

Modelos de química quântica: Revisão, dicas e aplicações

Guilherme Menegon Arantes

garantes@iq.usp.br

<http://gaznevada.iq.usp.br>



Química quântica (QC) e estrutura eletrônica

- Resolução da equação de Schrödinger: $\hat{\mathcal{H}}_{QC}\Psi = E\Psi$

$$\hat{\mathcal{H}}_{QC} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i^{n_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_A^M \sum_i^{n_e} \frac{Z_A}{r_{Ai}}$$

$$\hat{V}_{ee} = + \sum_{i>j}^{n_e} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\hat{V}_{NN} = + \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$



Química quântica (QC) e estrutura eletrônica

- Born-Oppenheimer: Movimentação desacoplada de núcleos e elétrons
- Movimentação dos elétrons não é relativística
- Métodos *ab initio*: DFT ou baseados em Ψ
 - Hartree-Fock (HF): Ψ é formada por 1 único produto (antisimetrizado) de *orbitais moleculares* (MO) e otimizada variacionalmente.
 - MO expandidos em bases atômicas (LCAO):
$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r})$$
 - Interação elétron-elétron é um potencial de campo médio
 - Conjunto de $C_{\mu i} \rightarrow$ MOs \rightarrow densidade eletrônica



Química quântica (QC) e estrutura eletrônica

- Correlação eletrônica, $E_{corr} \equiv E_{FCI} - E_{HF}$
- Pode ser resgatada
 - Em DFT, adicionamos um $E_{xc}[\rho]$
 - Ψ pode ser expandido em múltiplas configurações, construídas como excitações da config HF (CI, CC)
 - Teoria de perturbação (RS \rightarrow MP_n)



\hat{H}_{QC} semiempírica NDDO

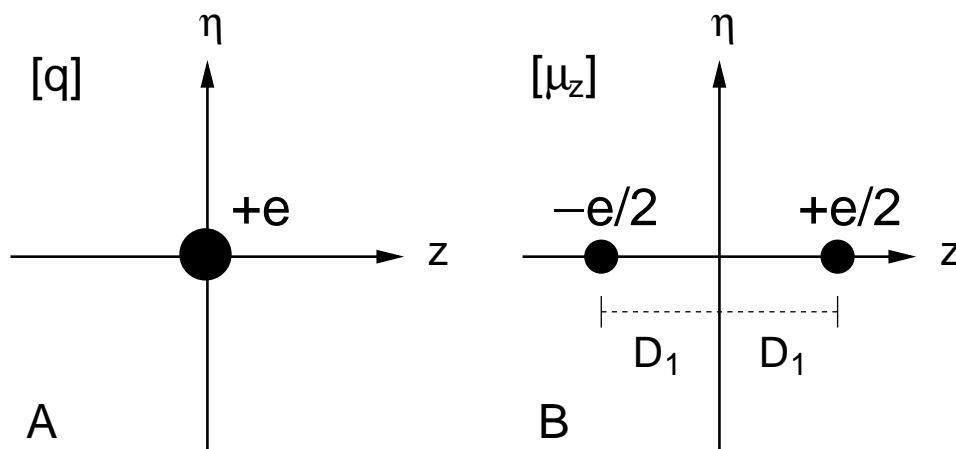
- Integrais (ERI) de 3 ou 4-centros atômicos descartadas
- Apenas elétrons de valência. Conjunto base mínimo (s, p e d para metais)
- Cerca de $10^3 \times$ mais eficiente que *ab initio*
- Integrais obtidas de espectroscopia atômica ou substituídas por expressões paramétricas simples
- Conjuntos de parâmetros gerais (MNDO, AM1, PM3, etc) **não são transferíveis** e, logo, nem sempre confiáveis



Integrais semiempíricas

- Conjunto base expandido como multipolos.
- Comportamento assintótico correto é forçado

$$(ss|sp_z) = [q^A|\mu_z^B] = -(e^2/2)[(R_{AB} - D_1^B)^2 + (\rho_0^A + \rho_1^B)^2]^{-1/2} + (e^2/2)[(R_{AB} + D_1^B)^2 + (\rho_0^A + \rho_1^B)^2]^{-1/2}$$



