

# QUÍMICA CUÁNTICA AVANZADA

(Parte B)

**Emilio San Fabián Maroto**

Alicante, 9 de marzo de 2009



# Índice general

<b>1. Cálculo de la función de onda electrónica.</b>	<b>1</b>
1.1. Esquema general de un programa de cálculo . . . . .	1
1.2. Elección del método de cálculo . . . . .	1
1.2.1. Métodos incluidos en programas <i>Gaussian</i> . . . . .	3
1.3. Elección de la base. . . . .	4
1.3.1. Funciones de base STO . . . . .	7
1.3.2. Funciones de base GTO . . . . .	8
1.3.3. Pseudopotenciales . . . . .	21
1.3.4. El error de superposición de bases (BSSE) . . . . .	23
1.4. La Geometría molecular . . . . .	24
1.5. Simetría . . . . .	30
1.6. Optimización de geometrías. . . . .	36
1.6.1. Métodos que no usan el gradiente . . . . .	36
1.6.2. Métodos que emplean el gradiente . . . . .	36
1.7. Convergencia en los cálculos SCF . . . . .	38
1.7.1. Guess inicial . . . . .	38
1.7.2. Aceleración del proceso SCF . . . . .	40
1.8. Otros programas . . . . .	41
<b>2. Estados electrónicos moleculares</b>	<b>47</b>
2.1. Importancia de la Energía. . . . .	47
2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	47
2.2. Hipersuperficies de energía potencial (SEP) . . . . .	50
2.2.1. Intersecciones de SEP . . . . .	52
2.3. Propiedades geométricas de las SEP. . . . .	54
2.3.1. Degeneración energética del tipo Jahn-Teller. . . . .	54
2.3.2. El teorema de Hellmann-Feynman . . . . .	54
2.3.3. Puntos críticos . . . . .	55
2.3.4. Puntos característicos. . . . .	58
2.3.5. IRC o coordenada intrínseca de reacción . . . . .	58
2.4. Análisis de los errores en la obtención de S.E.P. . . . .	60
2.4.1. Distintos estados para una configuración nuclear dada . . . . .	60
2.4.2. Variación de la configuración nuclear . . . . .	61
<b>3. Tratamiento estático de la reactividad Química</b>	<b>65</b>
3.1. Interpretación de resultados . . . . .	65
3.2. Energías . . . . .	66

3.2.1.	Potenciales de ionización . . . . .	66
3.2.2.	Afinidad electrónica . . . . .	67
3.2.3.	Energías de disociación . . . . .	68
3.2.4.	Descomposición energética de Morokuma . . . . .	69
3.3.	Función de onda . . . . .	74
3.3.1.	Mapas de contorno de los O.M.s, O.N.s., O.L., . . . . .	74
3.3.2.	Mapas de densidad electrónica. . . . .	77
3.3.3.	Análisis de poblaciones . . . . .	78
3.3.4.	Densidades de spín. El término de contacto de Fermi . . . . .	80
3.3.5.	Análisis de población de Bader . . . . .	82
3.3.6.	Electrón frontera, Orbitales HOMO y LUMO . . . . .	83
3.4.	Propiedades Moleculares . . . . .	83
3.4.1.	Propiedades geométricas . . . . .	83
3.4.2.	Propiedades termodinámicas, Constantes espectroscópicas . . . .	84
3.4.3.	Propiedades químicas. . . . .	87
3.4.4.	Afinidad protónica . . . . .	87
3.4.5.	Energía de desprotonización . . . . .	87
3.4.6.	Momento dipolar . . . . .	87
3.4.7.	Momentos multipolares. Potenciales electrostáticos moleculares .	89
3.4.8.	Propiedades bielectrónicas . . . . .	89
3.4.9.	Polarizabilidad . . . . .	90
<b>4.</b>	<b>Prácticas[1]</b>	<b>97</b>
4.1.	Prácticas-Función de onda electrónica . . . . .	97
4.1.1.	Conjuntos de funciones de Base . . . . .	97
4.1.2.	Matriz-Z . . . . .	98
4.1.3.	Energías . . . . .	98
4.1.4.	Guess y convergencia* . . . . .	99
4.1.5.	Optimización de geometrías . . . . .	99
4.2.	Prácticas-Estados electrónicos moleculares. . . . .	99
4.2.1.	Curvas de energía potencial . . . . .	99
4.2.2.	Barreras de inversión y de rotación . . . . .	100
4.2.3.	Estados de transición (Si vamos bien de tiempo)* . . . . .	100
4.3.	Prácticas-Tratamiento estático de la reactividad química. . . . .	101
4.3.1.	Análisis de la función de onda. . . . .	101
4.3.2.	Potenciales de ionización y electroafinidades . . . . .	102
4.3.3.	Análisis de las cargas centradas en los átomos . . . . .	102
4.3.4.	Frecuencias vibracionales . . . . .	102
4.3.5.	Momentos dipolares y polarizabilidades* . . . . .	102
	<b>Bibliografía.</b>	<b>103</b>
<b>A.</b>	<b>Métodos semiempíricos.</b>	<b>105</b>
A.1.	Introducción . . . . .	105
A.2.	Teoría de Hückel Extendida (EHT) . . . . .	105
A.3.	Aproximación ZDO. (Parr, 1952) . . . . .	106
A.4.	Método CNDO. Pople, Santry y Segal (1965) . . . . .	107

A.4.1. Parametrizaciones del CNDO/1. . . . .	109
A.4.2. Parametrizaciones del CNDO/2 . . . . .	109
A.4.3. Parametrizaciones del INDO. . . . .	110
A.4.4. Parametrizaciones del NDDO. . . . .	111
A.4.5. El método MINDO. . . . .	111
A.5. Métodos Austin Model 1 (AM1) y Parametric Method Number 3 (PM3)	113
A.6. Método Parametric Method Number 6 (PM6) . . . . .	113
A.7. Conclusiones . . . . .	114
A.8. Resumiendo, Métodos semiempíricos . . . . .	114
A.8.1. Errores medios: . . . . .	115
A.8.2. Problemas del MNDO: . . . . .	116
A.8.3. Mejoras y problemas del AM1 . . . . .	116
<b>B. Tratamiento de grandes sistemas.</b>	<b>119</b>
B.1. Introducción . . . . .	120
B.2. Desarrollo multipolar . . . . .	120
B.3. Aplicación al estudio de biomoléculas . . . . .	122
B.3.1. Proteínas y ácidos nucleicos . . . . .	122
B.4. Aplicación al estudio de interacciones moleculares . . . . .	123
B.4.1. Simulación del entorno . . . . .	123
<b>C. Comandos Linux de uso frecuente</b>	<b>125</b>
<b>D. Notas sobre el editor <i>vi</i>, <i>vim</i>, <i>gvim</i></b>	<b>131</b>
D.1. Comandos "vi" ("vim") de uso frecuente . . . . .	131



# Capítulo 1

## Cálculo de la función de onda electrónica.

### 1.1. Esquema general de un programa de cálculo

1. Datos de entrada:
  - Controles para el cálculo.
  - Geometría, carga y multiplicidad.
  - Base.
2. Cálculo de integrales mono y bielectrónicas - Tiempo y espacio de Disco.
3. Obtención del Guess.
4. Solución de las ecuaciones SCF.
5. [ Cálculos Post-SCF ].
6. [ Cálculos de gradientes de las energías  $\rightarrow$  al punto 2 ].
7. Obtención de propiedades: Análisis de población, ZPVE, Momentos dipolares,...

### 1.2. Elección del método de cálculo

A la hora de abordar esta cuestión es preciso pensar en los medios de que disponemos, el tamaño del sistema a estudiar y la precisión de los datos que deseamos obtener.

En general debemos decidimos por :

1. Métodos *ab initio* [2].
2. Métodos Semiempíricos [3].
3. Métodos de Mecánica Molecular (MM) [4].
4. Métodos mixtos de potenciales intermoleculares y MM [5].

Dentro del apartado 1, veremos si la representación del estado electrónico que requerimos se puede obtener con un solo determinante o son precisos más, así optaremos por una solución HF o bien GVB, MC-SCF. Hemos de considerar si tiene todos los electrones apareados, si nos interesa que la función de onda sea función propia de  $\mathbf{S}^2$ , (RHF o ROHF), o no es preciso, y nos interesa su mejor energía, con algún grado más de libertad (UHF). Posteriormente podemos refinar los cálculos con algún método perturbativo de los implementados ya (Moller-Plesset de orden 2, 3 o 4), o bien realizar Interacción de Configuraciones con Simples, Dobles, Triples, o Cuádruples excitaciones (CISDTQ).

$$\Psi_{CI} = (1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_3 + \dots)\Psi_{HF} \quad (1.1)$$

Coupled-Clusters:

$$\Psi_{CC} = \exp(\hat{T})\psi_{HF} \quad , \hat{T} = \sum_{\mu} t_{\mu} \hat{\tau}_{\mu} \quad (1.2)$$

donde  $\mathbf{C}_i$  son los operadores de  $i$ -excitación,  $t_{\mu}$  es la amplitud y  $\hat{\tau}_{\mu}$  es el operador excitación.

Por último, se pueden realizar cálculos de la energía de correlación a partir de una función de onda de partida o desde el origen, con otros métodos como los del Funcional Densidad y los del Factor de Correlación. Contamos con una serie de programas que permiten hacer cálculos de este tipo, como los Gaussian [6], el programa GAMESS [7], de los cuales disponemos en este laboratorio, y otros muchos como se puede ver en el libro MOTECC de Clementi[8].

En el apartado 2 tenemos los más simples métodos de Hückel y Hückel-Extendido, y el conjunto de métodos basados en la aproximación NDO: CNDO, MINDO/3, MNDO, AM1, PM3, PM6. De entre estos métodos el más popular era el MINDO/3, que da resultados excelentes para los hidrocarburos, pero falla a la hora de tratar heteroátomos. Este problema lo resuelve bien el MNDO, pero a su vez no reproduce muy bien los enlaces de hidrógeno y tiende a sobre-evaluar las energías de activación. Pensando en esto y en las energías de formación, se han formulado el AM1 y el PM3, que parecen ser muy prometedores y están siendo los más utilizados, aunque se están a su vez sustituyendo por los DFT (los semiempíricos de la decadada del 2000).

Estos cálculos se pueden realizar con algunos de los paquetes previos, pero es muy conocido el programa MOPAC [3]. En esta cita podéis ampliar un poco más sobre los métodos semiempíricos.

El último en surgir, el PM6, está programado en el paquete MOPAC2009, y presenta mejores resultados en calores de formación y geometrías, está parametrizado para casi todos los elementos y se utiliza para cristales, superficies y polímeros, es decir para problemas con condiciones de contorno periódicas.

(Ver <http://www.MOPAC2009.com>).

También están los cálculos tipo "cebolla", por capas, cada una con un nivel de cálculo diferente.

Dentro de los programas de cálculo de Mecánica Molecular está el conocido MM2, aunque ese método no es realmente un método basado en la Mecánica Cuántica. Existen otros paquetes que engloban este tipo de cálculos con otros semiempíricos e incluso *ab initio*, como el MOLGEN, el ALCHEMY, el HYPERCHEM, MOBY, etc..

Por último tenemos los métodos que aunan los técnicas de MM con planteamientos *ab initio* o con potenciales intermoleculares obtenidos con razonamientos de índole mecano-cuántico, entre los más conocidos están los programas AMBER [9] y POETA.



### 1.2.1. Métodos incluidos en programas *Gaussian*

#### 1. Métodos de Mecánica Molecular:

- AMBER
- DREIDING
- UFF

Como ya hemos dicho, no son propiamente métodos cuánticos, se engloban en los métodos teóricos, y se suelen utilizar en cálculos tipo capas (ONIOM)

#### 2. Métodos Semiempíricos:

- Hückel.
- CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO
- AM1 y PM3

#### 3. Métodos autoconsistentes:

- Los métodos Hartree-Fock: RHF, UHF, ROHF
- Métodos que incluyen energía de correlación a larga rango y parte de corto rango:
  - GVB-PP , p.e. GVB(npair=n)
  - (MCSCF) CASSCF(n,m) , n electrones, m orbitales
- Métodos del Funcional Densidad, utilizan integración numérica:  
<http://www-ledss.ujf-grenoble.fr/PERSONNEL/LEDSS7/casida/CompChem/DFT.html>
  - Local Spin Densities
    - Intercambio : Slater (HFS) (S),  $X_\alpha$  (XAlpha) (XA)
    - Correlación: Vosko Wilk Nusair , de 1980 (VWN) y (VWN5), Perdew de 1981 (PL)
  - Con Correcciones del Gradiente (GGC)
    - Intercambio : Becke de 1988 (HFB) (B), Perdew y Wang 1991 (PW91), el PW91 modificado por Barone (MPW), el Gill de 1996 (G96), de Perdew, Burke y Ernzerhof (1996) (PBE) y el de Becke modificado por Handy (OPTX) (O).
    - Correlación: Lee, Yang y Parr (LYP), Perdew de 1986 (P86), Perdew-Wang 1991 (PW91) y Becke de 1995 (B95), el correspondiente (PBE)
- Meta-GGA:
  - Intercambio y correlación: Funcional de Tao, Perdew, Staroverov y de Scuseria (TPSS).
- Métodos híbridos, Mezclan y/o combinan distintos funcionales de intercambio y correlación, desde los HF hasta los GGC

- B3LYP (el más famoso)<sup>1</sup>, otros son B3P86, B2P86, B3PW91, B1B96, B1LYP, MPW1PW91, G961LYP, BHand, ...

4. Métodos que incluyen correlación en un cálculo post-SCF:

- Métodos perturbativos. Moller-Plesset , MP2, MP3, MP4, MP5. Hay que indicar la ventana con FC, Full, RW o Window=(m,n)
- Clusters acoplados (CC, CCD , CCSD , CCSD(T))
- Interacción de configuraciones (CID, CISD, QCISD(T))

Los métodos de Interacciones de configuraciones truncados no son consistentes con el tamaño:  $E(A-B)_{R=\infty} \neq E(A) + E(B)$ , para el método CISD esta inconsistencia se suele corregir con la expresión aproximada dada por Davidson:

$$\Delta E_{Davidson} = (1 - C_0^2)E(CISD)$$

donde  $E(CISD)$  es la corrección CISD a la energía HF y  $C_0^2$  es el coeficiente de dicho determinante de referencia.

5. Otros métodos con mucha precisión para propiedades como calores de formación:

- G1, G2, G2(MP2), G3, G3MP2B3, ...
- CBS, CBS-4, CBS-Q/B3, ...
- W1U, ...

Sobre alguno de estos métodos, ver la sección 5.5 del libro de Frank Jensen [10] y la página web:

<http://chemistry.anl.gov/compmat/comptherm.htm>.

### 1.3. Elección de la base.

(Ver [11, 12]). Una vez que se opta por un método *ab initio*, p.e. un HF, recordáis que tendríamos que resolver, para un sistema de 2N electrones y A núcleos, las siguientes ecuaciones:

$$\{F_i \psi_i = \varepsilon_i \varphi_i\} \quad \text{con} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.3)$$

donde

$$F_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{a=1}^A \frac{Z_a}{r_a} + \sum_{j=1}^N (2J_j - K_j) \quad (1.4)$$

$$J_j \varphi_i(1) = \int \varphi_j^*(2) \varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_i(1) \quad (1.5)$$

$$K_j \varphi_i(1) = \int \varphi_j^*(2) \varphi_i(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_j(1) \quad (1.6)$$

---

<sup>1</sup> $aLSD + (1-a)HF + b(\Delta B_x) + VWN + c(LYP - VWN)$ , con  $a = 0, 8$ ,  $b = 0.72$ ,  $0.81$

donde las primeras  $N$  ecuaciones forman un sistema acoplado de ecuaciones de pseudo-autovalores propios, y cuya solución nos proporciona el conjunto de valores  $\{\epsilon_i\}$  y  $\{\varphi_i\}$ . Sin embargo, estas ecuaciones son muy complicadas de resolver, y tan solo para sistemas atómicos ( $A = 1$ ), es posible obtener soluciones numéricas de estos orbitales "moleculares", resultando inviable para sistemas con  $A > 1$ .

Es por esto que Roothaan [13] introduce una aproximación para tratar los sistemas moleculares, y dice que puesto que una función cualquiera se puede escribir como combinación lineal de un conjunto de funciones completo, podemos truncar ese sumatorio y quedarnos con un conjunto de funciones finito:

$$\varphi_i = \sum_{k=1}^{\infty} C_k \chi_k \quad (1.7)$$

pasar a

$$\varphi_i = \sum_{k=1}^m C_k \chi_k \quad \text{siendo } m \text{ finito} \quad (1.8)$$

Y la aplicación de esta aproximación nos lleva a las ecuaciones matriciales de HF-Roothaan:

$$\mathcal{F}\mathcal{C}_i = \mathcal{S}\mathcal{C}_i \epsilon_i \quad \text{con} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.9)$$

y

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{pq} = & \langle \chi_p | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{a=1}^A \frac{Z_a}{r_a} | \chi_q \rangle + \\ & \sum_{j=1}^N \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m C_{rj}^* C_{sj} [2 \langle \chi_p \chi_q | \frac{1}{r_{12}} | \chi_r \chi_s \rangle - \langle \chi_p \chi_s | \frac{1}{r_{12}} | \chi_r \chi_q \rangle] \end{aligned} \quad (1.10)$$

$$\mathcal{S}_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad (1.11)$$

$$\mathcal{C}_i^* = (C_{i1}, C_{i2}, \dots, C_{im}) \quad (1.12)$$

y considerando

$$\langle ab | \frac{1}{r_{12}} | cd \rangle = \int \int a^*(1) b(1) \frac{1}{r_{12}} c^*(2) d(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (1.13)$$

y elegido un conjunto  $\{\chi_k\}$  se pueden resolver fácilmente estas ecuaciones para cualquier sistema.

Pero claro ahora nos ha planteado otros problemas:

1. Elegir la forma funcional de este conjunto de funciones de base.
2. Decidir el número de funciones precisas para el cálculo.

Existe una dirección Internet donde aparecen todas las bases habidas y por haber:

<http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>.  
<http://www.cse.clrc.ac.uk/qcg/basis/>

A modo de ejemplo, y para hacerse una idea de la variedad:

STO-2G	3-21G	4-31G	6-31G
STO-3G	3-21++G	4-22GSP	6-31++G
STO-6G	3-21G*		6-31G*
STO-3G*	3-21++G*		6-31G**
	3-21GSP		6-31+G*
			6-31++G*
			6-31++G**
			6-31G(3df,3pd)
			6-311G
			6-311G*
			6-311G**
			6-311+G*
			6-311++G**
			6-311++G(2d,2p)
			6-311G(2df,2pd)
			6-311++G(3df,3pd)
MINI (Huzinaga)	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ Diffuse
MINI (Scaled)	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ Diffuse
MIDI (Huzinaga)	cc-pVQZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pVQZ Diffuse
MIDI!	cc-pV5Z	aug-cc-pV5Z	aug-cc-pV5Z Diffuse
	cc-pV6Z	aug-cc-pV6Z	aug-cc-pV6Z Diffuse
	pV6Z	aug-pV7Z	aug-pV7Z Diffuse
	pV7Z	aug-cc-pCVDZ	d-aug-cc-pVDZ Diffuse
		aug-cc-pCVTZ	d-aug-cc-pVTZ Diffuse
		aug-cc-pCVQZ	d-aug-cc-pVQZ Diffuse
		aug-cc-pCV5Z	d-aug-cc-pV5Z Diffuse
		d-aug-cc-pVDZ	d-aug-cc-pV6Z Diffuse
		d-aug-cc-pVTZ	
		d-aug-cc-pVQZ	
		d-aug-cc-pV5Z	
		d-aug-cc-pV6Z	
NASA Ames ANO			
Roos Augmented Double Zeta ANO			
Roos Augmented Triple Zeta ANO			
Partridge Uncontr. 1			
Partridge Uncontr. 3			
Ahlrichs VDZ			
Ahlrichs pVDZ			
Ahlrichs VTZ			
Ahlrichs TZV			

Pseudopotenciales:

Hay-Wadt MB (n+1) ECP  
 Hay-Wadt VDZ (n+1) ECP  
 LANL2DZ ECP  
 LANL2DZdp ECP  
 SBKJC VDZ ECP  
 CRENL ECP  
 Stuttgart RLC ECP  
 DZVP (DFT Orbital)  
 DZVP2 (DFT Orbital)  
 TZVP (DFT Orbital)

Respecto a la forma funcional, se han utilizado dos tipos de funciones:

- Funciones de tipo Slater (STO)
- Funciones de tipo Gaussiana (GTO)

Y con relación al segundo, se ha visto que no es preciso emplear un excesivo número de funciones para obtener resultados razonablemente precisos.

Así pues, por cada cálculo es preciso indicar el tipo y número de funciones de base empleadas en el mismo.

### 1.3.1. Funciones de base STO

Fueron las primeras utilizadas por Roothaan y Bagus para desarrollar los orbitales atómicos dentro de la aproximación HF-R, según la cual un orbital atómico vendría dado por:

$$\varphi_{i\lambda\alpha} = \sum_{p=1}^m \chi_{p\lambda\alpha} C_{i\lambda p} \quad (1.14)$$

donde los STO se escriben como:

$$\chi_{p\lambda\alpha}(r, \theta, \varphi) = \mathcal{N}(n_{\lambda p}, \xi_{\lambda p}) r^{n_{\lambda p}-1} e^{-\xi_{\lambda p} r} Y_{\lambda\alpha}(\theta, \varphi) \quad (1.15)$$

$$\mathcal{N}(n_{\lambda p}, \xi_{\lambda p}) = [(2n_{\lambda p})!]^{-\frac{1}{2}} (2\xi_{\lambda p})^{n_{\lambda p}+\frac{1}{2}} \quad (1.16)$$

El subíndice  $p$  se refiere a las  $p$ -ésimas funciones de base de simetría  $\lambda$ . Los coeficientes de expansión dependen de  $i$ ,  $\lambda$  y  $p$ , pero no de las subespecies  $\alpha$ .  $\lambda$  y  $\alpha$  son los índices que especifican la especie y subespecie de simetría del orbital  $i$ -ésimo.  $n_{\lambda p}$  toma los valores  $(1, 2, 3, \dots)$ ,  $\xi_{\lambda p}$  son parámetros variacionales,  $\mathcal{Y}_{\lambda\alpha}$  son los armónicos esféricos y  $\mathcal{N}$  es una constante de normalización.

Clementi y Roetti[14] han escrito unas tablas con un amplio conjunto de funciones de base STO para los sistemas Litio-Kriptón, y McLean la ha ampliado hasta el Radón.

Dentro de este tipo de funciones de base existen diversas clases, así, si se emplea una STO por cada subcapa atómica, tendremos las bases **SIMPLE-ZETA**, si se asignan dos, la **DOBLE-Z**, que da unos resultados muy próximos a los cálculos HF numéricos, y por último, si se emplean más de 2 STO's por subcapa se denominan bases extendidas, **multi-Z** y bases **HF límites**.

El problema de no utilizar siempre la base mayor, es decir la que de la mejor energía del sistema, es debido al hecho de que el tiempo de cálculo depende de dicho número elevado a la cuarta potencia.

Este tipo de funciones de base tiene un problema en los cálculos moleculares, donde es preciso calcular integrales multi-écéntricas de tres y cuatro centros, ya que actualmente no hay métodos buenos para resolverlas y su calculo numérico es muy costoso. Es por ello que surgieron otros tipos de funciones de bases, las gaussianas.

### 1.3.2. Funciones de base GTO

Fueron introducidas por Boys y tienen una propiedad que las hace muy interesantes en los cálculos moleculares:

El producto de dos funciones GTO centradas en dos puntos del espacio diferentes (A y B), se puede reducir a una combinación lineal de GTO's centradas en un punto del segmento que une A y B. Esto hace que las integrales moleculares se reduzcan como máximo a integrales de dos centros (Ver el apéndice A de ref [2]).

$$g_{1s} = e^{-\alpha(r-R_A)^2} \quad (1.17)$$

$$g'_{1s} = e^{-\beta(r-R_B)^2} \quad (1.18)$$

$$g_{1s}g'_{1s} = Ke^{-(\alpha+\beta)(r-R_P)^2} \quad (1.19)$$

donde

$$K = e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}|R_A-R_B|^2} \quad R_P = \frac{\alpha R_A + \beta R_B}{\alpha + \beta} \quad (1.20)$$

Por esto el mayor número de cálculos moleculares se realizan con estas bases. Sin embargo tienen ciertos inconvenientes como es el hecho de que no pueden reproducir el comportamiento de las funciones HF numéricas ni en regiones próximas al núcleo, ni en regiones muy alejadas de él, por mucho que aumentemos el conjunto de funciones, pues es debido a la forma funcional de estas funciones. Otra desventaja es que se precisa un mayor número de estas funciones que de las STO para alcanzar una calidad similar en el cálculo.

Dentro de las GTO se trabaja con dos tipos, las GTO esféricas y las GTO's cartesianas, que se definen respectivamente por:

$$\chi_{p\lambda\alpha}(r, \theta, \varphi) = \mathcal{N}(n_{p\lambda}, \alpha_{p\lambda}) r^{n_{p\lambda}-1} e^{-\alpha_{p\lambda} r^2} Y_{\lambda\alpha}(\theta, \varphi) \quad (1.21)$$

$$\mathcal{N}(n_{p\lambda}, \alpha_{p\lambda}) = 2^{n_{p\lambda}+1} [(2n_{p\lambda} - 1)!!] (2\pi)^{-\frac{1}{4}} (\alpha_{p\lambda})^{\frac{2n_{p\lambda}+1}{4}} \quad (1.22)$$

$y^2$

---


$$^2(2n!! = 2.4.6...2n = 2^n n!) \quad ((2n - 1)!! = 1.3.5...(2n - 1))$$

$$\chi_{plmn}(x, y, z) = \mathcal{N}(l, \alpha_p) \mathcal{N}(m, \alpha_p) \mathcal{N}(n, \alpha_p) x^l y^m z^n e^{-\alpha_p r^2} \quad (1.23)$$

$$\mathcal{N}(k, \alpha) = [(2k - 1)!!]^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \alpha^{\frac{2k+1}{4}} \quad (1.24)$$

En las cartesianas se habla de GTO s, p, d,... según el valor  $l + m + n = 0, 1, 2, \dots$  respectivamente.

Es de notar que las GTO cartesianas del tipo d tienen 6 funciones, que son equivalentes a las 5 GTO's esféricas y una GTO esférica del tipo 3s.

Dado que el cálculo molecular depende del número de funciones para el cálculo de las integrales ( $M^4$ ), para construcción de la matriz de Fock ( $M^4$ ) y para su diagonalización ( $M^3$ ), se ha intentado trabajar con el menor número posible de funciones para obtener resultados de calidad. En este sentido se emplean las GTO contraídas.

La contracción de funciones consiste en generar nuevas funciones de base a partir de combinaciones lineales adecuadas de un conjunto de funciones de bases primitivas previamente generado. Con esto reducimos un conjunto de M funciones a N, y aunque las integrales dependan de ( $M^4$ ), ahora los otros dos procesos (Construcción del operador de Fock y diagonalización) sólo dependerán de ( $N^4$ ) y ( $N^3$ ); además, si se siguen haciendo cálculos post-SCF, estos dependerán de potencias de N mayores de cuatro.

Hay dos esquemas de contracción el de **contracción segmentada**, en el que las primitivas solo están presentes en una contraída, y el de **contracción general**, en el que la base contraída es una base mínima en que todas las funciones base son una combinación lineal de todas las primitivas pertenecientes a la misma simetría; este último esquema reproduce exactamente los resultados de la base primitiva. (Ver página 197 de ref. [11]).

Existen muchas clases de funciones GTO's, veamos algunos de los más empleados:

### Bases del tipo STO-NG

En 1969 Pople empezó a publicar sus conjuntos de funciones de base STO-NG, de las cuales la más popular es la STO-3G. Son bases mínimas en las que se intenta simular la correspondiente base STO empleando para ello N funciones GTO por cada STO. El ajuste los realizan por mínimos cuadrados, las 1s por un lado y las 2s y 2p por otro conjuntamente, esto hace que estas dos tengan los mismos exponentes, lo que las hace muy útiles en el cálculo molecular, como dan fe los innumerables cálculos realizados a partir de los años 70, que a su vez nos muestran su escasa calidad, aunque repito son útiles en una primera aproximación al problema .

Tenemos diversos conjuntos (ver ??), así, una base STO-3G para el oxígeno sería:

O	0		
S	3	1.00	
		130.709320	0.154328970
		23.8088610	0.535328140
		6.44360830	0.444634540
SP	3	1.00	

5.03315130	-0.999672300E-01	0.155916270
1.16959610	0.399512830	0.607683720
0.380389000	0.700115470	0.391957390

\*\*\*\*

**Bases N-21G y N-31G**

Para resolver el problema del empleo de una base mínima, Pople y col. diseñan otros conjuntos de funciones de base. Así, basados en el hecho de que los electrones del "core" han de tener poca influencia en los aspectos químicos, realizan una separación en el tratamiento de dichos electrones y los de "valencia." más externos, intentando aumentar la flexibilidad de estos (split-valence), manteniendo una representación mínima para los de "core". De estas funciones las más populares son las 3-21G, y las 6-31G en ellas se indica que para el "core" se ha empleado una GTO contraída con N GTO's primitivas, y la capa de valencia se representa con dos funciones de base contraídas, la primera con 2 ó 3 primitivas respectivamente, y la segunda con tan sólo 1 función GTO primitiva.

Los parámetros de estas funciones (coeficientes y exponentes) se optimizan variacionalmente empleando el método UHF.

**Bases extendidas**

También tenemos en este grupo un notable conjunto debido a Pople, y se las suele denominar añadiendo \*\* si se extiende el conjunto de funciones de base con funciones de polarización, y ++ si se añaden funciones difusas. Se denominan funciones de polarización a aquellas que tienen una simetría superior a la precisa por la base mínima de un átomo, p.e. para el H sería una función p, para Li-F una función d, etc. Los exponentes de estas funciones se obtienen de cálculos sobre moléculas sencillas.

(Su nombre tiene el origen en la descripción de la polarización que uno o varios átomos producen sobre uno dado, al igual que un campo eléctrico).

Las funciones extendidas difusas proceden de considerar configuraciones atómicas excitadas no muy alejadas energéticamente de la configuración del estado fundamental. (Su aplicación surge por el hecho de que ciertas configuraciones excitadas juegan un papel muy importante en la descripción de muchas moléculas, y sobre todo cuando hay un exceso de electrones -aniones-).

Un ejemplo de estas bases es la siguiente:

Basis Set Library Information on: 6-311++G(3df,3pd)

6-311++G(3df,3pd) Valence Triple Zeta + Diffuse + Extended Polarization Basis

Elements	Contraction	References
H: (6s,3p,1d)	->[4s,3p,1d]	R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger
He: (5s,3p,1d)	->[3s,3p,1d]	and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 72, 650

Li - Ne: (12s,6p,3d,1f) ->[5s,4p,3d,1f] (1980).

Na - Ar: (14s,11p,3d,1f) ->[7s,6p,3d,1f]

\*\*

Diffuse Functions: T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel and



P. von R. Schleyer. J. Comp. Chem. 4, 294 (1983)  
 P.M.W. Gill, B.G. Johnson, J.A. Pople and M.J. Frisch,  
 Chem. Phys. Lett. 197, 499 (1992).

Polarization Funct's: M.J. Frisch, J.A. Pople and J.S. Binkley J. Chem.  
 Phys. 80 3265 (1984).

\*\*

#### 6-311++G(3df,3pd) Atomic Energies

	State	UHF (noneq)	ROHF HF Limit (equiv)	MP4(noneq) Froz. core
	-----	-----	-----	-----
H	2-S	-0.498233	-0.50000	-0.498233
He	1-S	-2.859984	-2.86168	
Li	2-S	-7.432026	-7.43273	-7.432026
Be	1-S	-14.571941	-14.57302	
B	2-P	-24.531073	-24.52906	
C	3-P	-37.690253	-37.68862	-37.776422
N	4-S	-54.398892	-54.40094	-54.511727
O	3-P	-74.809340	-74.80940	
F	2-P	-99.401809	-99.40935	-99.617309
Ne	1-S	-128.526632	-128.54710	
Na	2-S		-161.85891	
Mg	1-S	-199.606618	-199.61463	
Al	2-P		-241.87671	
Si	3-P		-288.85436	
P	4-S		-340.71878	
S	3-P	-397.502849	-397.50490	-397.643967
Cl	2-P	-459.477185	-459.48207	
Ar	1-S	-526.806925	-526.81751	
K	2-S	-599.149036	-599.16479	

\*\*

Así, para el átomo de Hidrogeno, la base anterior es:

H	0		
S	3	1.00	
		33.86500000	0.02549380
		5.09479000	0.19037300
		1.15879000	0.85216100
S	1	1.00	
		0.32584000	1.00000000
S	1	1.00	
		0.10274100	1.00000000
P	1	1.00	
		3.00000000	1.00000000
P	1	1.00	
		0.75000000	1.00000000
P	1	1.00	
		0.18750000	1.00000000
D	1	1.00	
		1.00000000	1.00000000
S	1	1.00	
		0.03600000	1.00000000

\*\*\*\*

Y para el átomo de Oxígeno:

```

O  0
S  6  1.00
    8588.50000000    0.00189515
    1297.23000000    0.01438590
    299.29600000    0.07073200
    87.37710000    0.24000100
    25.67890000    0.59479700
    3.74004000    0.28080200
SP 3  1.00
    42.11750000    0.11388900    0.03651140
    9.62837000    0.92081100    0.23715300
    2.85332000   -0.00327447    0.81970200
SP 1  1.00
    0.90566100    1.00000000    1.00000000
SP 1  1.00
    0.25561100    1.00000000    1.00000000
D  1  1.00
    5.16000000    1.00000000
D  1  1.00
    1.29200000    1.00000000
D  1  1.00
    0.32250000    1.00000000
F  1  1.00
    1.40000000    1.00000000
SP 1  1.00
    0.08450000    1.00000000    1.00000000
****

```

### Bases de Huzinaga y Dunning

Huzinaga y Dunning tienen desde hace tiempo unas excelentes bases GTO's para los sistemas atómicos pequeños, unas sin contraer y otras contraídas, pero además, en 1984 Huzinaga ha desarrollado y publicado una tabla que es tal vez la más extensa y sistemática, de funciones GTO desde el Li al Radon incluyendo iones.

Sus características se centran en:

- Las funciones de referencia son las HF numéricas, no la minimización variacional de las contraídas, ni la referencia STO de las STO-N.
- Todas son bases mínimas.

Además el procedimiento de obtención es muy sistemático, riguroso y completo.

Basis Set Library Information on: MIDI (Huzinaga)

#### Huzinaga MIDI Split Valence Basis

Elements	Contraction	References
H - He:	(3s) -> [2s]	S. Huzinaga, Ed., J. Andzelm, M. Klobukowski,
Li - Be:	(6s) -> [3s]	E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki in
B - Ne:	(6s,3p) -> [3s,2p]	Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations:
Na - Mg:	(9s,3p) -> [4s,1p]	Elsevier, Amsterdam, 1984.
Al - Ar:	(9s,6p) -> [4s,3p]	
K - Ca	(12s,6p) -> [5s,2p]	

\*\*

MIDI Atomic Energies			
ROHF			
	State	UHF (noneq)	HF Limit (equiv)
	-----	-----	-----
H	2-S	-0.496979	-0.50000
He	1-S	-2.835679	-2.86168
Li	2-S	-7.380802	-7.43273
Be	1-S	-14.481992	-14.57302
B	2-P	-24.383095	-24.52906
C	3-P	-37.467717	-37.68862
N	4-S	-54.086483	-54.40094
O	3-P	-74.367846	-74.80940
F	2-P	-98.812816	-99.40935
Ne	1-S	-127.762410	-128.54710
Al	2-P	-240.558511	-241.87671
Si	3-P	-287.343571	-288.85436
P	4-S	-339.028352	-340.71878
S	3-P	-395.557114	-397.50490
Cl	2-P	-457.289836	-459.48207
K	2-S	-596.424812	-599.16479

De Dunning son las funciones de base **cc-pVXZ** o conjuntos de funciones consistentes para correlación y polarización en la capa de valencia X-Zeta, que van desde la Doble a la quinta o sexta

Basis Set Library Information on: cc-pVTZ

```

Correlation Consistent Polarized Valence Double Zeta (cc-pVTZ) Basis
-----
!
! BASIS="cc-pVTZ"
!Elements
!-----
! H      : T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. 90, 1007 (1989).
! He     : D.E. Woon and T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. 100, 2975 (1994).
! Li - Ne: T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. 90, 1007 (1989).
! Na - Mg: D.E. Woon and T.H. Dunning, Jr. (to be published)
! Al - Ar: D.E. Woon and T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. 98, 1358 (1993).
! Ca     : J. Koput and K.A. Peterson, J. Phys. Chem. A, 106, 9595 (2002).
**
The basic idea behind the correlation consistent basis sets is that functions
which contribute approximately the same amount of correlation energy should
be grouped together when considering what mixture of s,p,d,.. etc basis
functions to use. For hydrogen the polarization exponents were determined by
optimizing them at the SD-CI level for molecular hydrogen in its ground
state. The (s,p) exponents for B - Ne were optimized in atomic Hartree-
Fock calculations on the ground state. The polarization exponents were
optimized at the SD-CI level.
**
Note that the Ga - Kr basis sets are intended for use with a 14 orbital
frozen core, i.e. (1s,2s,2px,2py,2pz,3s,3px,3py,3pz,3d(z2),3d(x2-y2),3dxy,
3dxz,3dyz) atomic orbitals. This is not the default in Gaussian, which
keeps the 3d space active.
**

```

cc-pVTZ Atomic Energies					
	State	UHF (noneq)	ROHF (noneq)	ROHF(equiv)	ROHF HF Limit (equiv)
	-----	-----	-----	-----	-----
H	2-S	-0.499810	-0.499810	-0.499810	-0.50000
He	1-S	-2.861153	-2.861153	-2.861153	-2.86168
Li	2-S	-7.432702	-7.432702	-7.432702	-7.43273
Be	1-S	-14.572873	-14.572873	-14.572873	-14.57302
B	2-P	-24.532068	-24.528147	-24.528098	-24.52906
C	3-P	-37.691569	-37.686708	-37.686662	-37.68862
N	4-S	-54.400686	-54.397359	-54.397359	-54.40094
O	3-P	-74.811757	-74.805644	-74.803078	-74.80940
F	2-P	-99.405525	-99.400935	-99.399194	-99.40935
Ne	1-S	-128.531862	-128.531862	-128.531862	-128.54710
Na	2-S	-161.858036	-161.857996	-161.857995	-161.85891
Mg	1-S	-199.613347	-199.613347	-199.613347	-199.61463
Al	2-P	-241.879045	-241.875131	-241.875030	-241.87671
Si	3-P	-288.856427	-288.852151	-288.852036	-288.85436
P	4-S	-340.716306	-340.715984	-340.715984	-340.71878
S	3-P	-397.509268	-397.503612	-397.501584	-397.50490
Cl	2-P	-459.485433	-459.479836	-459.478249	-459.48207
Ar	1-S	-526.813134	-526.813134	-526.813134	-526.81751
Ca	1-S	-676.757937	-676.757937	NA	NA
Ga	2-P	-1923.261888	-1923.258716	NA	NA
Ge	3-P	-2075.361073	-2075.357228	NA	NA
As	4-S	-2234.237136	NA	NA	NA
Se	3-P	-2399.872088	-2399.866984	NA	NA
Br	2-P	-2572.445085	NA	NA	NA
Kr	1-S	-2752.052121	NA	NA	NA
**					
		MP2(noneq) UHF	MP2(noneq) UHF	MP4(noneq) UHF	QCISD(T) (noneq) UHF
	State	No core	Froz. core	Froz. core	Froz. core
	-----	-----	-----	-----	-----
H	2-S	-0.499810	-0.499810	-0.499810	-0.499810
He	1-S	NA	-2.861153	NA	NA
Li	2-S	-7.432702	-7.432702	-7.432702	-7.432702
Be	1-S	-14.606434	-14.601045	-14.614173	NA
B	2-P	-24.583389	-24.576149	-24.594235	-24.598135
C	3-P	-37.767240	-37.758488	-37.778112	-37.780781
N	4-S	-54.506811	-54.496617	-54.513882	-54.514718
O	3-P	-74.965972	-74.954902	-74.973102	NA
F	2-P	-99.617374	-99.605360	-99.619987	-99.620436
Ne	1-S	-128.809153	-128.796184	-128.803166	NA
Na	2-S	NA	-161.858036	-161.858036	NA
Mg	1-S	NA	-199.636872	-199.645187	NA
Al	2-P	-241.977151	-241.914896	-241.928991	NA
Si	3-P	-288.965962	-288.912503	-288.931389	NA
P	4-S	-340.838975	-340.799577	-340.820544	-340.821015
S	3-P	-397.658854	-397.625802	-397.652118	NA
Cl	2-P	-459.675714	-459.643362	-459.670838	NA
Ar	1-S	-527.050978	-527.019043	NA	NA
Ca	1-S	NA	-676.777913	NA	NA
Ga	2-P	NA	-1923.364660	NA	NA
Ge	3-P	NA	-2075.480665	NA	NA
As	4-S	NA	-2234.3741451	NA	NA

Se	3-P	NA	-2400.033436	NA	NA
Br	2-P	NA	-2572.639452	NA	NA
Kr	1-S	NA	-2752.285093	NA	NA

\*\*

		CCSD(noneq) UHF	CCSD(T)(noneq) UHF	CCSDT UHF
	State	Froz. core	Froz. core	Froz. core
	-----	-----	-----	-----
H	2-S	-0.499810	-0.499810	-0.499810
He	1-S	NA	NA	NA
Li	2-S	-7.432702	-7.432702	-7.4327021
Be	1-S	-14.618427	-14.618427	NA
B	2-P	-24.596786	-24.598101	-24.5985207
C	3-P	-37.778726	-37.780762	-37.7812254
N	4-S	-54.512431	-54.514707	-54.5150275
O	3-P	-74.971050	-74.973962	-74.9742518
F	2-P	-99.616770	-99.620361	-99.6205396
Ne	1-S	-128.798208	-128.802454	NA
Na	2-S	-161.858036	-161.858036	NA
Mg	1-S	-199.647077	-199.647077	NA
Al	2-P	NA	NA	NA
Si	3-P	-288.930676	-288.933123	-288.9338669
P	4-S	-340.817237	-340.821020	-340.8217855
S	3-P	-397.648741	-397.653349	-397.6541053
Cl	2-P	NA	NA	NA
Ca	1-S	-676.786666	-676.786666	NA
Br	2-P	-2572.598161	-2572.602627	NA

\*\*

		CISD(noneq) ROHF	CISD+Q(noneq) ROHF	Full CI (noneq) ROHF	CCSDTQ ROHF
	State	Froz. core	Froz. core	Froz. core	Froz. core
	-----	-----	-----	-----	-----
H	2-S	-0.499810	-0.499810	-0.499810	-0.499810
He	1-S	NA	NA	NA	NA
Li	2-S	-7.432701	-7.432702	-7.432702	NA
Be	1-S	NA	NA	NA	NA
B	2-P	-24.596499	-24.601628	-24.5984920	NA
C	3-P	-37.777811	-37.782733	-37.78116931	-37.781169

Así, para el átomo de Hidrogeno, la base anterior es:

HYDROGEN		! (5s,2p,1d) -> [3s,2p,1d]	
S	3		
1		33.87000000	0.6068000000E-02
2		5.095000000	0.4530800000E-01
3		1.159000000	0.2028220000
S	1		
1		0.3258000000	1.000000000
S	1		
1		0.1027000000	1.000000000
P	1		
1		1.407000000	1.000000000
P	1		
1		0.3880000000	1.000000000
D	1		
1		1.057000000	1.000000000

Y para el átomo de Oxígeno:

```
OXYGEN      ! (10s,5p,2d,1f) -> [4s,3p,2d,1f]
S      8
  1      15330.00000      0.5080000000E-03
  2      2299.000000      0.3929000000E-02
  3      522.4000000      0.2024300000E-01
  4      147.3000000      0.7918100000E-01
  5      47.55000000      0.2306870000
  6      16.76000000      0.4331180000
  7      6.207000000      0.3502600000
  8      0.6882000000      -0.8154000000E-02
S      8
  1      15330.00000      -0.1150000000E-03
  2      2299.000000      -0.8950000000E-03
  3      522.4000000      -0.4636000000E-02
  4      147.3000000      -0.1872400000E-01
  5      47.55000000      -0.5846300000E-01
  6      16.76000000      -0.1364630000
  7      6.207000000      -0.1757400000
  8      0.6882000000      0.6034180000
S      1
  1      1.752000000      1.000000000
S      1
  1      0.2384000000      1.000000000
P      3
  1      34.46000000      0.1592800000E-01
  2      7.749000000      0.9974000000E-01
  3      2.280000000      0.3104920000
P      1
  1      0.7156000000      1.000000000
P      1
  1      0.2140000000      1.000000000
D      1
  1      2.314000000      1.000000000
D      1
  1      0.6450000000      1.000000000
F      1
  1      1.428000000      1.000000000
```

Basis Set Library Information on: aug-cc-pVTZ

#### Augmented cc-pVTZ Basis

Elements	Contraction	References
H : (6s,3p,2d)	-> [4s,3p,2d]	T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. 90, 1007 (1989).
He : (6s,3p,2d)	-> [4s,3p,2d]	D.E. Woon and T.H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. 100, 2975 (1994).
Li - F: (11s,6p,3d,2f)	-> [5s,4p,3d,2f]	T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. 90, 1007 (1989). R.A. Kendall, T.H. Dunning, Jr. and R.J. Harrison, JCP 96, 6796 (1992).
Na - Ar: (16s,10p,3d,2f)	-> [6s,5p,3d,2f]	D.E. Woon and T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. 98, 1358 (1993).
Ga - Kr: (21s,14p,10d,2f)	-> [7s,6p,4d,2f]	A.K. Wilson, D.E. Woon, K.A. Peterson, T.H. Dunning, Jr.,

J. Chem. Phys., 110, 7667 (1999).

\*\*

The diffuse functions for Li, Be, Na and Mg are from D.E. Woon and T.H. Dunning (to be published).

