

DFT: CONCEITUAL

1. POTENCIAL QUÍMICO ELETRÔNICO E ELETRONEGATIVIDADE

- NA DFT É POSSÍVEL ESCREVER A ENERGIA TOTAL COMO:

$$E[\rho(\vec{r}^D)] = T_s[\rho(\vec{r}^D)] + J[\rho(\vec{r}^D)] + E_{Ne}[\rho(\vec{r}^D)] + E_{xc}[\rho(\vec{r}^D)]$$

ONDE

$$J[\rho(\vec{r}^D)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}^D) \rho(\vec{r}^{D'})}{|\vec{r}^D - \vec{r}^{D'}|} d\vec{r}^D d\vec{r}^{D'}$$

$$E_{Ne}[\rho(\vec{r}^D)] = \int \rho(\vec{r}^D) v_{ext}(\vec{r}^D) d\vec{r}^D$$

- VAMOS MINIMIZAR A ENERGIA POR MEIO DE VARIAÇÕES DA DENSIDADE COM A RESTRIÇÃO $\int \rho(\vec{r}^D) d\vec{r}^D = N$ (MULTIPLICADORES DE LAGRANGE):

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E - \mu \left(\int \rho(\vec{r}^D) d\vec{r}^D - N \right) \right\} = 0 \therefore \boxed{\frac{\delta E}{\delta \rho} - \mu = 0}$$

• ENTÃO

$$\frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \int \frac{\rho(\vec{r}^{D'})}{|\vec{r}^D - \vec{r}^{D'}|} d\vec{r}^{D'} + v_{ext}(\vec{r}^D) + v_{xc}(\vec{r}^D) - \mu = 0$$

$$\boxed{\mu} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \int \frac{\rho(\vec{r}^{D'})}{|\vec{r}^D - \vec{r}^{D'}|} d\vec{r}^{D'} + v_{ext}(\vec{r}^D) + v_{xc}(\vec{r}^D) = \boxed{\frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_{eff}(\vec{r}^D)}$$

$\mu =$ MULTIPLICADOR DE LAGRANGE = POTENCIAL QUÍMICO

• ALÉM DISTO:

$$\mu = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho} \right)_{T_{ext}}$$

$$E = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{Ne}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$\left(\frac{\delta E}{\delta v_{ext}} \right)_N = \frac{\delta E_{Ne}[\rho]}{\delta v_{ext}} = \frac{\delta \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}}{\delta v_{ext}} = \rho(\vec{r})$$

$$\left(\frac{\delta E}{\delta v_{ext}} \right)_N = \rho(\vec{r})$$

ÚNICO TERMO QUE DEPENDE EXPLICITAMENTE DE v_{ext}

$$E = E[N, v_{ext}(\vec{r})]$$

$$E = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v_{ext}} \right)_N v_{ext} d\vec{r}$$

• VARIAÇÃO DA ENERGIA FRENTE À VARIAÇÕES INFINITESIMAIS DE N E $v_{ext}(\vec{r})$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v_{ext}} dN + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v_{ext}} \right)_N \delta v_{ext} d\vec{r}$$

2

$$E = E[\rho(\vec{r})]$$

• VARIAÇÃO DA ENERGIA FRENTE À VARIAÇÕES INFINITESIMAIS DE $\rho(\vec{r})$

$$dE = \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho} \right)_{v_{ext}} \delta \rho d\vec{r}$$

3

• TAMBÉM SABEMOS QUE PELO PRIMEIRO TEOREMA DE HK, PODEMOS ESCREVER:

$$\rho(\vec{r}^D) \rightarrow \{N, v_{\text{ext}}(\vec{r}^D)\} \rightarrow \hat{H} \rightarrow E, \psi \text{ e OUTRAS PROPRIEDADES}$$

• SENDO ASSIM:

$$E = E[\rho(\vec{r}^D)]$$

$$E = E[N, v_{\text{ext}}(\vec{r}^D)]$$

VEJA ANEXO I

• VAMOS ENTÃO DERIVAR EXPRESSÕES PARA dE :

PARA: $x = x(y, z)$

ENTÃO:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

DE FORMA ANALÓGICA:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v_{\text{ext}}} dN + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v_{\text{ext}}}\right)_N \delta v_{\text{ext}} d\vec{r}^D \quad (2)$$

