

## CAPÍTOL 2

# Mètodes teòrics aplicats a la catàlisi homogènia

### 2.1 Teoria del funcional de la densitat

#### 2.1.1 Introducció

La teoria del funcional de la densitat (DFT) representa una forma alternativa a la dels mètodes *ab initio* convencionals d'introduir els efectes de la correlació electrònica en la resolució de l'equació de Schrödinger electrònica<sup>1</sup>. D'acord amb la DFT, l'energia de l'estat fonamental d'un sistema polieletrònic pot expressar-se com una funció de la densitat electrònica, i de fet, l'ús de la densitat electrònica enlloc de la funció d'ona pel càlcul de l'energia constitueix la base fonamental de la DFT. Malauradament, l'expressió matemàtica exacta que relaciona l'energia amb la densitat electrònica no es coneix i és necessari recórrer a expressions aproximades. Aquestes expressions acostumen a proporcionar resultats sorprenentment bons si es consideren les aproximacions que es realitzen. El principal inconvenient d'aquests mètodes es troba en el fet que per aquells sistemes en que la DFT dóna

resultats erronis no hi ha forma sistemàtica de millorar-los. Tot i això, els mètodes basats en la DFT s'han popularitzat en l'última dècada ja que permeten el tractament de sistemes d'una certa mida, i en especial de complexos de metalls de transició.

### 2.1.2 Teoremes de Hohenberg i Kohn

La teoria DFT neix del treball realitzat per Hohenberg i Kohn<sup>2</sup> l'any 1964, els quals van formular i demostrar els dos teoremes que porten el seu nom. Ambdós van considerar un sistema de  $N$  electrons descrit per l'hamiltonià no relativista,  $H$

$$H = T + U_{ee} + V_{ext} \quad (2.1)$$

Els termes són, respectivament, l'energia cinètica dels electrons ( $T$ ), el potencial d'interacció electró-electró ( $U_{ee}$ ) i el potencial d'interacció nucli-electró ( $V_{ext}$ ) que és el potencial sobre els electrons i degut als nuclis de càrrega  $Z_{\alpha}$ . Com que aquest potencial és un operador local multiplicatiu, es podrà expressar el seu valor mig com un funcional de la densitat electrònica  $\rho$ , segons

$$V_{ext}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) * v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.2)$$

El primer teorema de Hohenberg i Kohn estableix que l'energia de l'estat fonamental no degenerat d'un sistema de  $N$  electrons es troba totalment determinada per la seva densitat electrònica, és a dir, hi ha una

correspondència biunívoca entre  $v(\mathbf{r})$  (i d'aquí l'hamiltonià) i la densitat de l'estat fonamental. Per tant, la funció d'ona de l'estat fonamental i totes les propietats associades a aquest hamiltonià vindran determinades per aquesta densitat electrònica. A més, el valor propi de cada operador de l'equació (2.1) serà també un funcional únic de la densitat i així, podrem parlar de  $T[\rho]$  i  $U_{ee}[\rho]$ . Aquests dos termes s'agrupen generalment en l'anomenat funcional universal,  $F[\rho]$ :

$$F[\rho] = T[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (2.3)$$

L'energia es divideix en diversos termes:

$$E[\rho] = T[\rho] + U_{cl}[\rho] + \bar{E}_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.4)$$

$U_{cl}[\rho]$  és la repulsió electró-electró, mentre que  $T[\rho]$  i  $\bar{E}_{xc}[\rho]$  són respectivament, l'energia cinètica i l'energia d'intercanvi i correlació.

### 2.1.3 Equacions de Kohn-Sham

Kohn i Sham<sup>3</sup> van proposar una solució per tal d'aproximar  $T[\rho]$  a través d'un mètode autoconsistent emprant orbitals monoelectrònics. En aquest mètode es considera un sistema de referència de  $N$  electrons sense interacció amb l'hamiltonià separable

$$H_s = \sum h_s(\mathbf{r}_i), \quad h_s = -1/2 \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \quad (2.5)$$

