

Introducción a la Química Computacional

Introducción a los cálculos de la estructura electrónica

¿Por qué hoy en día la Química Computacional es tan importante?

- Se puede utilizar para complementar experimentos o para predecir magnitudes
geometrias de equilibrio, momentos dipolares, frecuencias vibracionales, espectros,...
- Es una herramienta imprescindible en la dilucidación de mecanismos de reacción

Introducción a los cálculos de la estructura electrónica

Métodos de la química computacional

Tamaño del sistema ↑
Tiempo de cálculo ↓

Métodos basados en el formalismo de la mecánica clásica

Mecánica molecular: los electrones no se consideran como partículas individuales y el potencial total al que está sometida la molécula es una suma de potenciales de enlace, flexión, torsión, etc...

En esta aproximación es como si la molécula estuviese compuesta por un conjunto de bolas (los átomos) unidas por resortes (los enlaces).

Tamaño máximo del sistema a estudiar: millones de átomos.

Métodos basados en el formalismo de la mecánica cuántica

Semiempíricos: basados en la mecánica cuántica pero incluyen ciertos parámetros ajustables (normalmente datos experimentales) para simplificar el cálculo computacional y mejorar los valores teóricos obtenidos.

Tamaño máximo del sistema a estudiar: varios miles de átomos.

Ab initio: basados única y exclusivamente en las leyes de la mecánica cuántica.

Tamaño máximo del sistema a estudiar: cientos de átomos.

Machine learning: Es una técnica computacional que se usa en química.

Introducción a los cálculos de la estructura electrónica

Métodos basados en la mecánica cuántica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Ecuación de Schrödinger

-La ecuación de Schrödinger sólo se puede resolver exactamente para sistemas con 1 electrón. En las transparencias siguientes se analizarán en cierto detalle los métodos numéricos para calcular la Ψ y la E , así como las aproximaciones implicadas. En los apartados siguientes veremos:

- La aproximación de Born-Oppenheimer.
- El modelo de orbitales moleculares de Hartree-Fock (HF).
- Los métodos que incluyen correlación electrónica.

Introducción a los cálculos de la estructura electrónica

La aproximación de Born-Oppenheimer

Hamiltoniano para un sistema de muchos electrones:

$$\begin{aligned}\hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{\text{electrons}} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{\text{electrons}} \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j}^{\text{electrons}} \sum_j^{\text{electrons}} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A>B}^{\text{nuclei}} \sum_B^{\text{nuclei}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}\end{aligned}$$

-Los núcleos se mueven más lentamente que los electrones por lo que el movimiento electrónico y nuclear es separable. Lo que vamos a hacer es resolver la ecuación de Schrödinger electrónica (ecuación de abajo) para cada configuración nuclear.

$$\hat{H}^{el} \Psi^{el} = E^{el} \Psi^{el}$$

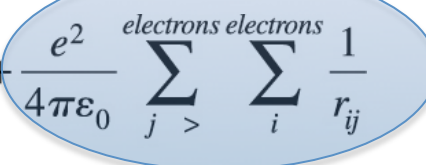
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{\text{electrons}} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{\text{electrons}} \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j>i}^{\text{electrons}} \sum_i^{\text{electrons}} \frac{1}{r_{ij}}$$

La superficie de energía potencial viene dada por la energía electrónica sobre todas las coordenadas nucleares posibles.

Introducción a los cálculos de la estructura electrónica

Modelo de orbitales moleculares de Hartree-Fock

-**Aproximación:** Cada electrón siente un campo medio debido a los $N-1$ electrones restantes.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{\text{electrons}} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{\text{electrons}} \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j>i}^{\text{electrons}} \sum_i^{\text{electrons}} \frac{1}{r_{ij}}$$


-Los electrones están confinados mediante funciones llamadas espinorbitales (producto de los orbitales moleculares y las funciones de espín).

-La función de onda total (antisimétrica) viene representada por un *determinante de Slater*.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \dots & \chi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \chi_n(N) \end{vmatrix}$$

Introducción a los cálculos de la estructura electrónica

Modelo de orbitales moleculares de Hartree-Fock

Obtención de los orbitales moleculares

-Para que la resolución de las ecuaciones sea más sencilla, los orbitales moleculares se expresan como combinaciones lineales de un conjunto de funciones base.


$$\psi_i = \sum_{\mu}^{\text{basis functions}} c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

-La ecuación anterior se llama *combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA)*

-Los coeficientes de los orbitales moleculares $c_{\mu i}$ se obtienen mediante un proceso variacional denominado *procedimiento del campo autoconsistente*.

