la blandura global, ecuación (7), considerando al gran potencial Ω se tiene que

$$-\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} = N \quad , \quad (109)$$

y tomando en cuenta que

$$N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \quad , \quad (110)$$

podemos aplicar nuestra metodología mostrada por la ecuación (94),

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \left(\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \right) \right)_{v(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} = S \quad (111)$$

que implica que

$$s(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} . \quad (112)$$

Así podemos ver que este camino nos lleva a la definición conocida de la blandura global.

Si consideramos el segundo camino, tendremos que, mediante el uso de la regla de la cadena para derivadas funcionales,

$$S = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta N}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} , \quad (113)$$

que implica que

$$s(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta N}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} , \quad (114)$$

ya que

$$\left(\frac{\delta N}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} = 1 . \quad (115)$$

Es decir, ambos caminos nos llevan a la definición de blandura local conocida.

Si ahora utilizamos la metodología de la regla de la cadena para el caso de la dureza local tenemos que

$$\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta \mu}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} , \quad (116)$$

lo cual implica que

$$\eta(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta\mu}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \eta f(\mathbf{r}) \quad , \quad (117)$$

ya que

$$\left(\frac{\delta\mu}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} = \eta. \quad (118)$$

Esta última expresión proviene del hecho de que las únicas variaciones posibles de la densidad a potencial externo fijo, de acuerdo con los teoremas de Hohenberg y Kohn,^[1] son las variaciones en el número de electrones.

La versión condensada de la ecuación (117) cuando se calculan las derivadas utilizando la interpolación cuadrática suave es

$$\eta_k = (I - A)(f_k^- + f_k^-) / 2 \quad (119)$$

Podemos observar que esta forma de la dureza local es diferente a la dureza local obtenida mediante el otro camino de nuestra metodología (ecuación (44) o ecuación (68) en la versión condensada), por lo que resulta conveniente comparar ambos resultados en los sistemas previamente analizados.

Esta comparación se presenta en las Tablas 13 y 14, utilizando la ecuación (68) para el primer caso con $c^{0\pm} = 0$ y la ecuación (119) en el segundo caso. En la Tabla 13 se comparan los resultados para los bencenos sustituidos, mientras que en la Tabla 14 se comparan los resultados para los etenos sustituidos.

Tabla 14: Comparación de valores de las durezas locales condensadas η_k^a y η_k^b en los compuestos aromáticos sustituidos para predecir la orientación del segundo sustituyente. Resultados obtenidos usando el programa deMon2k.

Molécula	η_k^a ec. (68) ($c^{0\pm} = 0$)			η_k^b ec. (119)		
	C2	C3	C4	C1	C2	C3
Anilina	0.026	0.012	0.038 \sqrt	0.032 x	0.026	0.026
Bromobenceno	0.018	0.011	0.044 \sqrt	0.033 x	0.030	0.029
Clorobenceno	0.021	0.015	0.053 \sqrt	0.034 x	0.032	0.033
Fenol	0.028	0.013	0.051 \sqrt	0.036 x	0.029	0.033
Fluorobenceno	0.025	0.019	0.064 \sqrt	0.036	0.034	0.039 \sqrt
Nitrobenceno	0.055	0.058 \sqrt	0.004	0.029 x	0.025	0.014
Ácido benzoico	0.004	0.040 \sqrt	0.030	0.017	0.024	0.035x

En el caso de la Tabla 14 podemos observar que los resultados obtenidos mediante la forma de la dureza local dada por la ecuación (68) son mejores que los obtenidos mediante la ecuación (119). Sin embargo, en el caso de los etenos sustituidos la ecuación (119) proporciona una descripción ligeramente mejor que la ecuación (68). Sería necesario realizar un estudio más exhaustivo para poder concluir cuál de las dos formulaciones da mejores resultados.

Tabla 15: Comparación de valores de las durezas locales condensadas η_a y η_b en el eteno con distintos sustituyentes para predecir la regla de Markovnikov. Resultados obtenidos usando el programa deMon2k.

