



Introduction to the Electronic Structure of Matter

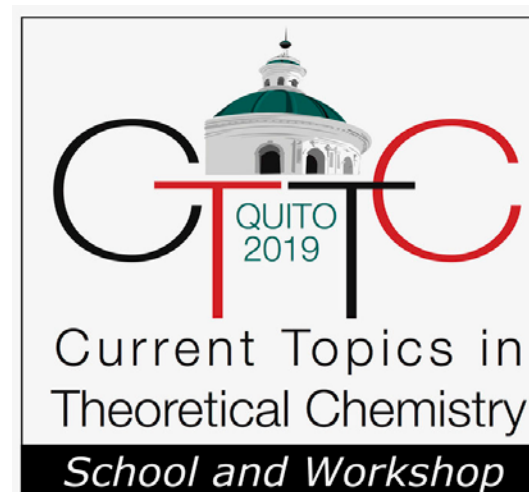
Alberto Vela

Department of Chemistry

Cinvestav-Zacatenco

MÉXICO

June 2019



Ramas de la Química Teórica

- Estructura Electrónica / Química Cuántica:
 - Descripción del comportamiento de los electrones en átomos, moléculas o sólidos.
 - Proporciona propiedades estáticas de moléculas individuales.
 - Superficies de Energía Potencial (PES, en inglés)
- Dinámica:
 - Descripción del movimiento (clásico o cuántico) de moléculas en una PES.
 - Velocidades de reacción.
- Mecánica Estadística:
 - Propiedades macroscópicas (estáticas o dinámicas) a partir del conocimiento de propiedades de moléculas individuales.

Métodos Cuánticos vs. Clásicos

Cuántico	Clásico
MAS preciso	MENOS preciso
Matemáticamente MAS complicado	MENOS complicado
Computacionalmente MAS caro	Computacionalmente MENOS caro
Describe el movimiento electrónico	NO describe el movimiento electrónico
NO tiene parámetros empíricos (métodos ab initio)	Tiene MUCHOS parámetros empíricos

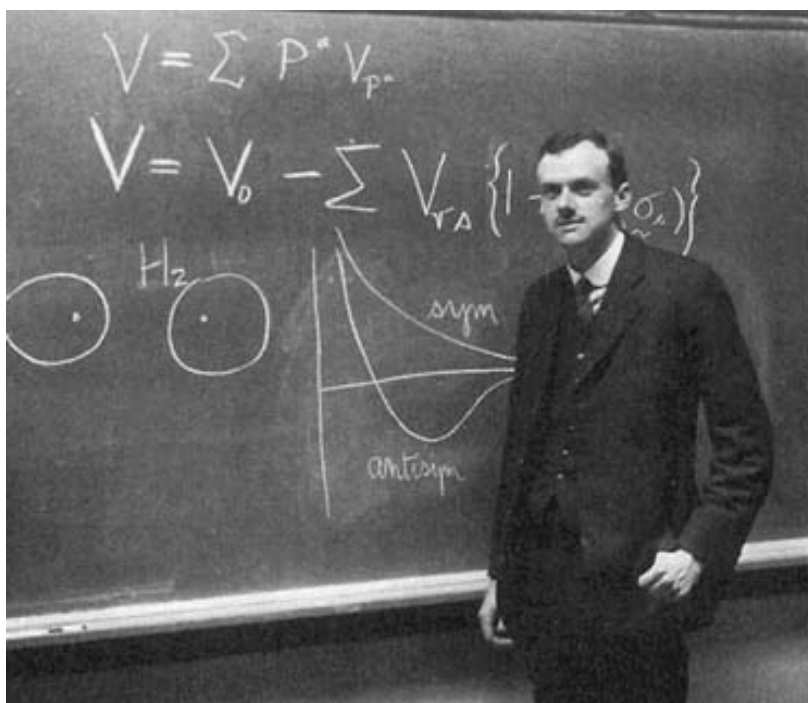
¿Qué podemos calcular?

- Geometrías de equilibrio (microondas)
- Frecuencias vibracionales (IR)
- Estados excitados (UV/Vis)
- Parámetros de RMN
- Parámetros de EPR
- Dicroísmo circular (CD)
- Momentos eléctricos permanentes (dipolo, cuadrupolo, etc.)
- Respuesta eléctrica y magnética (polarizabilidades, hiperpolarizabilidades, susceptibilidad magnética, etc.)
- Energías de activación y caminos de reacción (mecanismos)
- Velocidades de reacción
- Propiedades termodinámicas de equilibrio (entalpías de formación, calores de combustión, etc.)
- Propiedades termodinámicas fuera equilibrio (coeficientes de transporte)

Quantum Mechanics of Many-Electron Systems

P. A. M. Dirac

Proc. R. Soc. Lond. A 1929 123, doi: 10.1098/rspa.1929.0094,
published 6 April 1929



Las leyes físicas subyacentes para la teoría matemática de ... toda la química son, por lo tanto, conocidas en su totalidad, y la dificultad es solamente que la aplicación exacta de estas leyes lleva a ecuaciones muy complicadas de resolver.

Deberán desarrollarse métodos aproximados de aplicación de la mecánica cuántica, en la práctica, que puedan llevar a una explicación de las características principales de sistemas atómicos complejos sin demasiados cálculos.