\*\*

The basic idea behind the correlation consistent basis sets is that functions which contribute approximately the same amount of correlation energy should be grouped together when considering what mixture of s,p,d,.. etc basis functions to use. For hydrogen the polarization exponents were determined by optimizing them at the SD-CI level for molecular hydrogen in its ground state. The (s,p) exponents for B - Ne were optimized in atomic Hartree-Fock calculations on the ground state. The polarization exponents were optimized at the SD-CI level.

\*\*

The extra diffuse nonpolarization functions were optimized in Hartree-Fock calculations on the lowest state of the anion. The extra polarization functions were optimized in SD-CI calculations.

\*\*

## Bases del tipo Orbitales Naturales

### Atomic Natural Orbital Basis

Elements	Contraction	References
H	: (8s,6p,4d,3f) -> [4s,3p,2d,1f]	J. Almlöf and P.R. Taylor,
B - Ne	: (13s,8p,6d,4f,2g) -> [5s,4p,3d,2f,1g]	J.C.P. 86, 4070 (1987).
Al - P	: (18s,13p,6d,4f,2g) -> [6s,5p,3d,2f,1g]	(unpublished)
Ti	: (21s,16p,10d,6f) -> [7s,6p,4d,2f]	C.W. Bauschlicher, Jr.
Fe	: (21s,15p,10d,6f,4g) -> [7s,6p,4d,3f,2g]	S. R. Langhoff and
Ni	: (20s,15p,10d,6f) -> [7s,6p,4d,2f]	Kormornicki, Theor. Chim. Acta
		77, 263 (1990).
		C.W. Bauschlicher, Jr. and
		P.R. Taylor, Theor. Chim. Acta
		86, 13 (1993).

\*\*

The atomic natural orbital basis sets of Almlöf, Taylor and coworkers are based on atomic valence SD-CI densities or densities derived from state-averaged MR SD-CI calculations. The aim was to derive generally contracted sets with large numbers of Gaussian primitives without significant loss in the SCF or correlation energy. Choices of what mixture of s,p,d,f,g functions to group together were based on the natural orbital occupation numbers.

HYDROGEN	! (8s,6p,4d,3f) -> [4s,3p,2d,1f]
S 8	
1	402.0099000 -0.2420000000E-03
2	60.24196000 -0.1776000000E-02
3	13.73217000 -0.9897000000E-02
4	3.904505000 -0.3476500000E-01

5	1.282709000	-0.1213760000
6	0.4655440000	-0.2207770000
7	0.1811200000	-0.1901840000
8	0.7279100000E-01	-0.5065700000E-01
S 8		
1	402.0099000	-0.3560000000E-03
2	60.24196000	-0.1274000000E-02
3	13.73217000	-0.1849300000E-01
4	3.904505000	-0.1751900000E-01
5	1.282709000	-0.4574310000
6	0.4655440000	-0.3222800000
7	0.1811200000	0.5788380000
8	0.7279100000E-01	0.1181480000
S 8		
1	402.0099000	-0.4190000000E-03
2	60.24196000	-0.3615000000E-02
3	13.73217000	-0.1750700000E-01
4	3.904505000	-0.1636840000
5	1.282709000	-1.177592000
6	0.4655440000	1.845239000
7	0.1811200000	-0.7117840000
8	0.7279100000E-01	-0.1712490000
S 8		
1	402.0099000	0.3410000000E-03
2	60.24196000	-0.1953800000E-01
3	13.73217000	0.5137700000E-01
4	3.904505000	-1.320052000
5	1.282709000	1.740413000
6	0.4655440000	-0.6684020000
7	0.1811200000	-0.4990350000
8	0.7279100000E-01	0.5429700000
P 6		
1	9.880000000	0.3085000000E-02
2	3.950000000	0.2969000000E-02
3	1.580000000	0.8387600000E-01
4	0.6300000000	0.3251330000
5	0.2500000000	0.1896030000
6	0.1000000000	0.1770800000E-01
P 6		
1	9.880000000	-0.1735100000E-01
2	3.950000000	0.2125300000E-01
3	1.580000000	-0.5528160000
4	0.6300000000	-0.1528990000
5	0.2500000000	0.5248460000
6	0.1000000000	0.1411100000E-01
P 6		
1	9.880000000	0.3736000000E-02
2	3.950000000	-0.2742180000
3	1.580000000	-0.7744190000
4	0.6300000000	1.369931000
5	0.2500000000	-0.7356830000
6	0.1000000000	-0.2270400000E-01
D 4		
1	4.000000000	0.1265000000E-02
2	1.600000000	-0.1599150000
3	0.6400000000	-0.3822080000



4	0.2600000000	-0.1004870000
D 4		
1	4.000000000	-0.3379900000E-01
2	1.600000000	-0.6592290000
3	0.6400000000	0.2157450000
4	0.2600000000	0.3213840000
F 3		
1	2.500000000	-0.4089700000E-01
2	1.000000000	-0.2615790000
3	0.4000000000	-0.1040000000

Basis Set Library Information on: Roos Augmented Double Zeta

#### Atomic Natural Orbital Basis

Elements	Contraction	Reference
H: (8s,4p)	-> [3s,2p]	P. O. Widmark, P. A. Malmqvist, B. Roos,
He: (9s,4p)	-> [3s,2p]	Theoret. Chim. Acta, 77, 291 (1990).
Li - Ne: (14s,9p,4d)	-> [4s,3p,2d]	
Na - Ar: (17s,12p,5d)	-> [5s,4p,2d]	P. O. Widmark, B. J. Persson and B. Roos,
		Theoret. Chim. Acta, 79, 419 (1991).

\*\*

The ANO basis sets of Widmark, Malmqvist, Persson and Roos are based on atomic valence SD-CI's. However, in contrast to the ANO contractions of Almlöf and Taylor, these contractions were based not just on the atomic ground states, but on the positive and negative ions and electric field polarized atom as well.

\*\*

Additional low-lying electronic states were included for some atoms. For example, the singlet D state of oxygen was included in the averaging process.

\*\*

The Gaussian primitive set for first row elements is based on the van Duijneveldt (13s,8p) set augmented with a extra shell of diffuse functions. The second row sets were derived in an analogous fashion from a (16s,11p) set.

### Bases del tipo "even-tempered"(ET)

Con el objeto de poder obtener variacionalmente bases de mayor tamaño, Ruedenberg y Raffanetti propusieron un procedimiento que disminuye considerablemente el problema de minimización, imponiendo para los exponentes la restricción de que para cada simetría  $\lambda$ , los exponentes de las funciones de base forman una progresión geométrica de una razón dada  $C_\lambda$

$$\xi_{\lambda,k} = A_\lambda C_\lambda^k \quad (1.25)$$

Además, solo se usan funciones del tipo 1s, 2p, 3d,... Indicar que también hay STO-ET.

Estas bases son especialmente apropiadas para la construcción de la "base universal" [15], que es aquella que sirva para todos los átomos. Sin embargo, el gran tamaño de estas bases hace que sean poco utilizadas.

Como resumen veamos la siguiente tabla en que se nos muestran cálculos atómicos realizados con distintos conjuntos de funciones de base:

	STO-3G	3-21G	6-311G	CC-pVTZ	Aug-CC-pVTZ
Hidrógeno:					
basis functions	1	2	3	14	23
primitive gaussians	3	3	5	17	27
integrals produced	1	6	21	213+ 563	775 +4047
E(UHF)	-0.4665818	-0.4961986	-0.4998098	-0.4998098	-0.49982117
EUMP2=	-0.4665818	-0.4961986	-0.4998098	-0.4998098	-0.49982117
UMP4(SDTQ)=	-0.4665818	-0.4961986	-0.4998098	-0.4998098	-0.49982117

Oxígeno:					
Func. de Base	5	9	13	30	46
Func. Primitivas	15	15	26	55	75
Integr. bi. calcul.	33	213	775	775+11153	2073+60346
E(UHF)	-73.804150	-74.393657	-74.802496	-74.811756	-74.812982
E(UMP2)	-73.804150	-74.443340	-74.861050	-74.954902	-74.959294
E(UMP4)	-73.804150	-74.449435	-74.869170	-74.973102	-74.977907
cpu time <sup>a</sup> en s.	5.4		5.5	8.3	14.3

Fluor:					
Func. de Base	5	9	13	30	46
Func. Primitivas	15	15	26	55	75
Integr. bi. calcul.	33	213	775	775+11153	2073+60346
E(UHF)	-97.986505	-98.845009	-99.394157	-99.405524	-99.406879
E(UMP2)		-98.923366	-99.486582	-99.605360	-99.612106
E(UMP4)		-98.928058	-99.492615	-99.619987	-99.627469
cpu time <sup>a</sup> en s.	3.9		4.0	6.4	11.2
<sup>a</sup> En un PC AMD Athlon XP 2000+ (cpu MHz=1659), bajo linux Red Hat, Release 9 (kernel 2.4.20-31.9)					

### 1.3.3. Pseudopotenciales

Ver pág. 65 de ref. [11].

Sólo consideran los electrones de valencia moviéndose en el potencial generado por el núcleo y los electrones del core (core congelado)[16].:

Pasan del Hamiltoniano:

$$H = \sum_i^{n_e} \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j}^{n_e} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.26)$$

al de pseudo-potenciales:

$$H^{ps} = \sum_i^{n_v} \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i^{ps} \right) + \sum_{i < j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.27)$$

A partir de estos dos hamiltonianos construyen los operadores de Fock correspondientes, separando la parte de valencia del primero, que es a la que ajustan el de pseudo-potenciales para obtener  $V^{ps}$ .

Se suelen utilizar unos pseudo-potenciales sin nodos en la parte interna del core, dado esos nodos complican mucho el calculo, y lo que se pretende es que los resultados (pseudo-orbitales) de la capa de valencia si sean los más próximos a los HF en la zona de valencia.

El nombre de pseudo-potenciales viene del cambio de orbitales de valencia con nodos a pseudo-orbitales sin nodos.

Hay varias aproximaciones, la más utilizada es la forma semi-local[17] :

$$V^{ps} = -\frac{Z}{r} + \sum_l V_l(r) P_l \quad (1.28)$$

donde  $V_l(r)$  es una función de  $r$  y  $P_l$  representa el proyector sobre los armónicos esféricos de simetría  $l$ .

o, la no-local:

$$V^{ps} = -\frac{Z}{r} + \sum_{p,q} C_{pq} |f_p \rangle \langle f_q| \quad (1.29)$$

siendo  $f_j$  un conjunto de funciones gaussianas.

Basis Set Library Information on: Hay-Wadt MB (n+1) ECP

#### Hay-Wadt (n+1) ECP Minimal Basis Sets

Elements	Contraction	References
K - Ca: (5s,5p)	-> [2s,1p]	P. J. Hay and W. R. Wadt, J. Chem. Phys. 82, 299 (1985).
Sc - Cu: (5s,5p,5d)	-> [2s,1p,1d]	
Rb - Sr: (5s,6p)	-> [2s,1p]	
Y - Ag: (5s,6p,5d)	-> [2s,1p,1d]	
Cs - Ba: (5s,6p)	-> [2s,1p]	
La - Au: (5s,6p,5d)	-> [2s,1p,1d]	

\*\*

The Hay-Wadt (n+1) effective core potentials include an extra shell of electrons beyond what is traditionally available in effective core potentials. For example, on potassium the 3s and 3p electrons are not subsumed into the core as they would be in other ECP's. This set is derived from the exponents and contraction coefficients given in the Hay-Wadt paper and were obtained directly from P. J. Hay. Any discrepancy between the numbers contained in these basis sets and the JCP paper are attributable to the file obtained from Jeff at LANL. The elements beyond Kr include the 1-electron Darwin and mass-velocity relativistics corrections in their definitions.

Elements supported

K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Rh Rh Pd Ag Cs Ba La Hf  
Ta W Re Os Ir Pt Au

Basis Set Library Information on: Hay-Wadt VDZ (n+1) ECP

Hay-Wadt (n+1) ECP VDZ Basis Sets

BASIS="Hay-Wadt VDZ (n+1) ECP"

```
PT 0
S 4 1.00
    2.54700000 -1.47391750
    1.61400000 1.91157190
    0.51670000 0.39223190
    0.26510000 0.00000000
S 4 1.00
    2.54700000 1.43881660
    1.61400000 -2.09118210
    0.51670000 -1.09213150
    0.26510000 1.34265960
S 1 1.00
    0.05800000 1.00000000
P 3 1.00
    2.91100000 -0.52474380
    1.83600000 0.96718840
    0.59820000 0.54386320
P 2 1.00
    0.60480000 -0.10614380
    0.09960000 1.03831020
P 1 1.00
    0.02900000 1.00000000
D 2 1.00
    1.24300000 0.55981500
    0.42710000 0.55110900
D 1 1.00
    0.13700000 1.00000000
```

\*\*\*\*

Effective Core Potentials

PT-ECP 4 60

g potential

```
5
1 728.93940560 -0.16192680
2 320.65678000 -1320.28738520
2 52.86801740 -298.31781350
2 12.02801280 -87.58370650
2 3.52389130 -8.14932740
```

s-g potential

6

```
0 409.44373580 2.73342180
1 274.54192310 59.70243290
2 127.56585700 891.45895500
2 32.90366310 368.44676560
2 5.05938800 238.02630900
```

```

2      4.15065560   -107.05564540
p-g potential
4
0      466.17288920    1.88785680
1      120.78882590    76.01386290
2      36.41187910    343.55111160
2      5.69854080     119.49117860
d-g potential
5
0      249.56507630    2.93436780
1      126.66785850    59.33065710
2      63.14305860    452.44451940
2      17.90594700    210.47694790
2      4.22393730     58.62541120
f-g potential
5
0      121.81587990    3.95342530
1      60.87570300    53.85551820
2      31.47671470    247.43051330
2      9.88117510     127.81879760
2      2.73198740     15.37720460

```

Basis Set Library Information on: SBKJC VDZ ECP

Stevens/Basch/Krauss/Jasien/Cundari -21G ECP Basis

Elements	Contraction	References
H - He: (3s)	-> [2s]	Taken from 3-21G basis.
Li - Ar: (4s,4p)	-> [2s,2p]	W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, J. Chem. Phys. 81, 6026 (1984).
K - Ca: (5s,5p)	-> [3s,3p]	W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P.G.
Sc - Zn: (8s,8p,6d)	-> [4s,4p,3d]	Jasien, Can. J. Chem. 70, 612 (1992).
Ce - Lu:		T.R. Cundari and W.J. Stevens, J. Chem. Chem. Phys. 98, 5555 (1993).
La : (9s,9p,5d)	-> [4s,4p,3d]	
Hf - Hg: (7s,7p,5d)	-> [4s,4p,3d]	

\*\*

The Stevens/Basch/Krauss/Jasien/Cundari -21G relativistic ECP's and their associated basis sets are designed to replace all but the outermost electrons in an atom. For example, for K the 1s, 2s, 2p, 3s and 3p are considered core.

Elements supported

H He Li Be B C N O F Ne Na Mg Al Si P S Cl Ar K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn  
 Ga Ge As Se Br Kr Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe Cs Ba La  
 Ce Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn

### 1.3.4. El error de superposición de bases (BSSE)

Hemos hablado de bases mínimas a extendidas. Un problema de todas las bases es el hecho de que **están truncadas**, y lógicamente cuanto mayor sea la truncación mayor

será el problema, tanto de carecer de la suficiente flexibilidad como de no reproducir correctamente la correspondencia entre los cálculos atómicos y los moleculares, así por ejemplo, la energía de interacción de un sistema AB se puede escribir como:

$$\Delta E(AB) = E(AB) - E(A) - E(B) \quad (1.30)$$

Si empleamos las bases atómicas  $\{\chi_A\}$  y  $\{\chi_B\}$ , lógicamente para el cálculo de (AB), habremos utilizado una base  $\{\chi_A + \chi_B\}$ , es decir una base mucho mayor que la utilizada para calcular la energía del átomo A y la del átomo B, por lo que el sistema (AB) estará mejor descrito que los sistemas individuales A y B. A este error se le denomina BSSE, y lógicamente será menor cuanto más completas sean las bases empleadas.

La forma más usual de corregir parcialmente este error, o por lo menos de considerarlo es el método de Boys y Bernardy [18] *counterpoise method*, que consiste en realizar los cálculos de los átomos con la base completa de la molécula. (Ver p.e. el artículo de Collins et al. [19] y [http://www.gaussian.com/g\\_ur/k\\_counterpoise.htm](http://www.gaussian.com/g_ur/k_counterpoise.htm)).

Hay varias formas de hacer estos cálculos. En el G03 está la opción **counterpoise**:

# MP2/6-31G Counterpoise=2 Opt	# MP2/6-31G Counterpoise=2 Opt
Counterpoise with Z-matrix	Counterpoise with Cartesian
0,1,0,3,1,2	0,1
0,0.0,0.0,0.0,1 structures begin here	1 0.00 0.00 0.92 1
0,1,R00,2	9 0.17 0.00 2.73 2
X,1,1.,2,X30	1 0.77 0.00 3.43 2
H,1,R01H,3,H0X3,2,90.,0,1	9 0.00 0.00 0.00 1
H,1,R01H,3,H0X3,2,-90.,0,1	
X,2,1.,1,52.5,3,180.,0	
H,2,R02H1,6,H70X,1,180.,0,2	
H,2,R02H2,6,H80X,1,0.,0,2	
Z-matrix variables...	

Pero esto sólo nos da una idea del error cometido a largas distancias, pero ¿y en las distancias intermedias?

## 1.4. La Geometría molecular

Existen diversas formas de especificar el espacio de configuración nuclear, es decir la geometría de la molécula. (Para el Gaussian Ver: [http://www.gaussian.com/g\\_ur/m\\_molspec.htm](http://www.gaussian.com/g_ur/m_molspec.htm))

### Coordenadas cartesianas

Cada núcleo viene definido por sus correspondientes coordenadas  $x_i, y_i, z_i$  referidas a un origen, que puede ser el centro de masas. Suele ser el más empleado para calcular propiedades y energía, pero no el más cómodo para representar SEP. No son muy

útiles para la optimización de la geometría, porque hay que descartar las rotaciones y translaciones, que pueden causar problemas numéricos. Esto lleva un tiempo y hace que, en general, sea el sistema de introducir coordenadas de más lenta convergencia.

### Coordenadas internas

Una forma popular de las coordenadas internas es la denominada **matriz-Z**, con la que para N átomos se usan N-1 distancias de enlace, N-2 ángulos de enlace y N-3 ángulos de torsión.

En ellas se siguen una serie de pasos:

- Se ordenan los núcleos : 1,2,...,N.
- Se indica la distancia entre el 1 y el 2 ( $d_{12}$ ), que es la que define el eje Z.
- Para el tercer átomo, se definen las magnitudes  $d_{i3}$  y  $\alpha_{ji3}$ , es decir la distancia a uno de los anteriores y el ángulo que forman, con lo que definimos el plano XZ y consecuentemente el sistema de coordenadas completo.
- Para los siguientes átomos l, se indica la distancia  $d_{il}$ , el ángulo  $\alpha_{jil}$  y aquí tenemos dos opciones, a) indicar el ángulo de torsión respecto al plano formado con otro átomo  $\beta_{kji}$ ; o b) indicar otro ángulo con otro átomo  $\beta_{kil}$ , sin embargo en esta opción suelen existir dos posibilidades que hay que concretar, si el átomo l está por encima o por debajo del plano formado por los átomos i,j,k (+1 ó -1 respectivamente).

Elimina los seis grados de libertad translacionales y rotacionales.

Tienen el problema de estar fuertemente acopladas, lo que les ha hecho acreedoras al apelativo de *coordenadas infernales*, y las hacen no muy buenas para anillos, para los cuales son mejores las coordenadas cartesianas.

Nota: Los átomos mudos se suelen indicar con el símbolo **X**, mientras que los centros sin carga se denominan como **Bq** (p.e., H-Bq para poner las funciones de base del H en las coordenadas indicadas para este átomo.).

Ver ejemplos del HCN, el amoníaco y del metano:

```

C
N   1   RN
X   1   1.0   2   45.
H   1   RH    3   ALPHA    2   180.

```

```

N
X   1   1.0
H   1   RH    2   ALPHA
H   1   RH    2   ALPHA    3   120.
H   1   RH    2   ALPHA    3   240.

```

```

C
H   1   RH
H   1   RH   2   ALPHA
H   1   RH   2   ALPHA   3   120.
H   1   RH   2   ALPHA   3   240.

```

alpha= 109.47122

### Otros sistemas de coordenadas:

#### Coordenadas redundantes

Son las utilizadas normalmente por el GAUSSIAN para optimizar geometrías moleculares.

Se dan todas las posibles distancias y ángulos, con dos dígitos, tres o cuatro.

Útiles para optimización de geometrías sin restricciones, o fijando átomos.

Mejores que la matriz-Z para anillos...

Ver el ejemplo del agua:

Matriz-Z:

```

O
H           1   doh
H           1   doh   2   ahoh

```

Coordenadas redundantes:

```

R1   R(1,2)           0.9892
R2   R(1,3)           0.9892
A1   A(2,1,3)        100.0489

```

En otros sistemas es más complicado, por ejemplo el benceno:

Matriz-Z:

```

C
C           1   R1
C           2   R1   1   120.
C           3   R1   2   120.   1   0.   0
C           4   R1   3   120.   2   0.   0
C           5   R1   4   120.   3   0.   0
H           1   R2   2   120.   3   180.  0
H           2   R2   3   120.   4   180.  0
H           3   R2   4   120.   5   180.  0
H           4   R2   5   120.   6   180.  0
H           5   R2   6   120.   1   180.  0
H           6   R2   1   120.   2   180.  0

```



**Coordenadas internas naturales**

(Ver J. Am. Chem. Soc. 101, 2550,2560 (1979) ; 114, 8191-8201 (1992))

Ver el EXAM25 del Gamess.

```

! EXAM25.
! Illustration of coordinate systems for geometry searches.
! Arbitrary molecule, chosen to illustrate ring, methyl on
! ring, methine H10, imino in ring, methylene in ring.
!
!      H8 H9
!      \ |
!      H7-C6  O1---O5  H13
!          \ /      \ /
!          C2       C4
!          /  \     /  \
!      H10   N3   H12
!           |
!          H11
!
! The initial AM1 energy is -48.6594935, RMS=0.0200113
!
!           final E    final RMS    #steps
! Cartesians      -48.7022520  0.0000304    50
! dangling Z-mat  the 00 bond crashes on 1st step
! good Z-matrix   -48.7022550  0.0000137    27
! deloc. coords.  -48.7022538  0.0000249    23
! nat. internals  -48.7022570  0.0000207    15
!
! Note that the delocalized coordinates have very easy input
! compared to the natural internals, and take very many fewer
! steps to converge than Cartesian coordinates.
!
! $contrl scftyp=rhf runtyp=optimize coord=zmt $end
! $system timlim=1 $end
! $statpt hess=guess nstep=100 npert=-1 npun=-2 $end
! $basis  gbasis=am1 $end
! $guess  guess=huckel $end
! $data
!
! Illustration of coordinate systems
! C1
! O
! C 1 rCOa
! N 2 rCNa 1 aNCO
! C 3 rCNb 2 aCNC 1 wCNC0
! O 4 rCOb 3 aOCN 2 wOCNC
! C 2 rCC 1 aCCO 5 wCCO0
! H 6 rCH1 2 aHCC1 1 wHCCO1
! H 6 rCH2 2 aHCC2 1 wHCCO2
! H 6 rCH3 2 aHCC3 1 wHCCO3
! H 2 rCHa 1 aHCOa 5 wHCO0a
! H 3 rNH 2 aHNC 1 wHNCO
! H 4 rCHb 5 aHCOb 1 wHCO0b
! H 4 rCHc 5 aHCOc 1 wHCO0c
!
! rCOa=1.43
! rCNa=1.47

```

```

rCNb=1.47
rCOb=1.43
aNCO=106.0
aCNC=104.0
aOCN=106.0
wCNC0=30.0
wOCNC=-30.0
rCC=1.54
aCC0=110.0
wCC00=-150.0
rCH1=1.09
rCH2=1.09
rCH3=1.09
aHCC1=109.0
aHCC2=109.0
aHCC3=109.0
wHCC01=60.0
wHCC02=-60.0
wHCC03=180.0
rCHa=1.09
aHCOa=110.0
wHCO0a=100.0
rNH=1.01
aHNC=110.0
wHNC0=170.0
rCHb=1.09
rCHc=1.09
aHCOb=110.0
aHCOc=110.0
wHCO0b=150.0
wHCO0c=-100.0
$end

```

To use Cartesian coordinates:

```
--- $contrl nzvar=0 $end
```

To use conventional Z-matrix, with a dangling O-O bond:

```
--- $contrl nzvar=33 $end
```

To use well chosen internals, with all 5 ring bonds defined:

```

--- $contrl nzvar=33 $end
--- $zmat izmat(1)=1,1,2, 1,2,3, 1,3,4, 1,4,5, 1,5,1,
    2,1,2,3, 2,5,4,3, 3,5,1,2,3, 3,1,5,4,3,
    1,6,2, 2,6,2,1, 3,6,2,1,5,
    1,6,7, 1,6,8, 1,6,9, 2,7,6,2, 2,8,6,2, 2,9,6,2,
    3,7,6,2,1, 3,8,6,2,1, 3,9,6,2,1,
    1,10,2, 2,10,2,1, 3,10,2,1,5,
    1,11,3, 2,11,3,2, 3,11,3,2,1,
    1,12,4, 2,12,4,5, 3,12,4,5,1,
    1,13,4, 2,13,4,5, 3,13,4,5,1 $end

```

To use delocalized coordinates:

```

--- $contrl nzvar=33 $end
--- $zmat dlc=.true. auto=.true. $end

```

To use natural internal coordinates:

```

$contrl nzvar=44 $end
$zmat  izmat(1)=1,1,2, 1,2,3, 1,3,4, 1,4,5, 1,5,1, ! ring !
      2,5,1,2,  2,1,2,3,  2,2,3,4,  2,3,4,5,  2,4,5,1,
      3,5,1,2,3, 3,1,2,3,4, 3,2,3,4,5, 3,3,4,5,1, 3,4,5,1,2,
      1,2,6,  2,6,2,1,  2,6,2,3,  4,6,2,1,3, ! methyl C !
      1,6,7,  1,6,8,  1,6,9,                ! methyl Hs !
      2,7,6,8,  2,8,6,9,  2,9,6,7,  2,9,6,2,  2,7,6,2,
      2,8,6,2,  3,7,6,2,1,
      1,10,2,  2,10,2,1,  2,10,2,3,  2,10,2,6, ! methine !
      1,11,3,  2,11,3,2,  2,11,3,4,  4,11,3,2,4, ! imino !
      1,12,4,  1,13,4,                ! methylene !
      2,12,4,13,  2,12,4,3,  2,13,4,3,  2,12,4,5,  2,13,4,5

      ijS(1)=1,1,  2,2,  3,3,  4,4,  5,5,                ! ring !
      6,6,  7,6,  8,6,  9,6,10,6,
      7,7,  8,7,  9,7,10,7,
      11,8,12,8,13,8,14,8,15,8,
      11,9,12,9,    14,9,15,9,
      16,10,  17,11,18,11,  19,12,  ! methyl C !
      20,13,  21,14,  22,15,                ! methyl Hs !
      23,16,  24,16,  25,16,  26,16,  27,16,  28,16,
      23,17,  24,17,  25,17,
      24,18,  25,18,
      26,19,  27,19,  28,19,
      27,20,  28,20,
      29,21,
      30,22,  31,23,32,23,33,23,
      32,24,33,24,                ! methine !
      34,25,  35,26,36,26,  37,27,                ! imino !
      38,28,  39,29,                ! methylene !
      40,30,  41,30,  42,30,  43,30,  44,30,
      41,31,  42,31,  43,31,  44,31,
      41,32,  42,32,  43,32,  44,32,
      41,33,  42,33,  43,33,  44,33

      Sij(1)=1.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0,                ! ring !
      1.0, -0.8090, 0.3090, 0.3090, -0.8090,
      -1.1180, 1.8090, -1.8090, 1.1180,
      0.3090, -0.8090, 1.0, -0.8090, 0.3090,
      -1.8090, 1.1180,    -1.1180, 1.8090,
      1.0,  1.0,-1.0,  1.0,    ! methyl C !
      1.0,  1.0,  1.0,                ! methyl Hs !
      1.0, 1.0, 1.0,-1.0,-1.0,-1.0,
      2.0,-1.0,-1.0,
      1.0,-1.0,
      2.0,-1.0,-1.0,
      1.0,-1.0,
      1.0,
      1.0,  2.0,-1.0,-1.0,  1.0,-1.0, ! methine !
      1.0,  1.0,-1.0,  1.0,                ! imino !
      1.0, 1.0,                ! methylene !
      4.0, 1.0, 1.0, 1.0, 1.0,
      1.0,-1.0, 1.0,-1.0,
      1.0, 1.0,-1.0,-1.0,
      1.0,-1.0,-1.0, 1.0 $end

```

Son las mejores para la optimización de la geometría, porque es una elección de

coordenadas internas que producen elementos diagonales del hessiano dominantes respecto a los no-diagonales.

Están relacionadas con las coordenadas internas redundantes, que son las que utiliza el Gaussian a partir del 94 (Ver el Gaussian News del Summer 1995, pag. 5–8)

**Sistema de coordenadas sopesadas con la masa nuclear:**

Cada coordenada cartesiana se transforma según la relación:

$$\mathbf{x}_i = m_a^{1/2} \mathbf{q}_i \quad (1.31)$$

Suelen ser de utilidad en el cálculo de la energía cinética del sistema, (vibraciones) pues simplifican formalmente las ecuaciones y se utilizan en el cálculo de los caminos de reacción.

Hay otras formas de definir las posiciones de los núcleos, por ejemplo indicando sólo las distancias entre núcleos (harían falta  $N(N-1)/2$ ), o los sistemas de coordenadas hipersféricas (distancias a un origen y ángulos) de aplicación en estudios estadísticos (Monte Carlo) y dinámicos, etc.

## 1.5. Simetría

La consideración de la simetría en la geometría del sistema a estudiar, y en la función de onda que se busca es muy importante para la simplificación de los cálculos y el análisis de los resultados.

Algunos programas (Gamess), para cálculos más sofisticados que los HF, p.e. GVB, no permiten el uso de la simetría, e incluso, aunque no lo digan, para sistemas capa abierta, donde la densidad de carga electrónica no es totalmente simétrica, hay que cuidar mucho el empleo de la simetría.

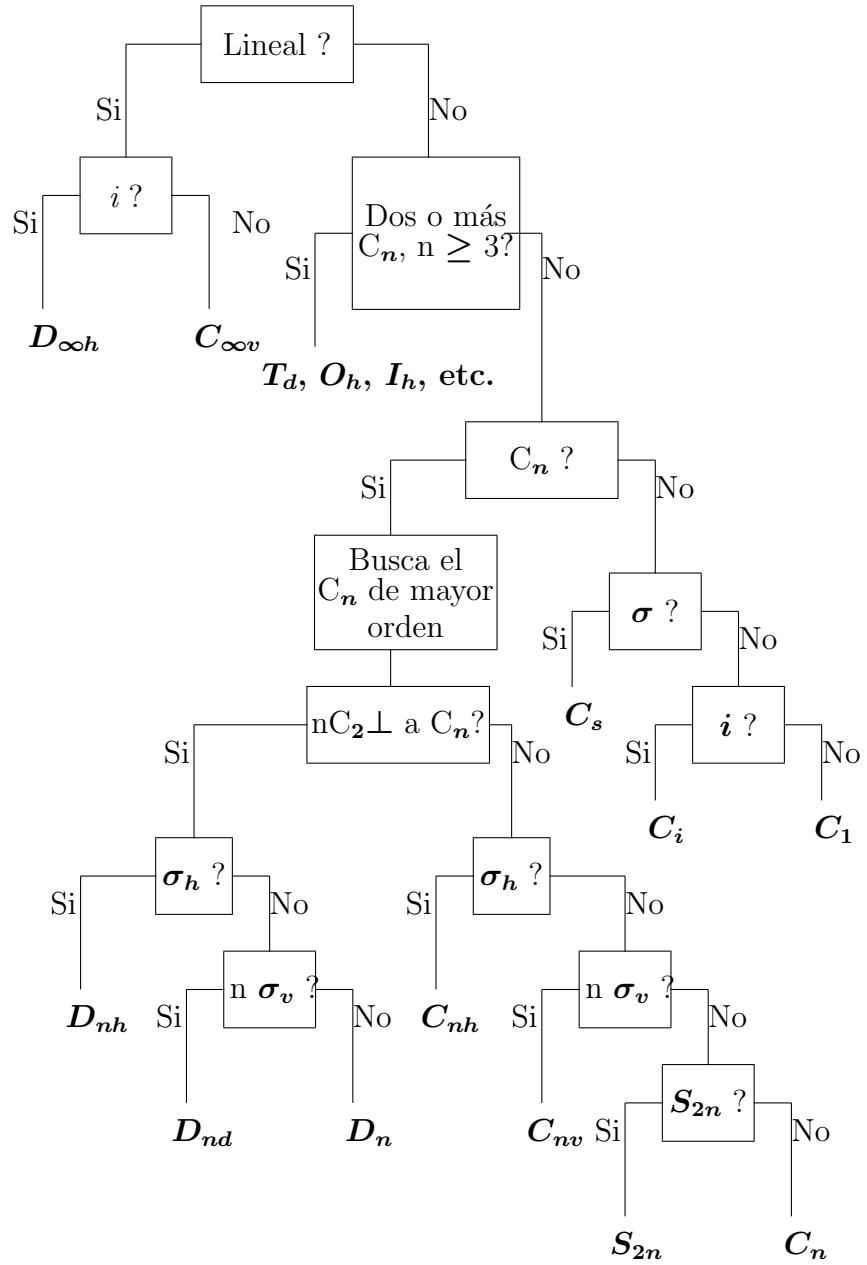


Figura 1.1: Determinación del grupo puntual de una molécula

Ejemplo de los OMs de simetría formados con los OAs  $p_z$  del benceno

Operaciones de simetría de molécula:

$$C_6, C_6^5, C_3, C_3^2, C_2^z, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, C_2'^{12}, C_2'^{23}, C_2'^{34}, \\ \sigma_h, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}, \sigma_v'^{(12)}, \sigma_v'^{(23)}, \sigma_v'^{(34)}, S_5, S_6^5, S_3, S_3^2, i$$

Que forman el grupo  $D_{6h}$ , cuya tabla de caracteres es la siguiente:

$D_{6h}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2''$	$3C_2$	$3C_2'$	$\sigma_h$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	$i$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$ $z$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	
$A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	
$B_{1g}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	$(R_x, R_y)$ $(x, y)$
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	0	0	-2	0	0	-1	1	2	
$E_{1u}$	2	1	-1	-2	0	0	2	0	0	1	-1	-2	
$E_{2g}$	2	-1	-1	2	0	0	2	0	0	-1	-1	2	
$E_{2u}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	0	0	1	1	-2	

Carácter de la representación de este grupo para esta base de orbitales atómicos:

$D_{6h}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2''$	$3C_2$	$3C_2'$	$\sigma_h$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	$i$	
$p_{z1}$	$p_{z1}$	$p_{z2}$	$p_{z3}$	$p_{z4}$	$-p_{z1}$	$-p_{z2}$	$-p_{z1}$	$p_{z1}$	$-p_{z2}$	$-p_{z2}$	$-p_{z3}$	$-p_{z4}$	
$p_{z2}$	$p_{z2}$	$p_{z3}$	$p_{z4}$	$p_{z5}$	$-p_{z6}$	$-p_{z1}$	$-p_{z2}$	$-p_{z6}$	$-p_{z1}$	$-p_{z3}$	$-p_{z4}$	$-p_{z5}$	
$p_{z3}$	$p_{z3}$	$p_{z4}$	$p_{z5}$	$p_{z6}$	$-p_{z5}$	$-p_{z6}$	$-p_{z3}$	$-p_{z5}$	$-p_{z6}$	$-p_{z4}$	$-p_{z5}$	$-p_{z6}$	
$p_{z4}$	$p_{z4}$	$p_{z5}$	$p_{z6}$	$p_{z1}$	$-p_{z4}$	$-p_{z5}$	$-p_{z4}$	$p_{z4}$	$-p_{z5}$	$-p_{z5}$	$-p_{z6}$	$-p_{z1}$	
$p_{z5}$	$p_{z5}$	$p_{z6}$	$p_{z1}$	$p_{z2}$	$-p_{z3}$	$-p_{z4}$	$-p_{z5}$	$-p_{z3}$	$-p_{z4}$	$-p_{z6}$	$-p_{z1}$	$-p_{z2}$	
$p_{z6}$	$p_{z6}$	$p_{z1}$	$p_{z2}$	$p_{z3}$	$-p_{z2}$	$-p_{z3}$	$-p_{z6}$	$-p_{z2}$	$-p_{z3}$	$-p_{z1}$	$-p_{z2}$	$-p_{z3}$	
$\Gamma_{p_z}$	6	0	0	0	-2	0	-6	2	0	0	0	0	

Número de representaciones irreducibles que tiene esta representación reducible:

$$n_{A_{1g}} = \frac{1}{24}(6 + 0 + 0 + 0 - 2 \cdot 3 \cdot 1 + 0 - 6 \cdot 1 \cdot 1 + 2 \cdot 3 \cdot 1 + 0 + 0 + 0 + 0) = 0$$

$$n_{A_{1u}} = \frac{1}{24}(6 - 2 \cdot 3 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 - 2 \cdot 3 \cdot 1) = 0$$

$$n_{A_{2g}} = n_{B_{1g}} = n_{B_{1u}} = n_{B_{2u}} = n_{E_{1u}} = n_{E_{1g}} = 0$$

$$n_{A_{2u}} = n_{B_{2g}} = n_{E_{1g}} = n_{E_{2u}} = 1$$

Luego tendremos:

$$\Gamma_{p_z} = A_{2u} \oplus B_{2g} \oplus E_{1g} \oplus E_{2u}$$

Obtengamos a continuación los proyectores de estas representaciones irreducibles:

$$P_{A_{2u}} = \frac{1}{24} \left( E + C_6 + C_6^5 + C_3 + C_3^2 + C_2^z - C_2^{(1)} - C_2^{(2)} - C_2^{(3)} - C_2'^{12} - C_2'^{23} - C_2'^{34} - \right.$$

$$\sigma_h + \sigma_v^{(1)} + \sigma_v^{(2)} + \sigma_v^{(3)} + \sigma_v'^{(12)} + \sigma_v'^{(23)} + \sigma_v'^{(34)} - S_5 - S_6^5 - S_3 - S_3^2 - i)$$

Si lo aplicamos a una función cualquiera, p.e.:  $p_{z1}$ :

$$P_{A_{2u}} p_{z1} = \frac{1}{24} (p_{z1} + p_{z2} + p_{z6} + p_{z3} + p_{z5} + p_{z4} + p_{z1} + p_{z3} + p_{z5} + p_{z2} + p_{z4} +$$

$$p_{z6} + p_{z1} + p_{z1} + p_{z3} + p_{z5} + p_{z2} + p_{z4} + p_{z6} + p_{z2} + p_{z6} + p_{z3} + p_{z5} + p_{z4})$$

$$P_{A_{2u}} p_{z1} = \frac{1}{6} (p_{z1} + p_{z2} + p_{z3} + p_{z4} + p_{z5} + p_{z6})$$

Igualmente:

$$P_{B_{2g}} p_{z1} = \frac{1}{6} (p_{z1} - p_{z2} + p_{z3} - 2p_{z4} + p_{z5} - p_{z6})$$

Las bidimensionales los proyectaremos sobre dos orbitales atómicos:

$$P_{E_{1g}} p_{z1} = \frac{1}{6} (2p_{z1} + p_{z2} - p_{z3} - 2p_{z4} - p_{z5} + p_{z6})$$

$$P_{E_{1g}} p_{z2} = \frac{1}{6} (p_{z1} + 2p_{z2} + p_{z3} - p_{z4} - 2p_{z5} - p_{z6})$$

Estos dos orbitales moleculares no son ortogonales, pero podemos formar las combinaciones suma y diferencia, que sí serán ortogonales.

$$e_{1g} = \frac{1}{2} (p_{z1} + p_{z2} - p_{z4} - p_{z5})$$

$$e_{1g} = \frac{1}{6} (p_{z1} - p_{z2} - 2p_{z3} - p_{z4} + p_{z5} + 2p_{z6})$$

Por último nos quedan los otros dos  $E_{2u}$ :

$$e_{2u} = \frac{1}{2} (p_{z1} - p_{z2} + p_{z4} - p_{z5})$$

$$e_{2u} = \frac{1}{6} (p_{z1} + p_{z2} - 2p_{z3} + p_{z4} + p_{z5} - 2p_{z6})$$

Y a partir de la consideración del número de nodos, podemos incluso hablar de su estabilidad relativa:

$$a_{2u} < e_{1g} < e_{2u} < b_{2g}$$

**Ejemplo de los OMs de simetría formados con los OAs  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $1s_1$  y  $1s_2$  del  $H_2O$**

Operaciones de simetría de molécula:

$$E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$$

Que forman el grupo  $C_{2v}$ , cuya tabla de caracteres es la siguiente:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

Carácter de la representación de este grupo para esta base de orbitales atómicos:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$s$	$s$	$s$	$s$	$s$
$p_z$	$p_z$	$p_z$	$p_z$	$p_z$
$p_x$	$p_x$	$-p_x$	$p_x$	$-p_x$
$p_y$	$p_y$	$-p_y$	$-p_y$	$p_y$
$1s_1$	$1s_1$	$1s_2$	$1s_2$	$1s_1$
$1s_2$	$1s_2$	$1s_1$	$1s_1$	$1s_2$
$\Gamma$	6	0	2	4

Número de representaciones irreducibles que tiene esta representación reducible:

$$n_{A_1} = \frac{1}{4}(6 + 0 + 2 + 4) = 3$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{4}(6 + 0 - 2 - 4) = 0$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{4}(6 - 0 + 2 - 4) = 1$$

$$n_{B_2} = \frac{1}{4}(6 - 0 - 2 + 4) = 2$$

Por lo tanto:

$$\Gamma = A_1 \oplus A_1 \oplus A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \oplus B_2$$

Obtengamos a continuación los proyectores de estas representaciones irreducibles:

$$P_{A_1} = \frac{1}{4}(E + C_2 + \sigma_v + \sigma'_v)$$

$$P_{B_1} = \frac{1}{4}(E - C_2 + \sigma_v - \sigma'_v)$$

$$P_{B_2} = \frac{1}{4}(E - C_2 - \sigma_v + \sigma'_v)$$

Si lo aplicamos a cualesquiera funciones de base:

$$P_{A_1}s = s \quad P_{A_1}p_z = p_z$$



$$P_{A_1} p_x = 0 \qquad P_{A_1} s_1 = \frac{1}{2}(s_1 + s_2)$$

Igualmente:

$$\begin{aligned} P_{B_1} s &= 0 & P_{B_1} p_x &= p_x \\ P_{B_2} s &= 0 & P_{B_2} p_x &= 0 \\ P_{B_2} p_y &= p_y & P_{B_2} s_1 &= \frac{1}{2}(s_1 - s_2) \end{aligned}$$

## 1.6. Optimización de geometrías.

La optimización de geometría suele hacerse en atención a la minimización energética, es decir la búsqueda de la configuración nuclear de mínima energía (Ver Baker [20] y Pople et al[21], y para el Gaussian 03 su página [http://www.gaussian.com/g\\_ur/k\\_opt.htm](http://www.gaussian.com/g_ur/k_opt.htm)).