Aquí  $v_s$  és tal que la densitat electrònica de l'estat fonamental d'aquest sistema de referència és igual a la densitat electrònica del sistema real. El funcional d'energia cinètica,  $T[\rho]$ , es divideix en una part purament cinètica,  $T_s[\rho]$ , corresponent al sistema de referència sense interacció definit per (2.5) i una part de correlació,  $T_c[\rho]$ , segons

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] \quad (2.6)$$

Així, el funcional universal queda com

$$F[\rho] = T_s[\rho] + U_{cl}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.7)$$

On  $E_{xc}[\rho]$  és l'energia d'intercanvi i correlació definida per l'expressió

$$E_{xc}[\rho] = \bar{E}_{xc}[\rho] + T_c[\rho] \quad (2.8)$$

Emprant les equacions i reescrivint l'equació d'Euler-Lagrange com

$$\mu = v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + (\delta T_s[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r})) \quad (2.9)$$

$v_{\text{eff}}$  és el potencial efectiu de Kohn-Sham.

El fet de considerar l'equació (2.9) amb la restricció  $N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  fa que aquesta sigui idèntica a l'equació d'Euler associada al sistema de referència sense interacció si el potencial extern  $v_s(\mathbf{r})$  és igual al potencial

efectiu  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ . Així, enlloc de resoldre l'equació (2.9), podem reproduir la densitat exacta resolent el sistema de  $N$  equacions monoelectròniques.

A la pràctica, les funcions pròpies de l'operador de Kohn-Sham, s'expressen com la combinació lineal de funcions de base atòmiques, és a dir, com un orbital molecular:

$$\Phi_i = \sum c_{ui} * X_u \quad (2.10)$$

En l'esquema DFT, les integrals s'han de resoldre numèricament i en molts casos, aquest és un procés molt costós. Alguns programes aproximen la densitat electrònica com a una combinació lineal d'un conjunt de funcions de base auxiliars:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum a_k f_k(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

Aquest mètode seria exacte si coneguéssim  $E_{\text{xc}}$  de manera exacta. Al no conèixer el seu valor, s'està obligat a fer aproximacions. En els darrers 15 anys, s'han desenvolupat un gran nombre d'aproximacions a  $E_{\text{xc}}$ <sup>4</sup> com per exemple, l'anomenada aproximació de la densitat local (LDA) o bé la correcció de gradients (GGA).

#### **2.1.4 Aproximació de la densitat local**

Aquesta aproximació considera que estem davant d'un gas uniforme d'electrons, la qual cosa permet tractar de manera independent

la part de correlació i la part d'intercanvi. Així podem considerar l'energia d'intercanvi d'un gas uniforme d'electrons en termes de la densitat electrònica. Per calcular la part de correlació existeixen diverses parametritzacions com la desenvolupada per Vosko, Wilk i Nusair (VWN)<sup>5</sup>, que es basa en simulacions de Monte Carlo.

### **2.1.5 Correccions de gradient**

El fet de no considerar les fluctuacions locals que tenen lloc en la densitat electrònica resta exactitud al mètode LDA. És possible descriure millor aquestes fluctuacions introduint el gradient de la densitat en el funcional. Això és el que s'anomena correcció de gradient. Els mètodes que utilitzen aquest tipus de correcció s'anomenen aproximacions generalitzades de gradient (GGA)<sup>4</sup> i consideren que el terme  $E_{xc}$  depèn del gradient de la densitat, a més de dependre de la densitat. Generalment aquestes aproximacions parteixen del funcional d'intercanvi local al qual hi afegeixen termes de correcció en gradient. Com a exemple de funcional d'intercanvi tenim el de Becke<sup>6</sup> de 1988. També es poden afegir correccions de gradient al funcional de correlació de l'aproximació local. Com a exemple tenim els funcionals de Perdew de 1986 (P86)<sup>7</sup> i 1991 (PW91)<sup>8</sup> i el de Lee, Yang i Parr (LYP)<sup>9</sup>.

Avui en dia, cada vegada són més populars els funcionals híbrids com el B3LYP<sup>4</sup>. El fet d'escollir un funcional o bé un altre, depèn molt de la propietat o sistema que es vulgui estudiar<sup>10,11</sup> i cap funcional és perfecte per tots els casos.