Mecánica Cuántica no-Relativista

El problema a resolver es, en unidades atómicas, $\hbar = m_e = e = 1$

Para una molécula con

M núcleos con posiciones, cargas y masas $\rightarrow \mathbf{R} = \{(\mathbf{R}_A, Z_A, M_A); A = 1, 2, \dots, M\}$

N electrones con posiciones y espines $\rightarrow \mathbf{r} = \{\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i); i = 1, 2, \dots, N\}$

Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\hat{H}(\{\mathbf{R}, \mathbf{x}\}, t) \Psi_k(\{\mathbf{R}, \mathbf{x}\}, t) = i \frac{\partial \Psi_k(\{\mathbf{R}, \mathbf{x}\}, t)}{\partial t}$$

Para problemas independientes del tiempo (ESTADOS ESTACIONARIOS)

$$\hat{H}(\{\mathbf{R}, \mathbf{x}\}) \psi_k(\{\mathbf{R}, \mathbf{x}\}) = E_k \psi_k(\{\mathbf{R}, \mathbf{x}\})$$

donde $\hat{H}(\{\mathbf{R}, \mathbf{x}\}, t)$ es el HAMILTONIANO MOLECULAR

Mecánica Cuántica NO-relativista

Hamiltoniano Molecular

$$\begin{aligned}
 \hat{H}(\{\mathbf{R}, \mathbf{x}\}, t) = & \underbrace{-\sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2}_{\text{Energía Cinética Nuclear}} \quad \underbrace{-\sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{\text{Energía Cinética Electrónica}} \\
 & + \underbrace{\sum_{A < B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\text{Repulsión Núcleo-Núcleo}} \quad + \underbrace{\sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{Repulsión Electrón-Electrón}} \quad - \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}}}_{\text{Atracción Núcleo-Electrón}} \\
 & + \underbrace{v(\{\mathbf{R}, \mathbf{x}\}, t)}_{\text{Potencial Externo}}
 \end{aligned}$$

Mecánica Cuántica NO-relativista

Hamiltoniano Molecular

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{x}, t) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + v(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$$

y si por el momento nos olvidamos del potencial externo

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{x}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

Aproximación de Born-Oppenheimer

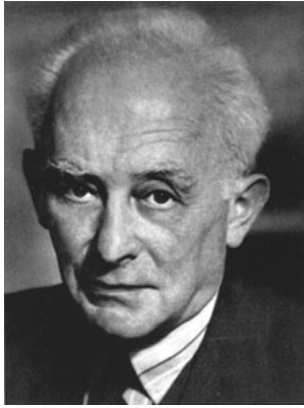
- Los núcleos son muchos mas masivos que los electrones (1000:1 o más)
- El movimiento de los electrones es mucho mas rápido que el nuclear
- Como una primera aproximación, los electrones se mueven instantáneamente comparados con los núcleos
- Los núcleos están congelados (FIJOS) con respecto a los electrones



Max Born



J. Robert Oppenheimer



Max Born

Aproximación de Born-Oppenheimer



J. Robert Oppenheimer

Si los núcleos están fijos

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

las posiciones nucleares se vuelven PARÁMETROS en el hamiltoniano

y nos lleva al HAMILTONIANO ELECTRÓNICO

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{R}; \mathbf{r})$$

y a la ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER ELECTRÓNICA

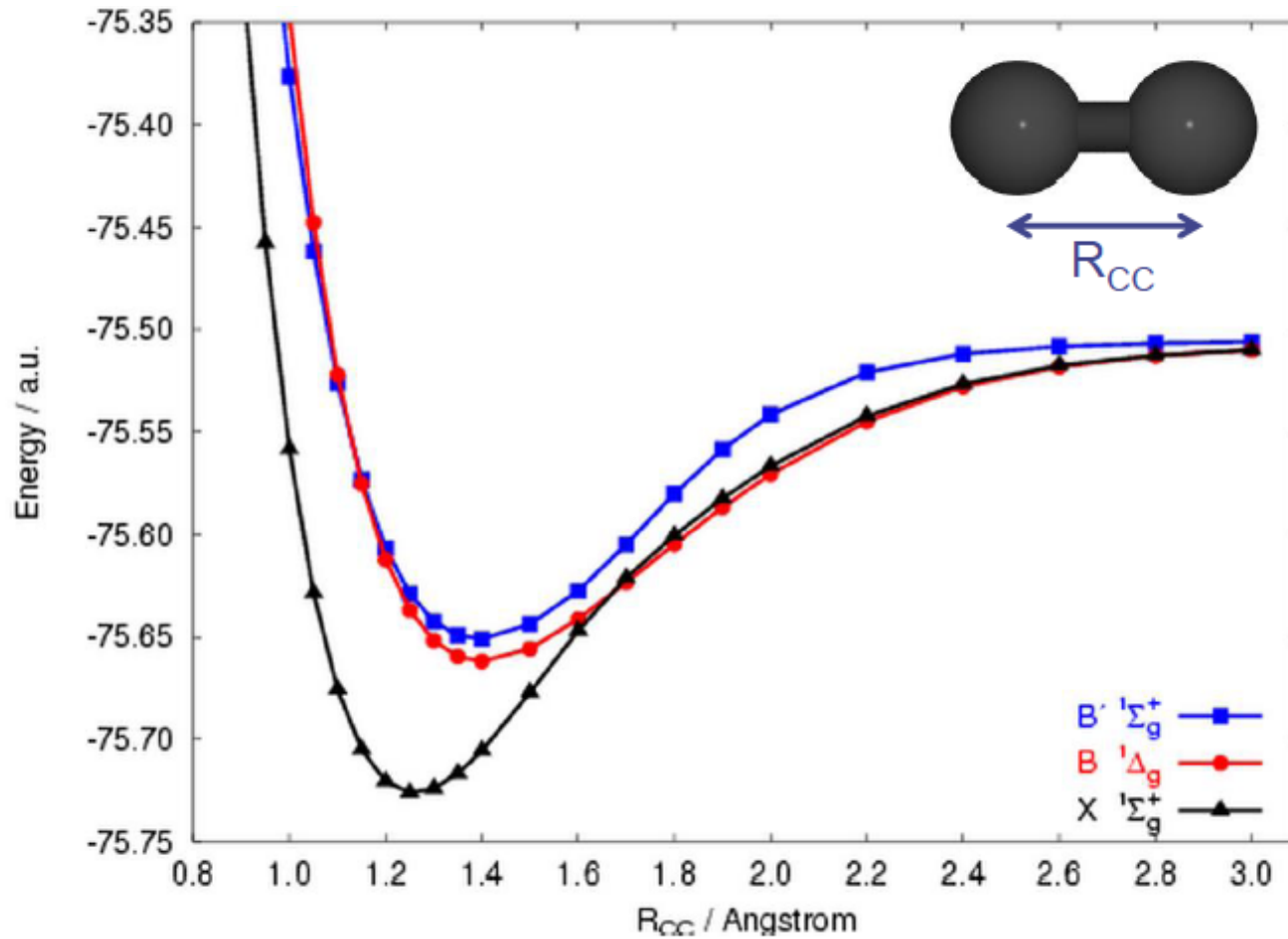
$$\hat{H}_{el}(\mathbf{R}; \mathbf{r})\psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = E_{el}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{R}; \mathbf{r})$$