Como ya hemos dicho, la fuerza a lo largo de la coordenada nuclear  $\mathbf{R}_a$  es la respectiva componente negativa del gradiente de la SEP, por lo que en la búsqueda de mínimos de energía, generalmente estarán implicados los vectores gradiente, y en algunos casos el Hessiano.

Cuando se optimizan geometrías, dado que el vector gradiente se transforma según la representación totalmente simétrica del grupo puntual, una búsqueda de geometría conserva el grupo puntual (el G92 da error si se pasa otra simetría), pero puede existir un verdadero mínimo a otra simetría distinta. Para comprobar si estamos en el verdadero mínimo debemos calcular el Hessiano.

(Comprobar: Un ejemplo es el del disileno ( $\mathbf{Si}_2\mathbf{H}_4$ ). Si se hace con  $\mathbf{D}_{2h}$  (planar) y calculamos el hessiano, vemos que esta estructura no es un mínimo, sino un estado de transición y la molécula es realmente trans-best ( $\mathbf{C}_{2v}$ )).

En la práctica es preferible empezar con una simetría más baja y dejar que optimice, aunque le cueste más. O bien utilizar la clave "NOSYMM" en los Gaussians.

También es preciso conocer el orden de las coordenadas en la matriz-Z, para algunos programas.

También se "optimizan" geometrías para la búsqueda de los puntos de transición. Esto es un denominado "arte oscuro", dado que no existen, como para los mínimos, geometrías de equilibrio experimentales. (Ver J. Chem. Phys. 64, 1516-1521 (1976) y Cap. 4 del Vol. 4 de la serie Modern Theoretical Chemistry).

### 1.6.1. Métodos que no usan el gradiente

En estos métodos se hace una búsqueda a lo largo de diversas direcciones, ajustando después una curva (en el caso monodimensional) que puede ser una parábola y estimando el mínimo por interpolación. Dentro de este esquema está el conocido Método SIMPLEX. (P.e. en una superficie tridimensional - dos variables - coloca un triángulo sobre la superficie, y cada vértice va buscando el mínimo, si alguno lo encuentra "tira" del triángulo hasta llevarlo al mínimo).

Este procedimiento es muy lento, aunque bien realizado suele ser seguro.

### 1.6.2. Métodos que emplean el gradiente

Cada vez son más los métodos que utilizan las derivadas de la energía, debido a la superioridad en que te coloca a la hora de buscar un mínimo [22].

Si estamos en la posición  $\mathbf{X}_n$  y necesitamos ir a otra de mínimo  $\mathbf{X}_{n+1}$  incrementando  $\mathbf{h}$ , si desarrollamos en serie de Taylor:

$$E_{n+1} = E_n + \mathbf{g}_n^+ \mathbf{h} + \frac{1}{2} \mathbf{h}^+ \mathbf{H}_n \mathbf{h} + \dots$$

donde  $\mathbf{g}_n$  es el vector gradiente y  $\mathbf{H}_n$  es la matriz del hessiano. Y truncando a orden dos y aplicando la condición de mínimo,  $\frac{dE_{n+1}}{d\mathbf{h}} = \mathbf{0}$ , se llega a que el mejor  $\mathbf{h}$  a tomar

desde el punto  $\mathbf{n}$ , para llegar al mínimo, es el paso de Newton-Raphson:

$$\begin{aligned}\mathbf{X}_{n+1} &= \mathbf{X}_n + \mathbf{h} & \mathbf{h} &= -\mathbf{H}^{-1}\mathbf{g} \\ \mathbf{X}_{n+1} &= \mathbf{X}_n - \mathbf{H}^{-1}\mathbf{g}\end{aligned}$$

En general, se suele emplear la siguiente fórmula de recursiva:

$$\mathbf{X}_{n+1} = \mathbf{X}_n - \alpha_n \mathbf{A}_n \mathbf{g}_n \quad (1.32)$$

para pasar de las coordenadas  $\mathbf{X}_n$  a otras de menor energía  $\mathbf{X}_{n+1}$ , siendo  $\mathbf{g}_n$  el gradiente de la energía. Y es en la determinación de  $\alpha_n$ , y de la matriz simétrica  $\mathbf{A}_n$ , en lo que difieren los distintos métodos.

Uno de ellos es método "Steepest descent" que consiste en seguir el camino de gradiente negativo en el punto considerado, con variantes en cuanto a la estrategia para elegir la longitud del desplazamiento, por lo que la matriz  $\mathbf{A}_n$  es la matriz unidad y el parámetro  $\alpha_n$  es lo que se cambia para obtener la mínima energía. El método "simple steepest descent" tiene una convergencia muy lenta si hay algunas coordenadas fuertemente acopladas.

El otro método más conocido es de Newton-Raphson, en el que se hace  $\alpha_n = 1$ , y la matriz  $\mathbf{A}_n$  se iguala a la inversa de la matriz de las derivadas segundas (Hessiano), a cada paso.

La utilización conjunta de los dos métodos es la utilizada por los procedimientos de **Berny** (Cálculo analítico de las primeras y segundas derivadas) y el de **Fletcher-Powell** [23], (que calcula las derivadas numéricamente, no precisa gradientes analíticos).

Por último, el método de **Murtagh-Sargent** [24], pretende ahorrarse el cálculo de las segundas derivadas y hace en un principio  $\mathbf{A}_n$  igual a la matriz unidad, para después, en los siguientes pasos tomar:

$$\mathbf{A}_n = \mathbf{A}_{n-1} + \mathbf{Z}_n(\mathbf{Z}_n)^+ / \mathbf{C}_n \quad (1.33)$$

siendo

$$\mathbf{Z}_n = -\mathbf{A}_{n-1}[\mathbf{g}_n - (1 - \alpha_{n-1})\mathbf{g}_{n-1}] \quad (1.34)$$

$$\mathbf{C}_n = (\mathbf{g}_n - \mathbf{g}_{n-1})^+ \mathbf{Z}_n \quad (1.35)$$

En este método  $\alpha_n$  suele ser igual a 1, salvo casos extraños (p.e. aumento de E), en que se toma un  $\frac{\alpha_n}{m}$  ( $m=2$  en general) y se vuelve a repetir el paso.

## 1.7. Convergencia en los cálculos SCF

Puede ser mayor o menor con los distintos métodos de cálculo, en virtud el método en sí, p.e. los RHF suelen ser más rápidos que los ROHF y estos a su vez más que los UHF (P.e. ver el BENCH10 de Gamess). Después, más lentos aún están los GVB, MC-SCF que son mucho más costosos.

Para una más lenta o rápida convergencia, tiene mucha importancia el GUESS inicial, que también va a influir en el estado que obtengamos finalmente.

Por ejemplo, es muy probable que os encontréis con situaciones en las que optimicéis una geometría, para un estado dado, sin problemas, y que después, al hacer un cálculo puntual con la geometría del mínimo no seáis capaces de obtener la función de onda, porque la energía no converge. De nuevo el problema es el guess, que en un caso lo ha ido aproximando paulatinamente en cada cálculo de optimización, mientras que el inicial que se le da en el cálculo puntual, se encuentra muy alejado de la solución final del mínimo.

Lo primero que debe hacerse es analizar como es la convergencia energética, ciclo a ciclo. Si la convergencia es lenta pero monótona, o bien buscamos un método de acelerar esa convergencia, o si no es posible, pues simplemente aumentamos el número de ciclos que puede hacer sin parar.

Recordar el calculo del  $H_2$  a largas distancias UHF, si no se pone la opción *GUESS* = *MIX* no se obtiene la citada solución sino la RHF.

### 1.7.1. Guess inicial

Entre las diversas opciones que suelen presentar los distintos programas tenemos, entre las más automáticas :

- **Harris** Es el que hace el G03 por defecto.
- **Core** Considera como punto de partida el hamiltoniano monoelectrónico.
- **Huckel** Parte de una solución de este tipo
- **CNDO** Una solución de tipo CNDO.
- **INDO**
- **AM1**
- **Cards** Lee los coeficientes de los OMs (1º el formato)
- **Read** Lee los OMs del fichero rwf
- **Mix** Mezcla el homo y el lumo.
- ...

Y luego un conjunto de posibilidades relativamente menos automáticas, como es leer el guess de un cálculo previo, modificar el guess de partida, para ordenar o mezclar los orbitales, y por último dar los coeficientes de los OMs directamente en el fichero de entrada.

Ver el cálculo del  $CH_4^+$  con base 3-21G y distintos guess:

```

$ RunGauss
# HF/3-21G pop=reg

Molecula CH4+ Td ?

1 2
C
H 1 R
H 1 R  2 109.47122
H 1 R  2 109.47122 3 120.
H 1 R  2 109.47122 3 -120.

R = 1.1331

--link1--
# HF/3-21G pop=reg guess=core

Molecula CH4+ Td ?

1 2
C
H 1 R
H 1 R  2 109.47122
H 1 R  2 109.47122 3 120.
H 1 R  2 109.47122 3 -120.

R = 1.1331

--link1--
%chk=nada0.chk
# HF/3-21G pop=reg

Molecula CH4+ D2d

1 2
C
H 0 x 0. z1
H 0 -x 0. z1
H 0 0. y -z2
H 0 0. -y -z2

X 0.6487
y 0.9313
z1 0.9845
z2 0.5351

--link1--
%chk=nada0.chk
%nosave
# HF/3-21G pop=reg guess=read

Molecula CH4+ Td !!

1 2
C
H 1 R

```

```

H 1 R 2 109.47122
H 1 R 2 109.47122 3 120.
H 1 R 2 109.47122 3 -120.

```

```

R = 1.1331

```

```

end_file

```

### 1.7.2. Aceleración del proceso SCF

Existen diversos procedimientos para acelerar o mejorar la convergencia. Los más conocidos y utilizados son los siguientes:

(Ver [http://www.gaussian.com/g\\_ur/k.scf.htm](http://www.gaussian.com/g_ur/k.scf.htm))

**Extrapolación** : De las matrices de Fock previas (Cada 3 o cada 4). Es el acelerador antiguo más potente, pero cuando hay problemas pueden potenciarlos, sobre todo las de 3-puntos.

**DIIS** (Direct Inversion in the Interactive Subspace): Es el método moderno más usado. Utiliza los errores y las matrices de Fock previas para interpolar una nueva matriz de Fock mejorada.

Requiere mucha memoria si la convergencia es lenta, porque guarda muchos datos.

Como buena costumbre es la de hacer que no empiece a actuar inmediatamente, sino cuando el cálculo ya esté un poco encauzado.

**VShift** : Separa los niveles virtuales de los ocupados al construir la matriz de Fock. Desacopla los ocupados de los no-ocupados. Es interesante cuando se cruzan dos orbitales muy próximos y se quiere llegar a un estado determinado.

**QC** : Quadratically convergent SCF procedure

**XQC** : Add an extra SCF=QC step in case first-order SCF has not converged

**SD** : Steepest descent SCF.

**Otros menos utilizados** :

**Damping** (Creo que no lo tiene el G92, porque el DIIS lo hace casi inútil). Hace también interpolaciones para evitar las oscilaciones entre las matrices de Fock sucesivas.

**SOSCF** Es una optimización aproximada de segundo orden (quasi-Newton) de los orbitales SCF. Usa una aproximación a la contribución del hessiano. (Del Gamess).

**DEM** (Direct Energy Minimization). Propio del Gamess, es el último recurso porque es muy lento y costoso.

Por último, cuando no converge un cálculo, hay que examinar las razones que motivan esa no convergencia, a veces le estamos pidiendo demasiada precisión (**SCF=**

(**CONV =n**) o simplemente requiere más ciclos **SCFCYC=m** para llegar a la convergencia deseada.

En el G03 conviene poner **SCF = Tight**, para asegurar precisión en cálculos puntuales.

## 1.8. Otros programas

En general, cuando hemos hecho referencia a las palabras clave para realizar un cálculo, hemos utilizado las del GAUSSIAN, pero no es el único ni el mejor de los programas, existen otros muchos donde o bien cambian dichas palabras clave, o incluso cambia el esquema general en que se escriben los datos. Por ejemplo el GAMESS(US)[7], en él las instrucciones se envían por *NAMELISTs* y algunos de ellos son:

```
$contrl scftyp=rhf runtyp=optimize icharg=0 coord=zmt $end
$system memory=500000 timlim=30 $end
$basis gbasis=n21 ngauss=3 $end
$guess guess=huckel $end
$data
molecular cfh3
C1
C
F 1 dcf
H 1 dch 2 alfa
H 1 dch 2 alfa 3 120.
H 1 dch 2 alfa 3 240.

dcf 1.383
dch 1.1
alfa 110.6
$end
```

Para otros como el NWCHEM[25]:

```
scratch_dir /home/scr
permanent_dir /net/cuant5/home/sanfa/Calculation
Title "Calculation"

Start Calculation

echo

charge 0

geometry autosym units angstrom
O      0.00000      0.00000      0.00000
H      0.922641     0.652406      0.00000
H      -0.922641     0.652406      0.00000
end

ecce_print /net/cuant5/home/sanfa/Calculation/ecce.out
```

```

basis "ao basis" cartesian print
H    S
      5.44717800      0.15628500
      0.82454700      0.90469100
H    S
      0.18319200      1.00000000
O    S
      322.03700000      0.05923900
      48.43080000      0.35150000
      10.42060000      0.70765800
O    SP
      7.40294000      -0.40445300      0.24458600
      1.57620000      1.22156000      0.85395500
O    SP
      0.37368400      1.00000000      1.00000000

```

END

```

basis "xc basis" cartesian print
H    S
      15.00000000      1.00000000
H    S
      2.50000000      1.00000000
H    S
      0.50000000      1.00000000
H    S
      0.10000000      1.00000000
O    S
      667.00000000      1.00000000
O    S
      133.00000000      1.00000000
O    S
      33.30000000      1.00000000
O    S
      8.30000000      1.00000000
O    SP
      2.60000000      1.00000000      1.00000000
O    SP
      0.52000000      1.00000000      1.00000000
O    SP
      0.13000000      1.00000000      1.00000000
O    D
      2.60000000      1.00000000
O    D
      0.52000000      1.00000000
O    D
      0.13000000      1.00000000

```

END

```

basis "cd basis" cartesian print
H    S
      45.00000000      1.00000000
H    S
      7.50000000      1.00000000
H    S
      1.50000000      1.00000000
H    S
      0.30000000      1.00000000

```



```

0      S
      2000.00000000      1.00000000
0      S
      400.00000000      1.00000000
0      S
      100.00000000      1.00000000
0      S
      25.00000000      1.00000000
0      SP
      7.80000000      1.00000000      1.00000000
0      SP
      1.56000000      1.00000000      1.00000000
0      SP
      0.39000000      1.00000000      1.00000000
0      D
      7.80000000      1.00000000
0      D
      1.56000000      1.00000000
0      D
      0.39000000      1.00000000
END

dft
  mult 1
  mulliken
end

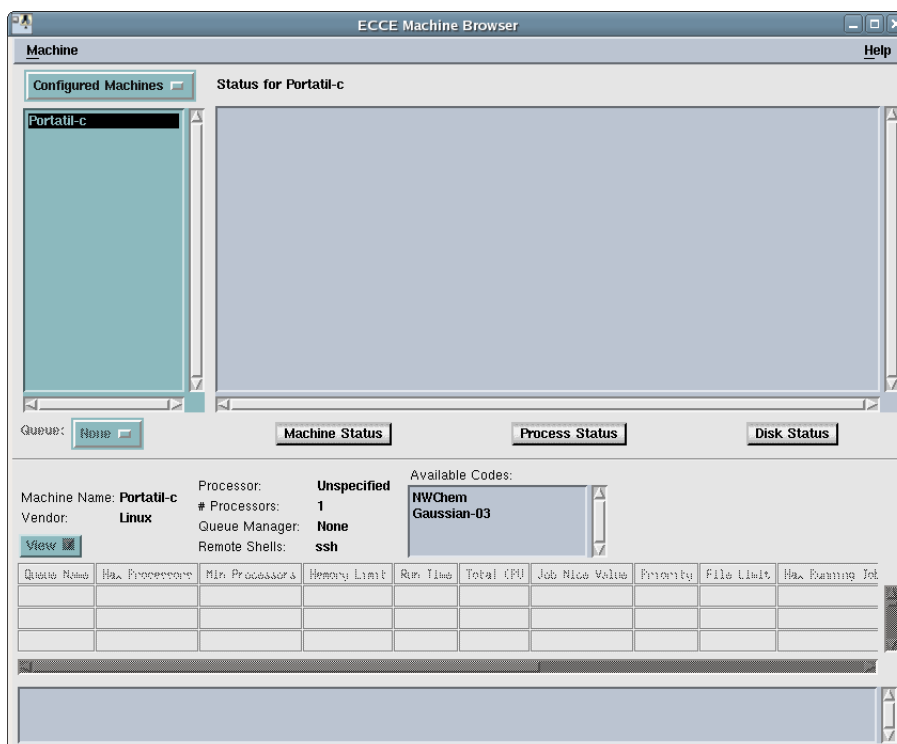
driver
  default
end

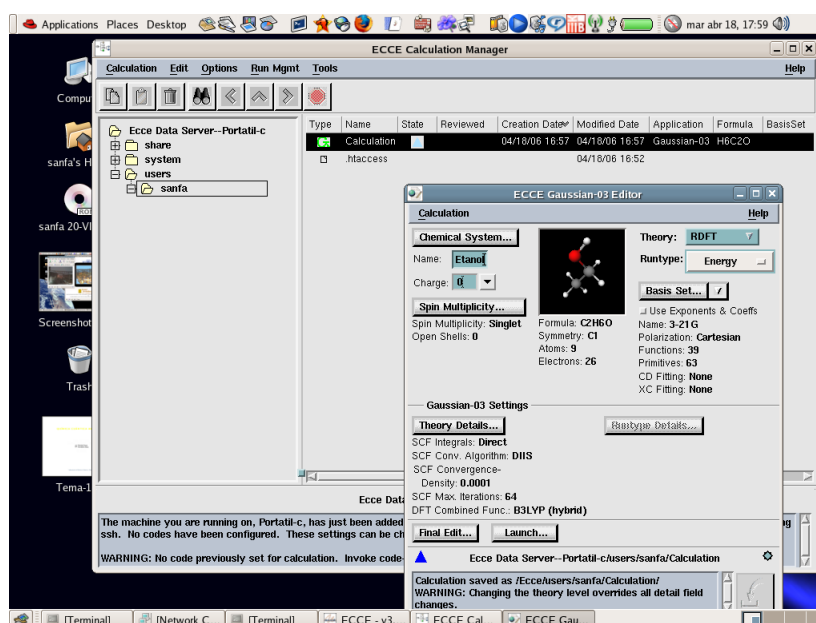
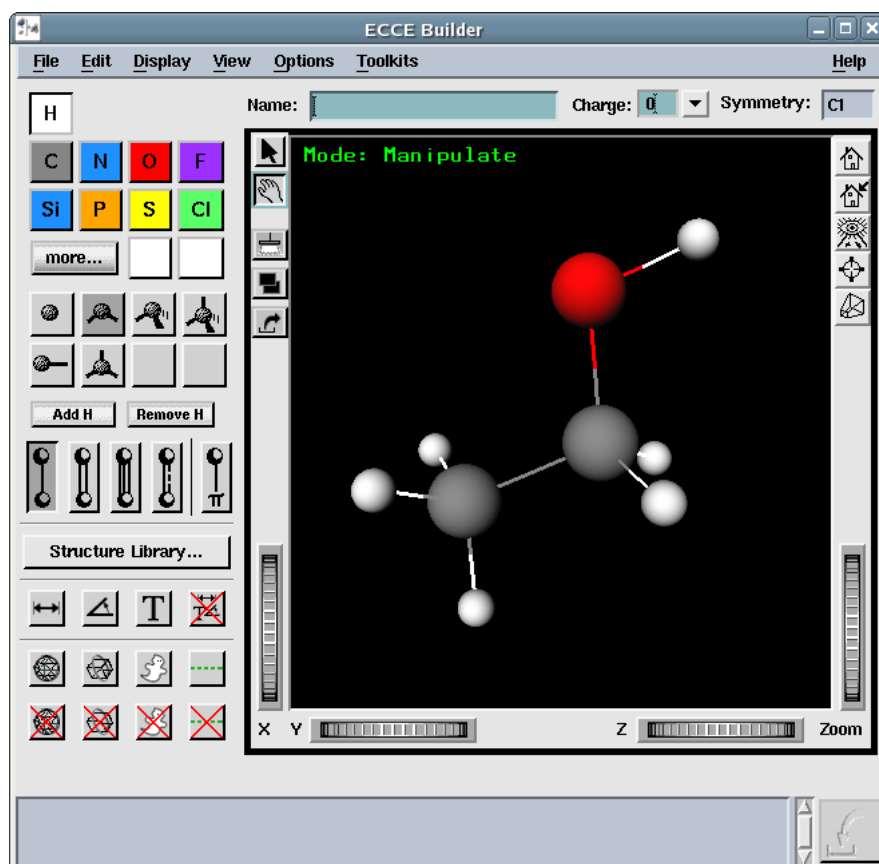
task dft optimize

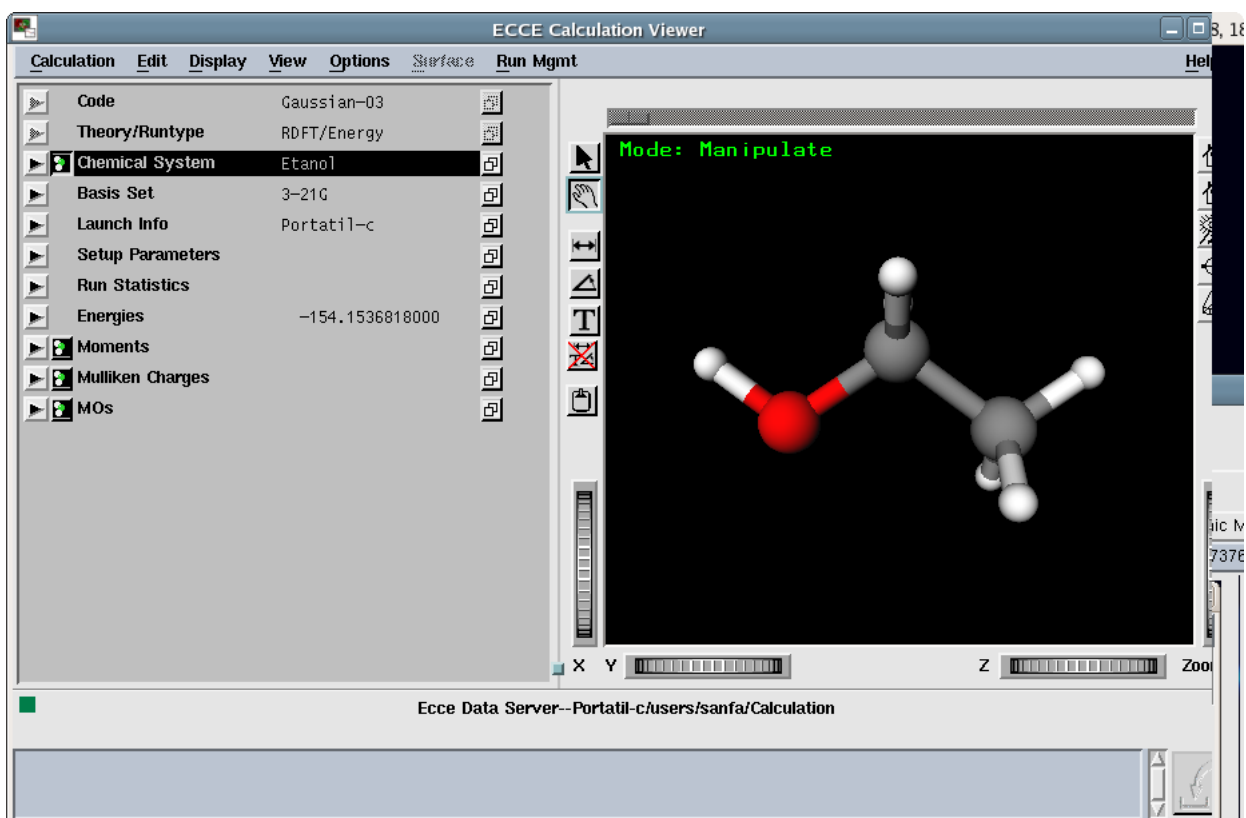
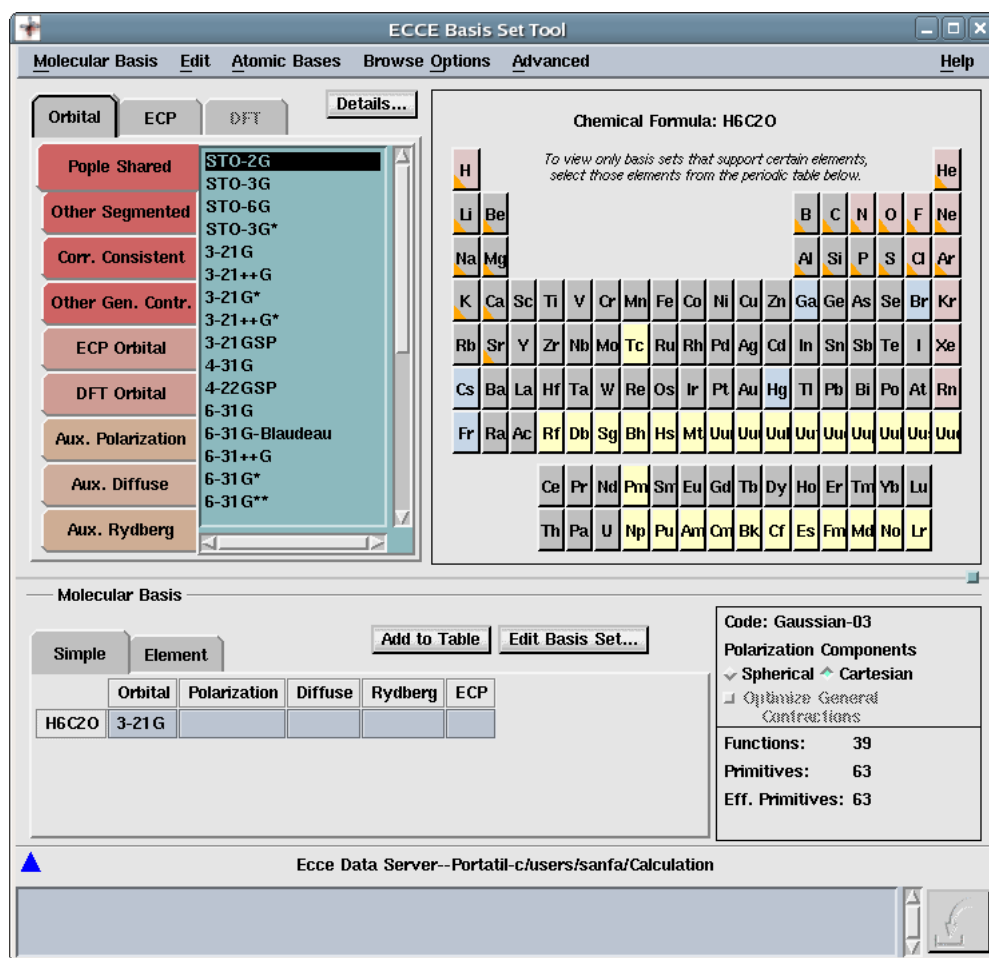
```

Existe un programa gráfico para construir la geometría molecular y el fichero de entrada para los programas Gaussian-03 y NWCHEM, "Extensible Computational Chemistry Environment (**Ecce**)" [26]









# Capítulo 2

## Estados electrónicos moleculares

### 2.1. Importancia de la Energía.

#### 2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Clásicamente la energía de un sistema molecular es una magnitud de primera importancia, así, su valor respecto a una referencia nos hablará de la estabilidad del sistema, su energía nos indicará la facilidad con que ese sistema cambiará, reaccionará, nos indicará la probabilidad de que se produzcan procesos químicos, que es lo que estamos interesados en estudiar.

También sabéis que la energía es el observable mas importante en Mecánica Cuántica. Visteis que tanto la ecuación fundamental de MC no dependiente del tiempo:

$$H\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2.1)$$

como la que indicaba la dependencia de la función de onda con el tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = H\Psi(r, t) \quad (2.2)$$

incorporan el operador Hamiltoniano o de energía.

Y es la energía el criterio utilizado para obtener la función de onda de un sistema (Método variacional o perturbativo), y al final lo que nos interesa obtener es la función de onda de un sistema, para a partir de ella calcular las propiedades que precisemos.

Cuando estudiamos moléculas, nos planteamos su hamiltoniano, que si lo referimos al centro de masas y sin considerar el movimiento de translación :

$$H = T + V \quad (2.3)$$

$$T = T_e + T_n = \sum_{\mu}^{n_e} \left( -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 \right) + \sum_k^{n_n} \left( -\frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 \right) \quad (2.4)$$

$$V = V_n + V_{en} + V_e = \sum_{k < l}^{n_n} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} - \sum_{\mu}^{n_e} \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\mu < \nu}^{n_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (2.5)$$

luego

$$H = \sum_{\mu}^{n_e} \left( -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 \right) + \sum_k^{n_n} \left( -\frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 \right) + \sum_{k < l}^{n_n} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} - \sum_{\mu}^{n_e} \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\mu < \nu}^{n_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (2.6)$$

que depende de las coordenadas de los núcleos ( $\vec{R}$ ) y de los electrones ( $\vec{r}$ ), y la función de onda dependerá de dichas coordenadas ( $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ )

El hamiltoniano se puede reescribir empleando la constante:

$$k = \left( \frac{m_e}{m} \right)^{1/4} \stackrel{\text{u.a.}}{=} \left( \frac{1}{m} \right)^{1/4} \quad (2.7)$$

donde  $m_e$  es la masa del electrón y  $m$  es la masa media nuclear de la molécula

$$m = \frac{\sum_{a=1}^N m_a}{N}$$

Y como  $k < 0.16$  se puede hacer una expansión de

$$(T_e + V_{en} + V_e + T_n + V_n) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.8)$$

en términos de potencias de  $k$ , lo que implica una gran simplificación del problema, dado que  $T_e$ ,  $V_{en}$  y  $V_e$  son independientes de  $k$ , los términos de primer y tercer orden del desarrollo son nulos, y si despreciamos el término de orden cuarto y superiores, nos quedaría el segundo, relacionado con la energía vibracional nuclear para vibraciones alrededor de la distancia de equilibrio (la energía rotacional es el cuarto orden en  $k$ ).

Con ello se puede escribir la función de onda como

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \phi(\vec{R}) \quad (2.9)$$

donde la función  $\phi(\vec{R})$  describe el movimiento del núcleo y es autofunción de la ecuación:

$$(T_n + E_e(\vec{R}) + V_n) \phi(\vec{R}) = E_n \phi(\vec{R}) \quad (2.10)$$

y donde vemos que la geometría nuclear depende del término  $E_e(\vec{R})$ , que junto a  $V_n$  juega el papel de la energía potencial a que están sometidos los núcleos. El valor de  $E_e(\vec{R})$  nos viene dado por la ecuación

$$(T_e + V_{en} + V_e) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.11)$$

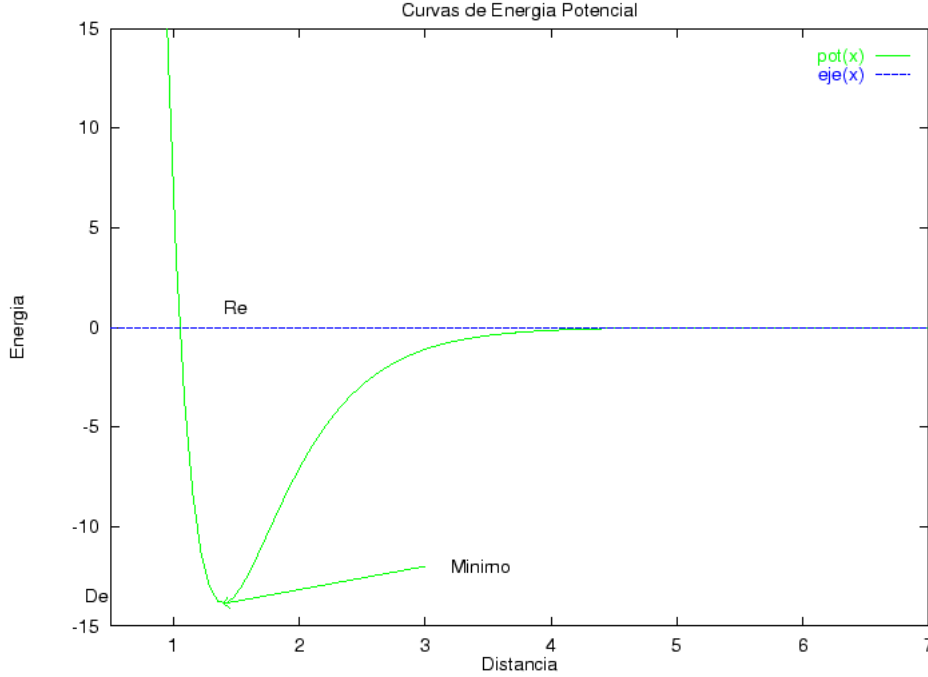
que describe el movimiento electrónico para una configuración nuclear dada  $\vec{R}$ , de la que depende paramétricamente.

Y a la suma :

$$E(\vec{R}) = E_e(\vec{R}) + V_n(\vec{R}) \quad (2.12)$$

se la puede considerar como la función de energía potencial para el movimiento nuclear, y que en general da lugar a una **hipersuperficie de energía potencial**. Lógicamente, si consideramos el caso extremo de un movimiento nuclear extremadamente pequeño, la energía cinética de los núcleos es nula, y el término  $E(\vec{R})$  representa la **energía total** no relativista de mi sistema molecular.

En el caso más simple de una molécula diatómica, tendríamos una energía como función de la distancia entre los núcleos, que es realmente la energía potencial a la que están sometidos los núcleos de esa molécula, y representando esa  $E$  frente a las coordenadas de los núcleos ( En este caso  $R$ ), tendremos curvas del tipo :



Este tratamiento perturbativo, en que se basa lo anterior es válido para pequeñas amplitudes del movimiento nuclear respecto a una configuración nuclear dada, en general las posiciones de equilibrio, dado que son similares a los desarrollos en serie de Taylor.

Otra aproximación más general, desarrollada por Born, y aplicable a cualquier geometría nuclear  $\mathbf{R}_n$  es la siguiente:

Las funciones de los distintos estados electrónicos para un conjunto dado de coordenadas nucleares  $\Psi_e^\lambda(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_n)$  (autofunciones de la ecuación  $\mathbf{H}_e \Psi = E_e \Psi$ ) forman un conjunto completo ortonormal de autofunciones. La solución general  $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_n)$ , se puede expresar como una combinación lineal de este conjunto:

$$\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_n) = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}(\mathbf{R}_n) \Psi_e^{\lambda}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_n) \quad (2.13)$$

donde los coeficientes  $\phi_{\lambda}(\mathbf{R}_n)$  (que son constantes para todo  $\mathbf{R}_n$  fijo) describen el movimiento nuclear.

$$(\mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{en} + \mathbf{V}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_n) \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_n) = E \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_n) \quad (2.14)$$

y premultiplicando por el complejo conjugado de  $\Psi_e^\lambda(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_n)$  e integrando en  $\mathbf{r}_e$ , tendremos para cada  $\lambda$ :

$$\langle \Psi_e^\lambda(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_n) | (\mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{en} + \mathbf{V}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_n) \sum_{\lambda'} \phi_{\lambda'}(\mathbf{R}_n) \Psi_e^{\lambda'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_n) \rangle =$$

$$\langle \Psi_e^\lambda(r_e, R_n) | E \sum_{\lambda'} \phi_{\lambda'}(R_n) \Psi_e^{\lambda'}(r_e, R_n) \rangle \quad (2.15)$$

$$(T_n + E_e^\lambda(R_n) + V_n + A_{\lambda\lambda}(R_n))\phi_\lambda(R_n) + \sum_{\lambda' \neq \lambda} A_{\lambda\lambda'}(R_n)\phi_{\lambda'}(R_n) = E\phi_\lambda(R_n) \quad \lambda = 0, 1, 2, \dots \quad (2.16)$$

con lo que tendremos un sistema de ecuaciones acoplado para las funciones  $\phi_\lambda(R_n)$  con unos operadores de acoplamiento  $A_{\lambda\lambda'}(R_n)$ :

$$A_{\lambda\lambda'}(R_n) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_n} \frac{1}{m_k} [\langle \Psi_e^\lambda | \Delta_k | \Psi_e^{\lambda'} \rangle + 2\langle \Psi_e^\lambda | \nabla_k | \Psi_e^{\lambda'} \rangle \nabla_k] \quad (2.17)$$

Esta solución es exacta en un tratamiento no relativista, pero su solución es muy complicada, incluso para sistemas pequeños.