Introducción a los cálculos de la estructura electrónica

Funciones de base

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{\text{basis functions}} c_{\mu i} \phi_{\mu}$$


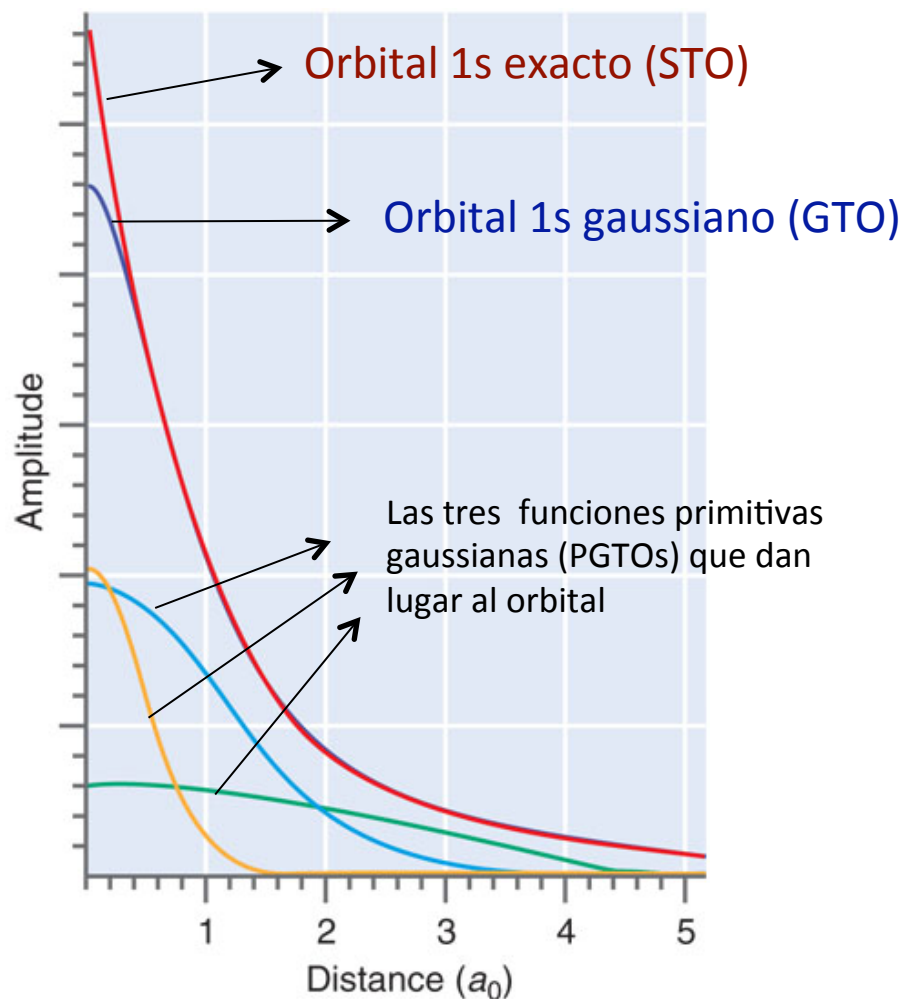
Cada uno de los orbitales atómicos ϕ_{μ} de tipo **gaussiano (GTO - Gaussian type orbital)** se suele construir como un conjunto de funciones primitivas gaussianas $\gamma(\alpha_a)$ (**PGTO - Primitive Gaussian type orbital**) que intentan reproducir los orbitales hidrogenoides también denominados Slater-type orbitals (**STO**).

$$\phi_{\mu} = \sum_{a=1}^M c_a \gamma(\alpha_a)$$

Los parámetros c_a y α_a son coeficientes de contracción y exponentes de la PGTO, respectivamente.

La razón de que se utilicen gaussianas en lugar de STOs es que no hay solución analítica a algunas integrales de tipo STO pero sí a las de tipo GTO, lo que hace que el tiempo de cálculo se incremente considerablemente.

Ejemplo: Base formada por tres funciones gaussianas para reproducir un orbital 1s del H



Esta función base (o simplemente base) se denomina STO-3G porque utilizamos 3 PGTOs para construir una GTO que emula una STO.