Ecuación de Schroedinger Electrónica

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{R};\mathbf{r})\psi(\mathbf{R};\mathbf{r}) = E_{el}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{R};\mathbf{r})$$

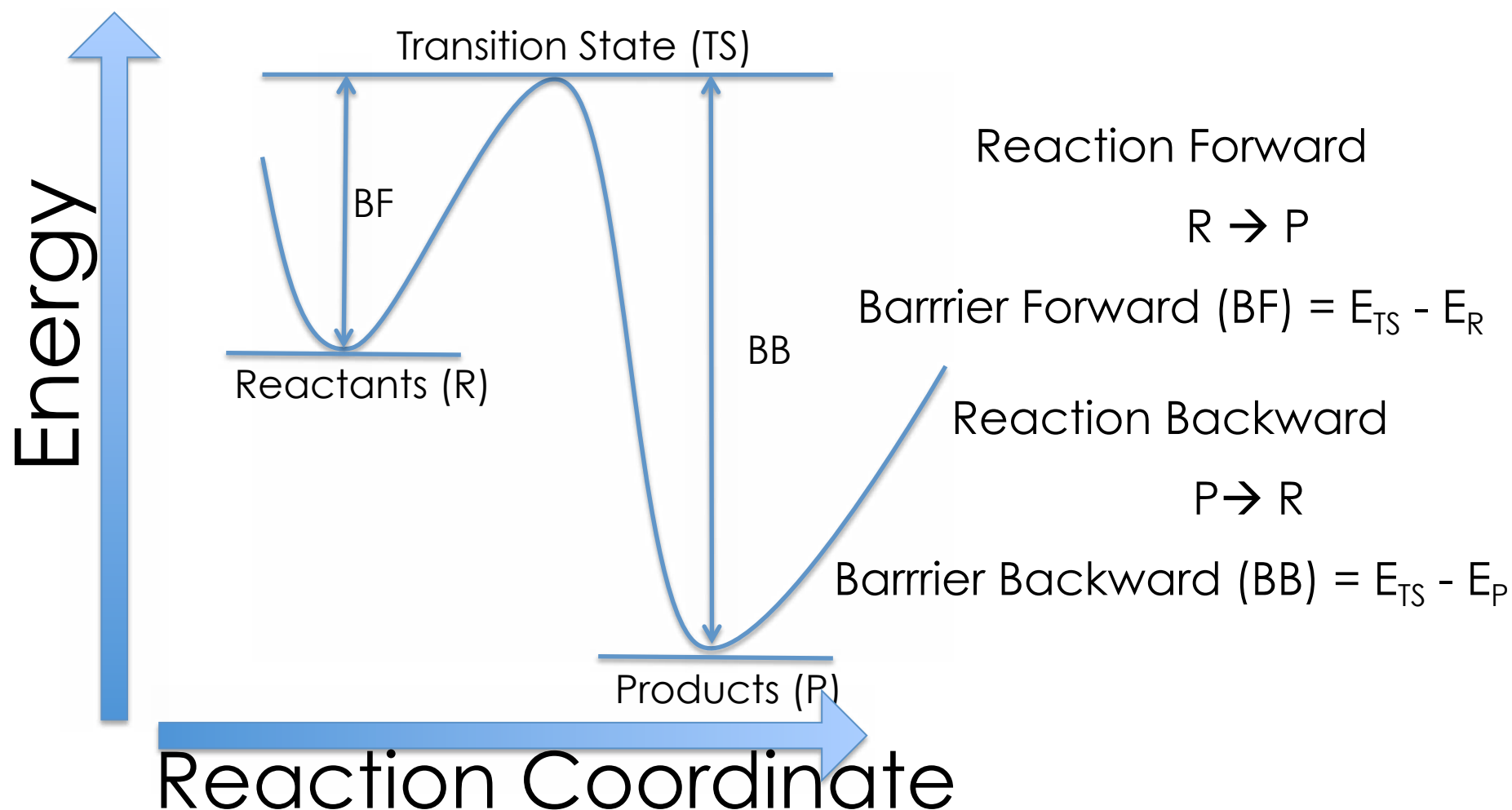
- $E_{el}(\mathbf{R})$ es el potencial que sienten los núcleos debido al movimiento electrónico
- Se le conoce como la SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL (PES, en inglés)
- Por invariancia traslacional y rotacional, es una función que depende de $3M-6$ coordenadas ($3M-5$, para moléculas lineales); M es el número de núcleos en la molécula
- Depende del estado electrónico de la molécula