Química quântica (QC) e estrutura eletrônica

- Resolução da equação de Schrödinger: $\hat{\mathcal{H}}_{QC}\Psi = E\Psi$

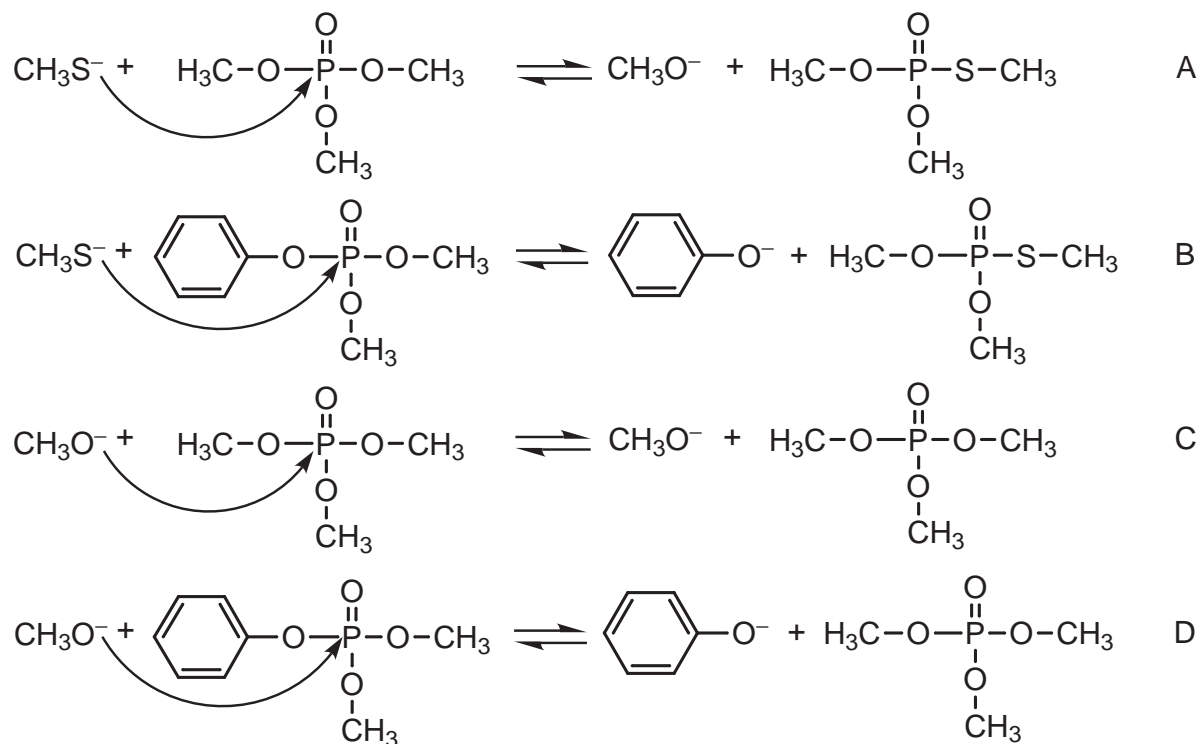
Métodos	Vantagens	Desvantagens
<i>Ab initio</i>	acuracidade	complexidade das equações e alto custo computacional
Semiempíricos	menor custo computacional	necessidade de parametrização e não é facilmente transferível

- Métodos *ab initio*: DFT ou baseados em Ψ (LCAO: HF, MP, CI, etc)
- Métodos semiempíricos: Tight-binding, Hückel, NDDO



Solução: Re-calibração de \hat{H}_{QC} semiempírica

- Reações modelo em fase gasosa e cálculo *ab initio* de alto nível como referência



- Conjunto de parâmetros **específico** e re-otimizado, com qualidade *ab initio*



Como escolher a metodologia QC?

- Propriedade e sistema de interesse
- Precisão e exatidão esperada
- Cancelamento de erros
- Eficiência computacional
- Disponibilidade (programas, parâmetros, etc)
- Dicas:
 - Cálculos em sistemas semelhantes na literatura
 - Compare métodos (p.ex: DFT × MP2; SE × DFT; HF × CASSCF)
 - Métodos SE são pouco confiáveis e sistema dependente. Sempre compare e use com muito cuidado!



Como escolher? *Ab initio* Ψ mono-config

- Fenômenos e sistemas sem degenerescência próxima (ou sem correlação estática, ou forte)
- Otimização de geometria, reações heterolíticas, camada-fechada
- HF: Estudo preliminar, raramente quantitativo (exceção: reações isodésmicas)
- MP2: Resgata boa parte da correlação dinâmica
- CCSD(T): “padrão-ouro”
- Programas: Gaussian (HF/MP2/DFT), ORCA(HF/MP2/DFT), TURBOMOLE(HF/MP2/DFT/CC)



Como escolher? *Ab initio* Ψ multi-config

- Reações homolíticas, camada-aberta, estados excitados e espectroscopia eletrônica, etc...
- CASSCF: Preliminar, pouco quantitativo
- CASPT2 (padrão, resgata tanto correlação estática como dinâmica)
- CI: muitas variações, alto custo, apenas para calibração
- Programas: ORCA(simples), MOLCAS e MOLPRO



Como escolher? DFT

- Método padrão (campo médio correto + alguma correlação). Usado em praticamente todos fenômenos, mas cuidado!
- Escada LSDA → GGA → meta-GGA → hybrid-GGA → nonlocal hybrid-GGA
- Funcionais:
 - B3LYP (fenômenos mono-configuracionais)
 - Cuidado: metais, estados de transição, espectroscopia
 - Metais: BLYP, OPBE, OLYP
 - Se possível, sempre compare com MP2



Como escolher? Conjunto base

- Base mínima é apenas qualitativo. Evite!
- Inicial: duplo- ζ (DZP) ou split-valence (6-31G*, SVP)
- Ânions e estados excitados: Funções difusas (6-31+G*, aug-cc-pVDZ)
- HF/DFT saturados com triplo- ζ + polarização (6-311G**, TZVP)
- Correlação dinâmica (MP2/CCSDT): Alto momento angular (pelo menos $l_{occ}+2$) e maior número de primitivas radiais (TZVPP, cc-pVTZ/cc-pVQZ)
- Multi-config tem necessidades semelhantes