### 2.1.6 Avantatges i inconvenients de la DFT

Els principals avantatges que ofereix aquest mètode respecte al HF són: (i) s'obtenen bones geometries, bons moments dipolars, excel.lents freqüències vibracionals i una bona estimació termoquímica i de les barreres de reacció amb un cost similar al del HF, introduint correlació electrònica a un cost molt reduït; (ii) la DFT proporciona excel.lents resultats per a molècules tradicionalment mal descrites a nivell HF (FOOF, FON, metalls de transició...). És el mètode més emprat actualment per a tractar sistemes organometàl.lics i bioinorgànics.

Com a inconvenients principals cal dir que tracta de forma incorrecta en general: (i) els sistemes amb un únic electró (ja que l'energia de correlació-intercanvi és diferent a zero); (ii) sistemes amb enllaços febles com complexos de van der Waals i complexos de transferència de càrrega; (iii) dissociació d'enllaços en espècies iòniques radicalaries en les que la càrrega i l'espín estan separats en diferents fragments o localitzats en el mateix fragment. D'altra banda, el tractament d'estats excitats i estats multideterminantals és formalment incorrecte, si bé s'han desenvolupat estratègies que permeten tractar-los de forma aproximada. El principal inconvenient de la DFT es troba en el fet que, si el potencial de correlació-intercanvi emprat no dona els resultats esperats, no hi ha forma sistemàtica de millorar-los. El treball actual de molts científics és intentar millorar aquests potencials ja existents per tal de que en un futur pròxim, el químic teòric disposi d'un procediment per tal de millorar els càlculs DFT de forma sistemàtica, passant per diversos nivells d'aproximació<sup>12</sup>.

## 2.2 Mètodes híbrids MQ/MM

Els mètodes híbrids MQ/MM intenten superar les limitacions dels mètodes de la mecànica quàntica (MQ) i la mecànica molecular (MM) tot emprant les seves descripcions a diferents parts d'una molècula. Així, les parts *difícils*, aquelles que contenen àtoms no parametritzats en MM, interaccions poc freqüents o àtoms que participen directament en l'estat de transició o centre actiu d'una reacció, són calculades amb la metodologia de la MQ, mentre que les parts *fàcils*, que contenen àtoms ben parametritzats i interaccions simples, es calculen per la via més econòmica que ofereix la MM. L'energia total del sistema es calcula com la suma de l'energia de la part calculada amb mètodes quàntics ( $E_{MQ}(MQ)$ ), l'energia de la part calculada amb mètodes de la MM ( $E_{MM}(MM)$ ) i les energies d'interacció entre les dues parts calculades amb els dos mètodes ( $E_{MQ}(MQ/MM)$  i  $E_{MM}(MQ/MM)$ ).

El terme  $E_{MQ}(MQ/MM)$  té en compte l'efecte que tenen els àtoms representats a la part de MM sobre l'energia quàntica del sistema. En el cas dels complexos dels metalls de transició es tracta bàsicament dels efectes electrònics dels substituents dels lligands sobre el centre metàl·lic. Com que els àtoms dels substituents dels lligands no formen part del càlcul quàntic, aquest efecte es pot introduir d'alguna altra manera i la seva reproducció dóna lloc a diferents formalismes. Un dels més simples es basa en situar càrregues electrostàtiques a les posicions dels àtoms de la part de MM<sup>13</sup>, mentre que altres, més elaborats, hi situen orbitals localitzats<sup>14-17</sup>.



El terme  $E_{MM}(MQ/MM)$  compta l'efecte que tenen els àtoms de la part calculada quànticament sobre l'energia MM del sistema. En el cas dels complexos dels metalls de transició, aquest terme serà bàsicament l'efecte del metall sobre els àtoms de la part de MM a causa de la seva grandària. Per tal de calcular-lo, es parametritzen els àtoms de la part quàntica amb el mateix camp de forces que s'utilitza en la part de MM.

Una generació recent de mètodes MQ/MM integra càlculs de MQ i MM en un mateix cicle d'optimització. És a dir, en un procés iteratiu, la geometria de la part quàntica es corregeix per tal de tenir en compte els efectes dels àtoms de la part de mecànica molecular i la geometria resultant és la que obté el millor compromís entre la distribució òptima segons la part MQ i l'òptima segons la part de MM<sup>18-21</sup>.