PES del C_2

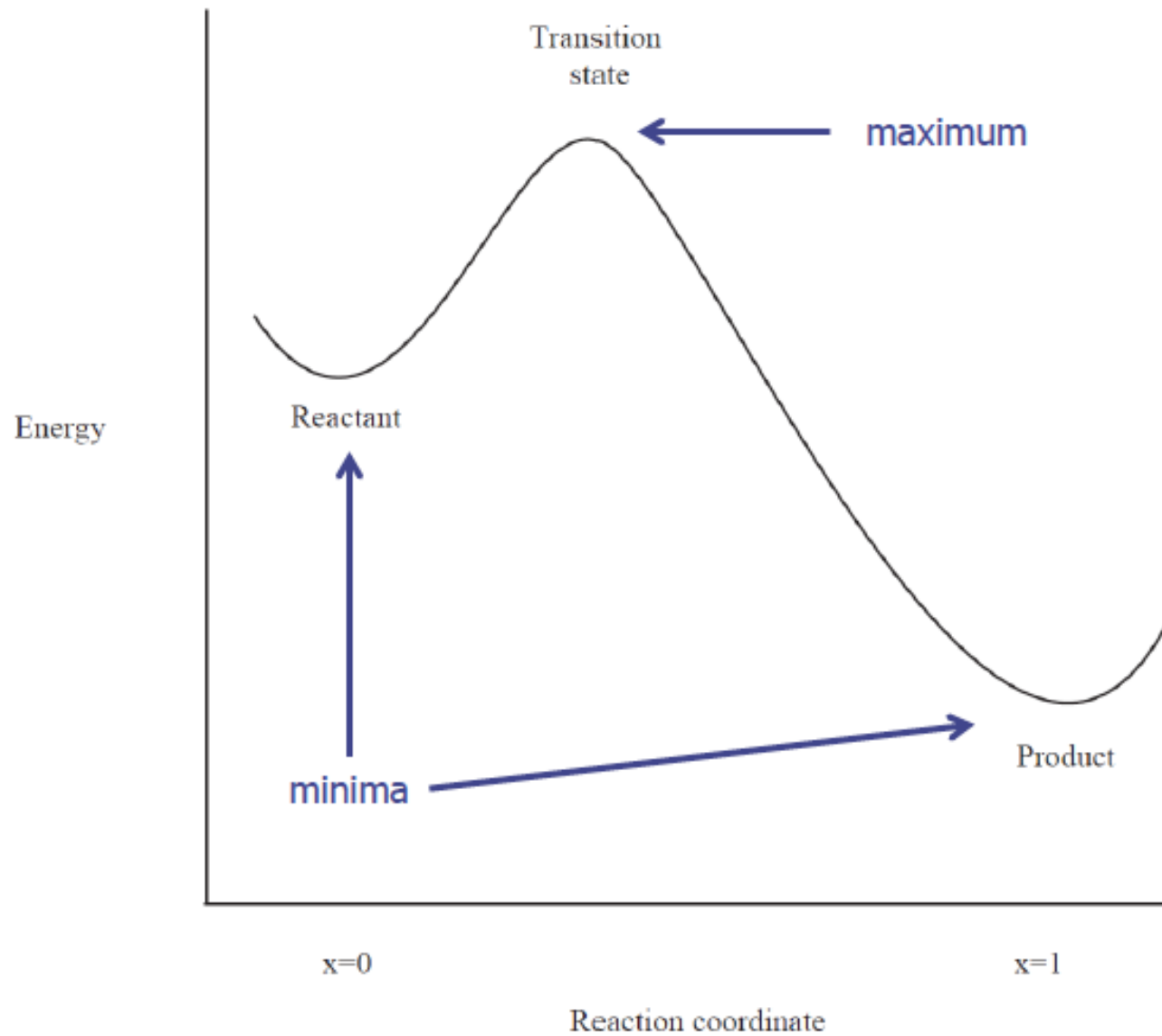


M. L. Abrams and C. D. Sherrill, *J. Chem. Phys.* **121**, 9211-9219 (2004)

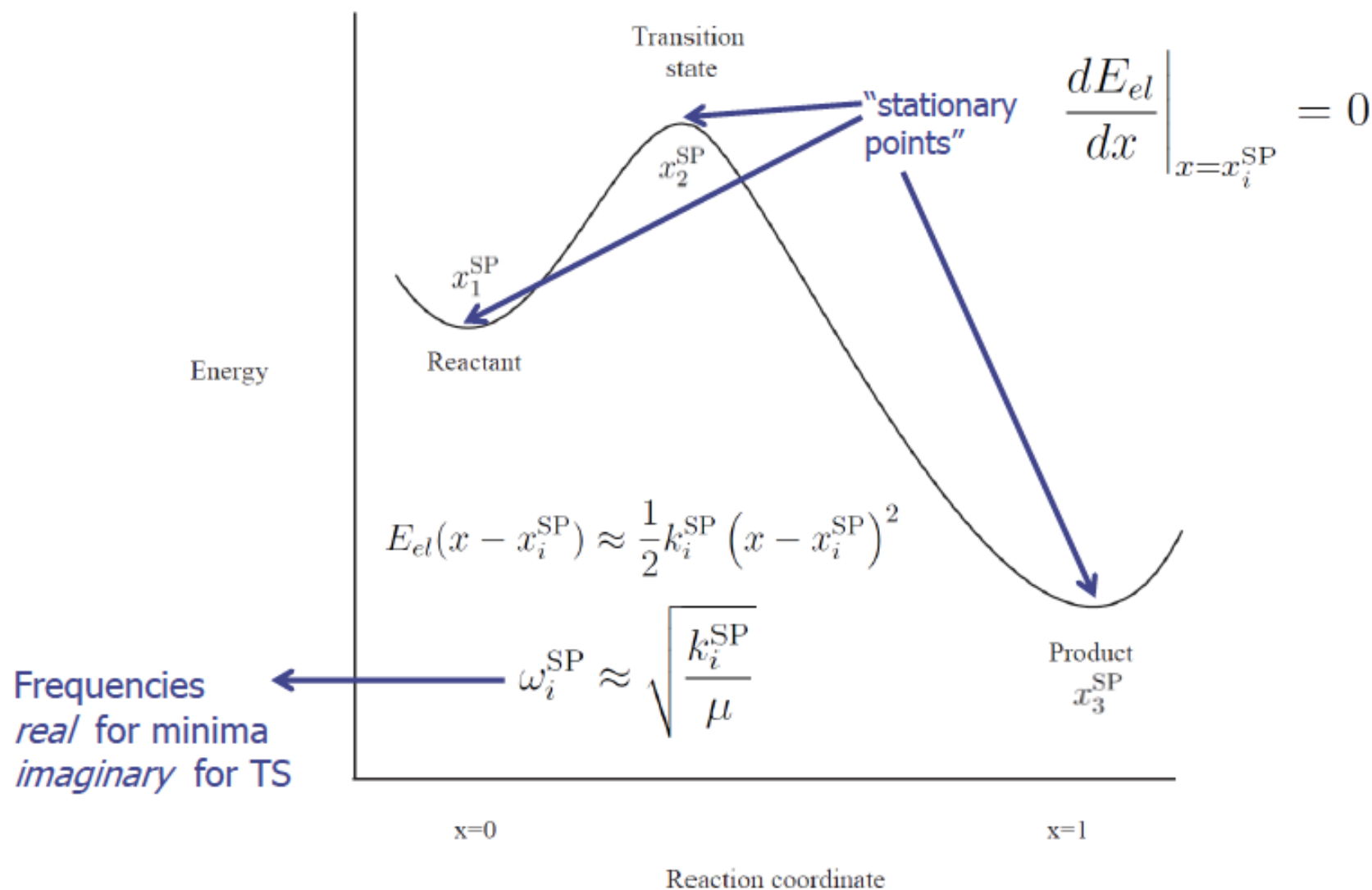
Topología de la PES



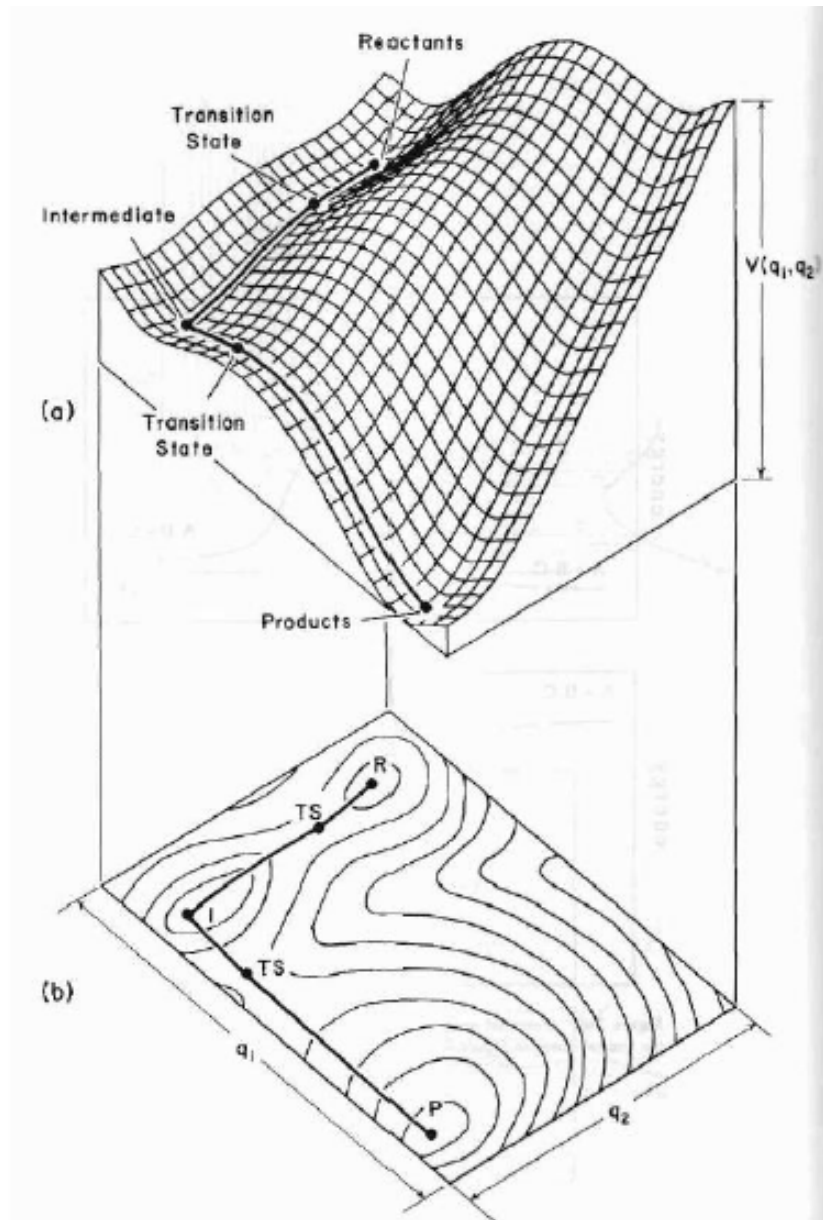
Topología de la PES



Topología de la PES



PES en mas dimensiones



- A multidimensional PES can support multiple minima and TS's
- Ideal reaction path is a "minimum energy path" following the valleys; can trace this out using Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) analysis
- TS is a max in only one dimension; min in all other dimensions

¿Cómo resolvemos la ecuación de Schrödinger electrónica?

- ◆ Hartree: Try a product of orbitals!
- ◆ Actually need to include a “spin coordinate” ω in addition to spatial coordinates



Douglas Hartree

$$\Psi_{HP}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad \mathbf{r} = \{x, y, z\}$$

$$\Psi_{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_N(\mathbf{x}_N) \quad \mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$$

Houston!!!...tenemos un problema con el producto de Hartree!!!

- ◆ Electrons are supposed to be mathematically indistinguishable
- ◆ Wavefunction is supposed to change sign upon interchange of two sets of electron coordinates

$$\Psi_{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)$$

$$\Psi_{HP}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) = \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)$$

$$\Psi_{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \neq \Psi_{HP}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$$