A fin de obtener alguna solución mas fácil de obtener, aunque no sea exacta, podemos ignorar los términos de acoplamiento entre estados diferentes, es decir considerar solo los elementos diagonales de A:

$$\left\{ (T_n + E_\lambda^e(R_n) + V_n + A_{\lambda\lambda}(R_n))\phi_\lambda(R_n) = E\phi_\lambda(R_n) \right\}_{\lambda=0,1,2,\dots} \quad (2.18)$$

que representa el movimiento de los núcleos en el estado electrónico  $\lambda$ . A las soluciones así obtenidas se les denomina **adiabáticas**.

Sólo en el caso en que los términos de acoplamiento se puedan omitir, tendremos

$$(T_n + E_e(r_n) + V_n)\phi_n(r_n) = E_n\phi_n(r_n) \quad (2.19)$$

En particular si dos estados electrónicos  $\lambda$ ,  $\lambda'$  son similares, es decir tienen una energía electrónica muy próxima para una configuración nuclear dada, entonces los términos de acoplamiento pueden ser grandes.

El mejor argumento de que la aproximación Born-Oppenheimer es que su aplicación ha sido y está siendo muy útil para describir y entender la estructura electrónica de muchos sistemas y analizar procesos químicos.

## 2.2. Hipersuperficies de energía potencial (SEP)

En general, el término *potencial*, indica la expresión de la energía como una función de algunas variables de posición.

Cuando empleamos además la palabra *Superficies*, estamos indicando que esa función energía es **continua** cuando se expresa en términos de esas variables.

Generalmente, cuando calculamos la E de una molécula usando la aproximación B-O, lo hacemos en función de unas coordenadas nucleares dadas. Así una SEP es una función continua de la energía de un sistema molecular en función de sus coordenadas.

Estas SEP suelen tener hasta la segunda derivada continua para estas coordenadas, salvo en los casos en que se producen intersecciones entre SEP, en que puede que no sean continuas ni las primeras derivadas.



Si esta función de energía es la energía potencial a que están sometidos los núcleos, su derivada se puede mirar formalmente con una fuerza entre los núcleos, y su segunda derivada (su curvatura), estará relacionada con la constante de fuerza del enlace entre los núcleos.

Esto nos puede servir de ayuda para calcular las frecuencias vibracionales, así, si consideramos un desarrollo en series de Taylor en torno a la posición de equilibrio:

$$E(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}_e) + E'(\mathbf{R}_e)(\mathbf{R} - \mathbf{R}_e) + E''(\mathbf{R}_e) \frac{(\mathbf{R} - \mathbf{R}_e)^2}{2!} + \dots \quad (2.20)$$

y lo equiparamos a un oscilador armónico, como primera aproximación,

$$U = U(\mathbf{R}_e) + \frac{1}{2} K_e (\mathbf{R} - \mathbf{R}_e)^2 \quad (2.21)$$

vemos inmediatamente que

$$K_e = E''(\mathbf{R}_e) \quad (2.22)$$

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{E''(\mathbf{R}_e)}{\mu} \right) \quad (2.23)$$

(Ver ref. [27])

Respecto a los sistemas de coordenadas nucleares empleados para construir o calcular las SEP, pueden ser muy variados y ya están expuestos anteriormente.

- Sistema de coordenadas cartesianas: Suele ser el más empleado para calcular propiedades y energía, pero no el más cómodo para representar SEP.
- Sistema de coordenadas internas:

Este sistema de coordenadas es muy útil porque suele estar muy ligado a los enlaces moleculares, y se suele emplear en la construcción de SEP.

Hay otros sistemas de coordenadas que tienen un empleo más específico, y que mencionaremos de pasada:

- Sistema de coordenadas sopesadas con la masa nuclear:  
Suelen ser de utilidad en el cálculo de la energía cinética del sistema, pues simplifican formalmente las ecuaciones.
- Coordenadas de simetría o coordenadas de los modos normales de vibración:  
Como su nombre indica son un tipo de coordenadas internas que mantienen algunas propiedades de simetría de las moléculas.

Hay otros muchas formas de definir las posiciones de los núcleos, por ejemplo indicando sólo las distancias entre núcleos (harían falta  $N(N-1)/2$ ), o los sistemas de coordenadas hiperesféricos (distancias a un origen y ángulos) de aplicación en estudios estadísticos (Monte Carlo) y dinámicos, etc.

### 2.2.1. Intersecciones de SEP

#### Representaciones Diabáticas y Adiabáticas

El estudio e interpretación de las intersecciones de las SEP ha sido de gran importancia en la Química Teórica, a pesar de que ya en 1937 Teller indicó las condiciones que se precisaban para que las SEP de dos estados electrónicos de la misma simetría se cruzasen:

¿Cuales son las condiciones para la intersección de las hipersuperficies de energía potencial de dos estados electrónicos de la misma simetría?

Si tenemos el caso de una molécula diatómica (por simplificar la SEP a CEP), en la que tenemos dos estados electrónicos ( $\Psi_1, \Psi_2$ ) que dependen paramétricamente de la distancia internuclear y que se transforman igual con las operaciones de simetría que conmutan con el Hamiltoniano de dicho sistema. Consideremos ahora dos funciones de onda ortonormales entre sí  $\Psi_A$  y  $\Psi_B$  (además ortonormales al resto de los estados electrónicos), entonces se podrán describir estos estados como combinación lineal de estas funciones y tendremos que estas dos SEP ( $E_1(R)$  y  $E_2(R)$ ) para los dos estados electrónicos se obtendrá a partir de la matriz de autovalores de 2 x 2 siguiente:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - \varepsilon & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad \text{con} \quad H_{XY} = \langle \Psi_X(R) | H(R) | \Psi_Y(R) \rangle \quad (2.24)$$

Y a cualquier geometría molecular las dos SEP estarán separadas por una diferencia de energías de:

$$\Delta E(R) = \{ [H_{AA}(R) - H_{BB}(R)]^2 + 4[H_{AB}(R)]^2 \}^{1/2} \quad (2.25)$$

por lo que para que se produzca una intersección entre  $E_1(R)$  y  $E_2(R)$  se debe tener que para un  $R_0$ :

$$H_{AA}(R_0) - H_{BB}(R_0) = 0 \quad \text{y} \quad \text{además} \quad H_{AB}(R_0) = 0 \quad (2.26)$$

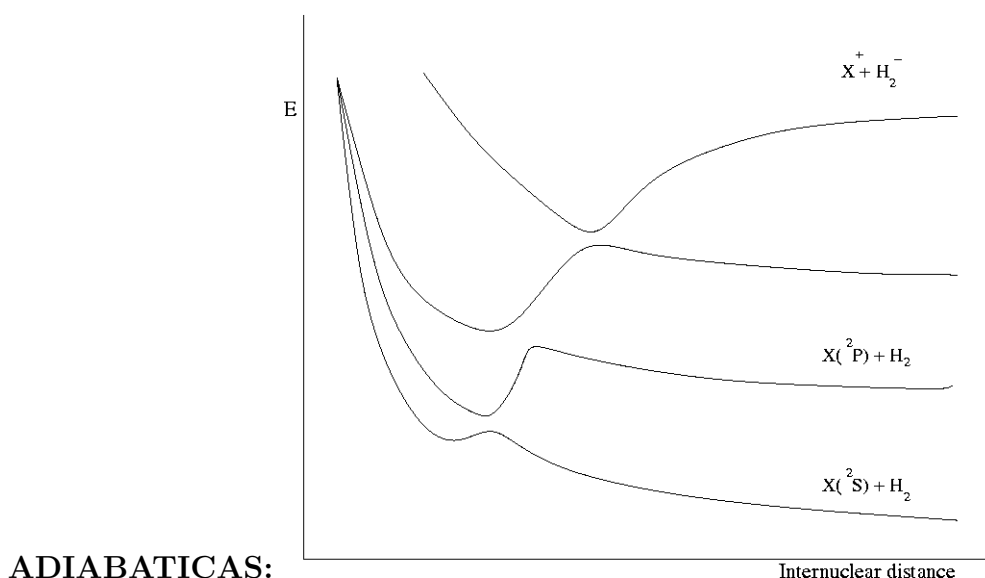
Esto hace que sea harto improbable para moléculas diatómicas y bastante improbable para moléculas poliatómicas, a pesar de que R tendría más componentes y sería algo más fácil que se diesen estas condiciones.

Tenga se en cuenta que el teorema de Teller no indica nada sobre el cruce de SEP de diferentes simetrías, cuyo cruce está permitido y además es bastante común.

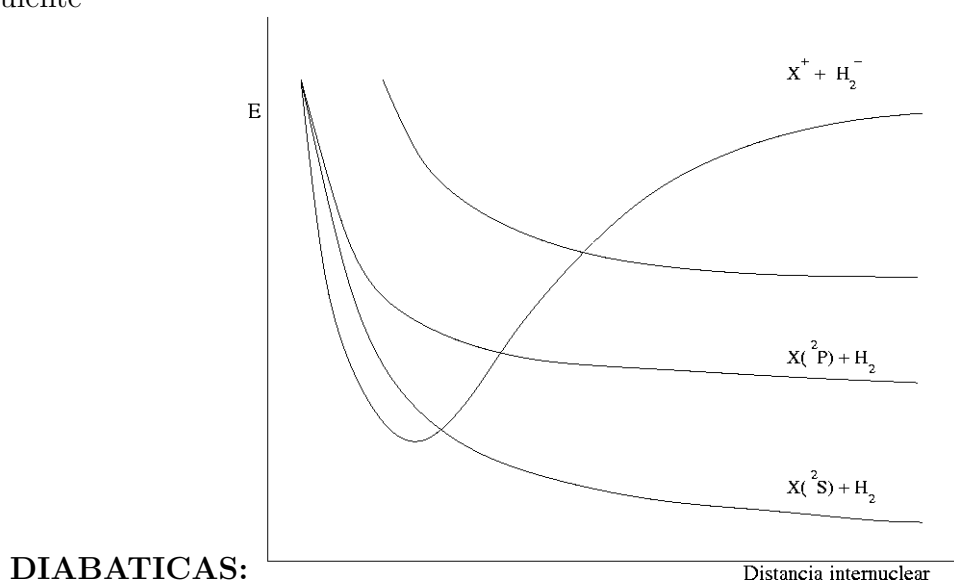
En general aparecen muchas superficies del mismo tipo de simetría que aparentemente se cruzan, pero no se cruzan. Tales resultados tan próximos entre si que inducen a un aparente cruce, surgen a causa de que los estados electrónicos (adiabáticos) de las correspondientes SEP (adiabática, es decir obtenidas con la aproximación indicada anteriormente con este nombre) son con frecuencia, mezclas de dos o mas estructuras electrónicas de orbitales moleculares o EV simples los cuales tienen funciones de energía que se cruzan, y que son las que usualmente calculamos con un determinante.

La representación **adiabática** de SEP es la que se obtiene directamente del tratamiento exacto del movimiento nuclear.

Un ejemplo de ésto es la superficie  $X + H_2$  (X halógeno), cuando X se aproxima en la dirección que forma 60 grados con el eje  $H_2$  (Las siguientes figuras están tomadas de la ref. [28]):



Podemos sin embargo considerar la representación con las funciones de onda cuyas energías se cruzaban, dando lugar a la representación **diabática**, ilustrada en la figura siguiente



*Si los núcleos se mueven muy lentamente, entonces seguirán la SEP adiabática aún en las proximidades de los cruces prohibidos, ahora bien, si los núcleos se mueven rápidamente, los electrones no tienen tiempo de reajustarse a la nueva configuración electrónica, y los núcleos ignoran el salto en el cruce prohibido y la configuración simplemente salta a la otra SEP, y esta justificado el no emplear la solución adiabática original, porque estamos rompiendo la aproximación de B.O. en la vecindad del cruce prohibido. Es decir tiene sentido utilizar la representación diabática.*

Las SEP formadas por los puntos de intersección de dos SPE de dimensión  $n$  pueden tener dimensiones tan altas como:

- $n-1$  si las SEP que interseccionan corresponden a estados de diferentes simetrías.
- hasta  $n-2$  si los dos estados electrónicos son de la misma simetría.

## 2.3. Propiedades geométricas de las SEP.

### 2.3.1. Degeneración energética del tipo Jahn-Teller.

El teorema de Jahn-Teller (1937) [29, 30] dice que *en una molécula no lineal siempre hay una distorsión que elimina cualquier degeneración de sus estados electrónicos.*

Las intersecciones cónicas asociadas con el efecto Jahn-Teller son de especial importancia en teorías de estructura molecular y espectroscopia.

Los términos de interacción entre movimiento electrónico y vibraciones moleculares, no presentes dentro del modelo B-O, pueden causar ajustes nucleares simétricos, si esto conduce a una eliminación de la degeneración en dos estados electrónicos.

En efecto la simetría actual de la configuración nuclear no es realmente requerida dentro del dominio de interés del espacio configuracional para que ocurra una distorsión J-T.

La presencia de una degeneración energética del tipo J-T debe ser vista como una intersección de las HSEP.

Son esperadas para configuraciones que tienen estados u orbitales  $t_{2g}$

### 2.3.2. El teorema de Hellmann-Feynman

El teorema de Hellmann-Feynman[31] es un simple pero importante teorema de la mecánica cuántica que nos proporciona la primera derivada de la energía respecto a cualquier parámetro del que dependa, y dice que :

$$\frac{\partial E}{\partial \sigma} = \frac{\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \sigma} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.27)$$

donde  $\sigma$  es un parámetro real del que depende el H,  $\Psi$  es la función propia de H tal que  $H\Psi = E\Psi$ . La prueba es muy simple:

$$\langle \Psi | H - E | \Psi \rangle = 0 \quad (2.28)$$

Derivando :

$$\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \sigma} | H - E | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \sigma} - \frac{\partial E}{\partial \sigma} | \Psi \rangle + \langle \Psi | H - E | \frac{\partial \Psi}{\partial \sigma} \rangle = 0 \quad (2.29)$$

Puesto que  $|H - E|\Psi\rangle = 0$  y es hermítico,  $\langle \Psi | H - E | = 0$

$$\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \sigma} - \frac{\partial E}{\partial \sigma} | \Psi \rangle = 0 \quad (2.30)$$

$$\langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \sigma} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{\partial E}{\partial \sigma} | \Psi \rangle = \frac{\partial E}{\partial \sigma} \langle \Psi | \Psi \rangle = \frac{\partial E}{\partial \sigma} \quad (2.31)$$

Un caso especial es el denominado teorema **H-F electrostático**, que considera la aproximación B-O., según la cual

$$H = H^e + H^n \quad (2.32)$$

$$H^n = V^n \quad (2.33)$$

por lo que

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \Delta_i + \sum_{i<j}^{n_e} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{n_e} \sum_a^{n_n} \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{a<b}^{n_n} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad (2.34)$$

Si ahora hacemos  $\frac{\partial}{\partial R_a}$  :

$$-\frac{\partial H}{\partial R_a} = -\sum_i^{n_e} \frac{Z_a(R_a - r_i)}{(R_a - r_i)^3} + \sum_{a<b}^{n_n} Z_a Z_b \frac{(R_a - R_b)}{(R_a - R_b)^3} \quad (2.35)$$

que se puede asociar al operador de fuerza que actúa sobre el núcleo  $\mathbf{a}$  debida a los electrones y los otros núcleos ( $\mathbf{F}_a$ )

$$\mathbf{F}_a = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_a} \quad (2.36)$$

y por el teorema de H-F, tendremos:

$$-\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_a} = \frac{\langle \Psi | \mathbf{F}_a | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \hat{\mathbf{F}}_a \rangle = -Z_a \int \frac{\rho(\mathbf{R})(\mathbf{R}_a - \mathbf{R})}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}|^3} d\mathbf{R} + Z_a \sum_{a \neq b}^N \frac{Z_b(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b)}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|^3} \quad (2.37)$$

donde  $\rho(\mathbf{R})$  es la densidad electrónica, y que es la forma del **teorema electrostático**, el cual nos indica que la fuerza que actúa sobre un núcleo, debida a los electrones y el resto de los núcleos es igual a menos el gradiente de la función energía potencial, donde el gradiente se refiere a las coordenadas del núcleo  $\mathbf{a}$ , que no depende ni de  $\nabla_i$ , ni de  $\frac{1}{r_{ij}}$

(Condiciones de Hurley para que se cumpla: Los funcionales de energía HF y MCSCF, que implican el uso de multiplicadores de Lagrange, si lo cumplen).

### 2.3.3. Puntos críticos

Y una vez visto este teorema, pasemos a analizar las características geométricas de algunos puntos característicos de las SEP, en concreto aquellos denominados **puntos críticos**, pertenecientes a la configuración nuclear, caracterizados por cumplir la siguiente condición

$$\mathbf{g}(\mathbf{c}) = \mathbf{0} \quad (2.38)$$

donde  $\mathbf{g}(\mathbf{c})$  es el vector gradiente de la SEP expresado en el punto crítico.

$$\mathbf{g}(\mathbf{c}) = \left( \frac{\partial E}{\partial R_1}, \frac{\partial E}{\partial R_2}, \dots, \frac{\partial E}{\partial R_n} \right)_c \quad (2.39)$$

Como hemos dicho, para un punto  $\mathbf{R}$  de la configuración nuclear, el vector gradiente representa el valor negativo de la fuerza que actúa sobre la configuración representada por  $\mathbf{R}$ . En un punto crítico la fuerza que actúa sobre los núcleos es cero. Por lo tanto es lógico considerar otras derivadas, en concreto la segunda derivada de la energía, que produce una matriz denominada Hessiano, cuyos elementos son:

$$H_{ij}(\mathbf{R}) = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j} \right)_R \quad (2.40)$$

El hessiano de un punto crítico  $\mathbf{H}(\mathbf{c})$  es una matriz real y simétrica, con sus autovalores reales, a los que se denomina "curvatura canónica" de la SEP en el punto crítico (PC).

Si el PC es un mínimo, entonces todos los autovalores del Hessiano son positivos.

(Si se emplean coordenadas locales, las "curvaturas canónicas" son las constantes de fuerza de los modos normales de vibración.)

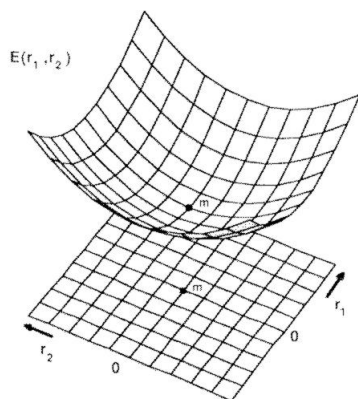


Fig. II.1. An example for a two-dimensional potential surface domain with nondegenerate minimum  $\mathbf{m} = \mathbf{c} = (0,0)^T$ .

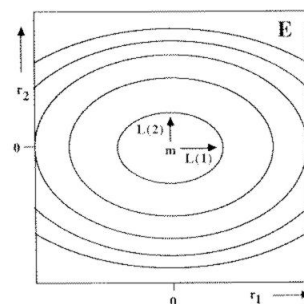


Fig. II.2. Level contours of potential energy surface domain of Figure II.1. The eigenvectors  $\mathbf{L}(1)$  and  $\mathbf{L}(2)$  of the Hessian matrix  $\mathbf{H}(\mathbf{c})$  at the minimum point  $\mathbf{m} = \mathbf{c} = (0,0)^T$  define a local coordinate system.

Para la clasificación de los puntos críticos, definamos :

- El "índice del punto crítico" ( $\lambda$ ) o (IPC), como el número de autovalores negativos del Hessiano en dicho PC ( $\mathbf{H}(\mathbf{c})$ ).
- El rango  $r$  del Hessiano es el número de autovalores no nulos de él en el PC.

El PC  $\mathbf{R}_c$  es degenerado si  $n - r > 0$ , siendo  $n$  las dimensiones del espacio configuracional nuclear.

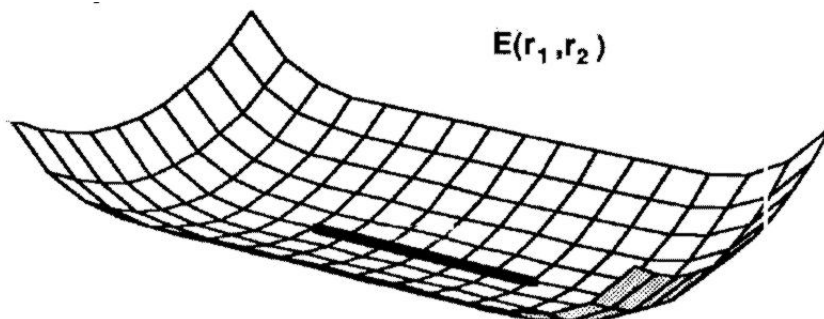


Fig. II.4 A potential surface domain with a set of nonisolated degenerate minima (shown by the heavy line) along a valley bottom.

Para un mínimo local de energía potencial,  $\lambda(\mathbf{c}) = 0$ , pero no todos los casos en que se cumpla esto son mínimos en el sentido estricto, pues puede tener algún autovalor cero, y por ahí pasar a otra zona de mínimo sin atravesar ninguna barrera ("shoulder")

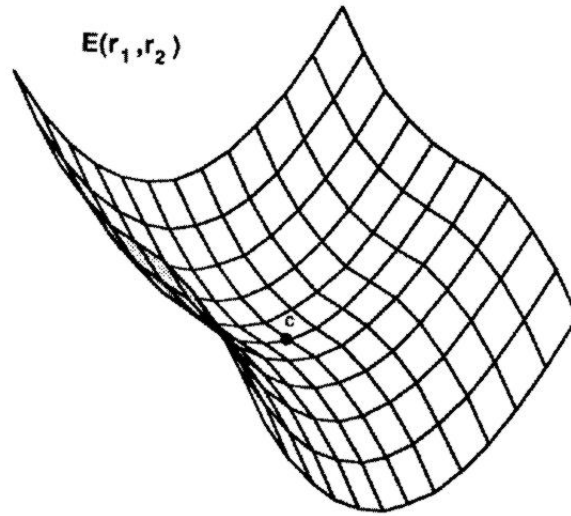


Fig. II.5 Potential surface domain showing degenerate critical point  $c$  of index  $\lambda(c)=0$  that is not a proper minimum. Point  $c$  may be regarded as a "shoulder" point along one of the canonical crosssections (the crosssection along one of the egienvectors of the Hessian matrix), and the surface is similar to an armchair or to a segment of a waterslide in an amusement park.

Para un máximo, tendremos que  $\lambda(c) = r$  en el PC, es decir el número de autovaleores negativos es igual al rango del Hessiano. Para un máximo no degenerado,  $r = n$ , en los demás casos ( $\lambda = r < n$ ) tendremos máximos degenerados.

Los punto silla son aquellos que verifican la desigualdad:  $0 < \lambda < r$ .

Los puntos silla no degenerados tienen  $\lambda = 1$ , y son de importancia especial porque representan estados de transición. (superficies silla Don Quijote donde la curvatura positiva es pequeña y la negativa es grande, y Sancho Panza al revés)

74

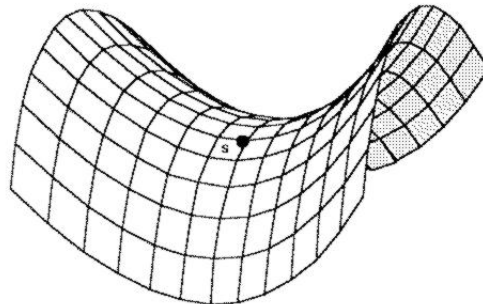


Fig. II. 6. Example for the simplest saddle surface, the hyperbolic paraboloid  $E(r_1, r_2) = r_1^2 / a^2 - r_2^2 / b^2$  with a nondegenerate saddle point at  $s = c = (0, 0)^T$ .

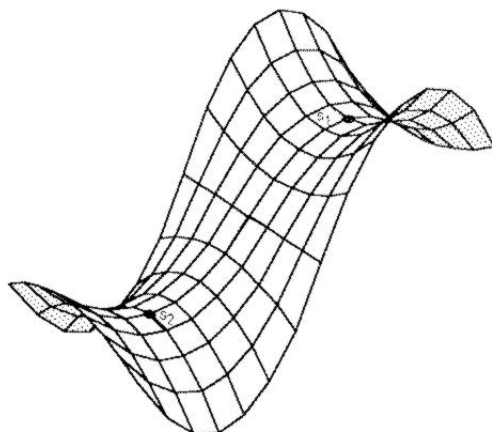


Fig. VI.17 Two-dimensional example for two saddle points that are n-neighbors. However, only saddle point  $s_2$  is a strong neighbor of saddle point  $s_1$ , and  $s_1$  is *not* a strong neighbor of  $s_2$ . On the other hand,  $s_1$  and  $s_2$  are neighbors, as implied by definition (VI.5.12). On this surface a steepest descent path issued from saddle point  $s_1$  leads directly to another saddle point,  $s_2$ .

#### 2.3.4. Puntos característicos.

Los puntos estacionarios son puntos de la SEP para los cuales hay un vector gradiente igual a cero (la primera derivada de la energía respecto a las coordenadas nucleares es igual a cero). Estos puntos son conocidos por los químicos como *reactivos*, *productos* y *estados de transición* (o puntos silla).

Dependiendo de la curvatura de la SEP en esos puntos, tendremos un mínimo (Reactivos o Productos) o un punto silla (estado de transición). Así, si todos los valores del Hessiano (segunda derivada de la energía respecto a las coordenadas nucleares) son positivos, tendremos un mínimo, y si hay 1 y sólo 1 negativo, tendremos un estado de transición. Los de más valores negativos no nos interesan a los químicos.

Ya que las frecuencias vibracionales son básicamente la raíz cuadrada de la curvatura, un mínimo tiene todas las frecuencias reales, mientras que un punto silla tiene una frecuencia vibracional negativa.

#### 2.3.5. IRC o coordenada intrínseca de reacción

Otro concepto muy utilizado y útil para el estudio de la reactividad es el de "camino de reacción", que conecta dos mínimos pasando por una estructura de transición, así es muy interesante el relacionado con la coordenada de reacción interna  $x$ , y que se define por la siguiente condición:

- Cada punto  $r$  del camino de mínima energía  $p$  es un punto mínimo de  $E(r)$  con respecto a todas las coordenadas internas ortogonales a la coordenada de reacción  $x$ .

En la práctica se busca el estado de transición y después se hacen dos mitades, bajando a los dos mínimos, usando coordenadas cartesianas sopesadas con la masa



nuclear, aunque se pueden emplear otras coordenadas más usuales.

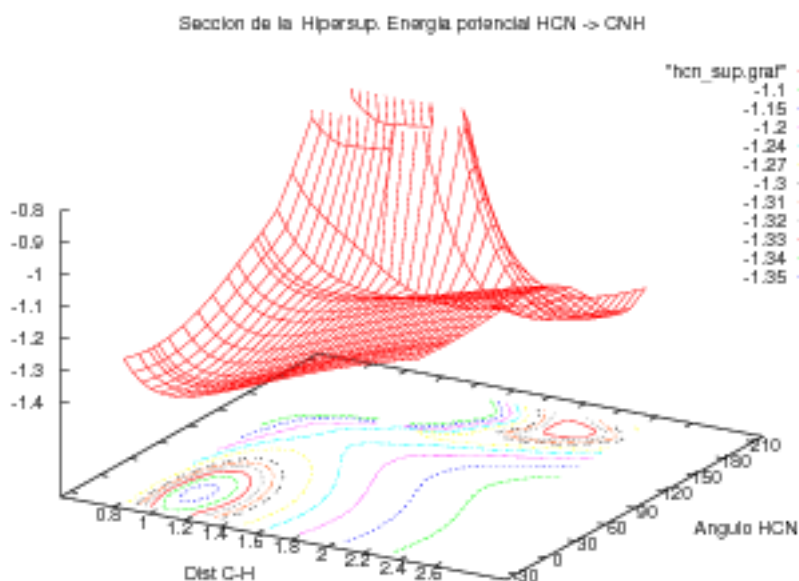
(Ver para el Gaussian las opciones TS, Saddle y QST [http://www.gaussian.com/g\\_ur/k\\_opt.htm](http://www.gaussian.com/g_ur/k_opt.htm))

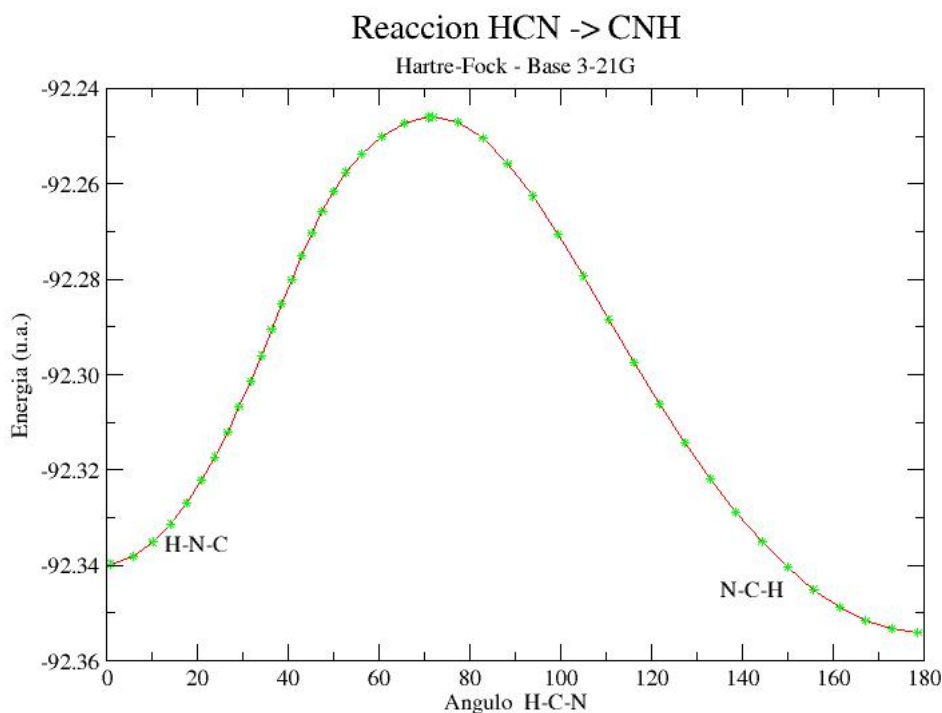
Un ejemplo es el estudio de la reacción  $H - C - N \rightarrow C - N - H$

Consta de tres apartados, el primero será la búsqueda o caracterización de puntos críticos, lógicamente obtendremos los productos y reactivos, buscando las configuraciones nucleares de mínima energía, y posteriormente el estado de transición entre ambas estructuras.

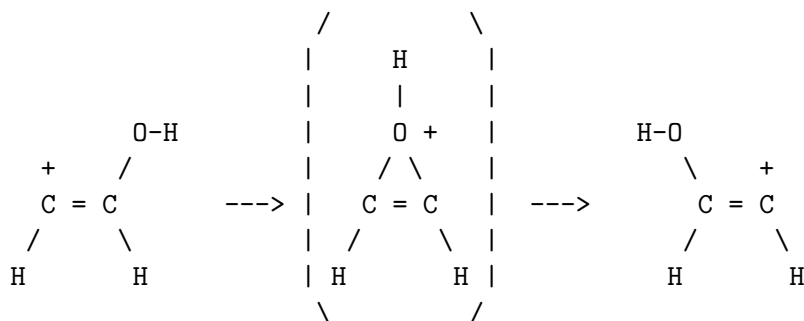
Una vez caracterizados los puntos críticos de la SEP, y partiendo del estado de transición, se busca el camino de reacción, o valle de la SEP que nos une el producto con el reactivo a través del estado de transición.

Por último se puede llevar a cabo un estudio más amplio de la superficie de energía potencial, haciendo un barrido restringido respecto a dos coordenadas, que pueden ser la distancia  $C - H$  y el ángulo  $H - C - N$  (Note se que aun queda otra coordenada que optimizamos en cada punto, la distancia  $C - N$ , por lo que realmente estamos obteniendo una sección, la de mínima energía, de la hipersuperficie de energía potencial de este sistema.

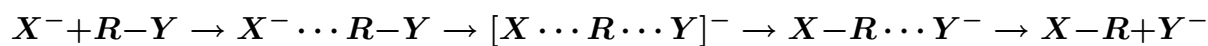




Otras reacciones interesantes a estudiar pueden ser:



Y los desplazamientos tipo  $S_n2$ , p.e:  $X=\{\text{H}, \text{OH}, \text{NH}_2\}$ ,  $\text{R-Y} = \text{CH}_3\text{F}$ .



## 2.4. Análisis de los errores en la obtención de S.E.P.

(Ver pag 321 de [11])

### 2.4.1. Distintos estados para una configuración nuclear dada

#### Estados de distinta multiplicidad

Sea el sistema  $SiH$ , cuyo estado fundamental es el  $X^2\Pi$ , y su primer estado excitado es el  $^4\Sigma^-$ , como vemos de diferente multiplicidad. Si hacemos unos cálculos

SCF (UHF), y otros incluyendo la correlación electrónica, al menos en parte, como MRD-CI o MP4SDTQ, tenemos la siguiente tabla para la separación entre dichos niveles:

Cuadro 2.1: Separación entre los niveles  $X^2\Pi$  y  $4\Sigma^-$  del  $SiH$ . En eV.

Método	cc-pVDZ
SCF	0.90
MRD-CI	1.58
MP4SDTQ	1.47

Lógicamente, el doblete está peor descrito por el método SCF que el cuadruplete, debido al error de la energía de correlación, la cual es mayor para las capas doblemente ocupadas, que para los electrones desapareados.

Otro caso es el del  $CH$ :

$$\Delta E(^4\Sigma - ^2\Pi) = -0.28\text{eV} + \Delta E_{corr}$$

siendo esta última de 0.97 eV, por lo que los métodos SCF dan el orden cambiado de los dos estados.

### Estados de igual multiplicidad

En primer lugar la energía de correlación no es igual, pero si que suele ser próxima. Pero se suele optimizar el estado monodeterminantal más bajo en energía, y es esta función la que se toma como referencia para los cálculos post SCF.

P.e, ver el caso del  $CCl_3^+$ , si se hace un cálculo del estado fundamental MC-SCF, y con dicha función se calculan los estados excitados, el primer estado excitado para la configuración de equilibrio se encuentra a 7.30 eV del estado fundamental, pero si se optimiza también el estado excitado con la función MC-SCF, esa diferencia disminuye hasta los 2.58 eV.

### 2.4.2. Variación de la configuración nuclear

#### No son precisos varios determinantes

Si para describir el sistema a cualquier configuración nuclear no son precisos varios determinantes, , p.e. le  $LiH$ , para el que una función UHF puede describirnos "correctamente" la disociación. En estos casos, la energía de correlación es la que adquiere importancia, dado que vamos a tener una mayor energía de correlación a distancias de equilibrio que para los sistemas disociados.

$$\Delta(E_c(R_e) - E_c(\infty)) = 1.05\text{eV}.$$

lo que, si consideramos que  $D_e(exp) = 2.52$  eV, supone un importante error en el cálculo de esta propiedad.

### Necesidad de varios determinantes

Suele ser la situación más usual, por ejemplo la descomposición del  $\mathbf{H_2O}$ . En estos casos es preciso considerar varios determinantes para describir correctamente la función de onda de mi sistema, se ha de recurrir a métodos multideterminantales.

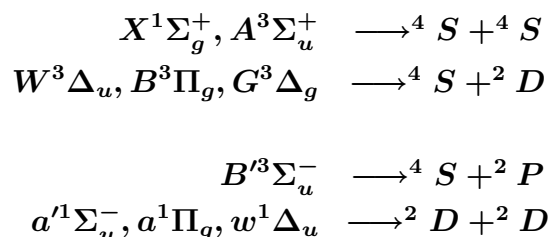
Los métodos perturbativos presentan problemas por el gran peso que tiene el determinante de referencia. (Ver tabla 15.2 de [11]).

Cuadro 2.2: Errores en cálculo de la energía del  $\mathbf{H_2O}$  a distintas distancias  $\mathbf{O - H}$ . En meV.

Método	R=R <sub>e</sub>	R=1.5R <sub>e</sub>	R=2.0R <sub>e</sub>
SD-CI	183.	508.	1353.
CAS-CI	2.	5.	4.
MP4SDTQ	3.	184.	503.

### Comentar algo sobre la molécula $\mathbf{N_2}$ :

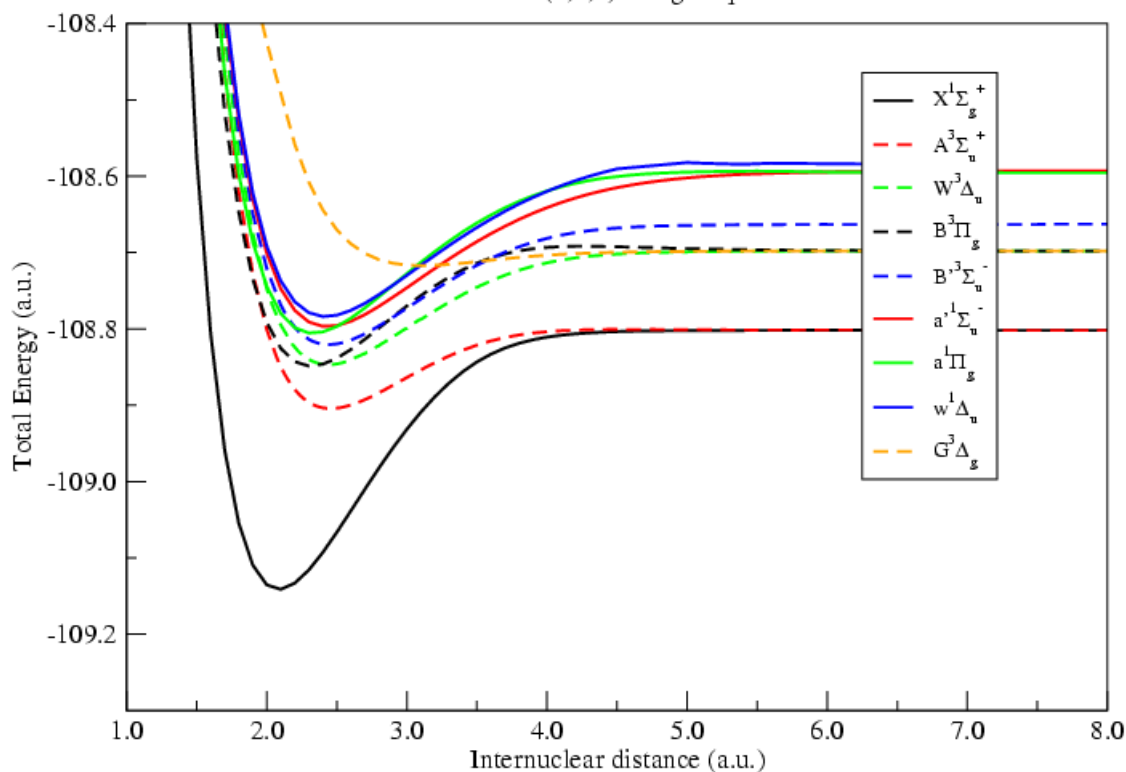
Si pretendemos estudiar las curvas de disociación de diversos estados, hemos de considerar su correcta descripción:



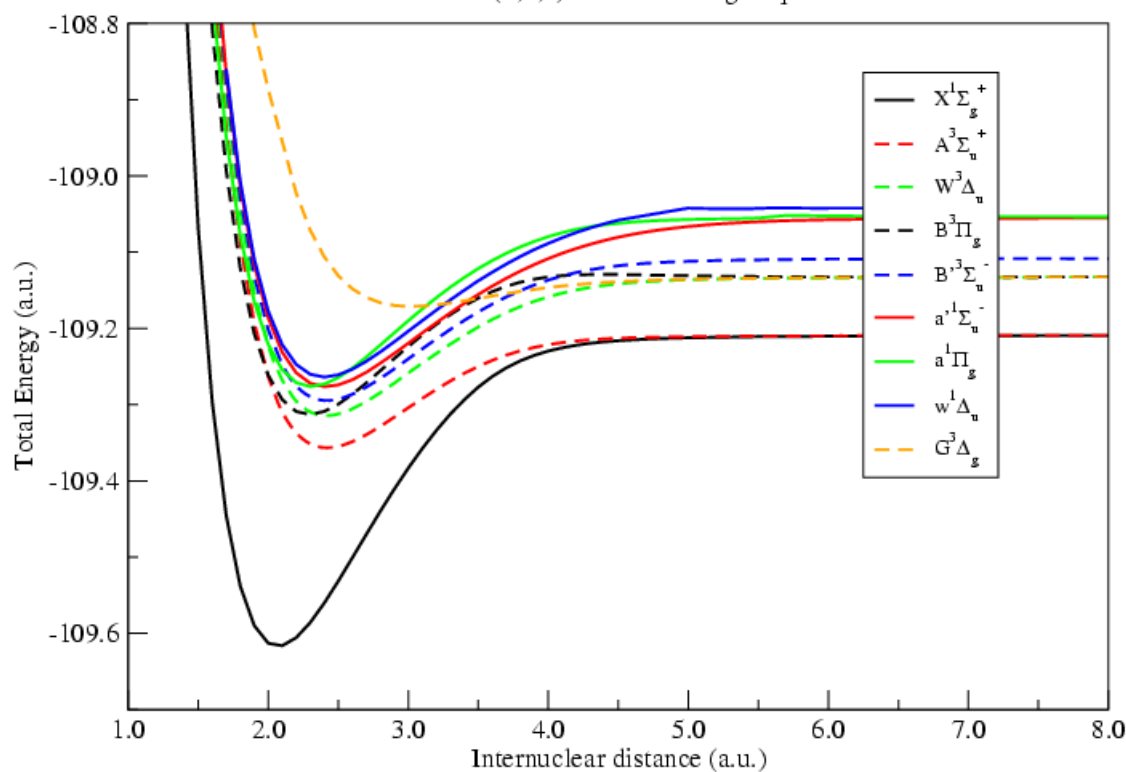
Y es preciso utilizar los determinantes necesarios para obtener esos estados, por lo que la elección de la ventana es muy importante.