### 2.2.1 El mètode híbrid IMOMM

El mètode híbrid IMOMM, desenvolupat per Maseras i Morokuma<sup>22-25</sup>, està especialment indicat per a l'aplicació a problemes tractats habitualment amb mètodes *ab initio* ja que intenta reduir la introducció de nous paràmetres i el nombre de variables geomètriques tant com sigui possible.

Aquest mètode ignora la contribució quàntica directa a l'energia provinent de la interacció de les parts *ab initio* i MM ( $E_{MQ}(MQ/MM)$ ), és a dir, no introdueix els efectes electrònics dels lligands. L'efecte dels lligands sobre la geometria descrita a la part MQ s'introdueix de manera indirecta per les distorsions de geometria que indueixen. D'una banda això suposa un error ja que suprimim les contribucions electròniques

dels àtoms de la part MM. Però de l'altra, això ens permet separar els efectes electrònics dels estèrics. Un dels punts forts del mètode híbrid IMOMM és la reproducció dels efectes estèrics entesos com els requeriments espaials imposats pels lligands com a conseqüència de la seva grandària<sup>26</sup>.

## **2.3 Models de solvatació aplicats en mecànica quàntica**

### **2.3.1 Introducció**

Avui en dia els mètodes de la mecànica quàntica permeten una descripció molt detallada de les propietats fisicoquímiques de molècules o conjunts moleculars aïllats en fase gas. No obstant, la major part de les reaccions químiques es donen en medis condensats, majoritàriament en estat líquid i en estat sòlid.

Un líquid és una fase condensada on les interaccions intermoleculars entren en competició amb el moviment molecular que augmenta el desordre. Per tant, és evident que l'energia d'interacció entre molècules és clau per tal de determinar les propietats del líquid i els efectes del dissolvent sobre un solut o un procés reactiu determinat. El nombre de partícules per a una reproducció realista d'una dissolució ha de ser molt gran. Això limita en un principi l'aplicació directa de metodologies quàntiques, però a més a més, implica la necessitat d'introduir promitjos estadístics per tal de tenir en compte l'enorme nombre de possibles configuracions del sistema. D'aquesta manera podem dir que amb l'ús de mètodes mecano-quàntics podem descriure

en general d'una forma molt acurada el solut, però de forma molt aproximada el dissolvent<sup>27</sup>.

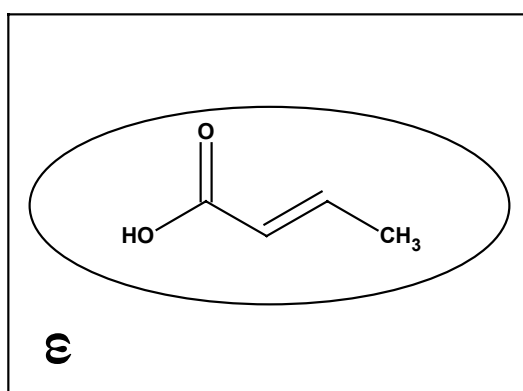
Les formes d'abordar resolucions operatives es poden agrupar en tres tipus de models: (i) models discrets, que descriuen el dissolvent a escala molecular; (ii) models continus, que el descriuen com un continu dielèctric polaritzable; (iii) models semicontinus, on es combinen les dues descripcions anteriors.

De tots els models existents, el que s'ha utilitzat en alguns dels estudis que es presenten en aquesta tesi, és el model continu.

### 2.3.2 Models continus

En aquests models el dissolvent es considera com un medi continu dielèctric i polaritzable dins del qual s'inclou el solut en una cavitat preparada *ad hoc* (veure Esquema 2.1). Generalment, el continu es caracteritza per la constant dielèctrica,  $\epsilon$ , del dissolvent que representa. La distribució de càrrega del solut és la font de la polarització del dielèctric i així, es produeix una interacció de tipus electrostàtic entre la distribució de càrrega del solut i el dielèctric polaritzat.