Construimos una función antisimétrica

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)]$$

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$$

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}$$

Determinante de Slater = UNA Configuración Electrónica

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$



John Slater

Shorthand: $|\chi_i \chi_j \cdots \chi_k\rangle$ or $|ij \cdots k\rangle$

¡Excelente! ... Pero ... ¿cómo calculamos los espín-orbitales???

Teorema Variacional

- ◆ The expectation value of the energy is always greater than or equal to the true energy

$$\begin{aligned} E_{el}(\mathbf{R}) &= \langle \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{H}_{el} | \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \Psi^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{H}_{el} \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ &\geq \mathcal{E}_0 \end{aligned}$$

- ◆ ...so, vary the orbitals until the energy is a minimum!

Teoría de Orbitales Moleculares de Hartree-Fock (HF)

- ◆ 1. Invoke the Born-Oppenheimer approximation
- ◆ 2. Express the electronic wavefunction as a single Slater Determinant
- ◆ 3. Solve for those orbitals which minimize the electronic energy (variational method)
- ◆ This winds up being mathematically equivalent to assuming *each electron interacts only with the average charge cloud of the other electrons*



Douglas Hartree



V. A. Fock

Conjunto de Base

- ◆ The Hartree-Fock equations (and other equations in quantum chemistry) are easier to solve if we write each orbital as a linear combination of fixed basis functions