Introducción a los cálculos de la estructura electrónica

Limitaciones del método Hartree-Fock

El método Hartree-Fock no incluye la correlación electrónica, esto es, no considera el efecto que el movimiento de cada electrón pueda tener sobre los otros electrones.

Método Hartree-Fock para sistemas de capa abierta

Hablamos de sistemas de capa abierta cuando uno o varios de los OMs ocupados de mayor energía tiene sólo un electrón. Esto ocurre siempre para **moléculas de capa abierta**, esto es, para moléculas con un número de electrones impares y para algunas moléculas con electrones pares (por ejemplo, la molécula de oxígeno). En estos casos hay que modificar el método HF para que tenga en cuenta los espines de los electrones, de tal forma que en estos casos se denomina “unrestricted HF ó UHF)

Nomenclatura: Por ejemplo UHF/3-21G indica que vamos a utilizar el método UHF con la base 3-21G

Introducción a los cálculos de la estructura electrónica

Métodos que incluyen la correlación electrónica

1) Métodos ab initio:

Métodos multiconfiguracionales (MCSCF): Se utiliza más de un determinante de Slater para construir la función de onda. Por ejemplo: CASSCF y RASSCF

Métodos de interacción de configuraciones (CI):

- Con un solo determinante de referencia: considera algunas de las posibles excitaciones electrónicas, CIS (singles), CISD (singles and doubles), etc., utilizando la función de onda HF como referencia.

- Con varios determinantes de referencia (MRCI): Igual que la anterior pero utilizando la función de onda MCSCF como referencia.

Métodos de perturbacionales: considera correcciones debido a la repulsión electrónica de tipo perturbacional (pequeñas) en el hamiltoniano HF.

- Con un solo determinante de referencia: Función de onda HF más teoría de perturbaciones: MP2 (correcciones hasta segundo orden, MP3 (correcciones hasta tercer orden), etc...

- Con varios determinantes de referencia: Utiliza la función de onda MCSCF más la teoría de perturbaciones: CASPT2.

Métodos de coupled-cluster (CC): La función de onda HF incluye un factor que genera todos los posibles determinantes de Slater para un número determinado de excitaciones electrónicas: CCSD (con excitaciones sencillas y dobles, CCSD(T) (igual al anterior pero incluyendo las excitaciones triples de forma aproximada).

Introducción a los cálculos de la estructura electrónica

2) Métodos basados en el funcional de la densidad (DFT): estos métodos se basan en la densidad electrónica (que depende de sólo 3 coordenadas) en lugar de la función de onda que depende de $3N$ coordenadas, siendo N el número de átomos.

Tienen un coste computacional similar al método HF.

En los últimos años se han desarrollado un gran número de funcionales: BLYP, B3LYP, BB95, BPW91, etc...

Problema: son métodos semiempíricos puesto que utiliza parámetros en los funcionales para una mejor descripción de la densidad electrónica.

Métodos	Tamaño del sistema
HF y DFT	Cientos de átomos
MP2, CIS	Varias decenas de átomos

Nomenclatura: **Método de cálculo/Base**.