E

$$dE = \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho}\right)_{v_{\text{ext}}} \delta \rho d\vec{r}^D \quad (3)$$

• SUBSTITUINDO (1) EM (3) E IGUALANDO COM (2):

$$dE = \int \mu \delta \rho d\vec{r}^D = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v_{\text{ext}}} dN + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v_{\text{ext}}}\right)_{v_{\text{ext}} N} \delta v_{\text{ext}} d\vec{r}^D$$

• VAMOS CONSIDERAR QUE $v_{\text{ext}} \Rightarrow$ CONSTANTE:

$$\mu \int \delta \rho(\vec{r}^D) d\vec{r}^D = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v_{\text{ext}}} dN$$

$$dN \leftarrow \int \delta \rho(\vec{r}^D) d\vec{r}^D = N$$

(2)

ENIAO.

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v_{ext}}$$

* EQUAÇÃO FUNDAMENTAL DA DFT CONCEPTUAL

INTERPRETAÇÃO DE μ :

ESTUDOS COM PARANDO A ENERGIA TOTAL DE ÁTOMOS COM ENERGIAS DE IONIZAÇÃO E AFINIDADES ELETRÔNICAS, LEVARAM AO ESTABELECIMENTO DE UM CONCEITO DE ELETRONEGATIVIDADE (χ) ATRAVÉS DA RELAÇÃO:

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

• EM ÁTOMOS ISOLADOS:
 $v_{ext} = \text{cte}$

ALÉM DISTO, A ESCALA DE ELETRONEGATIVIDADE DE MULLIKEN FOI INTERPRETADA COMO UM CASO PARTICULAR DESTA EQUAÇÃO:

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

$I \Rightarrow$ 1ª ENERGIA DE IONIZAÇÃO
 $A \Rightarrow$ AFINIDADE ELETRÔNICA

CONCLUSÃO:

- 1) $-\mu$ PODE SER INTERPRETADO COMO ELETRONEGATIVIDADE ($\mu = -\chi$).
- 2) EXISTEM TRABALHOS ASSOCIANDO O CONCEITO DE ELETRONEGATIVIDADE COM POTENCIAL QUÍMICO. ENTÃO μ PODE SER ASSOCIADO A UM POTENCIAL QUÍMICO ELETRÔNICO.

3) SENDO ASSIM, μ CARACTERIZA A TENDÊNCIA DOS ELÉTRONS ESCAPAREM DE SISTEMAS EM EQUILÍBRIO.

2. ALGUNS CONCEITOS

1) POTENCIAL QUÍMICO ELETRÔNICO (-ELETRONEGATIVIDADE):

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

PERMITE O CÁLCULO DA ELETRONEGATIVIDADE PARA QUALQUER SISTEMA: ÁTOMOS, MOLECULAS, IONS, ETC.

2) DUREZA (η)

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V_{ext}} = - \left(\frac{\partial \chi}{\partial N} \right)_{V_{ext}} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V_{ext}}$$

3) FUNÇÃO ELETRÔNICA DE FUKUI ($f(\vec{r}^0)$):

$$f(\vec{r}^0) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial S_{V_{ext}}(\vec{r}^0)} \right) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S_{V_{ext}}(\vec{r}^0)} \right)_N$$

4) MOLEZA (S)