- ◆ In Hartree-Fock this is called the Linear Combination of Atomic Orbitals Molecular Orbital (LCAO-MO) theory
- ◆ The basis functions are usually plane waves (physicists) or atom-centered Gaussian functions (chemists)

$$\underset{\substack{\uparrow \\ \text{orbital}}}{\chi_i} = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{basis function}}}{\tilde{\chi}_\mu}$$



Clemens C. J. Roothan

Linear Variation Method

- The non-linear approach is computationally cumbersome and it is difficult to guarantee that one has obtained the GLOBAL minimum.
- The linear approach is more straight forward and allows exploiting the very efficient libraries on linear and matrix algebra.
- Let us assume that we have a set $\{|\chi_i\rangle, i = 1, 2, \dots, NB\}$ of linearly independent functions (kets) that belong to the same Hilbert space of the problem with Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}$ and satisfying the same boundary conditions. We propose the LINEAR VARIATION FUNCTION

$$|\phi\rangle = \sum_{i=1}^{NB} C_i |\chi_i\rangle$$

Normalization:

$$\langle\phi|\phi\rangle = \sum_{i=1}^{NB} \sum_{j=1}^{NB} C_i C_j \langle\chi_i|\chi_j\rangle = \sum_{i=1}^{NB} \sum_{j=1}^{NB} C_i C_j S_{ij}$$

Overlap Integral

$$S_{ij} = \langle\chi_i|\chi_j\rangle = \int \chi_i(q^F) \chi_j(q^F) dq^F$$

where, for simplicity we have assumed that the BASIS functions $\{|\chi_i\rangle, i = 1, 2, \dots, NB\}$ and the coefficients $\{C_i, i = 1, 2, \dots, NB\}$ are real.