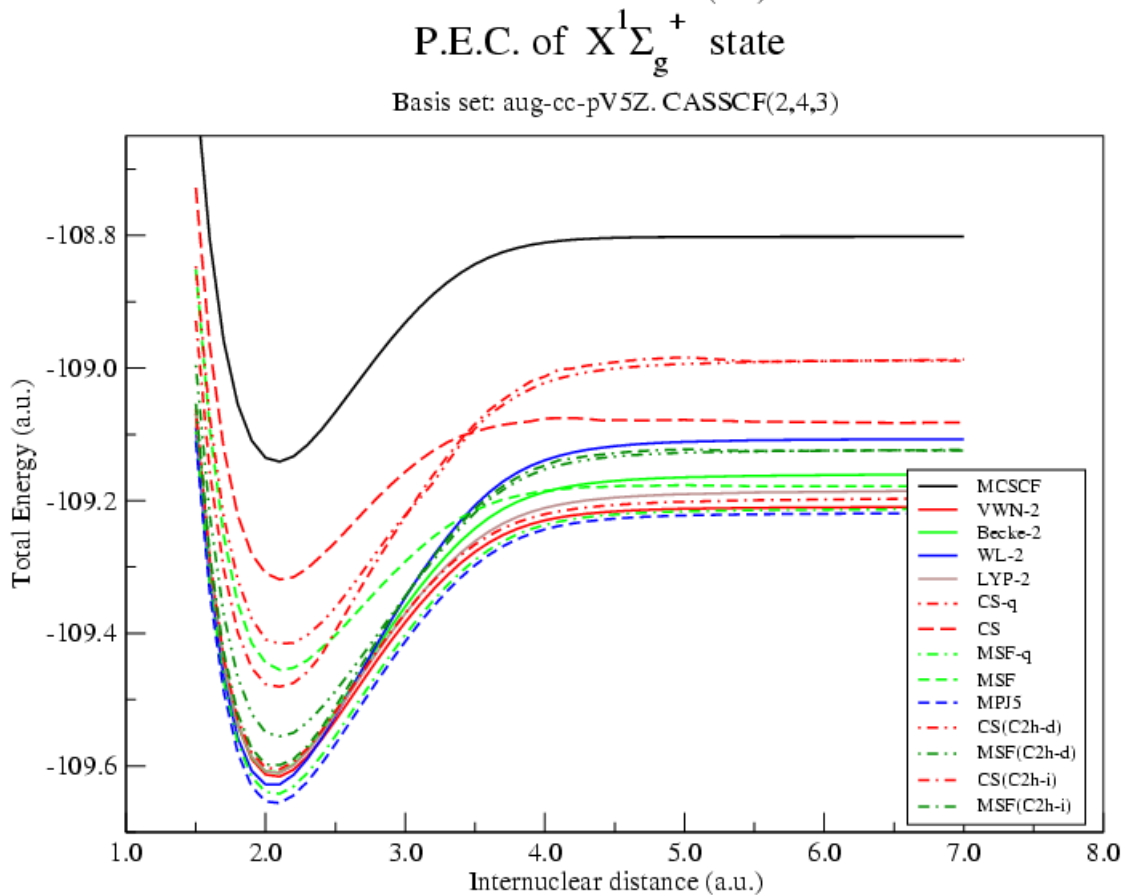
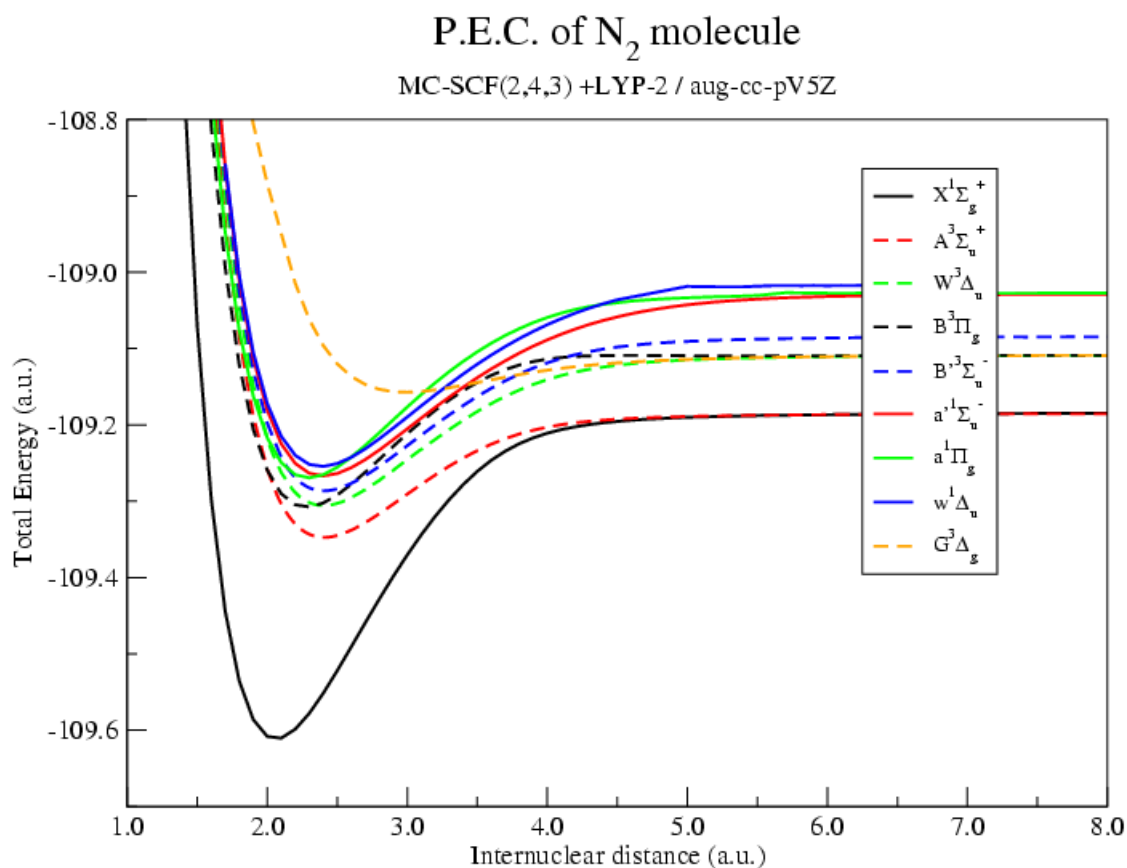
P.E.C. of  $N_2$  molecule

MC-SCF(2,4,3) / aug-cc-pV5Z

P.E.C. of  $N_2$  molecule

MC-SCF(2,4,3) + VWN-2 / aug-cc-pV5Z





# Capítulo 3

## Tratamiento estático de la reactividad Química

### 3.1. Interpretación de resultados

Dentro de un cálculo *ab initio* podemos ir analizando los resultados que se obtienen en los siguientes apartados:

- Energía.

1. Energías totales.
2. Energías orbitales.
3. Energías de excitación.
4. Potenciales de ionización.
5. Afinidades electrónicas.
6. Energías de disociación.
7. Energías de interacción intra- e intermoleculares.
8. Partición y análisis de la energía de interacción.

.

- Función de onda.

1. Coeficientes O.M.s.
2. Mapas de contorno de los orbitales moleculares, orbitales naturales, . orbitales localizados.
3. Mapas de densidad electrónica.
4. Distribución de carga electrónica (análisis de población).
5. Densidades de spín. T.C.F.
6. Análisis de población de Bader.
7. Electrones frontera, orbitales HOMO y LUMO.

- Propiedades :

- Propiedades geométricas:
  1. Distancias y ángulos de enlace.
  2. Estados de transición, barreras de energía.
- Constantes espectroscópicas:
  1. Frecuencias vibracionales-rotacionales.
  2. Energías vibracionales en el punto cero (ZPVE).
  3. Probabilidades de transición entre estados.
- Propiedades monoelectrónicas:
  1. Momentos dipolares y multipolares.
  2. Campo eléctrico y gradiente del campo eléctrico.
  3. Constantes de apantallamiento diamagnético.
  4. Susceptibilidad diamagnética.
- Propiedades bielectrónicas:
  1. Polarizabilidad.
  2. Apantallamiento paramagnético.
  3. Susceptibilidad paramagnética.
  4. Constantes de estructura hiperfina.
  5. Propiedades de interacción spín-órbita.

(Ver pag 237-253 del libro de Fraga [11])

## 3.2. Energías

Uno de los observables más importantes para el estudio de la reactividad es la energía, sobre todo analizar la variación de energía a lo largo de la coordenada de reacción, y como es lógico, lo más difícil suele ser acotar la coordenada de reacción.

Siempre hay que tener en mente los tres siguientes puntos:

- Estado electrónico.
- Método de cálculo.
- Funciones de base.

### 3.2.1. Potenciales de ionización

Los potenciales de ionización (PI) se obtienen por espectroscopia electrónica, y se define como la energía precisa para desprender un electrón. Las mejores tablas de PI experimentales para átomos son las de Charlotte E. Moore [32] y los de Kelly [33] .

Teóricamente se calcula como diferencia de energías

$$PI = E(A^+) - E(A) \quad (3.1)$$



[32].

El teorema de Koopmans relaciona el potencial ionesimo con la energía Hartree-Fock de dicho orbital, cambiado de signo, calculada en el sistema neutro ( $-\epsilon_i$ ).

Dicho teorema presenta tres fuentes de error, ordenadas de mayor a menor importancia son:

1. Ignora la relajación de los O.M. u O.A. tras la ionización (Energía de relajación).
2. No considera el cambio en la energía de correlación.
3. No cuenta con la variación de la energía relativista (De importancia sobre todo para los electrones del core, con  $E_{rel} \gg 0$ )

Así pues, el P.I. exacto será:

$$PI = -\epsilon_i + E_{relajación} + \Delta E_{correlación} + \Delta E_{relativista} \quad (3.2)$$

Con las dificultades que entraña su cálculo. Usualmente se simplifica a :

$$PI = E(A^+)_{scf} - E(A)_{scf} \quad (3.3)$$

donde están incluidos los efectos de relajación. La inclusión de la correlación se puede llevar a cabo por muy diversos métodos y es usual en los actuales cálculos teóricos, con lo que tan sólo queda por incluir los efectos relativistas.

Dado que la molécula neutra tiene un electrón más que el catión, su energía relativista será mayor que la del catión, por lo que  $\Delta E_{relativista} > 0$ , por lo que en la aproximación no-relativista, que es la usual en Química Cuántica, los potenciales de core (que serán los más influenciados por dicho termino), serán menores que los experimentales.

Otro aspecto a resaltar es que para los PI de los electrones del core, es importante que las bases internas sean buenas y flexibles. De todas formas, dichos potenciales no tienen unas medidas experimentales muy precisas.

A veces los potenciales de Koopmans dan resultados sorprendentemente mejores que los SCF, lo cual es debido a la compensación de errores entre la relajación y la correlación (ambos no consideradas en Koopmans).

En las moléculas, debemos hablar de energías de ionización, y referirnos a la excitación entre estados en sus respectivas conformaciones nucleares de equilibrio (PI Adiabático), o a la excitación vertical desde un estado en su conformación nuclear de equilibrio y otro con la misma geometría nuclear (PI vertical)

Un resumen de resultados obtenidos dentro de la teoría del Funcional de la Densidad lo podemos encontrar en las paginas 163 y siguientes del libro de Koch y Holthausen [34].

### 3.2.2. Afinidad electrónica

Se calcula como:

$$EA = E(A) - E(A^-) \quad (3.4)$$

En general el electrón extra en un anión suele estar muy débilmente enlazado, por lo que suelen ser muy inestables, lo que hace que su análisis experimental no sea sencillo.

Pero claro, la escasa diferencia de energías que entra en juego hace que tampoco sea tarea fácil su cálculo teórico. Así se ha visto que la EA es de un orden similar al cambio de energía de correlación entre la molécula y el ion. Lógicamente no tiene por qué funcionar ya la aproximación de Koopmans, donde la EA se aproxima por la energía del último orbital ocupado (HOMO) del anión, cambiando le de signo (da errores de hasta 3 eV).

Para sistemas moleculares, hay que distinguir entre la Afinidad electrónica vertical y la adiabática (Al igual que para los P.I. de las moléculas) :

$$EA_{ad} = E(R_e) - E^-(R_e^-) \quad (3.5)$$

$$EA_{vert} = E(R_e) - E^-(R_e) \quad (3.6)$$

Es muy importante el papel de la base, ya que en estos casos la utilización de bases difusas es fundamental para el cálculo de la energía de los aniones.

Cuando se permite la relajación orbital a través de cálculos SCF independientes, los valores de la EA resultan más bajos, aunque suelen llevar a una mayor discrepancia con la experimental, ya que suprimimos un error (1) pero dejamos el de correlación, que al parecer se cancelan en parte.

(Ver tabla de pag 247 del libro de S. Fraga [11] para analizar los efectos de la relajación, y correlación electrónica)

Método	$R_e$ (Å)	PI(Vert.)	PI(Adiab.)	EA(Vert.)	EA(Adiab.)
Base cc-pVQZ:					
Koopmans (ROHF)		4.44		4.44	
Koopmans (UHF)		13.98		-2.69	
Koopmans (ROB3LYP)		5.37		5.37	
Koopmans (UB3LYP)		8.86		4.83	
ROHF(SCF)	0.9494	11.51	11.44	-0.53	-0.53
ROB3LYP(SCF)	0.9733	13.32	13.25	1.21	1.21
CCSD(T)	0.9697	12.98	12.92	1.12	1.11
Base aug-cc-pVQZ:					
Koopmans (ROHF)		4.48		4.48	
Koopmans (ROB3LYP)		5.47		5.47	
ROHF(SCF)	0.9497	11.52	11.45	-0.13	-0.12
ROB3LYP(SCF)	0.9737	13.37	13.30	1.90	1.90
CCSD(T)	0.9706	13.05	12.98	1.79	1.79
Exp.	0.9697	13.017		1.8277	

Cuadro 3.1: Valores del PI y la EA de la molécula **OH** calculados con las bases cc-pVQZ y aug-cc-pVQZ. En eV.

### 3.2.3. Energías de disociación

La energía de disociación ( $D_e$ ), o energía precisa para romper un enlace de la molécula, tiene una gran importancia química, porque su magnitud nos va a indicar

la fortaleza de dicho enlace, y consecuentemente de su reactividad. Esta visto que para obtener buenos resultados de  $D_e$  es preciso la consideración de la energía de correlación, ya que como hemos dicho, aunque el error relativo de las energías de los fragmentos y de la molécula sea muy pequeño, su diferencia de energías puede ser del orden de dichos errores.

( Ver tabla 6-59 del libro de Here et al. [35], (pag.274))

La calculada  $HF_{limite} < E_{experimental}$  (Analizar como la correlación es mayor para la molécula que para los átomos aislados).

Se ve que MP2 mejora sustancialmente, pero después la mejoría es muy escasa al pasar a MP3 y MP4.

Hay que considerar la Z.P.V.E..

Variación con la base (eV):

	ScF <sub>3</sub>	CuF	CuCl
Base mínima	8.93	-1.17	-0.74
Base extensa	14.73	2.43	2.77
Exp.	18.0	4.42	3.93

Variación con la correlación electrónica (eV):

	H <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
HF	3.64	0.17	-1.37
MCSCF (CI)	4.63	0.99	1.82
Exp.	4.75	1.05	1.68

Y en Kcal/mol:

	HF <sub>limite</sub>	MP2	MP4	Exp.
H <sub>2</sub>	84	101	106	109
LiH	(32)	45	49	58
BeH	(52)	52	47	50,56
BH	(62)	77	80	82
CH ( <sup>2</sup> Π)	57	73	76	84
NH	51	71	73	79
OH	68	96	96	107
FH	99	131	128	141

### 3.2.4. Descomposición energética de Morokuma

A veces es importante conocer el tipo de interacciones que se dan en una molécula o entre dos sistemas moleculares. Conocer que componentes de la energía son las causantes del enlace o de la interacción entre átomos o fragmentos de átomos. Para ello se ha contado desde los 70 con un esquema propuesto por Morokuma.

El esquema propuesto por Morokuma y col. [36, 37, 38] se encuentra en las ref.:

- Morokuma, K.: J. Chem. Phys. **55**, 1236 (1971)
- Yamabe,S. and Morokuma K. J. Amer. Chem. Soc. **97**, 4458 (1975)
- Kitaura,K. and Morokuma,K.: Int. J. Quantum Chem. **10**, 325 (1976)

Es un esquema que se emplea para analizar el tipo de interacción entre dos grupos de una molécula o complejo. Según dicho esquema la energía de interacción se puede descomponer en los siguientes términos:

- $E(ES)$  = Interacción clásica **electrostática** (entre orbitales moleculares ocupados sin considerar ninguna mezcla de los orbitales moleculares).

Es la energía obtenida con el producto Hartree de las f. de o. de los dos sistemas separados ( $\psi_{a0}$ ,  $\psi_{b0}$ ), menos la energía H.F. de los dos sistemas por separado.

$$E(ES) = E_1 - E_0 \quad (3.7)$$

$$\Psi_1 = \psi_{a0}\psi_{b0} \quad (3.8)$$

$$\Psi_0 = \mathcal{A}(\psi_{a0})\mathcal{A}(\psi_{b0}) \quad (3.9)$$

se puede relacionar con la interacción culombiana electrostática atractiva entre las nubes electrónicas de cada fragmento con el potencial generado por los núcleos del otro fragmento, junto a la interacción culombiana repulsiva entre las nubes electrónicas.

- $E(PL)$  = Energía de **polarización**. Interacción cuya causa es la mezcla entre orbitales moleculares ocupados y vacíos dentro de cada fragmento. Es decir la diferencia entre la energía obtenida optimizando (SCF) la función  $\Psi_1$ , menos la obtenida con  $\Psi_1$  no considerando el solapamiento diferencial entre a y b. Es la polarización de una molécula por la otra y viceversa.

$$E(PL) = E_2 - E_1 \quad (3.10)$$

$$\Psi_2 = \mathcal{A}(\psi_a)\mathcal{A}(\psi_b) \quad (3.11)$$

nos da la estabilización debida al reordenamiento electrónico interno de cada fragmento (excitaciones electrónicas intrafragmentales).

- $E(EX)$  = Energía de **intercambio**. Interacción entre orbitales moleculares ocupados que causa el intercambio electrónico y la deslocalización entre moléculas. Es la energía HF de las dos funciones moleculares menos  $E_1$ .

$$E(EX) = E_3 - E_1 \quad (3.12)$$

$$\Psi_3 = \mathcal{A}(\psi_{a0}\psi_{b0}) \quad (3.13)$$

- $E(CT)$  = Energía de **transferencia de carga**. Interacción que causa la deslocalización molecular debida a la mezcla de orbitales moleculares ocupados de una molécula con los orbitales moleculares vacantes de la otra y viceversa.
- $E(MIX)$  = Interacción debida a los **términos de acoplamiento**. Como términos importantes tenemos los de polarización-intercambio.
- $E(NETA)$  = Energía de estabilización o desestabilización respecto al sistema disociado.

$$E(NE\text{TA}) = E_4 - E_0 \quad (3.14)$$

$$\Psi_4 = \mathcal{A}(\psi_a \psi_b) \quad (3.15)$$

En el programa de Chandra tenemos estos términos arriba indicado y se pueden relacionar con los resultados obtenidos en su listado sin más que numerar sucesivamente de  $D_1$  a  $D_8$  las primeras y últimas de las energías que calcula en los procedimientos SCF. Según esto tendremos:

$$E(ES) = D_7 - E_0 + D_{10} \quad (3.16)$$

$$E(PL) = D_8 - D_7 \quad (3.17)$$

$$E(CT)_{a-b} = D_4 - D_3 \quad (3.18)$$

$$E(CT)_{b-a} = D_6 - D_5 \quad (3.19)$$

$$E(EX) = D_1 - D_7 \quad (3.20)$$

$$E(NE\text{TA}) = D_2 - E_0 + D_{10} \quad (3.21)$$

$$E(MIX) = E(NE\text{TA}) - E(ES) - E(PL) - E(CT) - E(EX) \quad (3.22)$$

los cálculos hechos con el  $(H_2O)_2$  coinciden con los de la bibliografía sin más que considerar juntas las componentes E(MIX') y E(EXPL).

Por ejemplo en el cálculo del  $HF - H_2O$  :

FH - H2O descomposición de Morokuma MONOMERO A

CHARGE= 0, MULTIPLICITY= 1

\*\*\*\*\*

	CARD	CENTER NUMBER	ATOMIC NUMBER	COORDINATES X Y Z		
	1	1	9	0.000000	0.000000	0.000000
	2	2	1	0.000000	0.000000	0.940000
<b>HF:</b>	3		DUMMY	1.000000	0.000000	0.940000
	4		DUMMY	0.000000	0.000000	2.620000
	5		DUMMY	0.792192	0.000000	3.144340
	6		DUMMY	-0.792192	0.000000	3.144340

\*\*\*\*\*

STANDARD BASIS 4 31G

————— ENERGY CONVERGED —————

FINAL VALUES OF TOTAL ENERGY AND ELECTRONIC ENERGY ARE

-99.886953659 AND -104.953543393

FH - H2O descomposición de Morokuma MONOMERO B

CHARGE= 0, MULTIPLICITY= 1

\*\*\*\*\*

	CARD	CENTER NUMBER	ATOMIC NUMBER	COORDINATES X Y Z		
	1		DUMMY	0.000000	0.000000	0.000000
	2		DUMMY	0.000000	0.000000	0.940000
	3		DUMMY	1.000000	0.000000	0.940000
<b>H<sub>2</sub>O:</b>	4	1	8	0.000000	0.000000	2.620000
	5	2	1	0.792192	0.000000	3.144340
	6	3	1	-0.792192	0.000000	3.144340

\*\*\*\*\*

STANDARD BASIS 4 31G

## 72CAPÍTULO 3. TRATAMIENTO ESTÁTICO DE LA REACTIVIDAD QUÍMICA

---

ENERGY CONVERGED

---

FINAL VALUES OF TOTAL ENERGY AND ELECTRONIC ENERGY ARE

-75.908554178 AND -85.155007154

FH - H2O descomposición de Morokuma

CHARGE= 0, MULTIPLICITY= 1

\*\*\*\*\*

	CARD	CENTER NUMBER	ATOMIC NUMBER	COORDINATES X Y Z		
	1	1	9	0.000000	0.000000	0.000000
	2	2	1	0.000000	0.000000	0.940000
<b>HF-H<sub>2</sub>O:</b>	3		DUMMY	1.000000	0.000000	0.940000
	4	3	8	0.000000	0.000000	2.620000
	5	4	1	0.792192	0.000000	3.144340
	6	5	1	-0.792192	0.000000	3.144340

\*\*\*\*\*

STANDARD BASIS 4 31G

---

ENERGY CONVERGED

---

FINAL VALUES OF TOTAL ENERGY AND ELECTRONIC ENERGY ARE

-175.818356238 AND -210.582911622

---

FINAL ENERGY DECOMPOSITION(KCAL)

---

COORDINATES OF AB(BHOR)

A	1	0.0000000	0.0000000	0.0000000
A	2	0.0000000	0.0000000	1.7763428
B	1	0.0000000	0.0000000	4.9510830
B	2	1.4970252	0.0000000	5.9419424
B	3	-1.4970252	0.0000000	5.9419424

ELECTROSTATIC ENERGY	=	-20.4110591
POLARISATION ENERGY	=	-1.6251112
CHARG TRANSFER (A-B)	=	-0.4665948
CHARG TRANSFER (B-A)	=	-3.0831849
EXCHANGE ENERGY	=	11.6826087
COMPONENT MIXTURE	=	-0.4346047
NET INTERACTION ENERGY	=	-14.3379461

Un ejemplo del GAMESS es el siguiente:

This job is running on host cuant2

Wed May 15 13:13:30 GMT+0200 1996

----- GAMESS execution script -----

```
*****
*               GAMESS VERSION = 22 NOV 1995               *
*               FROM IOWA STATE UNIVERSITY                 *
* M.W.SCHMIDT, K.K.BALDRIDGE, J.A.BOATZ, S.T.ELBERT, *
* M.S.GORDON, J.H.JENSEN, S.KOSEKI, N.MATSUNAGA, *
*****
```

```

*           K.A.NGUYEN, S.J.SU, T.L.WINDUS,           *
*   TOGETHER WITH M.DUPUIS, J.A.MONTGOMERY           *
*           J.COMPUT.CHEM.  14, 1347-1363(1993)       *
***** DEC (OSF/1, ULTRIX) VERSION *****

```

EXECUTION OF GAMESS BEGUN Wed May 15 13:13:31 1996

ECHO OF THE FIRST FEW INPUT CARDS -

```

INPUT CARD>!  EXAM28.  Morokuma energy decomposition.
INPUT CARD>!  This run duplicates a result from Table 16 of
INPUT CARD>!  H.Umeyama, K.Morokuma, J.Am.Chem.Soc. 99,1316(1977)
INPUT CARD>!
INPUT CARD>!           GAMESS      literature
INPUT CARD>!           ES=    -14.02    -14.0
INPUT CARD>!           EX=     8.98     9.0
INPUT CARD>!           PL=    -1.12    -1.1
INPUT CARD>!           CT=    -2.37    -2.4
INPUT CARD>!           MIX=    -0.43    -0.4
INPUT CARD>!           total   -8.96    -9.0
INPUT CARD>!
INPUT CARD> $contrl scftyp=rhf runtyp=morokuma coord=zmt $end
INPUT CARD> $system memory=300000 timlim=5 $end
INPUT CARD> $basis  gbasis=n31 ngauss=4 $end
INPUT CARD> $guess  guess=huckel $end
INPUT CARD> $morokm iatm(1)=3 $end
INPUT CARD> $data
INPUT CARD>water-ammonia dimer
INPUT CARD>Cs
INPUT CARD>
INPUT CARD>H
INPUT CARD>O 1 rOH
INPUT CARD>H 2 rOH 1 aHOH
INPUT CARD>N 2 R 1 aHOH 3 0.0
INPUT CARD>H 4 rNH 3 aHNaxis 1 180.0
INPUT CARD>H 4 rNH 3 aHNaxis 5 +120.0
INPUT CARD>H 4 rNH 3 aHNaxis 5 -120.0
INPUT CARD>
INPUT CARD>rOH=0.956
INPUT CARD>aHOH=105.2
INPUT CARD>rNH=1.0124
INPUT CARD>aHNaxis=112.1451 ! makes HNH=106.67
INPUT CARD>R=2.93
INPUT CARD> $end

```

-----  
RESULTS OF KITAURA-MOROKUMA ANALYSIS  
-----

		HARTREE	KCAL/MOLE
ELECTROSTATIC ENERGY	ES=	-0.022336	-14.02
EXCHANGE REPULSION ENERGY	EX=	0.014308	8.98
POLARIZATION ENERGY	PL=	-0.001786	-1.12
CHARGE TRANSFER ENERGY	CT=	-0.003780	-2.37
HIGH ORDER COUPLING ENERGY	MIX=	-0.000687	-0.43
TOTAL INTERACTION ENERGY, DELTA-E=		-0.014282	-8.96

DECOMPOSITION OF CT

```
CHARGE TRANSFER ENERGY, MON= 1 CT= -0.000494 -0.31
CHARGE TRANSFER ENERGY, MON= 2 CT= -0.003286 -2.06
```

```
DECOMPOSITION OF PL
```

```
EPL, MON= 1 PL= -0.001068 -0.67
EPL, MON= 2 PL= -0.000584 -0.37
HIGH ORDER COUPLING FOR PL, PMIX= -0.000133 -0.08
... END OF MOROKUMA DECOMPOSITION ...
```

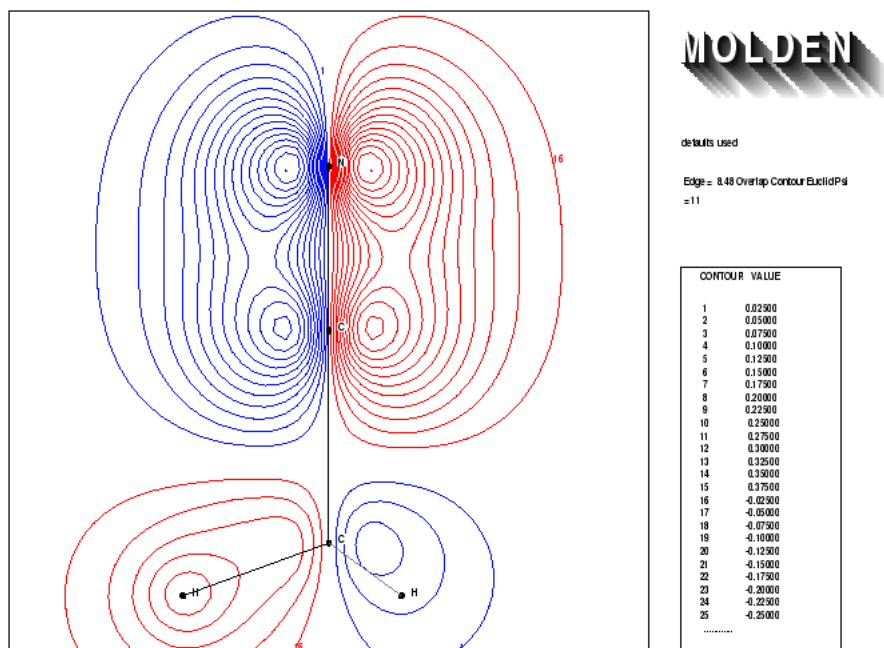
```
EXECUTION OF GAMESS TERMINATED NORMALLY Wed May 15 13:13:47 1996
```

### 3.3. Función de onda

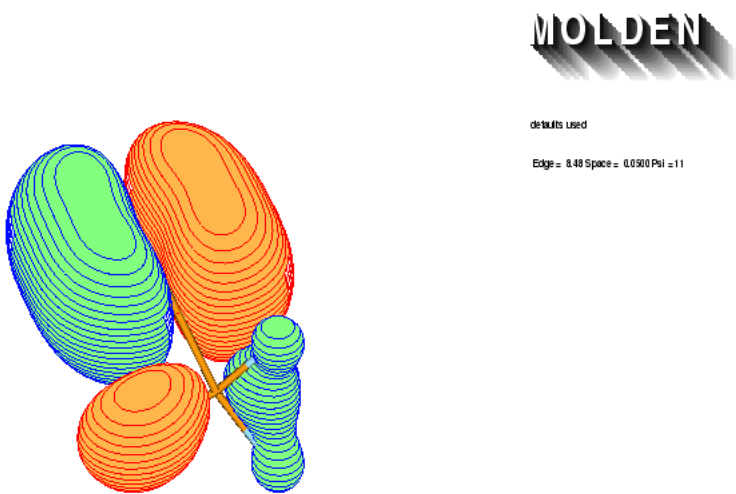
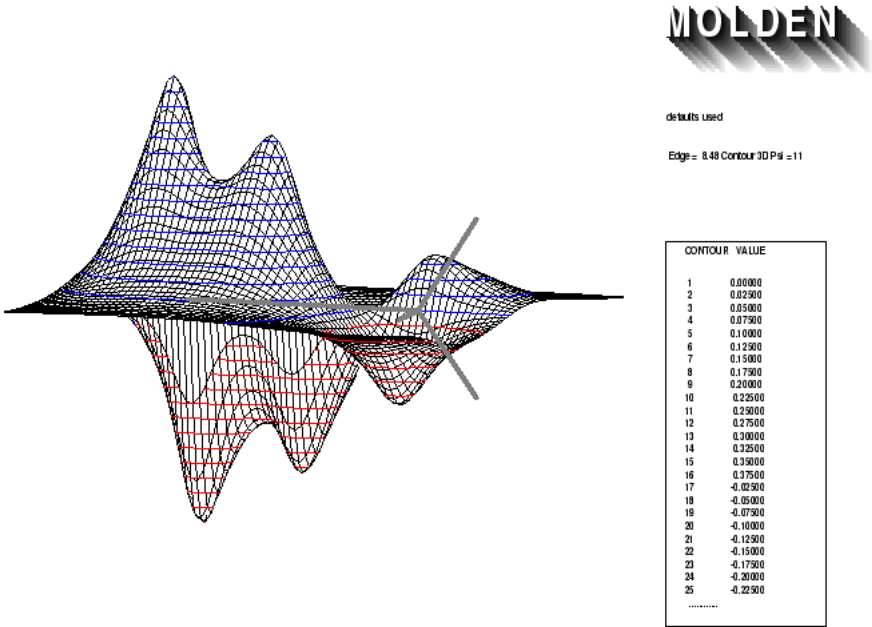
#### 3.3.1. Mapas de contorno de los O.M.s, O.N.s., O.L.,

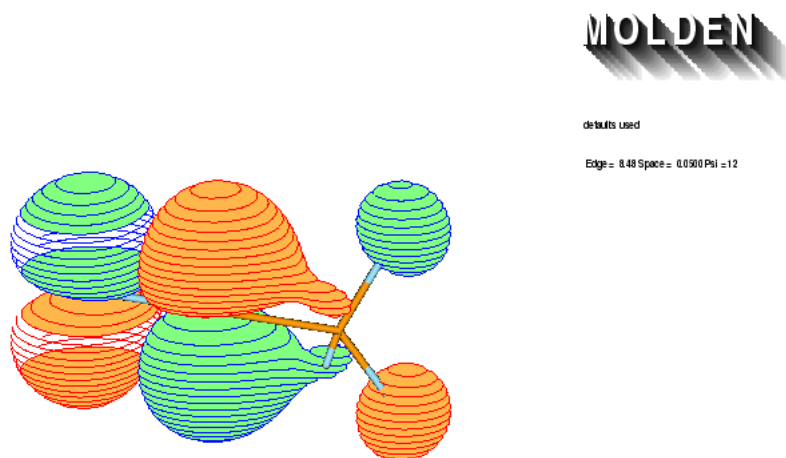
Hablar de los mapas de contorno (proyecciones en un plano) de los orbitales moleculares, bien sean los canónicos, los naturales o los localizados.

Por ejemplo, con la ayuda del programa Molden [39] se pueden obtener las siguientes representaciones de los orbitales HOMO y LUMO del  $H_3CNC$ , con la base STO-3G:









Ver la opción **cube** del Gaussian 92.

### 3.3.2. Mapas de densidad electrónica.

Interés de la densidad electrónica. Su relación con la correcta descripción de un sistema. Utilidad de la representación proyectada de densidades o diferencias de densidades electrónicas.

(Ver h2o.dem con gnuplot)

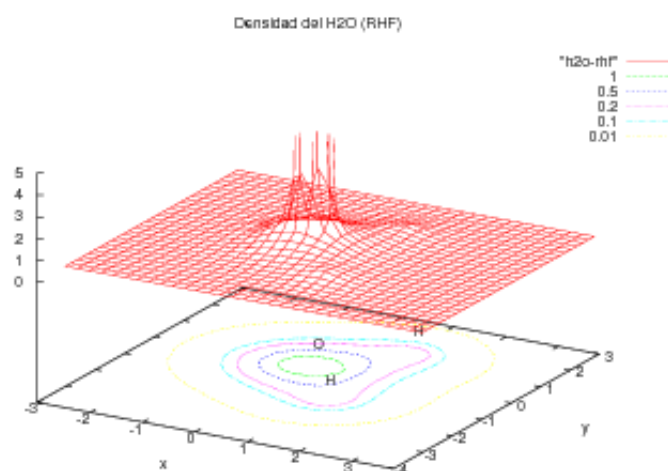


Figura 3.1: Densidad electrónica HF de la molécula  $\text{H}_2\text{O}$ , con base 6-31G\*\*, en u.a..

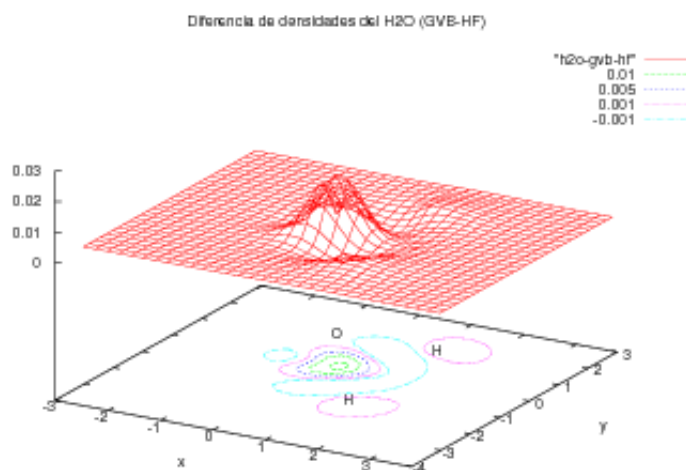


Figura 3.2: Diferencia entre las densidades GVB(2) y HF para la molécula  $\text{H}_2\text{O}$  con la base 6-31G\*\*, en u.a.

### Densidad electrónica y su relación con el enlace químico

Se puede acotar un zona de interés e integrar en ella la densidad electrónica, p.e. para el estudio de cargas atómicas en una esfera entorno al núcleo del átomo estudiado;

para el estudio de enlaces, se puede elegir un recinto cilíndrico, p.e. como la función depende de x,y,z, y representar cuatro variables no se nos da muy bien, se puede proyectar en un plano (XZ) integrando en una variable (Y) con lo que tendríamos la función de proyección electrónica P(X,Z) representable en gráficos.

De todas formas a la hora de representar  $\rho$  los diagramas de contorno son los más utilizados. Los diagramas de densidad de deformación  $\Delta\rho$ , que se definen como la diferencia entre las densidades moleculares totales y la suma de las densidades de los átomos componentes en su estado fundamental promediados esféricamente. (Problemas asiduos de base y de correlación electrónica)

### 3.3.3. Análisis de poblaciones

Vamos a entrar en el análisis de la propia función de onda y de la densidad electrónica, viendo alguno de los métodos que existen para ello, comenzando con los métodos basados en el **análisis de población**.

De todos es conocida la expresión de la densidad de carga en un punto del espacio  $\mathbf{r}$  para una función de onda monodeterminantal, donde los orbitales moleculares están definidos como CLOA:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (3.23)$$

dicha expresión es :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\alpha=1}^{occ} |\phi_i|^2 = 2 \sum_{\alpha=1}^{occ} \sum_{\nu=1}^K \sum_{\mu=1}^K C_{\mu\alpha} C_{\nu\alpha}^* \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^K \sum_{\mu=1}^K P_{\mu\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \quad (3.25)$$

donde  $P_{\mu\nu}$  es la matriz de densidad de primer orden:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{\alpha=1}^{occ} C_{\mu\alpha} C_{\nu\alpha}^* = n \sum_{\alpha=1}^{occ} C_{\mu\alpha} C_{\nu\alpha}^* \quad (3.26)$$

y  $\{\chi_{\mu}\}$  es el conjunto de funciones de base utilizado.

Además, sabemos que el número de electrones N se puede obtener por :

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\vec{r} = 2 \sum_{\alpha=1}^{occ} \int d\mathbf{r} |\phi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\nu=1}^K \sum_{\mu=1}^K P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (3.27)$$

Con lo que se puede interpretar que  $(PS)_{\mu\mu}$  es el número de electrones directamente asociados a la función de base  $\chi_{\mu}$  y como el conjunto  $\{\chi_u\}$  está normalizado, será igual a  $P_{\mu\mu}$ . Además, en análisis de población de Mulliken, a este término recibe se le denomina **población neta** de la función  $\chi_{\mu}$ .

Los términos de fuera de la diagonal serán iguales simétricamente:

$$P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = P_{\nu\mu} S_{\nu\mu} \quad (3.28)$$

y nos proporcionarán los términos

$$Q_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} \quad \mu \neq \nu \quad (3.29)$$

que se denomina **población de solapamiento** entre las funciones de base  $\chi_\mu$  y  $\chi_\nu$ , que pueden ser referidas al mismo o a distinto átomo.

Lógicamente la carga total de la molécula será:

$$N = \sum_{\mu}^K P_{\mu\mu} + \sum_{\mu < \nu}^K Q_{\mu\nu} \quad (3.30)$$

Esta distribución de carga se puede desglosar de diversas formas.

Por un lado tenemos las **poblaciones netas** en  $\chi_\mu$  y la población de solapamiento  $Q_{\mu\nu}$ , que podemos considerar que pertenece por igual a las dos funciones  $\chi_\mu$  y  $\chi_\nu$ , por lo que la **gross population** o **población total** asociada a  $\chi_\mu$  se define como

$$q_\mu = P_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu}^K P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} \quad (3.31)$$

Esta es la partición característica de Mulliken.

De nuevo, la suma de todas las "gross populations" para todas las funciones de base es el número de electrones.

Si sumamos sobre las funciones de base centradas en un átomo, tendremos las **poblaciones totales atómicas**:

$$q_A = \sum_{\mu \in A} q_\mu \quad (3.32)$$

Finalmente, la **carga electrónica total** sobre el átomo A se definirá como:

$$Q_A = Z_A - q_A \quad (3.33)$$

donde  $Z_A$  es el número atómico del átomo A.

La suma de todos las  $Q_A$  para todos los átomos, debe ser la carga total de la molécula, cero si es neutra.

Así mismo, la población de solapamiento  $q_{AB}$  entre los átomos A y B se puede definir de un modo similar como

$$q_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} Q_{\mu\nu} \quad (3.34)$$

Pero esto es el resultado de Mulliken, ahora bien podemos buscar una transformación que nos diagonalice la matriz  $(PS)_{\mu\nu}$  y la suma de los elementos diagonales (traza) nos dará el número total de electrones.

Así:  $N = \sum_{\mu} (S^\alpha P S^{1-\alpha})_{\mu\mu}$ , para cualquier  $\alpha$ .

En el caso en que  $\alpha = 1/2$

$$N = \sum_{\mu} (S^{1/2} P S^{1/2})_{\mu\mu} = \sum_{\mu} P'_{\mu\mu} \quad (3.35)$$

donde  $P'_{\mu\mu}$  es la matriz de densidad en términos de un conjunto de bases orto-normalizado simétricamente. Estos elementos diagonales se usan para calcular la carga de un átomo en el **análisis de población de Löwdin**.

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} P'_{\mu\mu} \quad (3.36)$$

que suele reflejar mejor la diferencia de electronegatividad entre los átomos.

