

Métodos Semiempíricos

- Usan Hamiltoniano (\hat{H}) y funciones de onda (Ψ)
- Base mínima (STO)
- OM-CLOA
- No se incluyen los electrones internos
- Parte de la data necesaria para describir adecuadamente el sistema se omite o se aproxima
- Se usan parámetros para suplir esta información
- Los parámetros se obtienen ajustando para reproducir valores experimentales o *ab-initio* de un conjunto de moléculas
 - Geometrías
 - Calores de formación
 - Momentos dipolares
 - Potenciales de ionización
 - Propiedades espectrales (*algunos*)

Ventajas:

Mucho más rápidos que ab-initio

Desventajas:

Valores aproximados

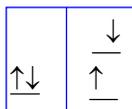
Si el sistema difiere mucho del conjunto de moléculas usado en el proceso de parametrización, los resultados pueden ser malos

Métodos Semiempíricos

- Hückel:**
- Es el más simple de todos
 - sólo modela los $e^- \pi$ de valencia de sistemas conjugados planos
 - OM $_{\pi}$ -CLOA
 - usa un parámetro para describir los enlaces
- refleja la simetría orbital y predice coeficientes orbitales*
-se puede calcular E deslocalización, densidad electrónica π , Carga π efectiva, orden de enlace, índice de valencia libre
-actualmente no se usa
- Hückel extendido:** *tight binding calculation*
- Modela **todos** los orbitales de valencia basado en el solapamiento y en potenciales de ionización y afinidades electrónicas experimentales
 - se pueden modelar todos los elementos de la TP
- se obtienen resultados cualitativos*
-se usa para describir sistemas muy grandes o con elementos no incluidos en otros métodos
-para obtener estructura de bandas
-extremadamente rápido
-geometrías pobres

Métodos Semiempíricos**PPP (Pariser-Parr-Pople):** mejora al método de Hückel

-incluye algunas repulsiones electrónicas, distingue singlete de triplete



-Las integrales correspondientes a e- internos se calculan a partir de fórmulas empíricas aproximadas

-Las integrales correspondientes a repulsiones electrónicas de 2 centros se evalúan a partir de fórmulas semiempíricas

-Las integrales bielectrónicas de 1 centro se calculan como la diferencia entre potencial de ionización y afinidad electrónicas atómicas, obtenidas de data espectroscópica

-Permite incluir CI de los electrones π *-permite obtener espectros electrónicos de buena calidad para hidrocarburos aromáticos**-prácticamente no se usa en la actualidad**-sus aproximaciones son usadas para evaluar integrales en los métodos semiempíricos actuales***Métodos Semiempíricos****CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap)**-Usa base mínima de OA de **valencia** STO con exponentes orbitales fijos-Desprecia las integrales de solapamiento (*Todas*)

-Retiene solamente las integrales de repulsión bielectrónicas de 1 y 2 centros

-Considera que las integrales de repulsión electrónicas sólo dependen de en qué átomos están centrados los orbitales

Todas las \int de un centro sobre el mismo átomo A tiene = valorTodas las \int de 2 centros sobre los mismos átomos A y B tienen = valor

-Para las interacciones de atracción entre e- en el átomo A y el núcleo B, este se modela como una carga puntual de carga = coreB

(sobreestima interacciones de 2 fragmentos)

CNDO/1: Parametrización original

CNDO/2: Mejora de la parametrización original

CNDO/S: Reparametrización para reproducir mejor los espectros electrónicos, *peores geometrías***INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap)**

-Similar al CNDO pero considera algunas integrales más

-Desprecia los términos de solapamiento de 1 centros en las \int de 2 ó más centros pero los retiene en las de 1 centro*-resultados cualitativos, actualmente en desuso*INDO
INDO/S
MINDO/2
MINDO/S

Métodos SemiempíricosTeorías tipo Dewar

- Tratan las moléculas como un conjunto de electrones de valencia y cores atómicos (*core = núcleo + e⁻ internos*)
- Las integrales de repulsión electrónica de 1 centro (ERI) se toman como parámetros cuyos valores se escogen de forma que ajusten a los datos de niveles de energía atómicos experimentales
- Las ERI de 2 centros se calculan a partir de las de 1 centro y las distancias internucleares a través de una fórmula aproximada que puede incluir parámetros
- Las integrales restantes se evalúan a partir de fórmulas aproximadas que contienen parámetros
- Las teorías tipo Dewar se parametrizan de modo que den buenos valores de entalpías de formación estándar en fase gaseosa ($\Delta H_{f,298}^0$)

$$\Delta H_{f,298}^0 = \sum_{i=1}^N \Delta H_{f,298}^0(A_i^{(g)}) - \Delta H_{f,298}^0(M^{(g)})$$

Para determinar los valores de los parámetros se eligen una serie de elementos y unas pocas docenas de moléculas que los contienen, para las cuales se conoce su geometría y momento dipolar y se varían los parámetros de modo que se minimicen las sumas ponderadas de los cuadrados de los errores en calores de formación, geometrías y momentos dipolares:

$$\sum_i W_i (Y_{i,calc} - Y_{i,exp})^2 \quad \text{donde } W_i \text{ son los factores de peso que determinan la importancia relativa de las propiedades } Y_i$$