Sustituyente	η_k^a ec. (68) ($c^{0\pm} = 0$)		η_k^b ec. (119)	
	C1	C2	C1	C2
NH₂	0.094 ✓	0.054	0.084 ✓	0.062
NO₂	-0.016	-0.004 x	0.024 ✓	0.015
OH	0.117 ✓	0.074	0.108 ✓	0.090
COF	0.094	0.103 x	0.086 ✓	0.070
CH₃	0.122 ✓	0.101	0.115 ✓	0.102
OCH₃	0.100 ✓	0.062	0.095 ✓	0.075
NHCH₃	0.090 ✓	0.051	0.086 ✓	0.066
CH₂NO₂	0.090 ✓	0.073	0.036 ✓	0.031
CH₂NH₂	0.013	0.014 x	0.049 ✓	0.045
CH₂F	0.117 ✓	0.104	0.112 ✓	0.099

7. Conclusiones.

Hemos desarrollado una metodología para obtener indicadores locales y no locales a partir de su contraparte global. Esta metodología tiene dos caminos que, en algunos casos, puede llevarnos al mismo resultado como se muestra en el caso de la blandura y, en otros, nos lleva a resultados distintos como en el caso de la dureza. Sin embargo, en ambas opciones podemos observar que los resultados obtenidos tienen relevancia química.

Así, se han encontrado definiciones de la dureza local en las que se ha eliminado la ambigüedad que tenía la definición original y que nos permiten calcular de manera sencilla la dureza local. Además, a partir de los estudios presentados, podemos concluir que estas definiciones son útiles para describir algunos aspectos de ciertos fenómenos químicos de una manera satisfactoria.

Además de la dureza local, con esta metodología encontramos otros indicadores como el potencial químico local, el kernel de la función de Fukui y el kernel de descriptor dual, que nos ofrecen también información muy relevante con respecto al enlace químico y que nos ayudan a una mejor descripción de la reactividad en conjunto con las demás cantidades ya conocidas.

8. Perspectivas.

- A pesar de que se han hecho varias pruebas con diversos sistemas, la mayoría de los que se estudiaron son sistemas que pertenecen a la química orgánica, por lo que se espera más adelante estudiar sistemas de otras características.
- Encontrar otros indicadores de reactividad mediante nuestra metodología.
- Explorar con mayor detalle las posibilidades de las variantes que se obtuvieron de los indicadores de reactividad, para ver sus alcances y limitaciones.
- Ver los efectos del solvente en los sistemas ya estudiados

Referencias

1. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review B, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
2. Parr, R.G. and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. First Edition ed. 1989, New York.
3. Johnson, P.A., et al., *Charge Density and Chemical Reactions: A Unified View from Conceptual DFT*, in *Modern Charge-Density Analysis*, C. Gatti and P. Macchi, Editors. 2012, Springer: Dordrecht. p. 715-764.
4. Chermette, H., *Chemical reactivity indexes in density functional theory*. Journal of Computational Chemistry, 1999. **20**(1): p. 129-154.
5. Geerlings, P., F. De Proft, and W. Langenaeker, *Conceptual density functional theory*. Chemical Reviews, 2003. **103**(5): p. 1793-1873.
6. Gázquez, J.L., *Perspectives on the Density Functional Theory of Chemical Reactivity*. Journal of the Mexican Chemical Society, 2008. **52**(1): p. 3-10.
7. Ayers, P.W., J.S.M. Anderson, and L.J. Bartolotti, *Perturbative perspectives on the chemical reaction prediction problem*. International Journal of Quantum Chemistry, 2005. **101**(5): p. 520-534.
8. Liu, S.B., *Conceptual Density Functional Theory and Some Recent Developments*. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009. **25**(3): p. 590-600.
9. Chattaraj Ed, P.K., *Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View*. 2009, Boca Raton: CRC Press.
10. Pearson, R.G., *Hard and Soft Acids and Bases*. Journal of the American Chemical Society, 1963. **85**(22): p. 3533-3539.
11. Pearson, R.G., *Acids and bases*. Science, 1966. **151**(3707): p. 172-177.
12. Pearson, R.G., *Recent Advances in the Concept of Hard and Soft Acids and Bases*. Journal of Chemical Education, 1987. **64**(7): p. 561-567.
13. Pearson, R.G., *The HSAB principle - More quantitative aspects*. Inorganica Chimica Acta, 1995. **240**(1-2): p. 93-98.
14. Pearson, R.G., *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*. 1997, Oxford: Wiley-VCH.
15. Parr, R.G. and R.G. Pearson, *Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity*. Journal of American Chemical Society, 1983. **105**: p. 7512.
16. Yang, W. and R.G. Parr, *Hardness, Softness, and the Fukui Function in the Electronic Theory of Metals and Catalysis*. Proc. Natl. Acad. Sci., 1985. **82**.
17. Berkowitz, M., S.K. Ghosh, and R.G. Parr, *On the concept of local hardness in chemistry*. Journal of American Chemical Society, 1985. **107**.