Linear Variation Method

Then, the expectation value of the Hamiltonian is

$$\langle \phi | \hat{\mathcal{H}} | \phi \rangle = \sum_{i=1}^{NB} \sum_{j=1}^{NB} C_i C_j \langle \chi_i | \hat{\mathcal{H}} | \chi_j \rangle = \sum_{i=1}^{NB} \sum_{j=1}^{NB} C_i C_j H_{ij}$$

Hamiltonian Matrix

$$H_{ij} = \langle \chi_i | \hat{\mathcal{H}} | \chi_j \rangle = \int \chi_i(q^F) \hat{\mathcal{H}}(q^F) \chi_j(q^F) dq^F$$

The variational principle then takes the form

$$W(C_1, C_2, \dots, C_{NB}) = \frac{\sum_{i=1}^{NB} \sum_{j=1}^{NB} C_i C_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^{NB} \sum_{j=1}^{NB} C_i C_j S_{ij}} \geq E_{GS}$$

Minimizing this expression requires taking the derivatives with respect to C_i and equating to zero, that leads to

$$\sum_{j=1}^{NB} [(H_{ij} - S_{ij} W) C_j] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, NB$$

Linear Variation Method

$$\sum_{j=1}^{NB} [(H_{ij} - S_{ij} W) C_j] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, NB$$

This is a set of linear, homogeneous and simultaneous equations in the unknowns C_1, C_2, \dots, C_{NB} .

The non-trivial solution of this system is that the SECULAR DETERMINANT must vanish

$$\det(H_{ij} - S_{ij} W) = 0$$

The roots of the secular determinant can be order $W_1 \leq W_2 \leq \dots \leq W_{NB}$, and each root can be substituted in the equations at the top of this slide to determine the coefficients $\{C_i^k, i = 1, 2, \dots, NB\}$ corresponding to the k-th root of the secular determinant.

It can be proved that the roots of the secular determinant are upper bounds to the NB lowest states of the problem:

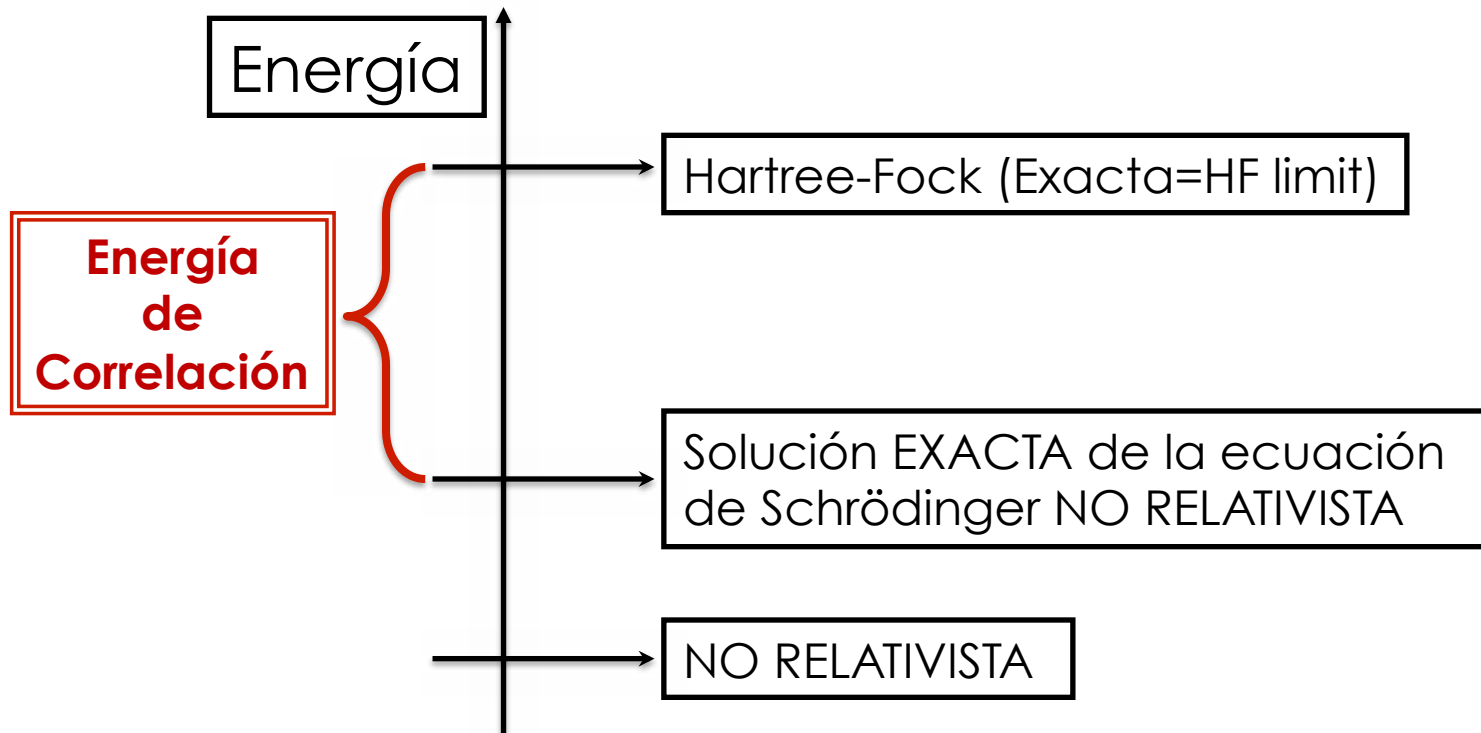
$$E_{GS} = E_1 \leq W_1, E_2 \leq W_2, \dots, E_{NB} \leq W_{NB}$$