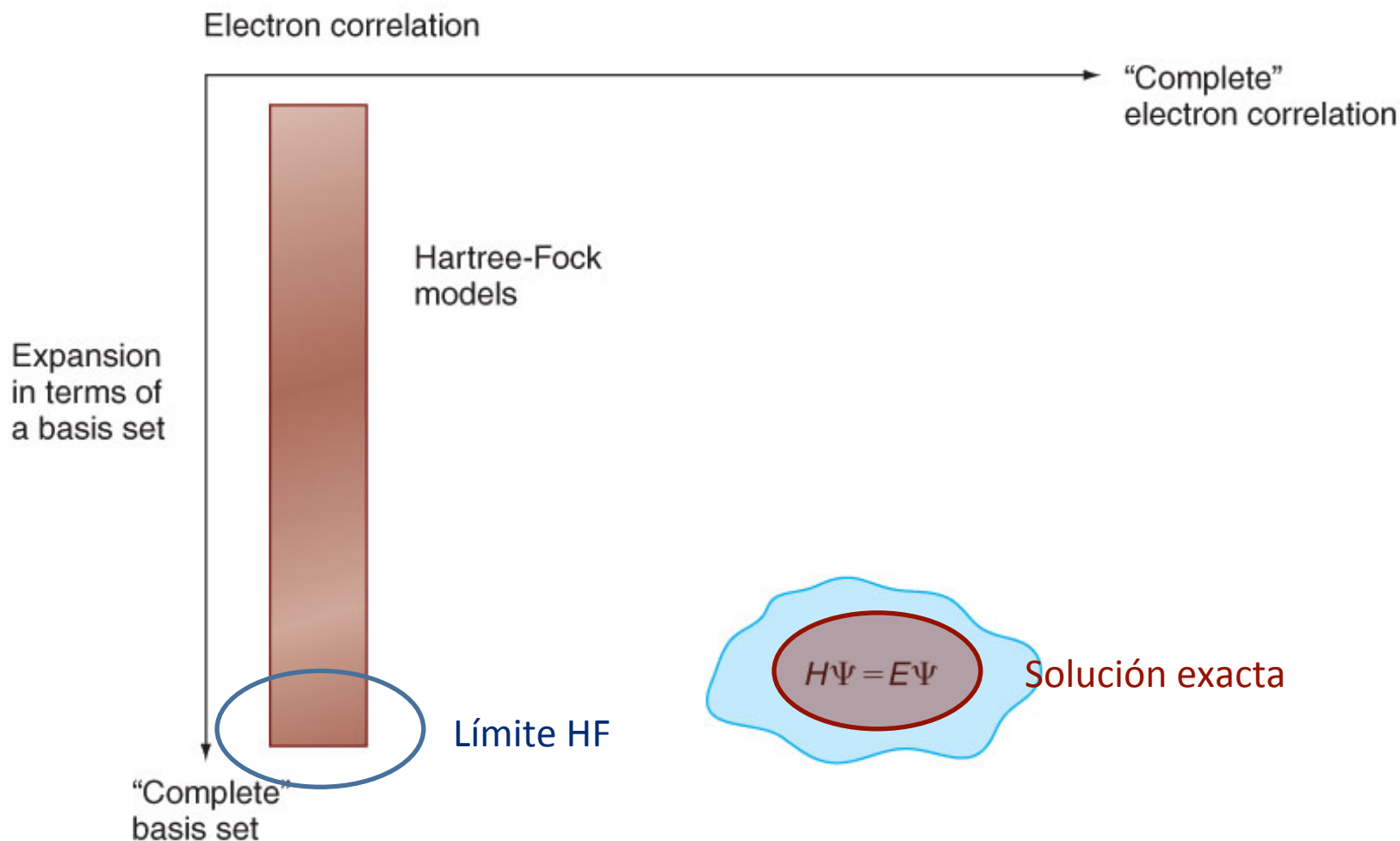
Ejemplos: MP2/6-31G** implica que utilizamos la base 6-31G** con el método MP2

BB95/STO-3G implica que utilizamos la base STO-3G con el método DFT denominado BB95

UB3LYP/3-21G implica que utilizamos la base STO-3G con el método DFT denominado B3LYP en un sistema de capa abierta (de ahí la U inicial).

Introducción a los cálculos de la estructura electrónica

Cuanto mayor sea el conjunto de bases y mayor sea el porcentaje de correlación electrónica incluidos, más nos acercaremos a la solución exacta de la EDS.



Introducción a la optimización geométrica

Geometrías de interés en la superficie de energía potencial:

Aquellas geometrías en las que el gradiente es cero.

Mínimos o geometrías de equilibrio: En estos puntos de la SEP todos los valores propios de la Hessiana son positivos.

Tipos de mínimos:

Global: La geometría con potencial más bajo de toda la SEP

Local: La geometría con potencial mas bajo en un zona determinada.

Intermedio reactivo: mínimo local poco estable.

Confórmeros: un conjunto completo de mínimos locales.

Puntos de silla: Uno o más valores propios de la Hessiana son negativos.

Tipos de puntos silla:

Primer orden: sólo un valor propio es negativo.

Segundo orden: dos valores propios negativos.