18. Berkowitz, M. and R.G. Parr, *Molecular hardness and softness, local hardness and softness, hardness and softness kernels, and relations among these quantities*. The Journal of Chemical Physics, 1988. **88**(4): p. 2554.
19. Ghosh, S.K., *Energy derivatives in density functional theory*. Chemical Physics Letters, 1990. **172**.
20. Harbola, M.K., P.K. Chattaraj, and R.G. Parr, *Aspects of the softness and hardness concepts of Density-Functional Theory*. Israel Journal of Chemistry, 1991. **31**: p. 395.
21. Ayers, P.W. and R.G. Parr, *Local hardness equalization: Exploiting the ambiguity*. Journal of Chemical Physics, 2008. **128**(18): p. 184108.
22. Parr, R.G., et al., *Electronegativity: The density functional view*. Journal of Chemical Physics, 1978. **68**.
23. Einhorn, M.B. and R. Blankenbecler, *Bounds on scattering amplitudes*. Annals of Physics, 1971. **67**(2): p. 480-517.
24. Mulliken, R.S., *A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities*. Journal of Chemical Physics, 1934. **2**: p. 782-793.
25. Iczkowski, R.P. and J.L. Margrave, *Electronegativity*. Journal of American Chemical Society, 1961. **83**: p. 3547.
26. Perdew, J.P., et al., *Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy*. Physical Review Letters, 1982. **49**: p. 1691.
27. Franco-Pérez, M., et al., *Revisiting the definition of the electronic chemical potential, chemical hardness and softness at finite temperatures*. Journal of Chemical Physics, 2015. **143**: p. 154103.
28. Ayers, P.W., *The dependence on and continuity of the energy and other molecular properties with respect to the number of electrons*. Journal of Mathematical Chemistry, 2008. **43**: p. 285.
29. Gázquez, J.L., *Chemical Reactivity Concepts in Density Functional Theory*, in *Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View*, P.K. Chattaraj, Editor. 2009: Boca Raton. p. 7-22.
30. Parr, R.G. and W.T. Yang, *Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity*. Journal of the American Chemical Society, 1984. **106**: p. 4049-4050.
31. Yang, W., R.G. Parr, and R. Pucci, *Electron density, Kohn–Sham frontier orbitals, and Fukui functions*. The Journal of Chemical Physics, 1984. **81**(6): p. 2862.
32. Torrent-Sucarrat, M., M. Duran, and M. Sola, *Global hardness evaluation using simplified models for the hardness kernel*. Journal of Physical Chemistry A, 2002. **106**.
33. Perdew, J.P. and M. Levy, *Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies - Band-Gaps and Derivative Discontinuities*. Physical Review Letters, 1983. **51**(20): p. 1884-1887.
34. Levy, M., J.P. Perdew, and V. Sahni, *Exact Differential-Equation for the Density and Ionization-Energy of A Many-Particle System*. Physical Review A, 1984. **30**(5): p. 2745-2748.
35. Perdew, J.P. and M. Levy, *Comment on "Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue"*. Physical Review B, 1997. **56**(24): p. 16021-16028.