Capacidad Predictiva de HF

Property	Accuracy
Bond lengths	$\pm 0.02 \text{ \AA}$
Bond angles	$\pm 2^\circ$
Vibrational frequencies	$\pm 11\%$
Dipole moments	$\pm 0.3 \text{ D}$
Dissociation energies	$\pm 25\text{-}40 \text{ kcal/mol}$

Energía de Correlación

En Química Cuántica se define como la diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía (EXACTA) de Hartree-Fock

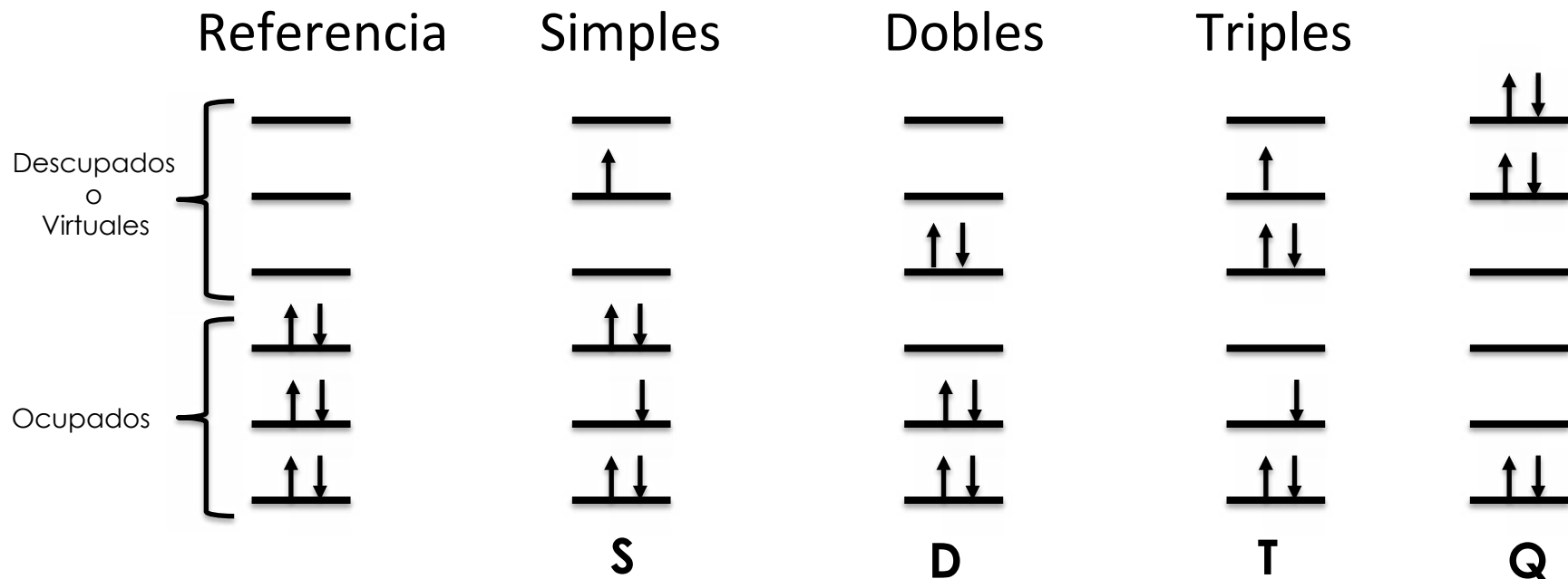


Correlación Electrónica

Métodos Post-HF

- La función de onda se escribe como una combinación lineal de determinantes de Slater. Por lo regular, el determinante de referencia es el de Hartree-Fock.
- Los determinantes en la expansión se obtienen de intercambiar orbitales ocupados en el determinante de referencia por orbitales virtuales.

$$|\Psi\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum c_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \sum c_{ijk}^{abc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots$$



Correlación Electrónica

¿Cómo obtenemos los coeficientes?

$$|\Psi\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum c_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \sum c_{ijk}^{abc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots$$

Referencia

Simple

Doble

Triple

- VARIACIONALMENTE. Interacción de configuraciones (CI). Si la expansión incluye las sustituciones simples y dobles → CISD
- PERTURBATIVAMENTE. Teoría de Perturbaciones de muchos cuerpos (MBPT) = Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset (MPPT). Se denota por MPn donde n el orden de perturbación → MP2 da la corrección a segundo orden.
- Cúmulos Acoplados (CC, Coupled Cluster). Suma algunos términos a orden infinito. Si se incluyen simples y dobles → CCSD. El “estándar dorado” de la estructura electrónica contemporánea es CCSD(T) que incluye las sustituciones triples de manera aproximada