El análisis de Mulliken presenta una serie de problemas, a saber:

- El reparto de carga de solapamiento es totalmente arbitrario.
- Puede no satisfacer el requisito de localidad de la densidad de carga, es decir no se debe asignar carga electrónica a un átomo dado si no está suficientemente próxima al núcleo del mismo. (El caso de funciones difusas).
- La población de solapamiento puede ser nula, negativa e incluso mayor que  $N_i$  (caso de ciertos enlaces dativos).
- Son muy sensibles a la calidad de la base empleada en el cálculo, p.e., para el átomo de H en las siguientes moléculas (Cálculos realizados para las geometrías experimentales (pag. 138 de ref.[35]):

Sistema: Base \ Método	<b>HF</b>		<b>H<sub>2</sub>O</b>		<b>NH<sub>3</sub></b>		<b>CH<sub>4</sub></b>	
	M	L	M	L	M	L	M	L
STO-3G	0.21	0.15	0.18	0.13	0.16	0.10	0.06	0.03
6-31G*	0.52		0.43		0.33		0.16	
6-31G**	0.40	0.27	0.34	0.23	0.26	0.18	0.12	0.11
Dunning	0.41		0.33		0.25		0.14	
6-311G**	0.40	0.27	0.34	0.23	0.26	0.18	0.07	0.04
cc-pVQZ	0.34	-0.30	0.25	-0.20	0.11	-0.11	0.002	-0.003

Como alternativas ya hemos hablado del método de Löwdin que evita el problema del reparto al trabajar con una base ortogonal, pero hay un número infinito de formas de ortogonalizar la base primitiva.

Otra alternativa surge del interés por obtener buenos momentos dipolares, haciendo que esto prime en el reparto de las poblaciones de solapamiento. (Huzinaga y Narita)

Ver los métodos que tiene el G98 (de Merz-Singh y Kollman, (ESP, MK,...))

### 3.3.4. Densidades de espín. El término de contacto de Fermi

(Ver pag. 212 - 217 del libro de Szabo [2] )

Si tenemos una solución *Unrestricted*, tendremos  $N^\alpha$  electrones de espín  $\alpha$  con su correspondiente densidad alfa:

$$\rho^\alpha(r) = \sum_i^{N^\alpha} |\phi_i^\alpha(r)|^2 \quad (3.37)$$

y la correspondiente densidad de carga asociada a los electrones de espín beta:

$$\rho^\beta(r) = \sum_i^{N^\beta} |\phi_i^\beta(r)|^2 \quad (3.38)$$

Lógicamente su suma es la densidad total.

$$\rho(r) = \rho^\alpha(r) + \rho^\beta(r) \quad (3.39)$$

Ya que en esta solución los electrones  $\alpha$  y  $\beta$  están descritos por diferentes partes espaciales, se puede definir una densidad de spín dada por :

$$\rho^s(r) = \rho^\alpha(r) - \rho^\beta(r) \quad (3.40)$$

Si se escriben los orbitales moleculares expandidos en un conjunto de funciones de base, tendremos:

$$\rho^\alpha(r) = \sum_i^{N^\alpha} |\phi_i^\alpha|^2 = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^\alpha \chi_\mu(r) \chi_\nu^*(r) \quad (3.41)$$

$$\rho^\beta(r) = \sum_i^{N^\beta} |\phi_i^\beta|^2 = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^\beta \chi_\mu(r) \chi_\nu^*(r) \quad (3.42)$$

con las correspondientes matrices de densidad para los electrones  $\alpha$  y  $\beta$  :

$$P_{\mu\nu}^\alpha = \sum_i^{N^\alpha} C_{\mu i}^\alpha (C_{\nu i}^\alpha)^* \quad (3.43)$$

$$P_{\mu\nu}^\beta = \sum_i^{N^\beta} C_{\mu i}^\beta (C_{\nu i}^\beta)^* \quad (3.44)$$

Y podemos definir una matriz de densidad total y otra de spín:

$$P^T = P^\alpha + P^\beta \quad (3.45)$$

$$P^S = P^\alpha - P^\beta \quad (3.46)$$

y podemos calcular el valor esperado de  $\rho^s$  como :

$$\langle \rho^s \rangle = Tr(P^S S) \quad (3.47)$$

siendo

$$S = (S_{\mu\nu}) \Rightarrow S_{\mu\nu} = \chi_\mu^* \chi_\nu \quad (3.48)$$

Al valor de la densidad de spín en el núcleo, es a lo que se denomina *Término de Contacto de Fermi*, que es muy importante en la teoría que permite conocer las constantes de acoplamiento ESR y NMR.

Considerar que las funciones Gaussianas no cumplen las condiciones de contorno en el origen, por lo que es aconsejable el calculo de estos términos con funciones de Slater, o empleando conjuntos de funciones muy amplios y contraídas.

### 3.3.5. Análisis de población de Bader

En un intento de alcanzar definiciones rigurosas del átomo y del enlace químico a partir de la función de onda molecular, Bader lanza su teoría que permite definir diversos conceptos químicos de la química descriptiva tales como el de átomo en una molécula, enlace químico, estabilidad molecular y cambio estructural [40, 41].

Esta teoría se soporta en dos ideas:

- A) Todos los conceptos anteriores se pueden definir a partir de las propiedades topológicas de la función densidad monoelectrónica  $\rho(\mathbf{r})$ .
- B) Las propiedades topológicas de  $\rho(\mathbf{r})$  tienen un sentido físico.

#### Propiedades topológicas de las distribuciones de carga molecular

Se deducen del campo vectorial asociado al gradiente de  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\nabla\rho(\mathbf{r}, \mathbf{X}, t)$ , caracterizado por sus trayectorias en  $\mathbf{R}^3$ , o líneas del gradiente para una configuración nuclear dada  $\mathbf{X}$ , y vienen dadas por el número y tipo de puntos críticos (PC) de  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{X}, t)$ , asociados al vector gradiente nulo. Cada punto crítico se clasifica de acuerdo a su **rango** ( $\lambda$ ) y **signatura** ( $\sigma$ ). Su rango es el número de valores propios no nulos del Hessiano ( $H(PC)$ ) en dicho punto crítico y la signatura es el exceso de autovalores positivos respecto a los negativos.

Los PC con  $\det H(PC) = 0$  tienen  $\lambda < 3$  (Valores propios distintos de cero) y son matemáticamente inestables, jugando un papel muy importante en los cambios estructurales. Los puntos críticos con  $\det H(PC) \neq 0$  son de rango 3 y pueden ser de tres clases (3,-3), (3,-1), (3,1) y (3,3).

Un punto (3,-3) (Tres valores propios distintos de cero negativos) es un máximo local de  $\rho$  y tiene todas las propiedades de un *atractor* del campo  $\nabla\rho$ .

Bader et al. han encontrado que los núcleos son los atractores de  $\nabla\rho$ , lo que permite una partición no arbitraria del espacio  $\mathbf{R}^3$ , que se divide en regiones disjuntas (plataformas) (pag. 227 de N.T.) conteniendo cada una uno y solo un atractor, que nos da la definición del átomo de Bader: Un átomo, libre o ligado, es la unión de un atractor y su plataforma asociada, o bien, un átomo es un subconjunto de  $\mathbf{R}^3$  limitado por superficies de flujo cero y conteniendo un atractor. (Ver fig 2 de ref.[40]).

Dado que la existencia de superficies interatómicas precisa de la existencia de puntos críticos (3,-1) (dos valores propios negativos y uno positivo), estas superficies consisten en todas las líneas del gradiente que terminan en (3,-1) y se pueden generar por los dos valores propios de  $H(PC)$  correspondientes a los autovalores negativos. El autovalor positivo genera dos líneas que nacen en (3,-1) y terminan en dos atractores vecinos. Pues esa línea es un enlace, o lo que es lo mismo, es el camino entre dos atractores vecinos a lo largo del cual  $\rho(\mathbf{r})$  es un máximo respecto a cualquier variación lateral.

Otros puntos interesantes:

- Esta teoría establece que dos configuraciones nucleares son equivalentes si y solo si sus campos asociados lo son, así la estructura molecular es una clase de equivalencia de *grafos moleculares*. Todo esto permite definir la estabilidad estructural y los posibles caminos para una reacción química.



- Las propiedades atómicas se obtienen como promedio sobre la región del átomo de la correspondiente densidad monoeléctrica. Y así mismo, las propiedades promedio son aditivas sobre todos los átomos.

### 3.3.6. Electrón frontera, Orbitales HOMO y LUMO

Un tópico que no hemos abordado, pero del que hacen mucho uso los químicos que tratan problemas de índole de la Química Orgánica es el de electrón frontera y orbitales HOMO y LUMO. El primero se refiere a la densidad electrónica del orbital ocupado de más alta energía, y es importante porque un compuesto electrófilo se considera como un atacante de los electrones del más alto orbital ocupado en el punto de mas alta densidad electrónica, mientras que un reactivo nucleófilo tenderá a colocar un par de electrones en el orbital de más baja energía desocupado (orbital frontera).

La sustitución por radicales libres ha sido tratada calculando las densidades electrónicas correspondientes a un electrón frontera en el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) y el otro electrón frontera en el orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO).

(Ver pag 78-84 del libro de Roberts [42] y página 167 del de Bertran [43])

## 3.4. Propiedades Moleculares

### 3.4.1. Propiedades geométricas

#### Distancias y ángulos de enlace

En general, intentar precisiones menores de **0.01 Å** para las distancias de enlace y de  $1^\circ$  para los ángulos, es algo que carece de sentido para la mayoría de los sistemas, excepto para moléculas muy pequeñas, dado que experimentalmente es difícil conseguir mejores ajustes.

Aunque se han hecho muchos cálculos, sería preciso sistematizarlos, aunque después cada molécula es un mundo.

En general, las bases 3-21G dan mejores geometrías (más próximas a las experimentales) que las STO y las 6-31G\*\*, a nivel HF, (para átomos pesados es preciso utilizar la base 3-21G\*) mientras que estas últimas mejoran sensiblemente cuando se utiliza algún método perturbativo.

Ver capítulo 6.2 del libro de Here et al. [35], en concreto, tabla de la pág. 175.

Para ver el efecto de la correlación electrónica, su contradictorio comportamiento según se introduzca por métodos CI o Perturbativos, que alarga las distancias de enlace y disminuye los ángulos, aunque en una muy menor cuantía, o por métodos del funcional densidad, cuyos efectos son los contrarios (Todo esto es en general, pudiendo darse particularidades con comportamientos distintos). Ver la tabla 6.23 de la pág. 203 del libro de Here et al. [35]:

	UHF/ STO-3G	UHF/ 3-21G	UHF/ 6-31G*	RHF/ STO-3G	RHF/ 3-21G	RHF/ 6-31G*	UMP2/ 6-31G*	UMP3/ 6-31G*
Valor absoluto de la desviación media								
r(A-H)	0.031	0.014	0.013	0.030	0.014	0.014	0.007	0.008
r(A-B)	0.078	0.035	0.019	0.033	0.029	0.023	0.024	0.014
$\widehat{H\!A\!H}, \widehat{H\!A\!B}$	3.5	3.5	2.4	4.0	3.8	2.9	1.9	1.8
Desviación media								
r(A-H)	0.019	0.0102	0.013	0.018	0.001	0.012	0.004	0.006
r(A-B)	0.069	0.032	0.017	0.020	0.019	0.019	0.008	0.003
$\widehat{H\!A\!H}, \widehat{H\!A\!B}$	3.2	0.0	1.1	3.6	0.3	1.4	1.8	1.7
Mayor desviación								
r(A-H)	0.070	0.042	0.032	0.069	0.042	0.036	0.029	0.028
r(A-B)	0.397	0.099	0.040	0.076	0.085	0.045	0.072	0.033
$\widehat{H\!A\!H}, \widehat{H\!A\!B}$	10.5	7.3	5.6	12.4	7.3	7.6	5.1	4.9

Ver la tabla de la pág. 224.. y Comentar el caso del  $\text{HOC}^+$ : A partir de cálculos precisos del  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNC}$ ,  $\text{HCO}^+$  y  $\text{HOC}^+$ , comparando con los experimentales conocidos de  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNC}$  y  $\text{HCO}^+$ , se ha estimado la estructura del  $\text{HOC}^+$ . Después de efectuar estos cálculos, el sistema  $\text{HOC}^+$  se ha observado, tanto en el laboratorio, como en el espacio interestelar, mostrando unos datos experimentales muy próximos a los pedichos teóricamente ((Frecuencia teórica de  $89.0 \pm 0.8$  GHz, y la experimental es de 89.487 GHz).

### Barreras de rotación e inversión.

En estos cálculos, los electrones se reestructuran relativamente poco, por lo que su energía de correlación apenas varía, no siendo primordial su consideración para la obtención de buenos resultados. No ocurre lo mismo para el conjunto de funciones de base, el cual deber ser tal que nos proporcione unas buenas geometrías.

Se pueden imaginar como serían, cualitativamente, las curvas de energía potencial de rotación del n-butano, y la de inversión del  $\text{NH}_3$ .

(Ver la tabla 6.52, en pág. 264 del libro de Here et al. [35].

## 3.4.2. Propiedades termodinámicas, Constantes espectroscópicas

### Frecuencias vibracionales-rotacionales.

(Ver capítulos 6.3 del Here [35] (pag. 226-261))

El cálculo de frecuencias tiene ya una utilidad teórica, pues nos permite distinguir un mínimo local, con todas las frecuencias de vibración reales, de un punto silla, con una única frecuencia vibracional imaginaria.

Las frecuencias de los modos normales de vibración proporcionan las propiedades termodinámicas de los sistemas estables, por medio de la mecánica estadística.

Por último, las frecuencias vibracionales teóricas se emplean para corregir los datos termodinámicos experimentales a 0° K y evaluar las energías vibracionales en el punto cero.

Para su calculo teórico es preciso realizarlo en el mínimo de la curva de energía potencial, dado que en su desarrollo se considera que  $\frac{\partial V}{\partial q_i} = 0$  y eso sólo se cumple en el mínimo.

### Energías vibracionales en el punto cero (ZPVE)

En mecánica estadística, y asumiendo la conducta de un gas ideal, el cambio de entalpía de 0 K a una temperatura finita T viene dado por las ecuaciones:

$$\Delta H(T) = H_{trans}(T) + H_{rot}(T) + \Delta H_{vib}(T) + RT \quad (3.49)$$

$$H_{trans}(T) = \frac{3}{2}RT \quad (3.50)$$

$$H_{rot}(T) = \frac{3}{2}RT \quad (\text{RT para moléculas lineales}) \quad (3.51)$$

$$\Delta H_{vib}(T) = H_{vib}(T) - H_{vib}(0) = Nh \sum_i^{ModosNorm.} \frac{\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} \quad (3.52)$$

donde R, N, k y h tiene el usual significado en termodinámica. (constante de los gases, número de Avogadro, constante de Boltzmann y constante de Planck respectivamente).

Y la energía vibracional en el punto cero vendrá dada por :

$$H_{vib}(0) = \frac{1}{2}h \sum_i^{ModosNorm.} \nu_i \quad (3.53)$$

Si se escalan las frecuencias vibraciones HF/3-21G por el factor 0.9, y se sustituye cada frecuencia menor que  $500 \text{ cm}^{-1}$  por  $\frac{1}{2}RT$ , se obtienen resultados asombrosamente similares a los experimentales. (Tabla 6.51 del libro anterior, pag 260).

### Entropías

De acuerdo con la mecánica estadística:

$$S = S_{tr} + S_{rot} + S_{vib} + S_{el} - nR[Ln(nN_0) - 1] \quad (3.54)$$

donde:

$$S_{tr} = nR \left\{ \frac{3}{2} + Ln \left[ \left( \frac{2\pi MkT}{2} \right)^{3/2} \left( \frac{nRT}{P} \right) \right] \right\} \quad (3.55)$$

$$S_{rot} = nR \left\{ \frac{3}{2} + Ln \left[ \frac{(\pi \nu_A \nu_B \nu_C)^{1/2}}{s} \right] \right\} \quad (3.56)$$

$$S_{vib} = nR \sum_i \left\{ (u_i e^{u_i} - 1)^{-1} - Ln(1 - e^{-u_i}) \right\} \quad (3.57)$$

$$S_{el} = nR Ln \omega_{el} \quad (3.58)$$

$$(3.59)$$

con:

$$\begin{aligned}
 n &= \text{n}^\circ \text{ de moles} \\
 M &= \text{Masa de la molécula} \\
 T &= \text{Temperatura} \\
 P &= \text{Presión} \\
 I_A, I_B, I_C &= \text{Momentos de inercia} \\
 \nu_A, \nu_B, \nu_C &= h^2 / (8\pi I_L kT) \\
 s &= \text{número de modos de simetría} \\
 u_i &= h\nu_i / kT \\
 \nu_i &= \text{frecuencia vibracional} \\
 \omega_{el} &= \text{degeneración del estado fundamental}
 \end{aligned}$$

Para el H<sub>2</sub>O: (Ver la página web <http://srdata.nist.gov/cccbdb/alldata2.asp?casno=7732185>)

	RHF/6-31G*		MP2/6-31G*		Exp.:
	G03	GAMESS	G03	GAMESS	
R	0.9473	0.9473	0.9687	0.9687	0.977
$\alpha$	105.5	105.5	103.97	103.97	104.1
Armonico:					
$\omega_{B2}$	4188.98	4188.98	3916.35	3895.45	3943
$\omega_{A1}$	4070.73	4070.73	3774.94	3753.21	3832
$\omega_{A1}$	1826.50	1826.50	1735.54	1744.85	1648
ZPE (kJ/mol)	60.329	60.329	56.385	56.186	
E (Thermal) (kcal/mol)	16.197	16.197	15.255	15.207	
Cv (cal/mol-K)	5.985	5.985	5.994	5.993	
S (cal/mol-K)	44.987	44.987	45.134	45.125	
Anarmonico:					
$\omega_{B2}$	4008.29	4030.26	3723.37	3698.73	3756
$\omega_{A1}$	3909.55	3936.28	3599.91	3587.50	3657
$\omega_{A1}$	1772.53	1751.82	1682.32	1670.02	1595
ZPE (kJ/mol)	59.474	58.129	55.483	53.570	53.88

Factores de escala comunmente utilizados para las frecuencias vibracionales:

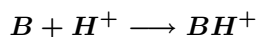
	3-21G	3-21G*	6-31G	6-31G*	6-31G**	cc-pVDZ	cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ
HF	0.9056	0.9026	0.9029	0.8985	0.9026	0.9080	0.9101	0.9106
ROHF	0.9070	0.9085	0.8953	0.9025	0.8546	0.8607	0.8562	1.0000
BLYP	0.9945	0.9935	0.9924	0.9919	0.9923	1.0016	0.9970	0.9981
B3LYP	0.9649	0.9620	0.9620	0.9603	0.9608	0.9700	0.9651	0.9704
B3PW91	0.9612	0.9594	0.9577	0.9567	0.9584	0.9650	0.9616	0.9646
mPW1PW91	0.9546	0.9465	0.9447	0.9483	0.9515	0.9583	0.9592	0.9583
PBEPBE	0.9909	0.9535	0.9862	0.9857	0.9863	0.9942	0.9931	0.9939
MP2FC	0.9545	0.9513	0.9568	0.9430	0.9365	0.9525	0.9495	0.9590
MP2FU	0.9548	0.9480	0.9501	0.9422	0.9344	0.9504	0.9361	1.0000
PMP2	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
MP4	0.9698	0.9438	0.9438	0.9548	0.9438	0.9438	0.9438	1.0000
CID	0.9316	0.9305	0.9352	0.9237	0.9240	0.9240	0.9265	1.0000
CISD	0.9390	0.9344	0.9378	0.9258	0.9176	0.9218	0.9298	1.0000
QCISD	0.9692	0.9611	0.9636	0.9523	0.9414	0.9594	0.9537	1.0000
QCISD(T)	0.9537	0.9537	0.9537	0.9593	0.9373	0.9531	0.9486	1.0000
CCD	0.9723	0.9565	0.9595	0.9465	0.9376	0.9567	0.9337	1.0000
CCSD	0.9431	0.9431	0.9431	0.9443	0.9326	0.9473	0.9412	1.0000
CCSD(T)	0.9431	0.9431	0.9431	0.9621	0.9485	0.9788	0.9748	1.0000

### 3.4.3. Propiedades químicas.

### 3.4.4. Afinidad protónica

(Ver pag. 310 de Here [35])

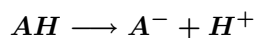
La **basicidad** de una molécula **B** se puede definir como el valor negativo de la energía libre del proceso



La **afinidad protónica** de **B**, es el valor negativo de la entalpía para dicha reacción, o lo que es lo mismo, el cambio de energía que se produce.

### 3.4.5. Energía de desprotonización

La **acidez** de una molécula **A** se puede definir como el valor negativo de la energía libre del proceso



La **energía de desprotonación** de **A**, es la entalpía de dicha reacción.

Se suelen utilizar los valores relativos, no los absolutos.

La energía de correlación es importante, así como las geometrías, y por ende, las bases que empleemos.

Se precisan bases difusas para los cálculos de  $A^-$ .

### 3.4.6. Momento dipolar

Es una magnitud vectorial, y existen varias formas de abordar este problema de los momentos, (Ver pág. 324 de Here [35]). Veamos:

Tenemos una función de onda  $\Phi$  y una energía. Si tenemos una perturbación externa, podemos tratarla por el método perturbativo, considerando el nuevo Hamiltoniano:

$$H(\lambda) = H^0 + \lambda H' \quad (3.60)$$

donde  $H'$  es un operador que mide alguna propiedad de la molécula y  $\lambda$  es un parámetro que mide la fuerza de la interacción con la perturbación externa.

## 88CAPÍTULO 3. TRATAMIENTO ESTÁTICO DE LA REACTIVIDAD QUÍMICA

El operador momento dipolar eléctrico es un ejemplo de interacción donde el  $H'$  es monoelectrónico, pudiéndose escribir como la suma de contribuciones independientes para cada electrón. En este caso  $\lambda$  puede ser la aplicación de un campo eléctrico uniforme cambiado de signo.

Para pequeñas perturbaciones el valor de la propiedad correspondiente al operador  $H'$  es la derivada de la energía respecto a  $\lambda$  para  $\lambda = 0$ :

$$\left| \frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} \quad (3.61)$$

y aplicando el teorema de Hellmann-Feymann

$$\left| \frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} = \frac{\langle \Phi | \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} |_{\lambda=0} \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \langle \Phi | H' | \Phi \rangle \quad (3.62)$$

y el valor del momento dipolar se podrá calcular de dos formas, bien con el valor esperado del operador  $\mu$  o vector posición, o bien como la derivada de la energía respecto a un campo eléctrico cuando este tiende a cero.

En general se calcula según el primer método, y en Debyes vendrá dado por:

$$\mu(\text{Debyes}) = 2.5416 \left[ \sum_A Z_A r_A - \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} r_{\mu\nu} \right] \quad (3.63)$$

tal que  $r_A$  es la posición del átomo A relativa al origen, y  $r_{\mu\nu}$  se define como

$$r_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1) r(1) \phi_{\nu}(1) d\tau \quad (3.64)$$

donde  $r$  es un vector posición y se integra en todo el espacio.

### Fuentes de error

- Aproximación Born-Oppenheimer y efectos relativistas.
- Variación con las distancias internucleares (Corrección vibracional).
- Conjuntos de funciones de Bases.
- Correlación electrónica.

El error asociado a la aproximación B-O es de aproximadamente  $10^{-3}$  D. (p.e. el HD tienen un  $\mu = 6.10^{-4}$  D por el acoplamiento de las coordenadas nucleares y electrónicas).

En moléculas diatómicas  $\mu$  varía de 0.05 a 0.1 D de un modo vibracional a otro, siendo los efectos rotacionales dos ordenes de magnitud menores.

Efectos de las bases. Es una propiedad muy sensible al conjunto de funciones de bases empleado. Por ejemplo:

El  $HF$  : F—H  $\longrightarrow z$  a una distancia = 1.733 u.a. (exp.)

Propiedad	STO-3G	6-31G*	Dunning	6-311G*	Exp.
$\mu(D)$	1.2884	1.9828	2.3790	2.1919	1.827
$\mu(u.a.)$	0.5069	0.7801	0.9360	0.8623	0.719
E (u.a.)	-98.5708	-100.0029	-100.0220	-100.03402	

El  $CO$  : C<sup>-</sup>—O<sup>+</sup>  $\longrightarrow z$  a una distancia = 2.132 u.a. (exp.)

Propiedad	STO-3G	6-31G*	Dunning	Exp.
$\mu(u.a.)$	0.0662	-0.1307	-0.1653	0.044
$E(u.a.)$	-111.2246	-112.7373	-112.6850	

((Ver tabla 6.90 en pág 335 de )

( Un calculo con "one-particle CI density" y otro con "CI density". Utilizar DENS=CI)

Base 6-311G*	HF	$\langle CID \rangle$	$\partial CID$	$\langle CISD \rangle$	$\partial CISD$	Exp.
$\mu(D)$	-0.27	-0.20	0.06	0.12	0.07	0.11

Los cálculos Hartree-Fock suelen dar entre 0.1 y 0.6 D por encima de los experimentales para moléculas de átomos ligeros. Y se ha visto que las simples excitaciones son muy importantes, a pesar de no incluir correcciones de correlación, se acoplan a la función HF a través de las dobles excitaciones.

### 3.4.7. Momentos multipolares. Potenciales electrostáticos moleculares

Se introducen a partir de la expresión del potencial  $V(\mathbf{R})$  creado por la distribución de carga electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  en el punto  $\mathbf{R}$ :

$$V(\mathbf{R}) = \int \rho(\mathbf{r}) |\mathbf{R} - \mathbf{r}|^{-1} d\mathbf{r} \quad (3.65)$$

Expandiendo  $|\mathbf{R} - \mathbf{r}|^{-1}$  en serie de Taylor respecto al origen  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ :

$$|\mathbf{R} - \mathbf{r}|^{-1} = \frac{1}{R} + \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial r_i} \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right)_0 r_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_j} \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right)_0 r_i r_j + \dots \quad (3.66)$$

Usando este desarrollo, el potencial puede expandirse en potencias inversas de  $\mathbf{R}$ :

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{l=0}^{\infty} V_l(\mathbf{R}) \quad (3.67)$$

$$V_l(\mathbf{R}) = \frac{(-1)^l}{l!} \sum_{ijk\dots} T_{ijk\dots}^l(\mathbf{R}) \int \rho(\mathbf{r}) r_i r_j r_k \dots d\mathbf{r} \quad (3.68)$$

- Los *tensores de interacción* de orden  $l$  se definen como:  $T = R^{-1}$ ,  $T_i = \nabla_i R^{-1}$ ,  $T_{ij} = \nabla_i \nabla_j R^{-1}, \dots$
- La *carga total*:  $q = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ .
- Las componentes del *momento monopolar* son:  $\mu_i = \int \rho(\mathbf{r}) r_i d\mathbf{r}$ .
- Las componentes del *momento cuadrupolar* vienen dadas por:  
 $\theta_{ij} = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) (3r_i r_j - r^2 \delta_{ij}) d\mathbf{r}$ .

### 3.4.8. Propiedades bielectrónicas

- Polarizabilidad
- Apantallamiento paramagnético
- Susceptibilidad paramagnética
- Constantes de estructura hiperfina
- Propiedades de interacción espín-órbita.

En general requieren para su calculo de tratamientos perturbativos de segundo orden y superior, y mi experiencia es nula.

### 3.4.9. Polarizabilidad

(Ver Miller [44] y pag. 249 del libro Naray [45])

#### Polarización.

- Cuando un átomo o molécula se sitúa en un **campo externo** se polariza: **su distribución de carga cambia** como consecuencia de una redistribución de
  - Los electrones  $\rightarrow$  Polarización electrónica (Campos "débiles")
  - Desplazamiento núcleos  $\rightarrow$  Polarización atómica (Campos fuertes)
- ¿ Campo fuerte / Campo débil ?. Los campos moleculares contra los que se aplica el campo externo son bastante fuertes:
  - Campo eléctrico de un ion a 10 a.u. del origen es de  $5 \times 10^{10}$  V/m.
  - En experimentos de espectrometría de masa se emplean campos del orden de  $10^9 - 10^{11}$  V/m para ionizar la muestra.
- ¿ De qué **factores** depende la **intensidad de la polarización** ?
  - Del **momento dipolar intrínseco** que tenga la molécula
  - Del **momento dipolar inducido** por el campo eléctrico aplicado

¿ Como varía la energía del sistema ante un campo eléctrico  $\mathbf{F} = \mathbf{F}_x + \mathbf{F}_y + \mathbf{F}_z$ ?

$$\hat{H}(\mathbf{F}) = \hat{H}^0 - \hat{\mu} \cdot \mathbf{F} \quad (3.69)$$

$$\hat{\mu} = - \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \quad (3.70)$$

$$E(\mathbf{F}) = \langle \Psi(\mathbf{F}) | \hat{H}(\mathbf{F}) | \Psi(\mathbf{F}) \rangle \quad (3.71)$$

Desarrollo de 3.71 en serie de potencias de  $\mathbf{F}$

$$\begin{aligned} E(\mathbf{F}) = & E^0 + \sum_i \left( \frac{\partial E}{\partial F_i} \right)_{\mathbf{F}=0} F_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right)_{\mathbf{F}=0} F_i F_j + \\ & \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \left( \frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right)_{\mathbf{F}=0} F_i F_j F_k + \\ & \frac{1}{24} \sum_{i,j,k,l} \left( \frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right)_{\mathbf{F}=0} F_i F_j F_k F_l + \dots \end{aligned} \quad (3.72)$$

- Simplificación de (3.72):

$$E(\mathbf{F}) = E^0 + \Delta E = E^0 + \sum_i \left( \frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial F_i} \right) F_i = E^0 - \sum_i \mu_i(\mathbf{F}) F_i = E^0 - \mu(\mathbf{F}) \cdot \mathbf{F} \quad (3.73)$$

$\mu_i(\mathbf{F}) = -\frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial F_i}$  es la componente  $i (= x, y, z)$  del **momento dipolar inducido**  $\mu(\mathbf{F})$ , y nos da la **tasa de variación** de la **energía** del sistema respecto a la **componente  $i$  del campo** eléctrico aplicado.

Comparando (3.73) con (3.72) vemos que:



$$\mu_i(\mathbf{F}) = \mu_i^0 + \sum_j \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{6} \sum_{j,k,l} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (3.74)$$

En la última ecuación hemos introducido las definiciones de las diversas componentes de:

- **Momento dipolar permanente.** Contribución de orden cero a  $\Delta E$

$$\mu_i^0 = - \left( \frac{\partial E(\mathbf{F})}{\partial F_i} \right)_{F=0} \quad (3.75)$$

- **Tensor polarizabilidad.** Contribución de orden uno a  $\Delta E$

$$\alpha_{ij} = - \left( \frac{\partial^2 E(\mathbf{F})}{\partial F_i \partial F_j} \right)_{F=0} = \left( \frac{\partial \mu_i(\mathbf{F})}{\partial F_j} \right)_{F=0} \quad (3.76)$$

- **Tensor primera hiperpolarizabilidad.** Orden dos.

$$\beta_{ijk} = - \left( \frac{\partial^3 E(\mathbf{F})}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right)_{F=0} \quad (3.77)$$

- **Tensor (segunda) hiperpolarizabilidad.** Orden tres.

$$\gamma_{ijk} = - \left( \frac{\partial^4 E(\mathbf{F})}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right)_{F=0} \quad (3.78)$$

- La polarizabilidad cuantifica la **respuesta a primer orden** de la nube electrónica frente al campo eléctrico aplicado.

Cuanto **mayor** es la **polarizabilidad**, **mayor** será el **momento dipolar inducido** (a primer orden)  $\longleftrightarrow$  **mayor separación** entre los centros de carga **electrón-núcleo**  $\longleftrightarrow$  la **nube** electrónica es **más deformable**.

- Las ecuaciones (3.76) sirven para calcular las componentes de la polarizabilidad, utilizando métodos numéricos de diferenciación.

- Simplificaciones:

- El **tensor polarizabilidad es simétrico** ( $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ), y puede hacerse diagonal si se hace coincidir la dirección del campo eléctrico aplicado con la del eje de simetría principal.
- La **polarizabilidad media**  $\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$  describe la respuesta al campo externo, promediada esféricamente.
- La **anisotropía** de la polarizabilidad,  $\eta$ , se define como

$$\eta^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2] \quad (3.79)$$

- En un átomo:

1.  $\mu^0 = 0$ ;  $\beta = 0$
2.  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$
3. Si tiene simetría esférica (Estados S),  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz} = \alpha$

Desarrollo de (3.71) empleando la teoría de perturbaciones

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (3.80)$$

$$E^{(0)} = \langle \Psi^0 | \hat{H}^0 | \Psi^0 \rangle \quad (3.81)$$

$$E^{(1)} = \langle \Psi^0 | \hat{H}^1 | \Psi^0 \rangle = - \sum_i \langle \Psi^0 | \hat{\mu}_i | \Psi^0 \rangle F_i \quad (3.82)$$

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \sum_n \left\{ \frac{\langle \Psi^0 | \hat{H}^1 | \Psi^n \rangle \langle \Psi^n | \hat{H}^1 | \Psi^0 \rangle}{E_0 - E_n} \right\} \\ &= \sum_n \sum_i \sum_j \left\{ \frac{\langle \Psi^0 | \hat{\mu}_i | \Psi^n \rangle \langle \Psi^n | \hat{\mu}_j | \Psi^0 \rangle}{E_0 - E_n} \right\} F_i F_j \end{aligned} \quad (3.83)$$

Comparando con las ecuaciones anteriores, tenemos que

$$\mu_i^0 = \langle \Psi^0 | \hat{\mu}_i | \Psi^0 \rangle \quad (3.84)$$

$$\alpha_{ij} = -2 \sum_n \left\{ \frac{\langle \Psi^0 | \hat{\mu}_i | \Psi^n \rangle \langle \Psi^n | \hat{\mu}_j | \Psi^0 \rangle}{E_0 - E_n} \right\} \quad (3.85)$$

### Cálculos químico cuánticos

- Difíciles
- Independientemente del método empleado:
  - Es necesario el uso de bases extendidas, incluyendo funciones de polarización, para describir correctamente los electrones de valencia, responsables de un 90 % de la polarizabilidad
  - El papel de la correlación electrónica:
    - En átomos: es importante describir la correlación de tipo angular (electrones alejados entre sí), e in/out (un electrón cerca del núcleo y otro alejado de él)
    - En moléculas: HF suele subestimar la polarizabilidad, y sobrestimar el momento dipolar
- Métodos basados en las expresiones (3.75)-(3.78) empleando perturbaciones finitas:
  - Extensible al cálculo de momento dipolar, hiperpolarizabilidad, etc.
  - Consume bastante tiempo, al tener que realizar un cálculo separado para cada componente. Puede disminuirse empleando derivadas analíticas de la energía respecto a  $\mathbf{F}$ .
- Métodos basados en teoría de perturbaciones:
  - Tomando como  $\Psi^0$  la función de onda Hartree-Fock, las ecuaciones resultantes (bastante complicadas) se denominan CPHF (Coupled-Perturbed HF), debido a que el campo externo se acopla a través de las interacciones e-e, no actuando de forma independiente sobre cada orbital.

### Determinación experimental de la polarizabilidad

- Constante dieléctrica (fase gas).  $\alpha = \frac{K-1}{4\pi N}$ :

Problemas con moléculas: hay que eliminar las contribuciones de rotaciones y vibraciones.

Problemas con experimentales con átomos, derivados de las altas temperaturas necesarias para átomos que no sean gases nobles: medida de P, gradientes de P, excitaciones.

- Índice de refracción mediante interferometría de microondas.  $\alpha = \frac{\eta-1}{2\pi N}$ :

Nos da la polarizabilidad dependiente de la frecuencia del campo electromagnético aplicado. Si ésta última es pequeña en comparación con la energía de excitación más baja, es una buena aproximación a la pol. estática.

Idénticos problemas experimentales que la medida de  $K$

- Métodos indirectos:

Las fórmulas de la tabla pueden ser utilizadas para determinar  $\alpha$  con diversos grados de fiabilidad, menores que la medida de  $K$ .

- Técnicas de "haz":

- Campo electrostático no homogéneo aplicado transversalmente a una corriente de átomos. Puede obtenerse  $\bar{\alpha}$  y sus componentes
- Campo electrostático homogéneo + campo electromagnético para inducir una transición entre niveles atómicos. Se obtiene la diferencia de polarizabilidades  $\approx$  pol. nivel más alto, pues  $\alpha \propto n^7$ .

(Repetición):

La polarizabilidad de una molécula es una medida de la capacidad de responder a un campo eléctrico y adquirir un momento eléctrico dipolar. Se puede ver como la capacidad de distorsionarse.

Es importante en interacciones donde haya exista una interpenetración de las funciones de onda, y en fenómenos de colisiones.

La polarizabilidad es una propiedad de las más utilizadas por los químicos experimentales (ver pag 2 de ref.[44]).

Consideremos perturbativamente la interacción con un campo eléctrico  $\vec{F}$ , con lo que podemos escribir el hamiltoniano de una molécula como:

$$H(\vec{F}) = H^0 - \vec{\mu}\vec{F} \quad (3.86)$$

donde  $\vec{\mu}$  es el operador momento dipolar y  $H^0$  es hamiltoniano molecular en ausencia del campo eléctrico.

Por el teorema de Hellmann-Feymann, ya vimos que,

$$\left( \frac{\partial E(\vec{F})}{\partial F_\alpha} \right) = \langle \Psi(\vec{F}) | \frac{\partial H}{\partial F_\alpha} | \Psi(\vec{F}) \rangle = - \langle \mu_\alpha \rangle \quad (3.87)$$

o

$$\frac{\partial H}{\partial F_\alpha} = -\mu_\alpha \quad (3.88)$$

donde el subíndice  $\alpha$  representa las correspondientes componentes cartesianas, y se asumen todos los índices.

La energía dependiente de  $\vec{F}$  la podemos expresar de dos formas:

1. Como desarrollo en series de Taylor, cuando el campo eléctrico tiende a cero:

$$\begin{aligned} E(\vec{F}) = E^0 + \left( \frac{\partial E}{\partial F_\alpha} \right)_{F_\alpha=0} F_\alpha + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta} \right)_{\vec{F}=0} F_\alpha F_\beta + \\ \frac{1}{6} \left( \frac{\partial^3 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta \partial F_\gamma} \right)_{\vec{F}=0} F_\alpha F_\beta F_\gamma + \\ \frac{1}{24} \left( \frac{\partial^4 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta \partial F_\gamma \partial F_\delta} \right)_{\vec{F}=0} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots \end{aligned} \quad (3.89)$$

donde  $E^0$  es la energía de la molécula en ausencia del campo y los subíndices se corresponden con las coordenadas cartesianas x, y, z que se suman sobre todos los posibles índices, por lo que

$$\begin{aligned} \langle \mu_\alpha \rangle = - \left( \frac{\partial E(\vec{F})}{\partial F_\alpha} \right) = \\ - \left( \frac{\partial E}{\partial F_\alpha} \right)_{F_\alpha=0} - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta} \right)_{\vec{F}=0} F_\beta - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^3 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta \partial F_\gamma} \right)_{\vec{F}=0} F_\beta F_\gamma - \dots \end{aligned} \quad (3.90)$$

Y dicho momento dipolar total se puede escribir en términos de las polarizabilidades como:

$$\mu_\alpha = \mu_{0\alpha} + \alpha_{\alpha\beta} F_\beta + \frac{1}{2} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\beta F_\gamma + \frac{1}{6} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\beta F_\gamma F_\delta + \dots \quad (3.91)$$

siendo  $\alpha_{\alpha\beta}$  es tensor de orden dos de polarizabilidad,  $\beta_{\alpha\beta\gamma}$  es el tensor de orden tres de la primera hiperpolarizabilidad y  $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$  el de la segunda hiperpolarizabilidad.

con lo que nos encontramos con que :

$$\mu_{0\alpha} = - \left( \frac{\partial E}{\partial F_\alpha} \right)_{F_\alpha=0} \quad (3.92)$$

$$\alpha_{\alpha\beta} = - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta} \right)_{\vec{F}=0} \quad (3.93)$$

$$\beta_{\alpha\beta} = - \left( \frac{\partial^3 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta \partial F_\gamma} \right)_{\vec{F}=0} \quad (3.94)$$

Con lo que tenemos una forma de obtener tanto el momento dipolar permanente ya vista en la anterior sección, como las diversas polarizabilidades e hyperpolarizabilidades

2. Otra posibilidad es utilizar la teoría de perturbaciones para el desarrollo de la energía del sistema perturbado:

$$E = E^0 + \langle \Psi^0 | H^1 | \Psi^0 \rangle + \sum_n' \left\{ \frac{\langle \Psi^0 | H^1 | \Psi^n \rangle \langle \Psi^n | H^1 | \Psi^0 \rangle}{E_0 - E_n} \right\} + \dots \quad (3.95)$$

y como  $H^1 = -\mu F$

$$E = E^0 - \langle \Psi^0 | \mu_\alpha | \Psi^0 \rangle F_\alpha + \sum_n' \left\{ \frac{\langle \Psi^0 | \mu_\alpha | \Psi^n \rangle \langle \Psi^n | \mu_\beta | \Psi^0 \rangle}{E_0 - E_n} \right\} F_\alpha F_\beta + \dots \quad (3.96)$$

que comparándola con las anteriores ecuaciones nos permite igualar de nuevo los siguientes términos:

$$\mu_{0\alpha} = \langle \Psi^0 | \mu_\alpha | \Psi^0 \rangle \quad (3.97)$$

$$\alpha_{\alpha\beta} = -2 \sum_n' \left\{ \frac{\langle \Psi^0 | \mu_\alpha | \Psi^n \rangle \langle \Psi^n | \mu_\beta | \Psi^0 \rangle}{E_0 - E_n} \right\} \quad (3.98)$$

Así pues hay dos formas de calcularla, una nos exige el calculo de la derivada de la energía perturbada respecto a la perturbación, y la otra nos implica a la función de onda del sistema perturbado.



