

Introducción a la Química Computacional

Índice de contenidos

- Programas que se van a utilizar
- Introducción a los cálculos de la estructura electrónica
- Introducción a la optimización geométrica
- El programa Molden
- Cálculos de la estructura electrónica con Gaussian

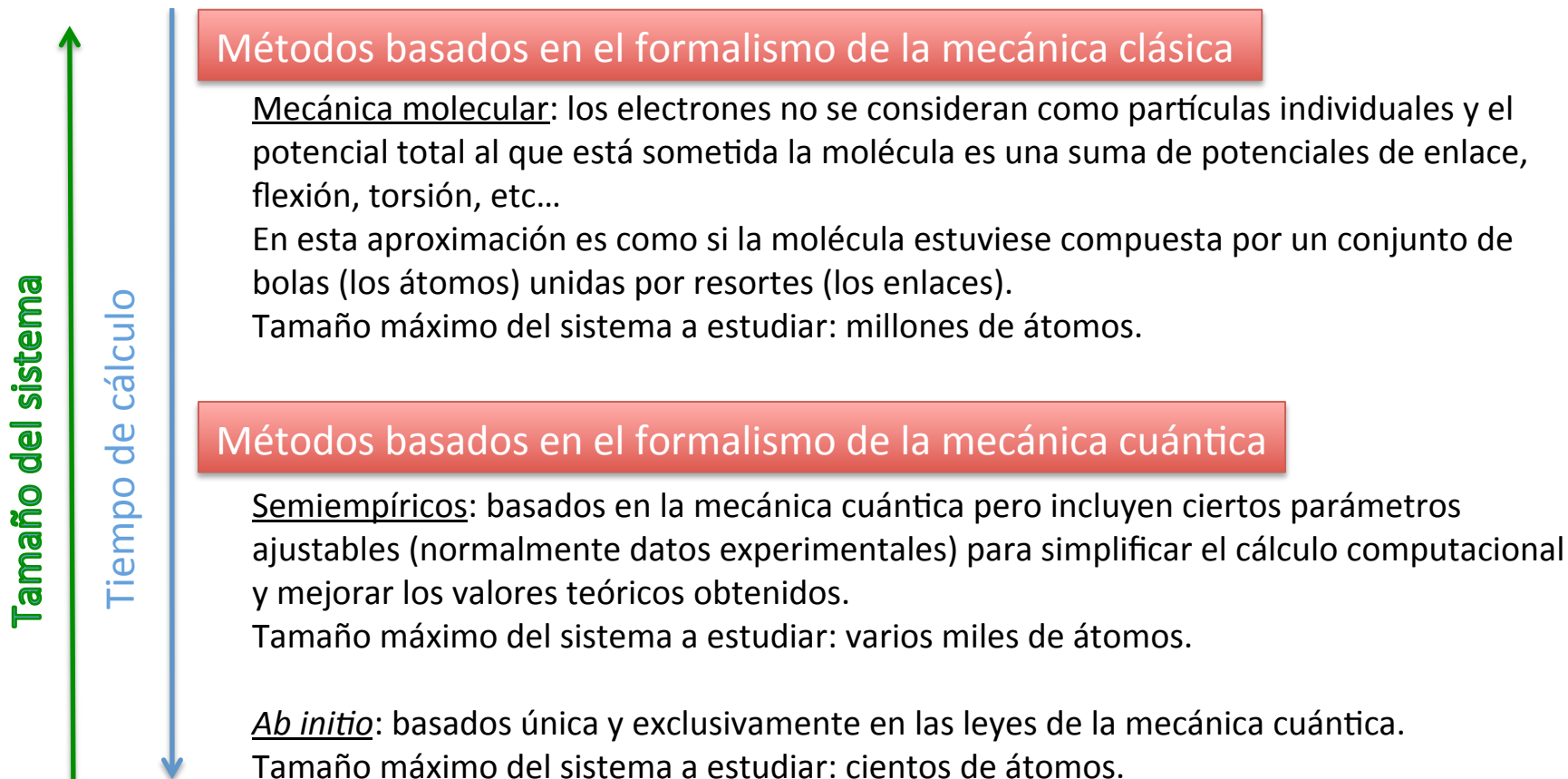
Introducción a los cálculos de la estructura electrónica

¿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, etc...)
- Es una herramienta imprescindible en la dilucidación de mecanismos de reacción

Introducción a los cálculos de la estructura electrónica

Métodos de la química computacional



En este curso se utilizarán exclusivamente métodos ab initio

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).
- Las funciones de base
- 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.

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

Se aproxima este término

-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

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

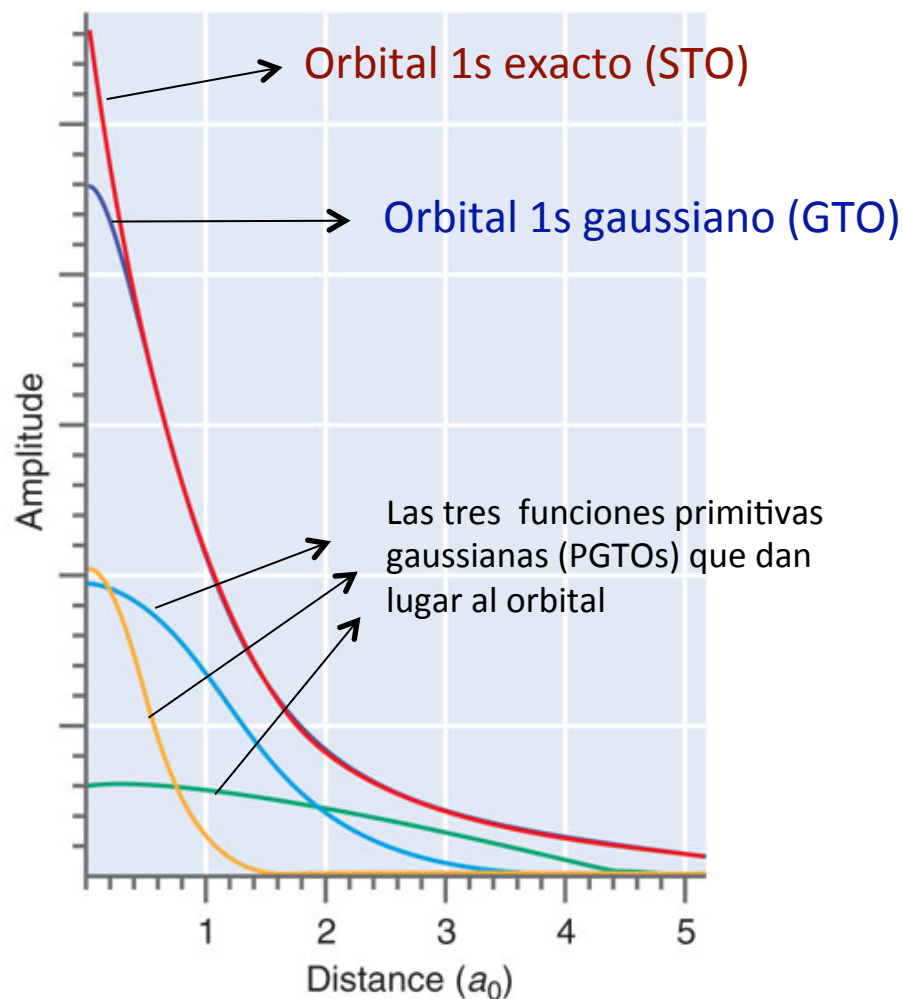
Cada uno de los orbitales atómicos ϕ_{μ} de tipo **gaussiano (GTO - Gaussian type orbital)** se suele construir como un conjunto de funciones primitivas gaussianas $\gamma(\alpha_a)$ (**PGTO - Primitive Gaussian type orbital**) que intentan reproducir los orbitales hidrogenoides también denominados Slater-type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