36. Chattaraj, P.K., et al., *Local hardness: a critical account*. Theoretical Chemistry Accounts, 2007. **118**(5-6): p. 923-930.
37. Baekelandt, B.G., A. Cedillo, and R.G. Parr, *Reactivity indices and fluctuation formulas in density functional theory: Isomorphic ensembles and a new measure of local hardness*. The Journal of Chemical Physics, 1995. **103**(19): p. 8548.
38. De Proft, F., S.B. Liu, and R.G. Parr, *Chemical potential, hardness, hardness and softness kernel and local hardness in the isomorphic ensemble of density functional theory*. The Journal of Chemical Physics, 1997. **107**(8): p. 3000.
39. Zadeh, F.H., et al., *An information-theoretic resolution of the ambiguity in the local hardness*. Phys Chem Chem Phys, 2014. **16**: p. 6019.
40. Gázquez, J.L. and F. Méndez, *The hard and soft acids and bases principle: An atoms in molecules viewpoint*. Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**.
41. Méndez, F. and J.L. Gázquez, *Chemical Reactivity of enolate ions: The local hard and soft acids and bases principle viewpoint*. Journal of American Chemical Society, 1994. **116**.
42. Meneses, L., et al., *A proposal for a new local hardness as selectivity index*. Chemical Physics Letters, 2004. **383**: p. 181.
43. Meneses, L., et al., *Local hardness: An application to electrophilic additions*. Chemical Physics Letters, 2007. **446**: p. 170.
44. Gal, T., et al., *A new approach to local hardness*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(33): p. 15003-15.
45. Polanco-Ramírez, C.A., et al., *Revisiting the definition of local hardness and hardness kernel*. Phys Chem Chem Phys, 2017. **19**: p. 12355.
46. Morell, C., A. Grand, and A. Toro-Labbé, *New dual descriptor for chemical reactivity*. Journal of Physical Chemistry, 2005. **109**: p. 205.
47. Morell, C., A. Grand, and A. Toro-Labbé, *Theoretical support for using the Delta $f(r)$ descriptor*. Chemical Physics Letters, 2006. **425**(4-6): p. 342-346.
48. Franco-Pérez, M., et al., *Local chemical potential, local hardness, and dual descriptors in temperature dependent chemical reactivity theory*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(21): p. 13687-13695.
49. Bultinck, P., et al., *Critical analysis and extension of the Hirshfeld atoms in molecules*. J Chem Phys, 2007. **126**(14): p. 144111.
50. Hirshfeld, F.L., *Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge-Densities*. Theoretica Chimica Acta, 1977. **44**(2): p. 129-138.
51. Frisch, M.J., et al., *Gaussian 09*. 2009, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA.
52. Adamo, C. and V. Barone, *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model*. Journal of Chemical Physics, 1999. **110**(13): p. 6158-6170.
53. Adamo, C., G.E. Scuseria, and V. Barone, *Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory: Assessing the PBE0 model*. Journal of Chemical Physics, 1999. **111**(7): p. 2889-2899.
54. Ernzerhof, M. and G.E. Scuseria, *Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional*. Journal of Chemical Physics, 1999. **110**(11): p. 5029-5036.
55. Heidar-Zadeh, F., et al., *An information-theoretic resolution of the ambiguity in the local hardness*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(13): p. 6019-6026.

56. Fox, B.A. and T.L. Threlfall, *Synthesis of 2,3-DiaminoPyridine*. Organic Synthesis., 1964. **44**: p. 34.
57. Denhertog, H.J. and M. Vanammers, *The directive influence of the N-oxide group during the nitration of derivatives of Pyridine-N-Oxide. 3. The nitration of 2-MethoxyPyridine-N-Oxide and 3-MethoxyPyridine-N-Oxide*. Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society, 1955. **74**(8-9): p. 1160-1166.
58. Markovnikov, V., *Ueber die Abhängigkeit der verschiedenen Vertretbarkeit des Radicalwasserstoffs in den isomeren Buttersäuren*. Liebigs Ann. Chem., 1870. **153**: p. 228.
59. Geudtner, G., et al., Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2012. **2**: p. 548-555.
60. Carey, F. and R. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms*. third ed. ed. 1990, New York.
61. Toro-Labbe, A., et al., *Connection between the average local ionization energy and the Fukui function*. Chemical Physics Letters, 2005. **407**(1-3): p. 143-146.
62. Sjoberg, P., et al., *Average local ionization energies on the molecular surfaces of aromatic systems as guides to chemical reactivity*. Canadian Journal of Chemistry- Revue Canadienne De Chimie, 1990. **68**(8): p. 1440-1443.
63. Murray, J.S. and P. Politzer, *Average Local Ionization Energies: Significance and Applications*, in *Theoretical Organic Chemistry*, C. Parkanyi, Editor. 1998, Elsevier: Amsterdam. p. 189-202.
64. Murray, J.S., et al., *Computational characterization of nucleotide bases: Molecular surface electrostatic potentials and local ionization energies, and local polarization energies*. International Journal of Quantum Chemistry, 2001. **83**(3-4): p. 245-254.
65. Politzer, P., J.S. Murray, and M.C. Concha, *The complementary roles of molecular surface electrostatic Potentials and average local ionization energies with respect to electrophilic processes*. International Journal of Quantum Chemistry, 2002. **88**(1): p. 19-27.
66. Brinck, T., P. Carlqvist, and J.H. Stenlid, *Local Electron Attachment Energy and Its Use for Predicting Nucleophilic Reactions and Halogen Bonding*. Journal of Physical Chemistry A, 2016. **120**(50): p. 10023-10032.
67. Clark, T., *The local electron affinity for non-minimal basis sets*. Journal of Molecular Modeling, 2010. **16**(7): p. 1231-1238.
68. Stenlid, J.H. and T. Brinck, *Nucleophilic Aromatic Substitution Reactions Described by the Local Electron Attachment Energy*. Journal of Organic Chemistry, 2017. **82**(6): p. 3072-3083.
69. Gross, K.C., et al., *Comparison of Quantum Chemical Parameter and Hammett Constants in Correlating pKa Values of Substituted Anilines*. Journal of Organic Chemistry, 2001. **66**: p. 6919.
70. Chamorro, E. and M. Duque-Noreña, *Understanding the Highly Varying pKa of Arylamines. A Perspective from the Average Local Ionization Condensed to Atom Framework*. Journal of Physical Chemistry, 2015. **119**: p. 8156.
71. Wade, L.G., *Organic chemistry*. Quinta edición ed. 2003: Pearson Education.
72. Geerlings, P., et al., *Conceptual DFT: chemistry from the linear response function*. Journal of physical Chemistry A, 2014. **113**: p. 8660.