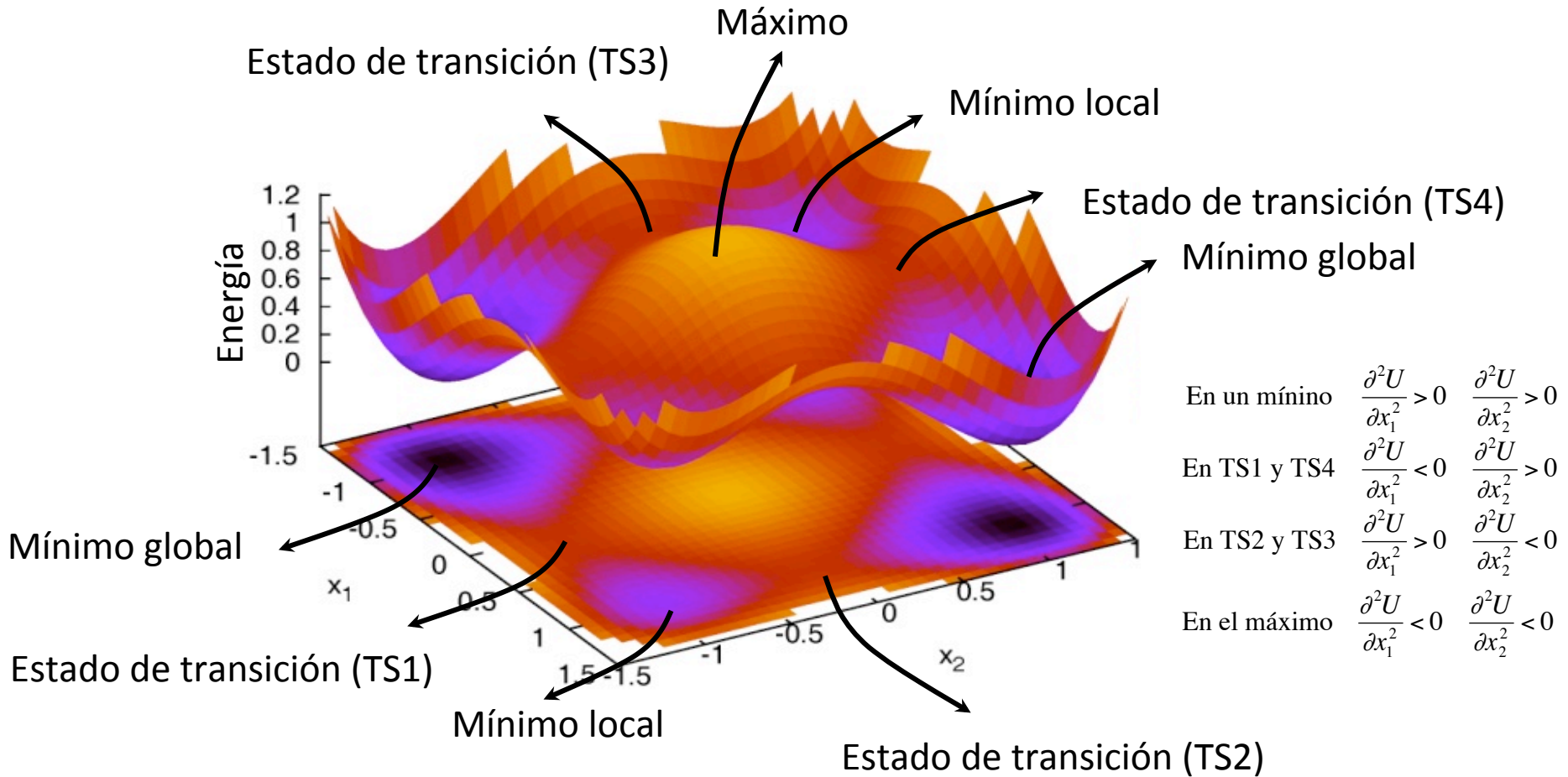
Estado de transición (TS): punto silla de orden 1 relevante en el estudio de una reacción.

Máximo: Todos los valores propios de la Hessiana son negativos.

Nota: la Hessiana es la matriz de segundas derivadas del potencial con respecto a las coordenadas (también se denomina matriz de constantes de fuerza).

Introducción a la optimización geométrica

Ejemplo: superficie de energía potencial, U , que es función de dos coordenadas x_1 y x_2 .



Introducción a la optimización geométrica

¿Cuándo sabemos que una geometría está optimizada?

Los algoritmos de optimización geométrica normalmente comprueban que se cumplen los siguientes criterios:

1) Los cambios sucesivos en geometría no deben de conducir a energías más bajas.

Sabemos que llegamos a un mínimo.

2) El gradiente es cercano a cero.

Minimizamos las fuerzas.

3) Las iteraciones sucesivas no deben de cambiar prácticamente la geometría.

Minimizamos los desplazamientos.

Otras consideraciones: en la optimización geométrica se debe de hacer uso de la simetría molecular siempre que sea posible.