$$S = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V_{ext}}$$

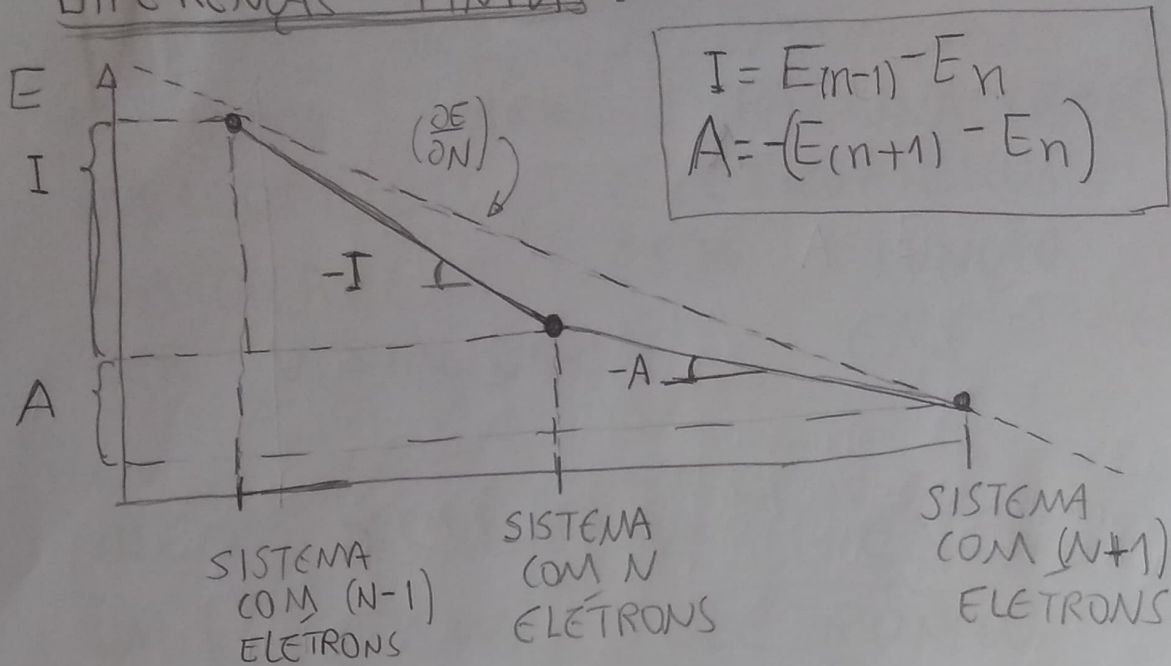
5) ÍNDICE DE ELETROFILICIDADE (ω)

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

PROBLEMAS:

HA VÁRIAS PROPOSTAS PARA CALCULAR ESTAS QUANTIDADES

DIFERENÇAS FINITAS:



MÉTODO DA DIFERENÇA FINITA:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\text{ext}} \approx \frac{(E_{n+1} - E_n) + (E_n - E_{n-1})}{2} = \frac{-A - I}{2} = \frac{-(I+A)}{2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{\text{ext}} \approx I - A \quad (\text{DIFERENÇA ENTRE AS INCLINAÇÕES EM } E(N))$$

$\chi \approx \frac{(I+A)}{2}$	} CORRESPONDE À ESCALA DE ELETRONEGATIVIDADE DE MULLIKEN, EM 1934. } CORRESPONDEM ÀS DEFINIÇÕES SUGERIDAS POR PEARSON, EM 1963.
$\eta \approx I - A$	
$S \approx \frac{1}{I - A}$	

POR SUA VEZ, A FUNÇÃO DE FUKUI
 É USADA PARA RACIONALIZAR ATAQUES
 NUCLEOFÍLICOS, ELETROFÍLICOS E
 RADICAIS. ESTA FUNÇÃO PODE
 SER VISUALIZADA EM GRÁFICOS.

ALÉM DISTO, A ENERGIA DE
 UM SISTEMA ELETRÔNICO PODE
 SER ESCRITA COMO (EXPANSÃO EM 2ª ORDEM):

$$E[N, \psi_{\text{ext}}] = N\mu - \frac{1}{2} N^2 \eta + \int \psi_{\text{ext}}(\vec{r}^D) [\rho(\vec{r}^D) - N f(\vec{r}^D)] d\vec{r}^D \\
 - \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}^D) \rho(\vec{r}^{D'}) \omega(\vec{r}^D, \vec{r}^{D'}) d\vec{r}^D d\vec{r}^{D'}$$

$\omega(\vec{r}^D, \vec{r}^{D'}) = D$ FUNÇÃO DE RESPOSTA

REAGENTES DE DIELS-ALDER (B3LYP/6-316(d))

	μ (eV)
$(CN)_2C=C(CN)_2$	-7.04
$CH_2=C(CN)_2$	-5.64
$CH_2=CH_2$	-3.37
$CH_2=CHN(CH_3)_2$	-1.85

ACCEPTORES DE
ELECTRONS MAIS
FORTES

DOADORES DE
ELECTRONS MAIS
FORTES

	ω (eV)
$(CN)_2C=C(CN)_2$	5.96
$CH_2=C(CN)_2$	2.82
$CH_2=CH_2$	0.73
$CH_2=CHN(CH_3)_2$	0.27

ELETRÓFILOS
MAIS FORTES

NUCLEÓFILOS
MAIS FORTES