73. Ormazábal-Toledo, R., R. Contreras, and P.R. Campodónico, *Reactivity Indices Profile: A Companion Tool of the Potential Energy Surface for the Analysis of Reaction Mechanisms. Nucleophilic Aromatic Substitution Reactions as Test Case*. Journal of Organic Chemistry, 2013. **78**: p. 1091.
74. Um, I.H., et al., *Mechanistic Assessment of S_NAr Displacement of Halides from 1-Halo-2,4-dinitrobenzenes by Selected Primary and Secondary Amines: Brønsted and Mayr Analyses*. Journal of Organic Chemistry, 2012. **77**: p. 9738.
75. Park, Y., B. Lee, and I. Lee, *Density functional theory study of hetero-Diels-Alder reactions*. New Journal of Chemistry, 1999. **23**: p. 707.
76. Franco-Pérez, M., et al., *Local and nonlocal counterparts of global descriptors: the cases of chemical softness and hardness*. Journal of Molecular Modeling, 2018. **24**(10).
77. Franco-Pérez, M., et al., *Reply to the "Comment on "Revisiting the definition of local hardness and hardness kernel"" by C. Morell, F. Guegan, W. Lamine, and H. Chermette*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, DOI: 10.1039/C7CP04100D. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018. **20**(13): p. 9011-9014.
78. Ayers, P.W. and R.G. Parr, *Variational principles for describing chemical reactions: The Fukui function and chemical hardness revisited*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(9): p. 2010-2018.
79. Chattaraj, P.K., A. Cedillo, and R.G. Parr, *Variational Method for Determining the Fukui Function and Chemical Hardness of An Electronic System*. Journal of Chemical Physics, 1995. **103**(17): p. 7645-7646.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00173

Matrícula: 2123803021

LA DUREZA LOCAL EN LA TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 13:00 horas del día 27 del mes de agosto del año 2021 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

- DR. ALBERTO MARCIAL VELA AMIEVA
- DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA
- DRA. MYRNA HERNANDEZ MATUS
- DR. ROBIN PREENJA SAGAR
- DR. JOEL IRETA MORENO



Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, 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: CARLOS AUGUSTO POLANCO RAMIREZ

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

Polanco

CARLOS AUGUSTO POLANCO RAMIREZ
ALUMNO

Aprobar

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

REVISÓ

[Signature]

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

[Signature]

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

[Signature]

DR. ALBERTO MARCIAL VELA AMIEVA

VOCAL

[Signature]

DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA

VOCAL

[Signature]

DRA. MYRNA HERNANDEZ MATUS

VOCAL

[Signature]

DR. ROBIN PREENJA SAGAR

SECRETARIO

[Signature]

DR. JOEL IRETA MORENO

El presente documento cuenta con la firma -autógrafa, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta - Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella