

Estructura electrónica

Introducción a los cálculos de la estructura electrónica

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

- Complementar (interpretar) experimentos
- Espectros (IR, MW, RMN, etc)
- Mecanismos de reacciones químicas
- etc.

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.

-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

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 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.

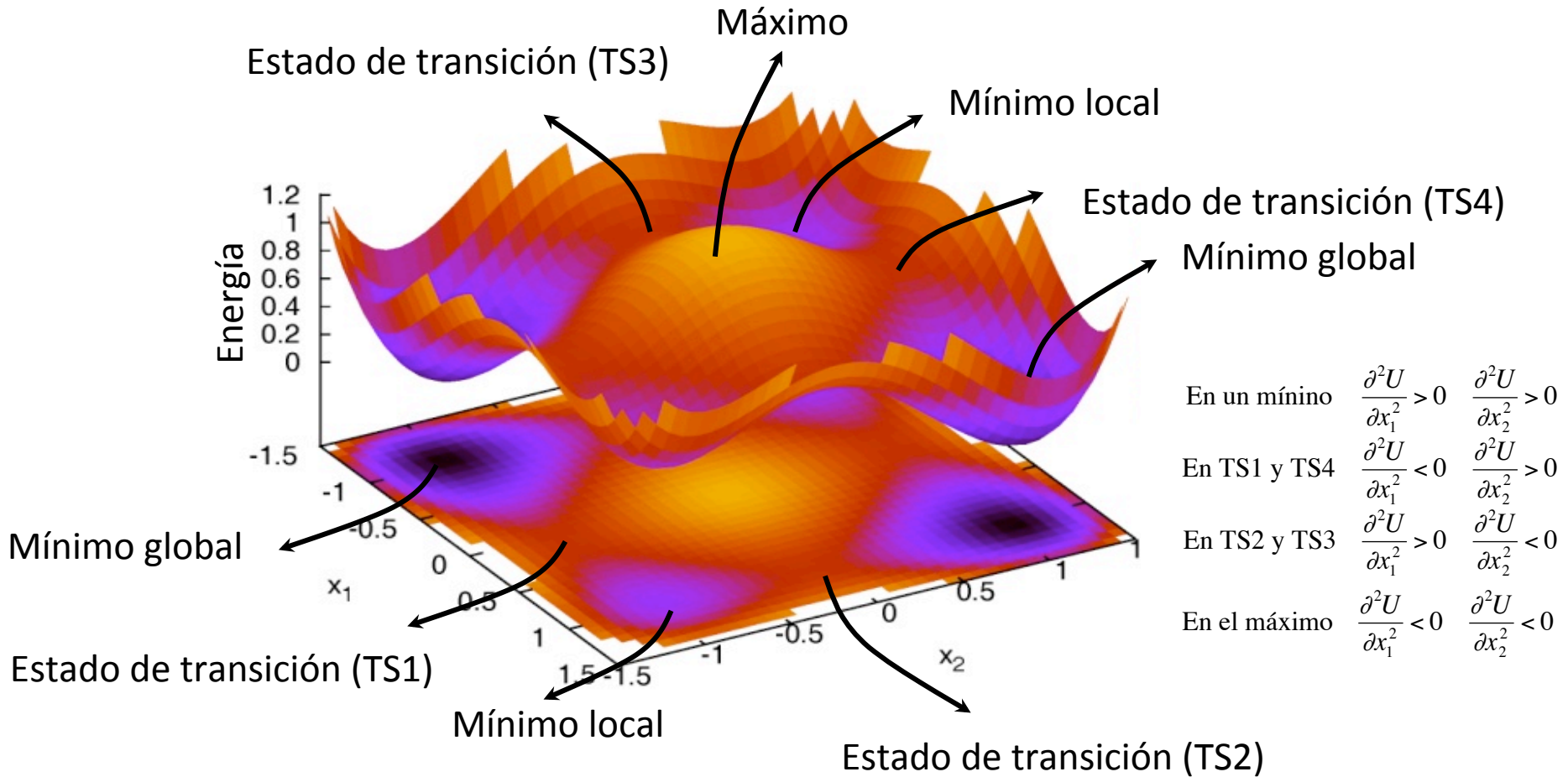
Estado de transición (TS): punto silla de orden 1 relevante en el estudio de una reacción.

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.