

# IMPLEMENTACIÓN DE LA APROXIMACIÓN “FROZEN MOLECULAR ORBITAL” EN EL CÁLCULO DE ÍNDICES DE REACTIVIDAD ESTÁTICOS DE SISTEMAS PERIÓDICOS A NIVEL DE CÁLCULO DFT-PBC. MODIFICACIÓN DEL SOFTWARE UCA-FUKUI Y PRIMERAS APLICACIONES EN SUPERFICIES DE SÓLIDOS CRISTALINOS.

Sánchez-Márquez, J, Zorrilla, D. El grupo es SCEM (FQM-166) y el departamento de Química-Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz.

En 1952, K. Fukui publicó el artículo titulado “Una teoría molecular de la reactividad en hidrocarburos aromáticos”, aunque estas ideas no fueron bien acogidas en ese momento, más tarde compartió el Premio Nobel de Química con R. Hoffmann por su trabajo en los mecanismos de reacción. El trabajo de Hoffman se centró en crear un conjunto de reacciones orgánicas pericíclicas, basadas en la simetría orbital, que publicó junto con R. B. Woodward, en el artículo titulado “La conservación de la simetría orbital”.

En el trabajo de Fukui se estudiaron los orbitales frontera, y en particular los efectos del Orbital Molecular Ocupado Más Alto (HOMO) y el Orbital Molecular No Ocupado Más Bajo (LUMO) sobre los mecanismos de reacción, lo que llevó a que se llamara Teoría del Orbital Molecular Frontera, que utilizó para comprender mejor las conclusiones de las reglas de Woodward-Hoffmann. La teoría de los orbitales frontera dió lugar a la “Frozen Molecular Orbital Aproximación” (FMOA) que consiste en considerar que los orbitales moleculares cambian poco al ionizar positiva o negativamente la molécula (solo cambia su ocupación). Esta idea simplifica en gran medida el cálculo de índices de reactividad locales (derivadas sucesivas de la energía y la densidad con respecto al número total de electrones) que son muy usados en la interpretación y predicción de la reactividad química.

La aproximación FMO es ampliamente usada en el cálculo de índices de reactividad (por ejemplo los índices de Fukui o dual-descriptor) de sistemas moleculares no periódicos. El salto a sistemas periódicos como sustancias cristalinas o superficies de sólidos, en la mayoría de los casos, no se ha realizado por la complejidad de los cálculos. En el presente proyecto se ha modificado el software UCA-FUKUI que

ya tiene implementada la aproximación FMO en sistemas moleculares no periódicos para que lea los orbitales moleculares generados con el programa Gaussian con la metodología “Periodic Boundary Conditions”, que permite realizar un cálculo con condiciones de contorno periódicas (permite tratar sistemas periódicos infinitos), en el marco de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT-PBC), además de otras magnitudes necesarias para el cálculo (integrales moleculares de solapamiento, ...) y que calcule los correspondientes índices de reactividad para la celda unidad del sistema periódico bajo estudio. Además, se ha aplicado a varios sistemas para comprobar que el programa funciona correctamente, en una serie de casos simples y bien conocidos donde sean relativamente fáciles de interpretar los resultados del cálculo.

En este trabajo se ha diseñado de un código informático para el cálculo de descriptores de reactividad de sistemas periodicos infinitos, en concreto, para determinar estos índices en la superficie de sólidos cristalinos. Se ha modificado el software UCA-FUKUI (ver Fig. 1), que consiste en un programa de cálculo de reactividad molecular desarrollado en nuestro laboratorio, y se ha implementado el código informático en la forma de un nuevo módulo de cálculo. Esto ha permitido realizar los calculos de índice de reactividad correspondientes. Se han calculado varias estructuras de prueba (MgO, CaO y Al2O3) con la metodología DFT-PBC. En todos los casos, las condiciones de contorno periodicas se aplicaron en dos dimensiones, tomando en la dimensión no periodica entre dos y cuatro capas del solido cristalino (ver Figs. 2 y 3 izquierda). Después de optimizar estas estructuras se obtuvieron los orbitales moleculares y las integrales de solapamiento con el funcional de la densidad PBE/PBE y la base 6-311G(d,p).