**Esquema 2.1. Solut dintre d'una cavitat en presència d'un dissolvent continu**



Un aspecte clau del model continu és la definició adoptada per a definir la cavitat. En principi una cavitat ideal hauria de reproduir la forma del solut i incloure la seva distribució de càrrega completa, així com excloure els espais que pot ocupar el dissolvent. Si la cavitat és massa gran els efectes de la solvatació estan amortiguats; però si és massa petita poden produir-se greus errors en l'avaluació de l'energia d'interacció com a conseqüència de la proximitat de part de la densitat de càrrega del solut als límits de la cavitat. Les formes més utilitzades són les de figures regulars, (esferes, elipsoides i cilindres), i les de formes moleculars (superposició d'esferes de van der Waals)<sup>28</sup>.

## Referències

- 1- Parr, R.G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York, Oxford University Press, **1989**.
- 2- Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B.* **1964**, *136*, 864.
- 3- Kohn, W.; Sham, L.J. *Phys. Rev. A.* **1965**, *140*, 1133.
- 4- Gill, P.M.W. Density Functional Theory (DFT), Hartree-Fock (HF), and the Self-consistent Field. *Encyclopedia of Computational Chemistry*; von Ragné Schelyer, P., Ed.; Wiley: New York, **1998**.
- 5- Vosko, S.H. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- 6- Becke, A.D.; *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098.
- 7- Perdew, J.P. *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8822.
- 8- Perdew, J.P.; Chevary, J.A.; Vosko, S.H.; Jackson, K.A.; Pederson, M.R.; Singh, D.J.; Fiolhais, C.L. *Phys. Rev. B.* **1992**, *46*, 6671; Erratum, *Phys. Rev. B.* **1993**, *48*, 4978.
- 9- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
- 10- Hu, C.H.; Chong, D.P. Density Functional Applications. *Encyclopedia of Computational Chemistry*; von Ragné Schelyer, P., Ed.; Wiley: New York, **1998**.
- 11- Koch, W.; Hertwig, R. H. Density Functional Applications to Transition Metal Problems. *Encyclopedia of Computational Chemistry*; von Ragné Schelyer, P., Ed.; Wiley: New York, **1998**.
- 12- Andrés J.; Beltrán, J. (editors). *Química Teórica y Computacional*; Castelló de la Plana: Publicacions de la Universitat Jaume I, D.L. **2000**.
- 13- Bakowies, D.; Thiel, W. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10580.

- 14- Thery, V.; Rinaldi, D. Rivail, J.-L.; Maigret, B.; Ferenczy, G.G. *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 269.
- 15- Tuñon, I.; Martins-Costa, M.T.C.; Millot, C.; Ruiz-López, M.F. Rivail, J.-L. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 19.
- 16- Tuñon, I.; Martins-Costa, M.T.C.; Millot, C.; Ruiz-López, M.F. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 3633.
- 17- Strnad, M.; Martins-Costa, M.T.C.; Millot, C.; Tuñon, I.; Ruiz-López, M.F.; Rivail, J.-L. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 3643.
- 18- Field, M.; Bash, A.; Karplus, M. *J. Comput. Chem* **1990**, *11*, 700.
- 19- Singh, U.C.; Kollman, P.A. *J. Comput. Chem* **1986**, *7*, 718.
- 20- Thompson, M.A.; *J. Chem. Phys.* **1995**, *99*, 4794.
- 21- Eurenium, K.P.; Chatfield, D.C.; Brooks, B.R.; Hodoscek, M. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60*, 1189.
- 22- Maseras, F.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem* **1995**, *100*, 2573.
- 23- Maseras, F. *A Computational Organometallic Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **2001**, pàg 159.
- 24- Maseras, F. *Chem. Commun.* **2000**, 1821.
- 25- Maseras, F. *Top. Organomet. Chem* **1999**, *4*, 165.
- 26- Barea Garcia, G. *Modelització Molecular de Complexos dels Metalls de Transició amb el Mètode Híbrid IMOMM*. Tesi Doctoral, Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, **2002**.
- 27- Rivail, J.L.; Rinaldi, D.; Ruíz-López, M.F. *Theoretical and Computational Models for Organic Chemistry* S.J. Formosihno et al. **1991**.
- 28- Silla, E.; Tuñon, I., Pascual-Ahuir. J.L. *J. Comput. Chem* **1991**, *12*, 1077.