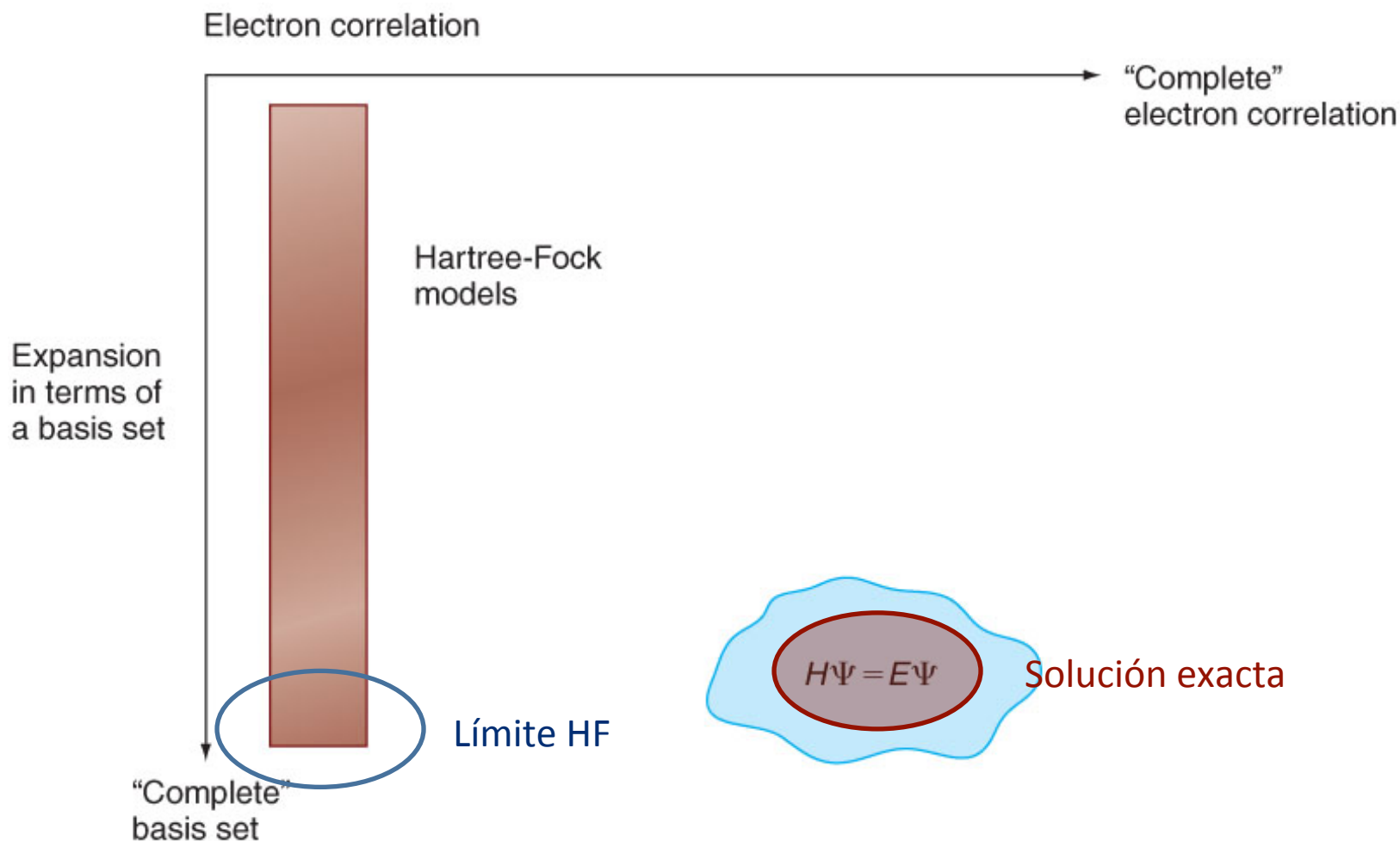
Ejemplos: MP2/6-31G** implica que utilizamos la base 6-31G** con el método MP2

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.

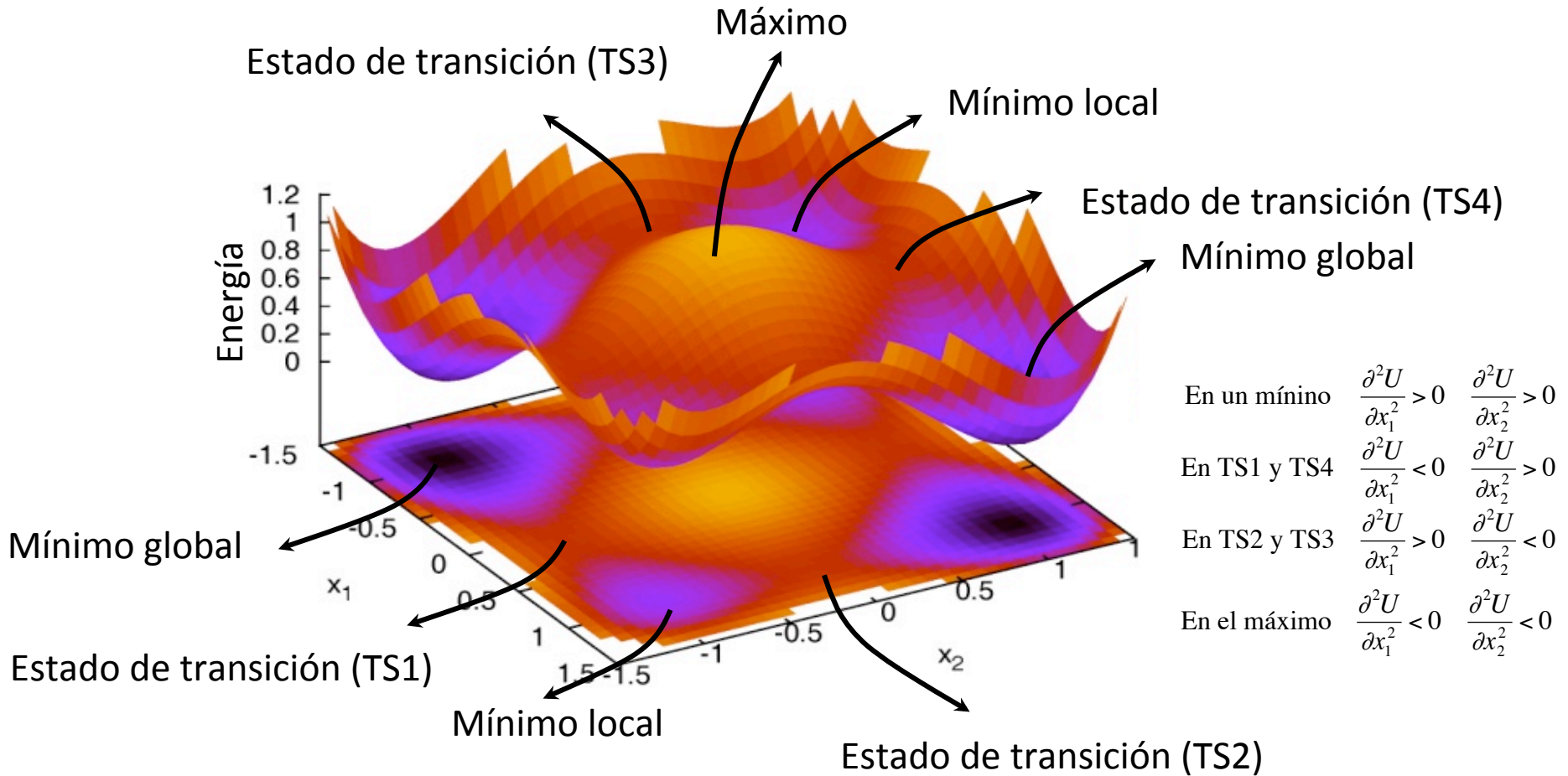
Estado de transición (TS): punto silla de orden 1 relevante en el estudio de una reacción.