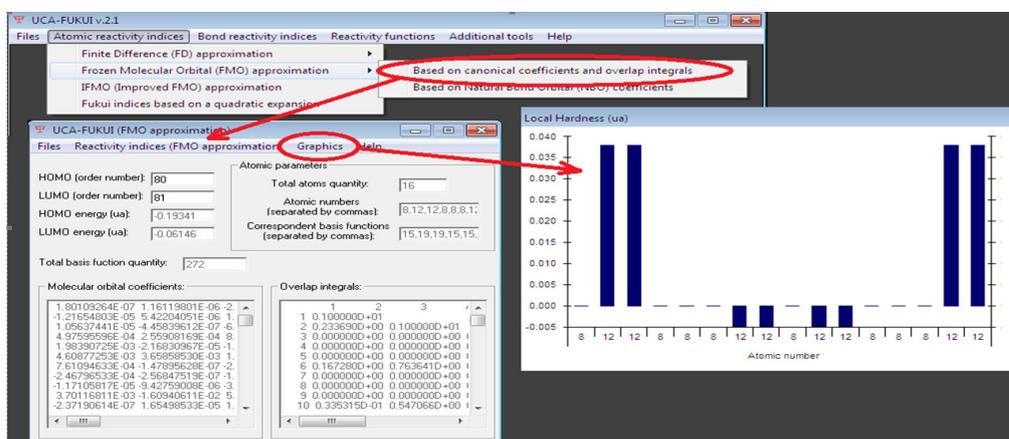
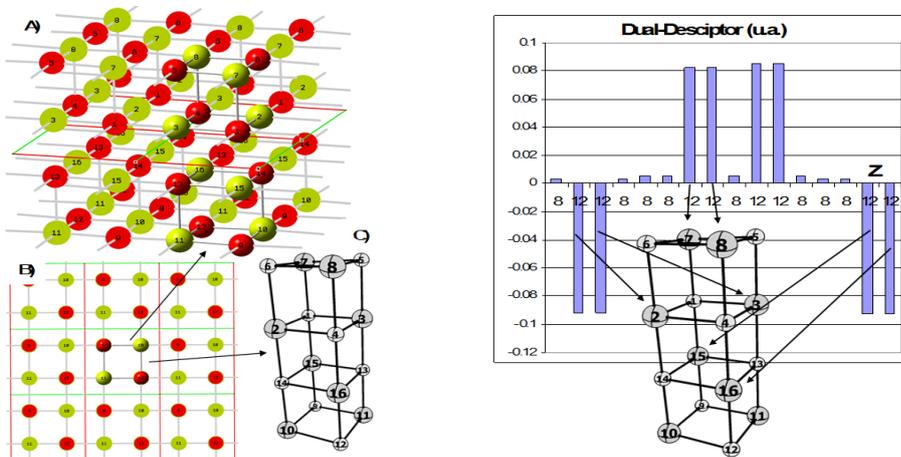


Figura 1. Software UCA-FUKUI modificado para realizar los cálculos de este trabajo. Los datos que se observan en el programa corresponden al ejemplo MgO utilizado en este estudio.

## Después de optimizar estas estructuras se obtuvieron los orbitales moleculares y las integrales de solapamiento con el funcional de la densidad PBE/PBE y la base 6-311G(d,p).

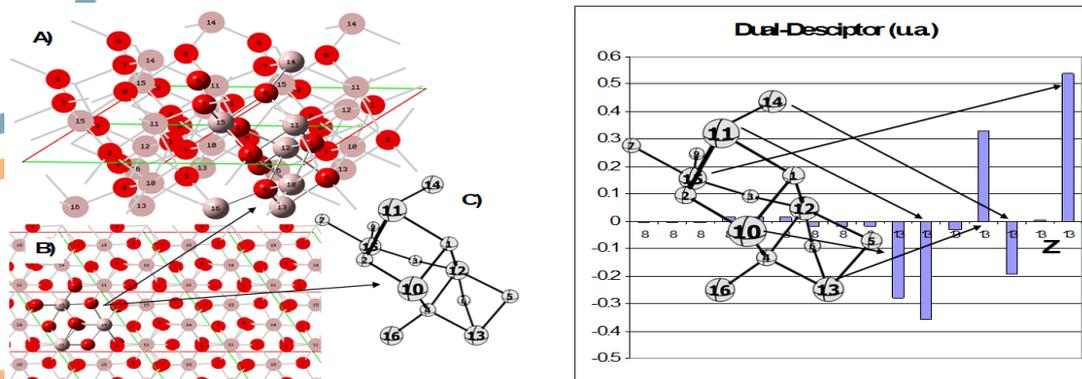


**Figura 2.** Cálculo del índice dual-descriptor para una lámina de MgO de 4 capas de espesor. A la derecha puede verse que los metales Mg7 y Mg8 de la superficie son más electrófilos que los de capas internas.

Se calcularon los descriptores de reactividad (ver Figs. 2 y 3 derecha) en las geometrías de equilibrio, y para esto el programa requirió leer los orbitales moleculares y las integrales moleculares obtenidos con la metodología DFT-PBC que fueron calculados con anterioridad.

El objetivo del proyecto ha sido alcanzado en su totalidad puesto que el software que se pretendía desarrollar ha sido construido y se ha podido estudiar sistemas periódicos

como sustancias cristalinas o superficies de sólidos desde un punto de vista computacional. En lo que respecta a su aportación a beneficiar a otras líneas prioritarias del Instituto, es bastante evidente que el desarrollo de una metodología de cálculo capaz de dar soporte teórico (desde el campo de la mecánica cuántica) a otras líneas de investigación del Instituto, con perfiles mucho más experimentales, tiene un potencial muy alto.



**Figura 3.** Cálculo del índice dual-descriptor para una lámina de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 5 capas de espesor. A la derecha puede verse como los metales de la superficie son más reactivos que los de capas internas.



El Dr. Jesús Sánchez Márquez se licenció en Química por la Universidad de Cádiz (1998). Tras realizar el curso de doctorado “Química Teórica y Computacional” en la universidad de Valencia realizó su tesis doctoral en la Universidad de Cádiz (2005). Actualmente pertenece al grupo de investigación SCeM y está trabajando como profesor sustituto interino en el departamento de Química-Física. Su línea de investigación principal está centrada en el desarrollo de nuevos modelos teóricos de reactividad dentro del marco del DFT (Density Functional Theory) conceptual, en la definición de nuevos descriptores, la aplicación de estos parámetros a reacciones de interés y el desarrollo de nuevo software de computación.