Métodos Semiempíricos**MINDO/3** (Primera teoría tipo Dewar de utilidad)

Basada en la aproximación INDO

Parametrizada para **C, H, O, N, B, F, Cl, Si, P** y **S** usando compuestos formados por **C, H, O, N**

Se obtienen errores promedio de:

- 11 kcal/mol en calores de formación
- 0.022 Å en longitudes de enlace
- 5.6° en ángulos de enlace
- 0.49 D en momentos dipolares
- 0.7 eV en energías de ionización

Grandes errores en:

- calores de formación de compuestos con anillos pequeños
- compuestos con triple enlace, aromáticos, compuestos de Boro
- y moléculas con átomos con pares libres

No cumplió las expectativas

Métodos Semiempíricos

Química Cuántica

MNDO (Modified Neglected Diatomic Overlap)

Basado en NDDO (Neglected Diatomic Differential Overlap)

NDDO desprecia solamente el solapamiento entre orbitales atómicos centrados en diferentes átomos

MNDO parametrizado para **C, H, O, N, B, F, Cl, Si, P, S** (MINDO/3)
Li, Be, Al, Ge, Sn, Pb, Br, I, Zn, Hg

Para la misma muestra de compuestos formados por **C, H, O, N**
Da mejores resultados que MINDO/3:

	MINDO/3	MNDO
Calores de formación (Kcal/mol)	11	6.3
Distancias de enlace (Å)	0.022	0.014
Ángulos de enlace (°)	5.6	2.8
Momentos dipolares (D)	0.49	0.30
Energías de ionización (eV)	0.7	0.5

Métodos Semiempíricos

Más usados

Química Cuántica

AM1 (Austin Model 1)

- Parametrizado para los mismos elementos que el MNDO
- Los exponentes orbitales de valencia ζ_s y ζ_p (STO) correspondientes al mismo átomo pueden ser diferentes
- Se modificó la expresión de repulsión core-core conteniendo 2, 3 ó 4 términos gaussianos por átomo, dependiendo de átomo implicado (y se reparametrizó)

-No describe bien piramidalización N .: ~~enlaces peptídicos~~

PM3 (Parametric Method 3)

Se diferencia de AM1 en:

- Las J de repulsión electrónicas monocéntricas se toman como parámetros a optimizar (en lugar de obtenerlas a partir de datos espectrales atómicos)
- La función de repulsión core-core contiene 2 términos gaussianos por átomo para todos los átomos

Parametrizado para:

C, H, O, N, B, F, Cl, Si, P, S, Li, Be, Al, Ge, Sn, Pb, Br, I, Zn, Hg MNDO
As, Sb, Bi, Se, Te, Ga, In, Tl, Mg, Cd

-Tiende a describir N siempre piramidal .: ~~NO₂~~

Element	Heat Form(kcal/mol)			Bond L (Å)			IP (eV)			Dip Mom (Debye)		
	MNDO	AMI	PM3	MNDO	AMI	PM3	MNDO	AMI	PM3	MNDO	AMI	PM3
Hydrogen	14.15	9.70	8.06	0.053	0.031	0.033	0.84	0.56	0.64	0.56	0.39	0.50
Lithium	7.51	5.30	13.49	0.050	0.039	0.097	0.89	0.59	1.24	0.80	0.51	0.64
Beryllium	14.09	3.45	8.98	0.090	0.062	0.069	0.56	0.52	0.84	0.05	0.55	0.26
Boron	16.88	13.94	11.41	0.107	0.046	0.076	0.98	0.73	1.00	0.69	0.59	0.79
Carbon	15.92	10.72	8.01	0.033	0.034	0.032	0.81	0.58	0.58	0.52	0.39	0.43
Nitrogen	15.74	11.53	8.70	0.108	0.095	0.138	0.63	0.56	0.62	0.77	0.54	0.54
Oxygen	22.36	11.57	9.67	0.074	0.068	0.053	0.84	0.78	0.72	0.76	0.64	0.71
Fluorine	28.53	19.00	11.45	0.058	0.052	0.048	0.87	0.98	0.91	0.73	0.56	0.65
Sodium	8.68	3.99	4.85	0.044	0.040	0.096	0.80	0.71	0.98	1.02	1.21	1.63
Aluminium	20.98	12.98	16.31	0.077	0.104	0.066	1.19	1.01	0.40	1.22	0.53	1.76
Silicon	15.23	11.74	9.49	0.077	0.064	0.051	0.87	0.68	0.70	1.02	0.28	0.72
Phosphorus	39.69	15.53	20.15	0.274	0.102	0.210	1.19	0.63	0.59	0.91	0.79	0.78
Sulfur	36.23	11.55	10.15	0.099	0.067	0.071	0.65	0.66	0.54	0.70	0.76	0.87
Chlorine	15.43	10.92	9.42	0.058	0.060	0.062	1.29	0.72	0.66	0.78	0.51	0.72
Potassium	6.02	3.85	2.00	0.123	0.104	0.114	0.28	0.77	0.82	0.48	0.59	1.29
Calcium	4.68	4.53	3.91	0.090	0.070	0.078	0.16	0.41	0.52	0.34	0.33	1.24