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.

El fichero h2o.dat generado por Molden tiene la estructura siguiente:

```
O
h   1 ho2
h   1 ho3           2 hoh3
(línea en blanco)
ho2           0.950000
ho3           0.950000
hoh3          109.471
(línea en blanco)
```

Estructura del fichero h2o.dat para que pueda se ejecutado por Gaussian:

```
%chk=h2o
#n hf/sto-3g opt
(línea en blanco)
--Optimizacion geometrica del H2O --
(línea en blanco)
0,1
(línea en blanco)
O
h   1 ho2
h   1 ho3           2 hoh3
(línea en blanco)
ho2           0.950000
ho3           0.950000
hoh3          109.471
(línea en blanco)
```

→ Fichero chk

→ Línea de comandos de Gaussian

→ Línea de comentarios

→ Carga, multiplicidad de la molécula

→ Matriz Z generada por Molden

Más detalles sobre los ficheros de entrada y salida de Gaussian se dan en el fichero XXXX

Cálculos de la estructura electrónica con Gaussian

Tipos de cálculos que se pueden realizar con Gaussian

- Cálculos puntuales**: introducimos una geometría y Gaussian nos devuelve la energía de esa geometría (sin optimización) al nivel especificado.
- Optimizaciones geométricas**: introducimos una geometría de partida y le pedimos a Gaussian que la optimice la geometría al nivel especificado por nosotros. En el proceso de optimización lo que se pretende es obtener un punto estacionario, que en general corresponderá a un mínimo o a un estado de transición.
- Frecuencias vibracionales**: este tipo de cálculo sólo tiene sentido en geometrías que son puntos estacionarios (aquéllas en las que el gradiente es cero), y por tanto este tipo de cálculo se lleva a cabo una vez realizada la optimización.

Cálculos de la estructura electrónica con Gaussian

Consideraciones a la hora de especificar la geometría de un estado de transición

- ❖ Antes de optimizar el estado de transición debemos optimizar los reactivos y los productos.
- ❖ Debemos construir una geometría razonable para el estado de transición. Para ello debemos tener en cuenta el **postulado de Hammond** que dice que el estado de transición se parece más al mínimo que sea menos estable en energía de entre reactivos y productos.
- ❖ En la línea de comandos debemos poner `opt=(ts,calcFC,noeigentest)` ó `opt=(ts, calcFC, noeigentest ,Z-Matrix)`. En el último caso indicamos que queremos que Gaussian optimice la geometría utilizando la Matriz Z que nosotros hemos construido.

Significado de las palabras clave:

- ts**: indica que optimizamos un estado de transición (del inglés transition state)
- CalcFC**: se calcula la matriz Hessiana (del inglés CALCulation of Force Constants) para el primer paso de la optimización. Si la geometría de entrada es suficientemente buena este cálculo acelerará la convergencia.
- noeigentest**: evita que el programa pare si no encuentra ningún valor propio de la Hessiana negativo (en cualquier caso esto no debería ocurrir si la geometría de entrada es buena).