# Capítulo 4

## Prácticas[1]

### 4.1. Prácticas-Función de onda electrónica

#### 4.1.1. Conjuntos de funciones de Base

1. **Convergencia de la energía SCF respecto al conjunto de funciones de base.**

Hacer cálculos de la energía Hartree-Fock para el átomo de H, con el objetivo de ver como converge a su valor exacto (-0.5 a.u.) a medida que el conjunto de funciones de base es más completo.

Ruta <sup>1</sup>:

```
#P UHF/base GFINPUT POP=REGULAR
```

Bases <sup>2</sup>:

STO-3G, 3-21G, cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ y cc-pV5Z

- Junto a la energía, analizar el número de funciones de base, de gaussianas primitivas con que se construyen, y el tiempo de cálculo.

2. **Convergencia de la energía de disociación respecto al conjunto de funciones de base.**

Calcular la energía de disociación ( $2E_{(H)} - E_{(H_2)}$ ), a nivel Hartree-Fock, viendo como converge con el tamaño de la base, comparándolo con su valor experimental (**0.17442 a.u.**). Considerar que la distancia experimental H-H de la molécula de hidrógeno es **0.7413 Å**.

Ruta :

```
#P RHF/base POP=REGULAR SCF=CONVENTIONAL SCF=Tight
```

Bases :

STO-3G, 3-21G, cc-pVDZ, cc-pVTZ y cc-pVQZ

- ¿Por que el HF proporciona un valor tan pobre?
- Analiza la contribución de las funciones de polarización a los orbitales ocupados
- Con la base STO-3G tenemos 2 funciones gaussianas y se calculan 4 integrales. Explica cuales son esas integrales exactamente.

---

<sup>1</sup>Para ver el número de integrales, SCF=CONVENTIONAL, pero no se puede usar con funciones *g* o *h*

<sup>2</sup>%mem=6000000

- A partir del número de integrales bielectrónicas calculadas con los distintos conjuntos de funciones de base, analiza la relación entre el conjunto de funciones de base y el número de integrales calculadas (¿Son  $NFB^4$ ?).
- Calcular el error de superposición de bases con las bases **STO-3G** y **cc-pVDZ**, utilizando en la ruta **Counterpoise**.  
En la página [http://www.gaussian.com/g\\_ur/k\\_counterpoise.htm](http://www.gaussian.com/g_ur/k_counterpoise.htm) podéis ver como introducir los datos.

### 4.1.2. Matriz-Z

Construir la matriz-Z para las siguientes moléculas:

**Metano, Etano, Etileno, Metanol, Peróxido de hidrógeno y  $Si_2H_4$**

- Comprobar que están bien con un cálculo HF con base mínima y con ayuda del programa gráfico *molden*.

### 4.1.3. Energías

1. **Convergencia de la energía de disociación hacia su valor exacto, respecto al conjunto de funciones de base y el número de determinantes empleados.**

Efectuar cálculos del tipo **CISD=full** para la molécula de hidrógeno a la distancia de equilibrio

**Ruta :**

```
#P CISD/base POP=REGULAR
```

**Bases :**

STO-3G, cc-pVDZ, cc-pVTZ y cc-pVQZ

- ¿Cuando se incluye toda la energía de correlación?
  - Compara las energías de disociación con las del ejercicio anterior.
2. **Análisis de la convergencia de la energía total hacia el valor exacto, respecto al conjunto de funciones de base y el método de cálculo empleado.**

Calcular la energía de correlación electrónica de la molécula de  $H_2O$  a la geometría indicada posteriormente, utilizando distintos métodos de cálculo.

Sabiendo que un cálculo "full-CI" hecho con la base cc-pVDZ a la geometría:  $R_{OH} = 0.9755 \text{ \AA}$ ,  $\angle HOH = 110.6^\circ$ , se obtiene  $E_{HF} = -76.02404 \text{ a.u.}$  y  $E_{full-CI} = -76.24186 \text{ a.u.}$  (J. Chem. Phys. **104** (1996) 8007).

Realizar los siguientes cálculos:

**Ruta :**

```
#P metodo=(FULL)/cc-pVDZ POP=REGULAR
```

**Método <sup>3</sup>:**

UMP5, CISD, CCSD(T) y BLYP

- ¿Cuanta energía de correlación introducen los distintos métodos? (Considerar los resultados que se obtienen tipo: **MP2, MP3, MP4, MP5, CISD, CCSD, CCSD(T)** y **DF(BLYP)**)
- Compararlo con los resultados "full-CI".

<sup>3</sup>El método BLYP no necesita "full", y debéis añadir IOP(5/33=1) para ver la energía de correlación



- Si la energía no-relativista Born-Oppenheimer puede ser estimada a partir de los datos experimentales como de  $-76.438 \pm 0.003 \text{ a.u.}$  (J. Chem. Phys. 106 (1997) 7706) y la energía HF límite es de  $-76.0675 \text{ a.u.}$ . ¿Cual es la la energía de correlación "experimental"?
- ¿Cuanta energía de correlación es capaz de darnos la base cc-pVDZ?
- Si hacéis dos cálculos más con las siguientes rutas:  
`#P MP2=FULL/cc-pVTZ`  
`#P BLYP/cc-pVTZ IOP(3/74=102,5/33=1)`  
 ¿Cual es la energía de correlación que se obtiene?, ¿cual la mejora de energía HF por la base?.
- Analiza todos los resultados. (¿Qué porcentajes de correlación dan los métodos **MP2**, **CCSD(T)** y **DF(BLYP)** ?, y ¿cuánto proporciona cada conjunto de funciones de base?)

#### 4.1.4. Guess y convergencia\*

Cálculo del  $\text{CH}_4^+$  con una geometría fija tetraédrica ( $R = 1.1331 \text{ \AA}$ ) con base **3-21G**, empleando distintos tipos de guess (Harris, Huckel, Core, Read) (Ver el fichero calc/ch4\_\*.).

#### 4.1.5. Optimización de geometrías

Calcular la distancia de equilibrio y la energía de disociación para una de las moléculas que se indican a continuación.

Se emplearán dos métodos distintos y dos conjuntos de funciones de base.

Moléculas :

<i>Li<sub>2</sub></i>	<i>Be<sub>2</sub></i>	<i>LiH</i>	<i>BH</i>	<i>B<sub>2</sub></i>	<i>C<sub>2</sub></i>	<i>O<sub>2</sub></i>	<i>F<sub>2</sub></i>	<i>FH</i>	<i>OH</i>	<i>CH</i>	<i>NH</i>	<i>N<sub>2</sub></i>
$1\Sigma$	$1\Sigma$	$1\Sigma$	$1\Sigma$	$3\Sigma$	$1\Sigma$	$3\Sigma$	$1\Sigma$	$1\Sigma$	$2\Pi$	$2\Pi$	$3\Sigma$	$1\Sigma$

Ruta :

`#P metodo/base OPT POP=REGULAR`

Método :

HF y B3LYP

Base :

STO-3G y cc-pVDZ

- Comparar los resultados con los experimentales.  
<http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>
- Analizar el error de superposición de bases.

## 4.2. Prácticas-Estados electrónicos moleculares.

### 4.2.1. Curvas de energía potencial

1. Análisis de las funciones RHF y UHF para distintas configuraciones nucleares.

Calcular la función de onda RHF de la molécula  $\text{H}_2$  a las distancias de  $0.7413 \text{ \AA}$ ,  $1.5 \text{ \AA}$ ,  $3.0 \text{ \AA}$  y  $10.0 \text{ \AA}$ , analizando si es la solución más estable.

Ruta <sup>4</sup>:

```
#P RHF/STO-3G STABLE=(OPT,ICDIAG) POP=REGULAR
```

- Analiza donde se localizan los electrones, el valor de  $\langle S^2 \rangle$  y las energías RHF y UHF para cada configuración nuclear.

## 2. Cálculo de curvas de energía potencial.

Para la molécula diatómica analizada antes, realizar un barrido de distancias internucleares, para obtener la curva de energía potencial con la base **cc-pVDZ** (6-311G\*\* si contiene Li), empleando los métodos **HF** y **B3LYP**, tanto en su forma *restricted*, como en la *unrestricted*.

Ruta <sup>5</sup>:

```
# metodo/cc-pVDZ SCAN GUESS=MIX POP=REGULAR
```

```
.....
```

```
d 5.5 50 -0.1
```

- Representar gráficamente, y en forma conjunta, las curvas de energía potencial calculadas, junto a la suma de la energía de los átomos aislados. Utilizar el programa *xmgrace*.

### 4.2.2. Barreras de inversión y de rotación

Utilizando el método Hartree-Fock y las funciones de base **3-21G** y **cc-pVTZ**, calcular la barrera de inversión del **NH<sub>3</sub>** (o de la **Aziridina (NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)**)\*.

Analizar las barreras de rotación del **etano** (o del **metanol**)\*, utilizando el método B3LYP y las funciones de base **3-21G** y **cc-pVTZ**.

The experimental values for these quantities in several different units are:

	kJ mol <sup>-1</sup>	kcal mol <sup>-1</sup>	mH (milliHartree).
Inversion barrier in ammonia	24.3	5.8	9.2
Rotational barrier in ethane	12.1	2.9	4.6
Rotational barrier in hydrogen peroxide			
- cis barrier	29.3	7.0	11.2
- trans barrier	4.6	1.1	1.8

Note that the experimental structure of hydrogen peroxide is neither planar trans nor planar cis. It is twisted out of plane and there are therefore two barriers to rotation through the two planar structures. However, some poor basis sets incorrectly predict one of the planar structures to be the minimum energy structure.

### 4.2.3. Estados de transición (Si vamos bien de tiempo)\*

1. **HCN ↔ CNH** Análisis del estado de transición de la reacción **HCN ↔ CNH**.

(Método Hartree-Fock, Base 3-21G)

<sup>4</sup>La opción STABLE, hace un cálculo RHF y analiza si la función es realmente un mínimo respecto a los coeficientes de los O.M.s, y en el caso de que no lo sea, hace un cálculo UHF.

<sup>5</sup>Para obtener las curvas con una correcta disociación es posible que tengáis que empezar el cálculo a largas distancias

### 4.3. PRÁCTICAS-TRATAMIENTO ESTÁTICO DE LA REACTIVIDAD QUÍMICA.101

```
# HF/3-21G opt=(TS,CALCFC,NOEIGEN) FREQ
```

Obtención del Estado de Transición

```
0 1
H
C 1 dch
X 2 1.0 1 40.0
N 2 dcn 3 alf1 1 180.
```

```
dch 1.0502
dcn 1.1371
alf1 60.0
```

```
end_file
```

```
# HF/3-21G IRC=(calcf,MAXPOINTS=100,Forward)
NOSYMM
```

Calculo del Camino de Reacción en un sentido (Forward) o en el otro (Reverse)

```
0 1
H      0.165190      0.000000      0.012127
C      -0.111858      0.000000      1.193463
N      1.066493      0.000000      1.092265
```

```
end_file
```

2.  $H_3CNC \rightarrow NCCH_3$  Buscar el estado de transición para la reacción  $H_3CNC \rightarrow NCCH_3$ , con el conjunto de funciones de base STO-3G.

Se aconseja buscar un buen punto de partida para dicho calculo, por lo que se puede optimizar toda la geometría, menos el ángulo CNC, cuyo valor no sera 180 grados y que se mantendrá fijo, esto se puede hacer con la siguiente ruta:

```
#P RHF/STO-3G OPT=ADDREDUN
```

añadiendo al final una línea con los tres números que forman el ángulo CNC y la letra F, algo como:

```
1 2 3 F
```

Una vez hecho esto, con la salida de ese fichero, utilizar la ruta:

```
#P RHF/STO-3G OPT=(TS,CALCFC,NOEIGEN)
```

## 4.3. Prácticas-Tratamiento estático de la reactividad química.

### 4.3.1. Análisis de la función de onda.

Realizar un cálculo Hartree-Fock de la molécula  $H_2CO$  con simetría  $C_{2v}$ .

Ruta :

```
# HF/6-31G** OPT POP=(REGULAR,xxx) GFINPUT IOP(6/7=3)
```

Opciones xxx :

BONDING, ESPDIPOLE y CHELPG

- Analizad las cargas.
- Con ayuda del programa *molden* analizad los orbitales HOMO y LUMO, viendo su carácter enlazante, antienlazante, su carácter  $\sigma$ ,  $\pi$  o par solitario.
- Basándose en este análisis, ¿cómo cambiaría la longitud de enlace del CO cuando se excite un electrón del HOMO al LUMO? ¿Podría comprobarlo con algún cálculo?

### 4.3.2. Potenciales de ionización y electroafinidades

- Para los átomos que forman la molécula diatómica ya estudiada, calcular su potencial de ionización, con los métodos Hartree-Fock y MP4, y utilizando la aproximación de Koopmans. Emplead la base cc-pVDZ (6-311G\*\* para el litio). Compararlos con el valor experimental.
- Calcular, para la molécula utilizada anteriormente, su PI vertical y el adiabático, a nivel Hartree-Fock y con la base aug-cc-pVDZ. Calcular también su Electroafinidad vertical.

### 4.3.3. Análisis de las cargas centradas en los átomos

Comprobar la sensibilidad de la carga centrada en los átomos con dos bases distintas (STO-3G y cc-pVDZ) y a la distancia de equilibrio. Utilizad la molécula diatómica ya estudiada, si es heteronuclear, y si no lo es, hacedlo para la molécula CO ( $R_e = 1.128 \text{ \AA}$ ).

### 4.3.4. Frecuencias vibracionales

Calcular las frecuencias vibracionales y la ZPVE para la molécula diatómica ya estudiada previamente, a nivel Hartree-Fock y con la base cc-pVDZ (6-311G\*\* si contiene el átomo de Li). Hacedlo para la distancia de equilibrio.

**Ruta :**

```
# HF/cc-pVDZ Freq=(Anharmonic) POP=REGULAR GFINPUT IOP(6/7=3)
```

- Utilizad los resultados para calcular la energía de disociación experimental.
- Ver los resultados con el programa gráfico *molden*.

### 4.3.5. Momentos dipolares y polarizabilidades\*

Si la molécula estudiada es polar, o para la molécula CO ( $R_e = 1.128 \text{ \AA}$ ), si no lo es, calcular el momento dipolar y la polarizabilidad con diversos métodos.

**Rutas :**

```
# HF/cc-pVDZ POLAR POP=REGULAR
```

```
# CISD/cc-pVDZ POLAR DENSITY=CI POP=REGULAR
```

- Analizar el momento dipolar obtenido con la densidad Hartree-Fock, con la densidad CISD y calculándolo directamente con las cargas centradas en los átomos y su distancia internuclear.
- Ver como varían los términos diagonales de la polarizabilidad.

# Bibliografía

- [1] J. B. Foresman y A. Frisch, *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1993).
- [2] A. Szabo y N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Macmillan Publishing, New York, 1982).
- [3] J. Stewart, *J. of Computer-Aided Molecular Design* **4**, 1 (1990).
- [4] S. Profeta, Jr, R. J. Unwalla, B. T. Nguyen, y F. K. Cartledge, *J. Comput. Chem.* **7**, 528 (1986).
- [5] S. Fraga, *J. Comput. Chem.* **3**, 329 (1982).
- [6] M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [7] M.W.Schmidt *et al.*, *J.Comput.Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [8] *Modern Techniques in Computational Chemistry*, editado por E. Clementi (ESCOM Science, 2300 AE Leiden (The Netherlands), 1990).
- [9] U. Chandra y P. Kollman, *Q. C. P. E. Bull.* (1982).
- [10] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (John Wiley & Sons, West Sussex, 2002).
- [11] S. Fraga, *Química Teórica. Estructura, Interacciones y Reactividad* (C.S.I.C., Madrid, 1987).
- [12] S. Huzinaga, *Comput. Phys. Rep.* **2**, 279 (1985).
- [13] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [14] E. Clementi y C. Roetti, *Roothaan-Hartree-Fock Atomic Wavefunctions*, Vol. 14 de *Atomic Data and Nuclear Data Tables* (Academic Press, New York, 1974).
- [15] V. Shevoroshkin, *Sciences* **30**, 20 (1990).
- [16] M. Krauss y W. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 357 (1984).
- [17] P. J. Hay y W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
- [18] S. F. Boys y F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- [19] J. R. Collins y G. A. Gallup, *Chem. Phys. Lett.* **123**, 56 (1986).
- [20] J. Baker, *J. Comput. Chem.* **7**, 385 (1986).
- [21] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, y J. S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp.* **13**, 225 (1979).
- [22] J. Baker, *J. Comp. Chem.* **4**, 385 (1986).
- [23] R. Fletcher, *Computer J.* **13**, 317 (1970).
- [24] A. Murtagh y W. Sargent, *Computer J.* **13**, 185 (1970).
- [25] E. J. Bylaska *et al.*, NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.0, 2006.
- [26] G. Black *et al.*, Ecce, A Problem Solving Environment for Computational Chemistry, Software Version 4.0, (2006), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA.

- [27] I.Ñ. Levine, *Espectroscopía Molecular* (Editorial AC, Madrid, 1980).
- [28] P. Mezey, *Potential Energy Hypersurfaces*, Vol. 53 de *Studies in Physical and Theoretical Chemistry* (Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1987).
- [29] H. Jahn y E. Teller, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **161**, 220 (1937).
- [30] H. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **344**, 147 (1975).
- [31] *The Hellmann-Feynman Theorem, in the Force Concept in Chemistry*, editado por B. Deb (Van Nostran-Reinhold, Toronto, 1981).
- [32] C. Moore, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.) **34**, (1970).
- [33] R. L. Kelly, J. Phys. Chem. Ref. Data **16**, Suppl. 1 (1987).
- [34] W. Koch y M. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Wiley-VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany, 2000).
- [35] W. Hehre, L. Radom, P. Schleyer, y J. pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory* (John Wiley & Sons, New York, 1986).
- [36] S. Iwata y K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7563 (1973).
- [37] K. Kitaura y K. Morokuma, Int. J. Quantum Chem. **10**, 325 (1976).
- [38] K. Morokuma, S. Iwata, y W. A. Lathan, en *Molecular Interactions in Ground and Excited States* (, , 1973), pp. –.
- [39] G. Schaftenaar y J. Noordik, J. Comput.-Aided Mol. Design **14**, 123 (2000).
- [40] R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, y Y. Tal, Rep. Prog. Phys. **44**, 893 (1981).
- [41] R. F. W. Bader, M. T. Carroll, J. R. Cheeseman, y C. Chang, J. Am. Chem. Soc. **109**, 7968 (1987).
- [42] J. Roberts, *Cálculos con orbitales moleculares* (Ed. Reverté, Barcelona, 1969).
- [43] J. Bertran, G. Branchadell, M. Moreno, y M. Sodupe, *Química Cuántica: Fundamentos y aplicaciones computacionales* (Ed. Síntesis, Madrid, 2000).
- [44] T. Miller y B. Bederson, Adv. At. Mol. Phys. **13**, 1 (1977).
- [45] G. Náray-Szabó, P. Surján, y J. Angyán, *Applied Quantum Chemistry* (D. Reidek Publishing Company, Budapest, 1987).
- [46] I. Levine, *Quantum Chemistry* (Prentice-Hall, Upper Saddle River, 2000).

# Apéndice A

## Métodos semiempíricos.

### A.1. Introducción

Todos estos métodos semiempíricos se caracterizan por la consideración de diversas simplificaciones en el operador de Fock y en la adición de ciertos parámetros.

(Ver *Introduction to Computational Chemistry*, F. Jensen, John Wiley & Sons, Chichester, 2002).

Ya se ha visto el método de Hartree-Fock, en el que el cálculo de la f.o. implica la evaluación de las integrales mono y bielectrónicas. En los métodos que vamos a ver se va a obviar el cálculo de muchas de ellas, sustituyéndolas por datos experimentales.

En ellos se busca:

- Simplicidad para poder aplicarlos a moléculas moderadamente grandes sin necesidad de un gran tiempo de cálculo.
- Se procura mantener el esquema SCF en la obtención de la función de onda.
- Se pretende tener en cuenta el menor número posible de electrones, pero siempre aquellos de interés químico, los de la capa de valencia.

### A.2. Teoría de Hückel Extendida (EHT)

Tiene la ventaja de que está parametrizado para todos los elementos de l sistema periódico.

En este método se parametriza la matriz de Fock, a diferencia de los otros métodos semiempíricos, en los que se parametrizan las integrales, a un nivel u otro. Por lo tanto no es iterativo, (Es como un CI, tan solo hay que diagonalizar la matriz de Fock aproximada)

Se hace uso del teorema de Koopmans y se asignan los elementos diagonales de l operador de Fock ( $F$ ) a los potenciales de ionización atómicos. Los elementos no diagonales se calculan como la media de los diagonales, con un peso referido a la matriz de solapamiento:

$$F_{\mu\mu} = -I_{\mu} \quad F_{\mu\nu} = -K \left( \frac{I_{\mu} + I_{\nu}}{2} \right) S_{\mu\nu}$$

Los elemntos de la matriz de solapamiento se calculan a partir de orbitales de tipo Slater construidos con las reglas de Slater, y  $K$  es una constante cuyo valor suele ser 1.75 , que es el que reproduce la barrera rotacional del etano.

El Programa G98 lo usa por defecto que usa G98, ( $K = 2 \cdot 0,4375 \cdot N$ , con  $N = 2$ ).

(Ver en utilam.F la Subroutine MinBas : *Set up a minimal STO-3G basis on all real i (non-ghost) atoms. Computes the diagonal elements of the Huckel matrix for the basis set and returns them in ADiag.*)

Todos los átomos de un tipo son considerados como iguales, y la carga en ellos es la misma:

$$\rho_A = \sum_i^{MO} n_i \left( \sum_{\alpha \in A}^{AO} \sum_{\beta}^{AO} C_{\alpha i} C_{\beta i} S_{\alpha\beta} \right)$$

$$Q_A = Z'_A - \rho_A$$

Se puede buscar esa individualidad de los átomos incluyendo la carga en el operador de Fock y resolviendo iterativamente:

$$F_{\mu\mu} = -/\mu + \omega Q_A$$

Es el llamado Extended Hückel auto consistente.

Es un método utilizado como "guess" inicial para los cálculos *ab initio*, para ello se hace una proyección del resultado a la base empleada. Así, si del calculo EHT se obtienen unos orbitales moleculares; se buscan otros tantos OMs escritos en la base utilizada, de forma que se ajusten (mínimos cuadrados) a los OM EHT, y el resto de los OMs se completan con vectores ortonormales a los ya obtenidos.

### A.3. Aproximación ZDO. (Parr, 1952)

La aproximación ZDO o "Zero differential overlap." solapamiento diferencial nulo. anula las integrales tri y tetracentricas. Así se consideran nulas las integrales bielectrónicas que involucran a los solapamientos de las funciones:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma} \quad (\text{A.1})$$

Así mismo, se transforma la matriz S en la matriz unidad:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1)\phi_\nu(1)d\tau_1 = \delta_{\mu\nu} \quad (\text{A.2})$$

En principio sí que se consideran las integrales del core debido a la importancia que tienen en el enlace:

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | H^{core} | \nu \rangle \quad (\text{A.3})$$

Con esta aproximación las ecuaciones de Roothaan, que para capa cerrada se pueden escribir como :

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad \text{talque} \quad \mu = 1, \dots, n \quad (\text{A.4})$$

siendo

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (\text{A.5})$$

con

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{occ} C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} \quad (\text{A.6})$$

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | H^{core} | \nu \rangle \quad (\text{A.7})$$

se transforman en :

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i C_{\mu i} \quad (\text{A.8})$$

donde

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\mu\mu) + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda) \quad (\text{A.9})$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu) \quad / \mu \neq \nu \quad (\text{A.10})$$

Un problema que debe resolver esta aproximación es el de la invariancia frente a transformaciones de rotación. p.e., consideremos una rotación de 45 grados entorno al eje Z



$$x' = 2^{1/2}(x + y) \quad (\text{A.11})$$

$$y' = 2^{1/2}(-x + y) \quad (\text{A.12})$$

$$x'y' = \frac{1}{2}(y^2 - x^2) \quad (\text{A.13})$$

El solapamiento  $(x', y')$  se puede escribir como el cuadrado de  $x$  y  $y$ , que no eran nulos en la aproximación anterior.

(Para salvar esto una de las limitaciones que tienen es la utilización de orbitales atómicos).

## A.4. Método CNDO. Pople, Santry y Segal (1965)

El "Complete Neglect of Differential Overlap" tiene las siguientes características:

- Solo se tratan los electrones de valencia, el resto (la capa interna) se considera como un core rígido, modificando el potencial nuclear. Se aplica por lo tanto una base de valencia. Esto es general a los métodos semiempíricos.
- Se aplica la aproximación ZDO, con las ecuaciones ya vistas.
- Las invariancias frente a la rotación se solucionan haciendo que las integrales bielectrónicas dependan solo de la naturaleza de los átomos en que se encuentran las funciones, no del tipo de orbital, con lo que

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB} \quad (\text{A.14})$$

Estando  $\mu$  en A y  $\lambda$  en B, y que representa la repulsión electrostática media entre cualquier electrón del átomo A y cualquiera del B, y que para grandes distancias es proporcional a  $1/R(AB)$ .

Con todo esto nos queda:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu}\gamma_{AA} + \sum_B P_{BB}\gamma_{AB} \quad \mu \in A \quad (\text{A.15})$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB} \quad \mu \in A, \nu \in B \quad (\text{A.16})$$

$$y \quad P_{BB} = \sum_{\lambda}^B P_{\lambda\lambda}, \quad (\text{A.17})$$

que es la densidad total asociada al átomo B.

En este método también se aproximan los elementos de matriz del operador de core:

$$H^{core} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_B V_B \quad (\text{A.18})$$

donde  $V_B$  representa el potencial del núcleo y las capas internas del átomo B. Los elementos diagonales se pueden escribir como:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \mu \rangle \quad \mu \in A \quad (\text{A.19})$$

con

$$U_{\mu\mu} = \langle \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A | \mu \rangle \quad (\text{A.20})$$

y los extradiagonales :

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \nu \rangle \quad \mu, \nu \in A \quad (\text{A.21})$$

donde, usando funciones s, p, d, ...  $U_{\mu\nu} = 0$  y el término  $\langle \mu | V_B | \nu \rangle$  se trata como :

$$\langle \mu | V_B | \nu \rangle = V_{AB} \delta_{\mu\nu} \quad (\text{A.22})$$

con lo que mantienen la invariancia, y representa la interacción de cualquier electrón en A con el core del átomo B (esta matriz no es necesariamente simétrica).

De esta forma no considera las integrales monocéntricas entre diferentes funciones.

El término  $H_{\mu\nu}$  si  $\mu$  y  $\nu$  están en diferentes átomos, debido a su importancia en el enlace no se considera nulo por solapamiento:

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A - V_B | \nu \rangle - \sum_{C \neq A, B} \langle \mu | V_C | \nu \rangle \quad \mu \in A, \nu \in B \quad (\text{A.23})$$

Donde el último término se anula por llevar implícita una integral a tres centros. El primer término representa el potencial de un electrón en el campo electrostático de dos átomos y se conoce como integral de resonancia  $\beta_{\mu\nu}$ , que en el método CNDO se hace proporcional a la integral de solapamiento, con lo que:

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} \quad (\text{A.24})$$

Nótese que  $\beta_{\mu\nu}^0$  puede depender de la distancia sin alterar su invariancia, aunque en CNDO no se usa esta flexibilidad.

Con todo esto el operador de Fock nos queda:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB}) \quad \mu \in A \quad (\text{A.25})$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad \mu \in A, \nu \in B, S_{\mu\nu} \neq 0 \quad (\text{A.26})$$

que se puede poner en función de la carga neta ( $Q_B = Z_B - P_{BB}$ ):

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (-Q_B \gamma_{AB} + (Z_B \gamma_{AB} - V_{AB})) \quad \mu \in A \quad (\text{A.27})$$

donde tenemos el término  $-Q_B \gamma_{AB}$  que representa el potencial debido a la carga total sobre el átomo B, y a  $(Z_B \gamma_{AB} - V_{AB})$  que representa la diferencia entre los potenciales debidos a los electrones de valencia y los core del átomo B, el cual se denomina "Integral de penetración" (Gooper-Mayer y Sklar, 1938).

Bien pues una vez que se obtienen unos coeficientes  $C_{\mu i}$  y la matriz de densidad SCF, pues:

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{A < B} Z_A Z_B R_{AB}^{-1} = \sum_A \varepsilon_A + \sum_{A < B} \varepsilon_{AB} \quad (\text{A.28})$$

donde podemos desglosar la energía como una suma de contribuciones mono y diatómicas.

$$\varepsilon_A = \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} (P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2) \quad (\text{A.29})$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{AB} = & \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (2P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB}) + \\ & (Z_A Z_B R_{AB}^{-1} - P_{AA} V_{AB} - P_{AA} V_{AB} + P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB}) \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

Este método se ha descrito para capas cerradas, pero es aplicable a sistemas de capa abierta sin más que partir de dos conjuntos de orbitales moleculares y considerando dos operadores de Fock como en el UHF.

### A.4.1. Parametrizaciones del CNDO/1.

Pasemos a ver las parametrizaciones que se llevan a cabo en este método con el objeto de simplificar los cálculos, indicando los errores que ellas implican.

En el CNDO/1, en primer lugar se intenta obtener resultados equiparables a los obtenidos con cálculos *ab initio*, y los parámetros a ajustar son:

$S_{\mu\nu}$	—	Solape
$U_{\mu\mu}, V_{AB}$	—	Core
$\gamma_{AB}$	—	Repulsión electrónica
$\beta_{AB}^0$	—	Término de enlace

Se parametrizan con cálculos los átomos hasta el Flúor y se considera un conjunto de OAs del tipo Slater para la capa de valencia, con exponentes obtenidos de las reglas de Slater, excepto para el H que se toma el valor 1.2 (Molécula  $H_2$ ).

- Se calcula explícitamente  $S_{\mu\nu}$ .
- $\gamma_{AB} = \int \int s_A^2(1) r_{12}^{-1} s_B^2(2) d\tau_1 d\tau_2$
- $V_{AB}$  se trata como un punto de carga en el núcleo (sólo se usan orbitales s):

$$V_{AB} = Z_B \int s_a^2(1) r_{1B}^{-1} d\tau_1 \quad (\text{A.31})$$

$Z_B$  es la carga del core B.

- $U_{\mu\mu}$  se obtiene empíricamente de los niveles energéticos atómicos observados, con lo que se calcula la energía para el estado X:

$$E(X, 2s^m, 2p^n), E(X, 2s^{m-1}, 2p^n) \text{ y } E(X, 2s^m, 2p^{n-1}) \quad (\text{A.32})$$

y así los potenciales de ionización s y p quedan en función de  $U_{ss}$  y  $U_{pp}$ :

$$I_s(X, 2s^m, 2p^n) = -U_{2s2s} - (m + n - 1)\gamma_{XX} \quad (\text{A.33})$$

Se calcula  $\gamma$  y se obtiene U a partir de I.

- $\beta_{AB}^0$  se hace dependiente de los átomos A y B por separado:

$$\beta_{AB}^0 = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0)K \quad (\text{A.34})$$

$K = 1$        $K = 0.75$  para la segunda fila.

Estos parámetros semiempíricos se obtienen de forma que coincida esta integral con cálculos SCF con base mínima para diversas moléculas diatómicas.

### Características de los resultados

Este método produce distancias de equilibrio pequeñas y energías de disociación grandes. Defectos que se achacan a la "integral de penetración".

Con el primer estado triplete del  $H_2$  ( $1\sigma_g 1\sigma_u, {}^3\Sigma_u^+$ ) produce un mínimo de  $0.637 \text{ eV}$  para  $R = 0.85 \text{ \AA}$ , sin embargo es disociativo.

### A.4.2. Parametrizaciones del CNDO/2

Surge así el CNDO/2, donde se olvidan de las integrales de penetración y consideran :

$$Z_B \gamma_{AB} = V_{AB} \quad (\text{A.35})$$

con lo que se soluciona el problema indicado del  $H_2^3\Sigma_u^+$ .

El segundo cambio es para mejorar los potenciales de ionización y electroafinidades, así como para describir mejor la polaridad. Este cambio concierne a los elementos de la matriz de core,  $U_{\mu\mu}$  que antes se obtenían de los P.I.

$$-I_{\mu} = U_{\mu\mu} - (Z_A - 1)\gamma_{AA} \quad \mu \in A \quad (\text{A.36})$$

Ahora se propone el empleo conjunto con la electroafinidad:

$$-A_{\mu} = U_{\mu\mu} + Z_A\gamma_{AA} \quad (\text{A.37})$$

y promediando:

$$-\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) = U_{\mu\mu} + (Z_A + 1/2)\gamma_{AA} \quad (\text{A.38})$$

Y nos quedaría:

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1)]\gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B)\gamma_{AB} \quad (\text{A.39})$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB} \quad (\text{A.40})$$

donde

$$\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) \quad (\text{A.41})$$

es la electronegatividad de Mulliken(1934).

El problema se centra en los valores de las electronegatividades, debido a que las electroafinidades no son fáciles de calcular ni de medir.

### Características de los resultados

Esta nueva paramerización resuelve junto al  $H_2(^3\Sigma_{\mu}^+)$ , la obtención de distancias de equilibrio, que son mejores que las calculadas con CNDO/1.

### A.4.3. Parametrizaciones del INDO.

El método CNDO considera las repulsiones interelectrónicas de la forma más sencilla posible, esto sin embargo no es correcto para describir la interacción de dos electrones, sobre todo si están en el mismo átomo. Vamos que nos falta la integral de intercambio

$$(\mu\nu|\mu\nu) \quad \mu \neq \nu \quad \mu, \nu \in A \quad (\text{A.42})$$

En CNDO estas integrales no se consideran y todas las interacciones entre dos electrones del átomo A vienen dadas por  $\gamma_{AA}$ , independientemente de su spín, lo que implica la imposibilidad de distinguir entre distintos estados con la misma configuración, p.e.  $:^3P, ^1D$  y  $^1S$  del C ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ). Así mismo, cuando se aplica a radicales aromáticos no da correctas densidades de spín en los orbitales  $\sigma$ .

Surge así el *Intermediate Neglect of Differential Overlap* (INDO), que considera el solapamiento diferencial monoatómico, pero sólo en las integrales monocéntricas (Pople, Beveridge y Dobosh, 1967).

Este método dará mejores resultados en aquellos casos en que la distribución electrónica de spín es importante.

Tendremos así el operador de Fock de spín  $\alpha$  o  $\beta$ :

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu}^{\alpha} &= U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\mu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda|\mu\sigma)] \\ &\quad + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B)\gamma_{AB} \quad / \mu \in A \\ F_{\mu\nu}^{\alpha} &= U_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda|\nu\sigma)] \end{aligned} \quad (\text{A.43})$$

$$/\mu, \nu \in A, \quad \mu \neq \nu \quad (\text{A.44})$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0)KS_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha}\gamma_{AB} \quad (\text{A.45})$$

$$/\nu \in A, \quad \nu \in B$$

donde para capas cerradas  $P_{\mu\nu}^{\alpha} = P_{\mu\nu}^{\beta} = \frac{1}{2}P_{\mu\nu}$ .

Si se usan orbitales  $s, p_x, p_y, p_z, d, \dots$ , muchas de las integrales son nulas. Si solo tenemos un orbital de cada simetría en el conjunto de bases, todos los elementos del core extradiagonales son nulos, con lo que solo nos quedan:

$$(\mu\mu|\mu\mu), (\mu\mu|\nu\nu) \text{ y } (\mu\nu|\mu\nu) \quad (\text{A.46})$$

y por lo tanto:

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\mu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda|\mu\sigma)]$$

$$+ \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B)\gamma_{AB} \quad / \mu \in A \quad (\text{A.47})$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = U_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda|\nu\sigma)]$$

$$/\mu, \nu \in A, \quad \mu \neq \nu \quad (\text{A.48})$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0)KS_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha}\gamma_{AB}$$

$$/\nu \in A, \quad \nu \in B \quad (\text{A.49})$$

Y para el cálculo de las integrales monoatómicas se consideran:

$$\begin{aligned} (ss|ss) &= (ss|xx) = = F^0 = \gamma_{AA} \\ (sx|sx) &= (sy|xy) = = \frac{1}{3}G^1 \\ (xy|xy) &= = \frac{3}{25}F^2 \\ (xx|xx) &= = F^0 + \frac{4}{25}F^2 \\ (xx|xy) &= = F^0 - \frac{2}{25}F^2 \end{aligned}$$

donde  $F^0$ ,  $F^2$  y  $G^1$  son las integrales bielectrónicas que involucran las partes radiales de los orbitales atómicos. Para  $F^2$  y  $G^1$  se consideran los parámetros dados por Slater para estos términos, que se obtuvieron para que diesen unos niveles energéticos atómicos próximos a los experimentales.  $F^0$  se obtiene como en CNDO/2, de cálculos teóricos a partir de orbitales de Slater.

#### A.4.4. Parametrizaciones del NDDO.

Por último tenemos la aproximación realizada por Sustman et al. (1969) conocida como NDDO *Neglect of Diatomic Differential Overlap*, con lo que surgen las integrales del tipo:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad / \mu, \nu \in A; \lambda, \sigma \in B \quad (\text{A.50})$$

que parece ser tienen un papel importante en las interacciones dipolo-dipolo ( $\approx R^{-3}$ )

#### A.4.5. El método MINDO.

(/3, Bingham, R.C., Dewar, M.J.S. and Lo, D.H., J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 1294.

MINDO, Dewar, M.J.S. and Thiel, W., J. Am. Chem. Soc., 97, (1977) 4899.

AM1, Dewar, M.J.S., Zoebisch, E.G., Healy, E.F. and Stewart, J.J.P., J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 3902) y

PM3, Stewart, J.J.P., J. Comp. Chem. 10 (1989) 209; J. Am. Chem. Soc. 10 (1989) 221)

Los cuatro métodos son similares y se pueden describir conjuntamente. El nombre MINDO (Modified INDO) indica que se trata de una variación sobre el anterior método expuesto. Los otros son

Modified Neglect of Diatomic Overlap, Austin Model 1 y Parametric Method numero 3, respectivamente.

En él la energía se agrupa en :

- Repulsiones coulombianas interelectrónicas.
- Atracciones electrón - core
- Repulsiones core - core.
- Términos de intercambio de un centro.
- Términos de intercambio monoeléctricos de dos centros (resonancia).

Estos términos se ajustarán a funciones paramétricas que contendrán parámetros ajustables a datos experimentales.

En principio el operador de Fock es el mismo que el INDO ( Ver ecs. ....)

Y la energía total de la molécula vendrá dada por la suma de la energía electrónica total y la repulsión entre cores:

$$E_{total} = E_{elect.} + E_{core} = E_{elect.} + \sum_{A>B} (CR)_{AB} \quad (A.51)$$

Para parametrizar este método se consideran las tres posibles fuentes de error:

1. La no consideración de la energía de correlación electrónica coulombiana.
2. Los errores adicionales cometidos al derivar las ecuaciones MINDO.
3. Errores que surgen al intentar obtener los calores de formación.

Respecto al 1), indican que es posible considerar la correlación electrónica por diversas consideraciones sobre las integrales de repulsión electrónicas.

Así efectúan correcciones sobre átomos y iones de forma que sus energías se correspondan con los valores espectroscópicos, obteniéndose integrales monocéntricas que llevan implícitas la EC de un centro" ( $g_{\mu\lambda} \rightarrow \text{Coulomb}$  y  $h_{\mu\lambda} \rightarrow \text{Intercambio}$ ).

La EC de largo rango se considera al igualar las integrales de repulsión electrónica a una función de  $R_{AB}$  tal que para cuando  $R_{AB}$  tienda a cero coincida con los valores monocéntricos medios ( $q_{\mu\lambda}$ ) y para  $R_{AB}$  largos tienda a la interacción entre dos cargas puntuales, por lo que toman la función:

$$\gamma_{AB} = \exp 2 [R_{AB}^2 + 0.25(q_A + q_B)^2]^{1/2} \quad (A.52)$$

$$/q_A = e^2/\bar{q}_A \quad q_B = e^2/\bar{q}_B \quad (A.53)$$

donde  $\bar{q}_A$  y  $\bar{q}_B$  son los apropiados promedios de las integrales de Coulomb monocéntricas de los átomos A y B respectivamente.

Respecto a la fuente de error 2), se intenta contrarrestar por modificaciones en el resto de los términos de la expresión de la ET, es decir las integrales de resonancia del core  $\beta_{\mu\nu}^0$  y las repulsiones core-core  $CR_{AB}$ .

Así, Ruedenberg ha mostrado que la principal contribución a la energía de enlace de una molécula se encuentra en los términos  $\beta_{\mu\nu}^0$ , por lo que se eligen estas como funciones de  $R_{AB}$  ( y ángulos de enlace). Además, Mülliken mostró que  $\beta_{\mu\nu}^0$  debía ser proporcional al solapamiento y a la suma de los PI, lo que sugiere:

$$\beta_{\mu\nu}^0 = S_{\mu\nu}(I_\mu + I_\nu)f_2(R_{AB}) \quad (A.54)$$

donde los ángulos no se incluyen para mantener la invariancia, y  $f_2$  es una función dependiente de parámetros numéricos.

Por último la repulsión entre cores se escribe como:

$$CR_{AB} = Z_A Z_B \left[ \gamma_{AB} + (e^2 R_{AB}^{-1} - \gamma_{AB})f_3(R_{AB}) \right] \quad (A.55)$$

donde  $f_3$  es una función paramétrica característica del enlace y que suele considerarse como:

$$f_3 = e^{-(\alpha_{AB} R_{AB})} \quad (\text{A.56})$$

tal que  $\alpha_{AB}$  es un parámetro, salvo para el HN y HO en que :  $f_3 = \alpha_{HX} e^{-R_{AB}}$ .

La optimización de todos los parámetros se hace por métodos iterativos, lo que conlleva p.e., para los átomos C e H, usando unas 20 moléculas, se precisan hacer entre treinta y cincuenta mil cálculos SCF para la completa optimización.

### Características de los resultados

Existen diversa parametrizaciones MINDO, las más empleadas son las MINDO/3.

El MINDO/3 presenta problemas con los parámetros de muchos átomos (p.e. F, S,...)

Subestima las energías de resonancia.

Presenta problemas en la descripción de sistemas con lone-pairs (p.e. nitrilos).

Sobreestima la estabilidad de los compuestos con triples enlaces.

La parametrización más actual de este método ha dado lugar al denominado AM1 (Austin Method 1), que es el que se está empleando en la actualidad, junto con el PM3.

## A.5. Métodos Austin Model 1 (AM1) y Parametric Method Number 3 (PM3)

En el AM1, Dewar modifica la repulsion entre cores, con la expresión:

$$V_{nm}(A, B) = V_{nm}^{MINDO}(A, B) + \frac{Z'_A Z'_B}{R_{AB}} \cdot \left( \sum_k a_{kA} e^{-b_{kA}(R_{AB} - c_{kA})^2} + \sum_k a_{kB} e^{-b_{kB}(R_{AB} - c_{kB})^2} \right)$$

donde  $k$  varia entre 2 y 4, dependiendo del átomo, y se parametrizo para los elementos: H, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, I y Hg.

(Ver pag 88 del libro indicado arriba sobre sus limitaciones)

El ajuste del AM1 se hizo manualmente, en esencia, Stewart lleva a cabo el ajuste usando un proceso automático, optimizando todos los parametros simultaneamente. dando lugar al PM3, que sería el método cpon mejores ajustes para los datos experimentales considerados. Se ajusto para: H, Li, C, N, O, F, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Hg, Tl, Pb, Po y At.

## A.6. Método Parametric Method Number 6 (PM6)

Se ha reparametrizado el PM3 utilizando datos teóricos y experimentales de unos 9000 compuestos (para el MNDO, sólo se usaron 39, unos 200 para el AM1 y en torno a 500 para el PM3) (Ver [http://openmopac.net/Features\\_of\\_PM6.html](http://openmopac.net/Features_of_PM6.html))

Indican que da mejores calores de formación, mejores geometrías, describe mejor el enlace de hidrógeno y está parametrizado para los siguientes átomos:

PM6: (69) H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Lu, Hf, Ta, W, Rh, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Th, Pb, Bi

mientras que PM3 estaba parametrizado sólo para :

PM3: (32) H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Hg, Tl, Pb, Bi.

y el AM1:

AM1: (18) H, B, C, N, O, F, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, Sn, I, Hg

Actualmente, el programa MOPAC2009 tiene parámetros para:

PM3: (42) H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, Hg, Th, Pb, Bi

AM1: (42) H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Mo, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, Hg, Th, Pb, Bi, + 15 lanthanide sparkles4  
 MNDO: (17) H, B, C, N, O, F, Na, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Br, Cd, I, Hg

## A.7. Conclusiones

- Todos los métodos NDO surgen del esquema original PPP, con la aproximación ZDO.
- Las parametrizaciones introducen una serie de inconsistencias en el modelo.
- Hay otros métodos que no emplean el procedimiento iterativo (SCF), como el PCILO que emplea la teoría perturbativa. Existen otras variantes del CNDO que se han hecho para que den buenos resultados espectroscópicos (CNDO/S), u otras propiedades. El método PNDO es intermedio entre INDO y NDDO
- Es conocido que el CNDO/2 no produce buenas barreras de rotación y el MINDO/3 no da buenos resultados para enlaces inusuales como p.e.  $H_2Si = CH_2$ .
- Helibronner ha comparado las predicciones de diversos métodos tipo CNDO (CNDO/2, SPIN-DO) para tres clases de moléculas, llegando a una conclusión, bastante pesimista: "Se puede justificar una idea preconcebida sobre la relativa importancia de las interacciones y enlaces, llevando a cabo cálculos *objetivos*, empleando un apropiado procedimiento SCF, sin mas que modificar sus parámetros originales".

Es decir, las parametrizaciones son propias, idóneas, para ciertos tipos de sistemas moleculares y a priori es difícil saber si su comportamiento es el correcto.

## A.8. Resumiendo, Métodos semiempíricos

Existen grandes dificultades para utilizar métodos *ab initio* en el estudio de moléculas o sistemas de tamaño mediano y grande, por lo que se desarrollaron otros métodos aproximados, los semiempíricos y los de Mecánica Molecular para tratar estos grandes sistemas.

De todos es conocido el popular y sencillo método de Hückel, o el del Orbital Molecular del Electrón Libre (FE MO) cuyos fundamentos podeis encontrar en cualquier libro de texto (p.e. ver el I.N. Levine [46]), pero aquí nos ceñiremos a los que surgieron a partir del método de Pariser-Parr-Pople (PPP) que tienen en común la aproximación ZDO (Zero Differential Overlap- Solapamiento nulo), y que son aplicables a cualquier sistema molecular, y no a las moléculas conjugadas planas, como es el caso de los anteriores. Una clara revision es el artículo de Stewart [3] y el anterior libro [46].

Un apartado teórico más amplio está en:

[http://www.ua.es/cuantica/docencia/otros/met\\_semp/met\\_semp.html](http://www.ua.es/cuantica/docencia/otros/met_semp/met_semp.html)

- Todos los métodos utilizan parten de la aproximación ZDO o *zero differential overlap* o *solapamiento diferencial nulo* entre orbitales atómicos situados en diferentes centros o átomos, con lo que las integrales tri- y tetra-céntricas son nulas y las integrales bielectrónicas quedan muy simplificadas.
- Se parte de las ecuaciones de Roothaan-Hall:

$$C_i | \mathcal{F} - \epsilon_i \mathcal{S} | \mathcal{C}_j = 0$$

$$F_{\mu\nu} \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} [ < \mu\nu | \lambda\sigma > - \frac{1}{2} < \mu\lambda | \nu\sigma > ]$$

- En general utilizan el conjunto de funciones de base mínima  $(s, p_x, p_y, p_z)$ .



- Respecto a las integrales bielectrónicas de un centro, (existen cinco tipos):  
En MNDO y AM1 la mayoría se derivan de datos experimentales de átomos aislados y otras pocas se ajustan a propiedades moleculares.  
En PM3 sólo se utiliza esta segunda aproximación.
- Las integrales bielectrónicas de dos centros (de las que en base mínima existen 22 tipos):  
se aproximan por interacciones entre cargas puntuales (monopolos, dipolos, cuadrupolos lineales, cuadrupolos cuadrados) para MNDO, AM1 y PM3,  
Mientras que en MINDO/3 se ajustan a parámetros atómicos:

$$\langle s_A s_a | s_B s_B \rangle = \langle s_A s_A | p_B p_B \rangle = \langle p_A p_A | p_B p_B \rangle = \langle AA | BB \rangle \quad (\text{A.57})$$

- Integrales mono-electrónicas monocéntricas:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B \langle \mu\mu | BB \rangle \quad (\text{A.58})$$

En MNDO, AM1 y PM3

$$Z_B \langle \mu\mu | BB \rangle = Z_B \langle \mu\mu | ss \rangle \quad (\text{A.59})$$

En MINDO/3

$$Z_B \langle \mu\mu | BB \rangle = Z_B \langle AA | BB \rangle \quad (\text{A.60})$$

- Integrales monoelectrónicas bicéntricas:  $H_{\mu\nu}$  (Integral de resonancia de Huckel). Se utiliza  $S_{\mu\nu}$  y se cargan la ZDO, por eso se llaman *Modified*

MNDO, AM1 y PM3 :

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \frac{1}{2} (\beta_\mu + \beta_\nu) \quad (\text{A.61})$$

MINDO/3:

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \beta_{AB} (I_\mu - I_\nu) \quad (\text{A.62})$$

Es una de las principales diferencias.

- Integral de repulsión core-core.

MINDO/3:

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \left[ \langle AA | BB \rangle + i \left( \frac{1}{R_{AB}} - \langle AA | BB \rangle \right) e^{-\alpha_{AB} R_{AB}} \right] \quad (\text{A.63})$$

En MNDO es similar:

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle [1 + e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}] \quad (\text{A.64})$$

Y en AM1 y PM3 le añaden unos términos relacionados con las atracciones de van der Waals.

Ver tablas 7 y 14 del artículo de Steward [3]

### A.8.1. Errores medios:

	MNDO	AM1	PM3
$\mu$ (D)	0.45	0.35	0.38
P.I. (Kcal/mol)	$\pm 0.78$	0.61	0.57
$\delta H_f$ (Kcal/mol)	$\pm 11.$	$\pm 8.$	$\pm 8.$
Distancias ( $\text{\AA}$ )	0.07	0.06	0.05
Ángulos	5.	4.	4.
Ángulos diedros	17.		

Otra tabla del MOPAC2009, <http://openmopac.net/MOPAC2009.html>, indica, para los calores de formación:

Método	Error medio sin signo (kcal/mol)	Mayor error (kcal/mol)
PM6	4.79	-42.2
B3LYP 6-31G(d)	5.19	35.8
PM3	6.26	135.6
HF 6-31G(d)	7.37	72.5
AM1	10.01	111.9

(Con datos obtenidos para un conjunto de 1373 compuestos conteniendo C, H, O, N, F, Cl, S, P y Br.)

Y la siguiente tabla comparativa entre los métodos semiempíricos más modernos, que aparecen en la página: <http://openmopac.net/Manual/accuracy.html>,

Propiedad	Errores promedios sin el signo				Units
	PM6	PM5	PM3	AM1	
Calores de formación	8.01	22.19	18.20	22.86	Kcal/mol
Distancias de enlace	0.091	0.123	0.104	0.130	Angstroms
Ángulos de enlace	7.86	9.55	8.50	8.77	Degrees
Momento dipolar	0.85	1.12	0.72	0.67	Debye
Potenciales de Ionización	0.50	0.50	0.68	0.63	eV

(Notese que hay una diferencia entre los valores de las dos tablas, y debe de estar ocasionada por el conjunto de sistemas a los que se ha aplicado cada una).

### A.8.2. Problemas del MNDO:

- Muy inestables la moléculas muy saturadas. (neopentano).
- Muy estables los anillos de cuatro miembros.
- No existen los enlaces de hidrógeno ( $H_2O$ )<sub>2</sub>
- Muy estables ciertos compuesto hipervalentes ( $H_2SO_4$ )
- Barreras de activación muy altas.
- Saca fuera del plano los sustituyentes oxigenados en anillos aromáticos.
- El enlace peróxido es muy corto.
- El ángulo C-O-C en éteres es muy grande.
- No considera la atracción van der Waals.
- P.I del S Cl y B muy altos.

### A.8.3. Mejoras y problemas del AM1

El AM1 Mejora:

- Fortaleza de los enlaces de hidrógeno.
- Barreras de activación.
- Compuestos hipervalentes del P.

Problemas del AM1:

- Problemas en algunos compuestos del P.
- Error sistemático en el calor de formación de los grupos alquílicos por el fragmento  $CH_2$ . Se favorecen unas 2 Kcal/mol.
- Los compuestos del N mejoran, pero no mucho.

- Enlace peróxido muy corto.
- Calor de hidrogenación bajos.
- Interacciones conjugadas bajas.

Ver las páginas:

<http://www.ccl.net/cca/documents/chamotlabs/Methods.html>

o su equivalente:

<http://www.ebi.ac.uk/~henrick/Methods.html>



# Apéndice B

## Tratamiento de grandes sistemas.

- En primer lugar es una lección del programa, en su sección cuarta, que trata de las Aplicaciones de la Metodología Cuántica al Estudio de la Estructura Molecular.
- Su título es : "Tratamiento de Grandes Sistemas".
- Consta de :
  - Introducción sobre las actuales limitaciones de la metodología en Química Cuántica.
  - Análisis de un enfoque mixto Cuántico-Clásico, que nos permita estudiar estos sistemas.
  - Exposición de las aplicaciones más características.
- Se complementaría con una o varias sesiones de prácticas sobre programación de alguno de los potenciales empíricos y su aplicación a sistemas sencillos, por ejemplo  $H + H_2$  lineal o el tratamiento de dos moléculas de agua.

## B.1. Introducción

Indicaremos en primer lugar que tan sólo para sistemas relativamente pequeños es posible obtener funciones para sus distintos estados, sobre conjuntos de bases suficientemente amplias como para considerarlas prácticamente completas, introduciendo correctamente la energía de correlación, e incluyendo su correspondiente corrección relativista.

En general, para sistemas intermedios, esta última corrección no se considera, la energía de correlación no se calcula, o se hace de forma más o menos parcial, y los conjuntos de funciones de bases se truncan en mayor o menor medida. De hecho, actualmente, los mayores sistemas estudiados por métodos mecánico-cuánticos del tipo *ab initio* no rebasan el número de 60 átomos, empleándose para los sistemas de esta magnitud bases muy reducidas.

Los métodos semiempíricos llegan a abordar, como es lógico, sistemas algo mayores, pero de nuevo no es previsible encontrar cálculos de este tipo sobre sistemas de más de 150 átomos.

Con esto quiero indicar que esta metodología, aplicada de una forma directa, es de uso impracticable para el estudio de sistemas de un tamaño similar al de las moléculas de interés bioquímico, como proteínas, que o tienen 100 átomos, sino 100 residuos (o más), o a sistemas en los que se analice la interacción con el medio, como la estructura de una enzima en disolución, o estructuras solvatadas, p.e..

Se hace necesario la creación de nuevos modelos. Así ha surgido la idea de emplear formalismos mixtos Cuánticos-Clásicos, según los cuales, a partir del potencial calculado cuánticamente entre dos moléculas o fragmentos aislados del sistema, que por su tamaño sean tratables por métodos cuánticos, se ajusta un potencial empírico, de una forma predeterminada, el cual se empleará para el estudio de las interacciones entre las moléculas o fragmentos del sistema, ya de un modo global y considerando todas las interacciones conjuntamente.

Los cálculos cuánticos suelen efectuarse al nivel de obtener potenciales Hartree-Fock, a veces mejorados con la inclusión de términos dispersivos o expansiones perturbativas, e incluso pueden ser potenciales de interacción de configuraciones más o menos extensas.

Para el potencial empírico se emplea la aproximación de considerar la interacción total como la suma de las interacciones entre pares de átomos de las diferentes moléculas o fragmentos interaccionantes, ajustando los potenciales entre pares de átomos, que suelen tener una forma similar al desarrollo multipolar del potencial que existe entre dos grupos de cargas puntuales suficientemente alejadas.

$$V = \sum_i^M \sum_j^N v_{ij}(M, N)$$

$$v_{ij}(M, N) = \sum_n \frac{C_n}{r_{ij}^n} \quad (\text{B.1})$$

## B.2. Desarrollo multipolar

Sobre este desarrollo existen diversas aproximaciones, (el desarrollo del potencial al que se encuentra sometida una partícula en una base de armónicos esféricos), siendo una de las más conocidas el desarrollo en serie de Taylor del potencial generado a una distancia  $R$ , por la distribución de cargas puntuales  $q_i$ , situadas en las posiciones  $\mathbf{r}_i$ , respecto a un origen, que puede ser su centro de masas. Dicho potencial sería:

$$\varphi = \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} \quad (\text{B.2})$$

y su desarrollo nos daría la expresión

$$\varphi = \frac{1}{R} \sum_i q_i + \frac{1}{R^2} \left( \frac{X}{R} \sum_i q_i x_i + \frac{Y}{R} \sum_i q_i y_i + \frac{Z}{R} \sum_i q_i z_i \right) + \frac{1}{R^3} (\dots) + \dots \quad (\text{B.3})$$

Recuérdese que :

$$F(r, R) = F(0, R) + r \Delta_r F(r, R)|_{r=0} + \frac{1}{2} \sum_{i>j} \frac{\partial^2 F(r, R)}{\partial q_i \partial q_j} \bigg|_{r=0} q_i q_j + \dots \quad (B.4)$$

En la que pueden identificarse unas componentes de monopolo, dipolo, cuadrupolo, octopolo,...

Si tenemos otro conjunto de cargas puntuales  $q_j$ , dispuestas en los puntos  $r_j$  respecto al origen  $O'$  que se encuentra a una distancia  $R$  del origen  $O$ , la energía potencial entre los dos conjuntos de cargas o moléculas es:

$$V = \sum_j q_j \varphi(|R + r_j|) \quad (B.5)$$

Y considerando el desarrollo previo, y tomando el eje Z como aquel que une los dos orígenes, nos quedaría en la forma:

$$V = \frac{qq'}{R} + \frac{q'p_z - qp'_z}{R^2} + \dots \quad (B.6)$$

en que aparecen una serie de potencias de  $R^{-n}$ , con unos coeficientes relacionados con las diversas interacciones multipolares (Es fácil identificar términos de interacción monopolo-monopolo, monopolo-dipolo, monopolo-quadrupolo, dipolo-dipolo,...)

Se podría por lo tanto, considerar un potencial con toda la serie de potencias de R, pero sería muy costosa su parametrización, al tiempo que habría muchos términos que prácticamente no contribuirían, es por esto que se han buscado expresiones reducidas (de tres o cuatro términos), que permitan una fácil parametrización, al tiempo que den al potencial la suficiente flexibilidad.

Uno de los pioneros en el empleo de este procedimiento ha sido E. Clementi, quién después de probar con diversos potenciales se decidió por un potencial del tipo Lennard-Jones, con la inclusión de un término de largo rango de interacción entre las cargas puntuales (En ocasiones ha empleado otro cuarto término en  $R^{-2}$ , para introducir la contribución monopolo-dipolo electrostático).

Así, para un sistema de moléculas M y N, el potencial será:

$$V(M, N) = \sum_i^M \sum_j^N \left( -\frac{A_{ij}^{ab}}{r_{ij}^6} + \frac{B_{ij}^{ab}}{r_{ij}^{12}} + \frac{C_{ij}^{ab} q_i q_j}{r_{ij}} \right) \quad (B.7)$$

donde  $A_{ij}^{ab}$ ,  $B_{ij}^{ab}$  y  $C_{ij}^{ab}$  son constantes a ajustar,  $r_{ij}$  la distancia entre los átomos  $i$  y  $j$  de las moléculas  $M$  y  $N$  respectivamente,  $q_i$  y  $q_j$  son las cargas netas de los átomos  $i$  y  $j$  y  $a$  y  $b$  distinguen no solo entre átomos de distinta carga nuclear, sino entre átomos de distintas clases o grupos, aunque tengan la misma carga nuclear.

Las cargas netas se calculan teóricamente para cada fragmento en particular, el método empleado por Clementi es la aplicación del análisis de población de Mulliken a una función de onda calculada por métodos *ab initio*. El siguiente problema estriba en determinar el número de clases de átomos y el criterio a emplear para establecerlas. La solución la encuentra relacionando las carga netas sobre el átomo en cuestión, ya calculadas, y el estado de valencia del orbital molecular, que representa la relación entre la energía de un átomo cuando se encuentra a formando la molécula y su energía en el estado atómico fundamental. Con estos índices se ha efectuado unos histogramas, viendo la relación entre estas dos magnitudes y el grupo al que estaba asociado el átomo en cuestión. Analizando los átomos de los 22 aminoácidos naturales y las bases del DNA, han llegado a postular 28 diferentes clases de átomos.

Tabla con datos de Clementi

Así tenemos que el hidrógeno amídico corresponde a la clase 1, el carboxílico a la 4, el alifático terminal a la 3, etc..

Los parámetros A, B y C se ajustan por cálculos *ab initio*. Si bien este ajuste se podría hacer a partir de datos experimentales, el gran número de ellos que serían precisos, lo hace prácticamente inviable. Así, dense cuenta que para una molécula con 10 tipos distintos de átomos (p.e. la Arginina, Asparragina,...), que interacciona con otra de dos (p.e. agua), se tendrán que ajustar 60 parámetros que proporcionen un potencial válido en un rango aceptable de distancias interatómicas.

De esta forma Clementi y colaboradores han obtenido potenciales empíricos para la interacción de las distintas clases ya mencionadas con respecto a las de dos clases de átomos del agua.

El problema de esta parametrización estriba en que al ser parámetros de pares, para estudiar el potencial de interacción entre dos aminoácidos de 10 clases de átomos se requerirán conocer 300 parámetros, con lo que esto representa de aumento en el tiempo de cálculo, excesivo incluso para Clementi, aunque parece ser una tarea en la que actualmente está empeñado.

S. Fraga con la idea de que todos los parámetros pudiesen escribirse como un producto de parámetros independientes de cada átomos considera de nuevo un desarrollo del tipo multipolar, de la forma:

$$V(M, N) = \sum_i^M \sum_j^N \left( \frac{C_{ij}^{(1)}}{r_{ij}} + \frac{C_{ij}^{(4)}}{r_{ij}^4} + \frac{C_{ij}^{(6)}}{r_{ij}^6} + \frac{C_{ij}^{(12)}}{r_{ij}^{12}} \right) \quad (\text{B.8})$$

donde ha incluido un término de rango medio de atracción monopolo-dipolo inducido ( $r_{ij}^{-4}$ ). Los valores de los coeficientes surgen por analogía con el desarrollo multipolar:

- Un término de largo rango de interacciones entre cargas puntuales ( $r_{ij}^{-1}$ ).
- El término de rango medio dependiente de las polarizabilidades ( $r_{ij}^{-6}$ )
- El término de corto rango dispersivo, lo escribe en función de las polarizabilidades y el número efectivo de electrones ( $r_{ij}^{-4}$ ).
- Mientras que el último término de corto rango, correspondiente a la repulsión de solapamiento, lo va a obtener de forma semiempírica ( $r_{ij}^{-12}$ ).

Para obtener estos parámetros o coeficientes recurre de nuevo a los cálculos cuánticos y así:

- Se toman las cargas  $q$  de los valores obtenidos por Clementi y col..
- $n$ , el número de electrones efectivos, es igual a la carga nuclear menos la carga  $q$ .
- $\alpha$ , la polarizabilidad, se obtiene por interpolación para el valor de  $q$  correspondiente, entre las polarizabilidades calculadas por él mismo, para los distintos átomos y sus iones.
- El modo de obtener los coeficientes  $C^{(12)}$  es con un ajuste por mínimos cuadrados a los potenciales de Clementi entre las distintas clases de átomos (las ya indicadas por Clementi) y el agua.
- A continuación S. Fraga realiza un nuevo ajuste de las polarizabilidades premultiplicándolas por un factor de optimización  $f_i$ , con lo que reparametriza los coeficientes  $C^{(4)}$  y  $C^{(6)}$
- Por último, y siguiendo la filosofía de este procedimiento, que busca un potencial en términos independientes de cada átomos, no de pares, aproxima  $C^{(12)}$  por dos pseudo-coeficientes.
- La obtención de estos pseudo-coeficientes la realiza a partir de la consideración de que las interacciones correspondientes al oxígeno del OH en el grupo carboxilo y del oxígeno del agua son muy similares. Esto y el ajuste con los datos obtenidos por Minicozzi y Bradley para el término  $R^{12}$  del estudio del dímero del ácido fórmico, les proporciona unos valores aceptables para los  $C^{(12)}$  del oxígeno el hidrógeno del agua, y a partir de ellos es inminente la obtención del resto de clases de átomos.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla: Tabla de S. Fraga.

Tenemos así un potencial empírico para la interacción entre cualesquiera dos moléculas que contengan átomos de las clases aquí estudiadas.

## B.3. Aplicación al estudio de biomoléculas

### B.3.1. Proteínas y ácidos nucleicos

Sobre las aplicaciones de estos potenciales ya las hemos esbozado previamente, y comenzaré explicando la aplicación que tienen actualmente al estudio de la estructura de biomoléculas como proteínas.

En este sentido el Prof. Fraga ha escrito un programa de simulación o diseño de estructuras proteicas tal que dada una secuencia de aminoácidos, construye una cadena peptídica engarzando los



residuos o aminoácidos uno a uno y optimizando la conformación alrededor de dicho enlace, variando los ángulos de torsión  $\phi$ ,  $\psi$  y  $\chi$ , pudiendo reoptimizarse parte o toda la cadena con posterioridad y a diversos niveles, llegando a una conformación de mínima energía.

Esto es una tarea ardua y de grandes dificultades, debido fundamentalmente al gran número de grados de libertad existentes. A pesar de ello se puede obtener cierta información estructural muy útil, tal como el carácter helicoidal de ciertos fragmentos, que serán zonas rígidas y "frías" otras zonas menos rígidas o "calientes", así las primeras serán más fácilmente identificables por un receptor que las segundas.

Otras características estructurales importantes que se pueden conocer son las regiones que están en la superficie, las que se alejan y aproximan en el plegamiento de la cadena proteica.

Esto sería ya de gran importancia, sin embargo este estudio se puede complementar con la construcción y análisis de ciertos perfiles de los distintos aminoácidos que forman la proteína, como el de **hidrofilia**, que corresponde al carácter hidrófilo/hidrófobo de los aminoácidos (La escala empleada por ellos toma el valor cero para la glicina), (Relacionado con la situación externa o interna del fragmento), el del **reconocimiento**, obtenidos de cálculos mecanocuánticos y que representan la media de las energías de estabilización de todas las asociaciones biomoleculares de dicho resto con todos los demás (Con una clara relación con la misma característica, cuanto menos reconozcan, más libres y más en la superficie se encontrarán) y otros como el de **movilidad**, que se obtienen de datos cristalográficos y aporta información del desorden en el cristal y variabilidad conformacional, o perfiles compuestos con estos previos. De ellos, los dos primeros son transportables entre diferentes aminoácidos, mientras que el tercero no lo es ya que en general los residuos aminoácidos de la superficie de una proteína tienen factores de movilidad mayores que los residuos que se encuentran en el interior.

Con esta información se han podido determinar las regiones que probablemente correspondan a determinantes antigénicos (o epitopos, que son las formaciones específicas reconocidas por las moléculas de anticuerpos), de la región K del complejo principal de histocompatibilidad de ratones, el H-2K.

Así, Fraga y col. han diseñado teóricamente el antígeno H-2K del ratón, determinando aquellas regiones que probablemente correspondan a determinantes antigénicos, es decir que son reconocidos por moléculas de anticuerpos.

Esto está confirmado por resultados experimentales efectuados con síntesis polipeptídicas (61-69) y con mutaciones.

## B.4. Aplicación al estudio de interacciones moleculares

### B.4.1. Simulación del entorno

La otra aplicación más común de estos potenciales empíricos es el estudio de estructuras solvatadas. Tras esto iba E. Clementi al formular y obtener su potencial semiempírico para la interacción entre las distintas clases de átomos de los aminoácidos y el agua, pretendiendo determinar la estructura del agua alrededor de las macromoléculas y consecuentemente determinar su configuración más estable en disolución.

El método de trabajo empleado generalmente por él ha sido el empleo del procedimiento estadístico de Monte Carlo, considerando un gran número de moléculas (500 - 2000), generar una simulación con muchas configuraciones para las moléculas de agua (Posiciones y orientaciones) (500000 a 2 millones), elegidas al azar con un peso dado por el factor de Boltzmann (con lo que se introduce la temperatura), buscándose así la estructura de mínima energía (Potenciales electrostáticos, densidades de probabilidad).

Existen otras muy diversas maneras de introducir el entorno, p.e., como en el tratamiento que efectuó Clementi sobre la interacción del agua con la lisozima (2300 átomos, P.M. = 139000, 129 restos).

Sobre esta enzima existen datos cristalográficos de difracción de rayos X, donde junto a su estructura aparecen un conjunto de moléculas de agua que deben permanecer fuertemente enlazadas a la enzima, aún en disolución.

El procedimiento para este estudio fue el siguiente:

- Sitúa la proteína en una caja de dimensiones mucho mayores que ella ( $45 \text{ \AA}$ ), dividiendo el volumen en rejillas ortonormales, situando un átomo de oxígeno de la molécula de agua en los puntos de corte, y permitiendo a los hidrógenos rotar hasta que se coloquen en la posición de mínima energía (distancia entre puntos de corte  $2 \text{ \AA}$ , total 12096 moléculas).
- Se desechan las moléculas de agua donde la interacción con la proteína es menor que una determinada cantidad o en general cuando la interacción no es atractiva, reduciéndose así el número de moléculas a 307.
- Se incluye la interacción agua-agua, optimizando de nuevo las posiciones de las moléculas de agua.
- Se trasladan las moléculas a través de los ejes x, y, z permitiendo que cada molécula de agua busque su propio mínimo, con todas las interacciones completas, permitiendo finalmente que dichas moléculas de agua puedan rotar libremente alrededor de los átomos de oxígeno.

Los resultados son prometedores, ya que, como hemos dicho, para la lisozima existen datos experimentales de difracción de rayos X que, junto a la geometría de la lisozima, proporcionan la posición de aproximadamente 80 moléculas de agua fuertemente ligadas a dicha enzima. Los cálculos teóricos proporcionan las posiciones de aproximadamente el 50 % de estas moléculas de agua.

Para finalizar, indicar que existen más estudios en esta dirección, de un carácter más modesto, en lo que se refiere al número de átomos del sistema analizado, como ejemplo mostraré el estudio teórico del equilibrio tautomérico entre la 4-piridona y la 4-hidroxipiridina.

El estudio se ha llevado a cabo situando una molécula de agua en las 26 diferentes posiciones equidistantes de una esfera de origen en el centro de masas de la molécula, buscando la posición de mínima energía. Una vez encontradas las posiciones de mínima energía, se ponen sucesivamente moléculas de agua en esas posiciones, empezando por las de más baja energía, y considerando la interacción entre moléculas de agua (Se reinicia el proceso con capas sucesivas de agua).

En este estudio, junto al resultado final que proporciona una mayor estabilización de la forma lactona (4-piridona) (16.7 KJ/mol) que para la lactina, en concordancia con los resultados experimentales (21-30 KJ/mol) es de interés el análisis de las interacciones entre el soluto y las primeras capas de solvatación, que es donde se produce la más rápida estabilización de la 4-piridona respecto a la otra.

Para este análisis vamos a recurrir al terminal gráfico Tektronix 4105, en el que comenzaremos mostrando la estructura de la lactona.

Podemos analizar las cargas sobre los distintos átomos, o las distribuciones de cargas sobre los volúmenes proporcionales al radio de van der Waals

- Rojo  $\longrightarrow$  (+)
- Azul  $\longrightarrow$  (-)

Vemos que existen dos enlaces fuertemente polarizados

Si ahora hacemos lo mismo para la ....., donde los electrones del N en el grupo aromático se deslocalizan a lo largo del anillo, vemos que solo ....

# Apéndice C

## Comandos Linux de uso frecuente

En la web tenís muchas páginas con comandos útiles, p.e. <http://www.osmosislatina.com/linux/comandos.jsp>. Aquí teneis una tabla con los comandos más utilizados y comunes a la mayoría de las máquinas.

<b>exit</b> <b>logout</b> <b>Cntrl-D</b>		salir de sesión (en rigor, cerrar shell) lo mismo que <code>.exit</code> lo mismo que <code>.exit</code>
<b>apropos</b>		Preguntar por algún concepto
<b>man</b>	<code>apropos print</code>	
<b>man</b>	<code>man lpr</code>	Ayuda sobre comandos
<b>pwd</b>		directorio de trabajo actual ?
<b>ls</b>	<code>ls</code> <code>ls *est*</code> <code>ls -a</code> <code>ls -l</code> <code>ls -al *.hoy</code> <code>ls -F</code> <code>ls /u/ls</code>	listar el contenido de un directorio
<b>mkdir</b>	<code>mkdir Pruebas</code> <code>mkdir Pruebas/UNIX</code> <code>mkdir Pruebas/vi Borrame</code>	crear directorios

<b>cd</b>	<pre>cd Pruebas cd ./UNIX cd ../vi cd /u/ls cd</pre>	cambiar de directorio
<b>mv</b>	<pre>mv resultado res.hoy</pre>	renombrar
<b>ln</b>	<pre>ln Test2.hoy T2</pre>	dar un nombre adicional a un fichero existente
<b>rm</b>	<pre>rm test1.hoy rm -i Test2.hoy</pre>	eliminar ficheros P E L I G R O S O !!!!!
<b>cp</b>	<pre>cp /u/ls/Notas-X.txt Notas-U.txt cp /u/ls/Notas-VI.txt .</pre>	copiar
<b>rmdir</b>	<pre>rmdir Borrame</pre>	eliminar directorios vacios
<b>chmod</b>	<pre>chmod o+w Notas-VI.txt chmod uo-w Notas-VI.txt</pre>	cambiar los modos de acceso de ficheros
<b>echo</b>	<pre>echo hola echo \$USER echo \$HOME \$SHELL \$PATH</pre>	emite un mensaje
<b>find</b>	<pre>find / -name Notas.tex -print</pre>	Buscar un fichero
<b>more</b> <b>cat</b>	<pre>cat test1.hoy cat &gt; Test2.hoy Primera linea del test 2 [Enter] Segunda linea [Enter] etc [Enter] [Cntl-D] cat Test2.hoy cat test1.hoy Test2.hoy ¿resultado</pre>	<p>mostrar el contenido de un fichero</p> <p>mostrar el contenido de un fichero</p>

<b>grep</b>	grep 'test' Notas-UNIX.txt grep -i 'test' Notas-UNIX.txt grep -iv 'test' *UNIX.txt	extraccion selectiva de texto (muy amplio)
<b>Comando &gt; fichero</b>	echo "f pa hoy"> test1.hoy	redirigir output a un fichero
<b>Comando &gt;&gt; fichero</b>	echo "frase">> resul	redirigir output a la cola de un fichero
<b>Comando1 ; Comando2</b>	pwd ; ls	ejecutar mas de un comando por linea
<b>Comando1   Comando2</b>	ls -F   grep '/' grep '=' *.txt   grep -iv 'ot'	output de Com1 es input de Com2 Que hace esto ? Y esto ?
<b>passwd</b>		cambiar palabra clave
<b>ps</b>		identificar los procesos corrientes
<b>Cntl-V</b> (Cntl-C)		cancelar el proceso corriente
<b>Cntl-S</b>		hacer una pausa en la pantalla
<b>Cntl-Q</b>		reanudar la pantalla
<b>wc</b> fichero		estadisticas de un fichero (lineas, palabras, caracteres)
<b>df</b>		estado de los sistemas de ficheros
<b>zcat</b>	zcat file.tar.Z   tar xvf -	Descomprimir un fichero
<b>mdir</b>		listar el contenido de un disquette
<b>mformat</b>		dar formato a un disquette
<b>mdel</b> fichDOS		borrar "fichDOS" del disquete
<b>mcopy</b> -t fDOS fUNIX		leer un fichero del disquette
<b>mcopy</b> fUNIX fDOS		escribir un fichero en el disquette

En la página [http://www.pixelbeat.org/cmdline\\_es\\_AR.html](http://www.pixelbeat.org/cmdline_es_AR.html) tenéis:

Comando	Descripción
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <code>apropos palabra</code></li> <li>• <code>which comando</code></li> <li>• <code>time comando</code></li> <li>• <code>time cat</code></li> <li>• <code>nice info</code></li> <li>• <code>renice 19 -p \$\$</code></li> </ul>	<p>Ver comandos relacionados con palabra. Ver también <code>threadsafe</code></p> <p>Ver la ruta completa de comando</p> <p>Medir cuanto tarda comando</p> <p>Iniciar cronómetro. Ctrl-d para detenerlo. Ver también <code>sw</code></p> <p>Lanzar comando con prioridad baja (info en este ejemplo)</p> <p>Darle prioridad baja al shell (guión). Usar para tareas no interactivas</p>
dir navegación	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <code>cd -</code></li> <li>• <code>cd</code> (<code>cd dir &amp;&amp;</code> comando)</li> <li>• <code>pushd .</code></li> </ul>	<p>Volver al directorio anterior</p> <p>Ir al directorio personal (home)</p> <p>Ir a dir, ejecutar comando y volver al directorio inicial</p> <p>Guardar el directorio actual en la pila para luego, poder hacer <code>popd</code> y volver al mismo</p>
búsquedas de archivo	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <code>alias l='ls -l - -color=auto'</code></li> <li>• <code>ls -lrt</code></li> <li>• <code>ls /usr/bin   pr -T9 -W\$COLUMNS</code></li> <li>• <code>find -name '*.ch'   xargs grep -E 'expre'</code></li> <li>• <code>find -type f -print0   xargs -r0 grep -F 'ejemplo'</code></li> <li>• <code>find -maxdepth 1 -type f   xargs grep -F 'ejemplo'</code></li> <li>• <code>find -maxdepth 1 -type d   while read dir; do echo \$dir; echo cmd2; done</code></li> <li>• <code>find -type f ! -perm -444</code></li> <li>• <code>find -type d ! -perm -111</code></li> <li>• <code>locate -r 'file[/]?*.txt'</code></li> <li>• <code>look referencia</code></li> <li>• <code>grep - -color referencia /usr/share/dict/palabras</code></li> </ul>	<p>listado de directorio rápido</p> <p>Listar archivos por fecha. Ver también <code>newest</code></p> <p>Imprimir 9 columnas en ancho de la terminal</p> <p>Buscar 'expre' en este directorio y subdirectorios. Ver también <code>findrepo</code></p> <p>Buscar 'ejemplo' en todos los archivos regulares en este directorio y subdirectorios</p> <p>Buscar 'ejemplo' en todos los archivos regulares de este directorio</p> <p>Procesar cada elemento con muchos comandos (con un bucle while)</p> <p>Hallar archivos sin permiso general de lectura (util para sedes web)</p> <p>Hallar directorios sin permiso general de acceso (util para sedes web)</p> <p>Buscar nombres en indice en cache. Este re es igual a <code>glob *file*.txt</code></p> <p>Búsqueda rápida (ordenada) de prefijo en diccionario</p> <p>Resaltar ocurrencias de expresión regular en diccionario</p>
archivos	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <code>gpg -c file</code></li> <li>• <code>gpg file.gpg</code></li> <li>• <code>tar -c dir/   bzip2 &gt; dir.tar.bz2</code></li> <li>• <code>bzip2 -dc dir.tar.bz2   tar -x</code></li> <li>• <code>tar -c dir/   gzip   gpg -c   ssh user@remoto 'dd of=dir.tar.gz.gpg'</code></li> <li>• <code>find dir/ -name '*.txt'   tar -c - -files-from=-   bzip2 &gt; dir.txt.tar.bz2</code></li> <li>• <code>find dir/ -name '*.txt'   xargs cp -a - -target-directory=dir.txt/ - -parents</code> ( <code>tar -c /dire/de/copiame</code> )   ( <code>cd /este/dir/ &amp;&amp; tar -x -p</code> ) ( <code>cd /dire/de/copiame &amp;&amp; tar -c .</code> )   ( <code>cd /este/dir/ &amp;&amp; tar -x -p</code> ) ( <code>tar -c /dire/de/copiame</code> )   <code>ssh -C user@remoto 'cd /este/dir/ &amp;&amp; tar -x -p'</code> <code>dd bs=1M if=/dev/hda   gzip   ssh user@remoto 'dd of=hda.gz'</code></li> </ul>	<p>Encriptar archivo</p> <p>Desencriptar archivo</p> <p>Crear archivo compacto de dir/</p> <p>Extraer archivo compacto (usar <code>gzip</code> en vez de <code>bzip2</code> para archivos <code>tar.gz</code> )</p> <p>Crear compactado encriptado de dir/ en equipo remoto</p> <p>Crear compactado de subconjunto de dir/ y subdirectorios</p> <p>Copiar subconjunto de dir/ y subdirectorios</p> <p>Copiar (con permisos) directorio <code>copiame/</code> a directorio <code>/este/dir/</code></p> <p>Copiar (con permisos) contenido del directorio <code>copiame/</code> a directorio <code>/este/dir/</code></p> <p>Copiar (con permisos) directorio <code>copiame/</code> a directorio remoto <code>/este/dir/</code></p> <p>Respaldo de disco duro en equipo remoto</p>
rsync (Usar la opción - -dry-run para probarlo)	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <code>rsync -P rsync://rsync.servidor.com/ruta/a/archivo</code></li> <li>• <code>rsync - -bwlimit=1000 desdearchivo alarchivo</code></li> <li>• <code>rsync -az -e ssh - -delete ~/public_html/ remoto.com:~/public_html'</code></li> <li>• <code>rsync -auz -e ssh remote:/dir/ . &amp;&amp; rsync -auz -e ssh . remote:/dir/</code></li> </ul>	<p>Obtenerr solo diffs. Repetir muchas veces para descargas conflictivas</p> <p>Copia local con taza límite. Parecido a nice para E/S (I/O)</p> <p>Espejo de sede web (usando compresión y encriptado)</p> <p>Sincronizando directorio actual con uno remoto</p>
wget (herramienta de descargas multiuso)	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <code>cd cmdline &amp;&amp; wget -nd -pHEKk http://www.pixelbeat.org/cmdline.html</code></li> <li>• <code>wget -c http://www.ejemplo.com/largo.archivo</code></li> <li>• <code>wget -r -nd -np -l1 -A '*.jpg' http://www.ejemplo.com/</code></li> <li>• <code>wget ftp://remoto/archivo[1-9].iso/</code></li> <li>• <code>wget -q -O- http://www.pixelbeat.org/timeline.html   grep 'a href'   head</code></li> <li>• <code>wget 'wget url'   at 01:00</code></li> <li>• <code>wget - -limit-rate=20k url</code></li> <li>• <code>wget -nv - -spider - -force-html -i bookmarks.html</code></li> <li>• <code>wget - -mirror http://www.ejemplo.com/</code></li> </ul>	<p>Guardar en directorio actual una versión navegable de una página web</p> <p>Retomar descarga de un archivo parcialmente descargado</p> <p>Descargar una serie de archivos en el directorio actual</p> <p>FTP permite globalizaciones directas</p> <p>Procesando directamente la salida</p> <p>Descargar la url a 1AM al directorio en que esté</p> <p>Hacer descargas de baja prioridad (en este caso, no exceder los 20KB/s)</p> <p>Revisando los enlaces de una página</p> <p>Actualizar eficientemente una copia local de una página web (útil si usamos cron)</p>
redes (Nota los comandos <code>ifconfig</code> , <code>route</code> , <code>mii-tool</code> , <code>nslookup</code> son obsoletos)	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <code>ethtool interface</code></li> <li>• <code>ip link show</code></li> <li>• <code>ip link set dev eth0 name wan</code></li> <li>• <code>ip addr add 1.2.3.4/24 brd + dev eth0</code></li> <li>• <code>ip link set dev interface up</code></li> <li>• <code>ip route add default via 1.2.3.254</code></li> <li>• <code>tc qdisc add dev lo root handle 1:0 netem delay 20msec</code></li> <li>• <code>tc qdisc del dev lo root</code></li> <li>• <code>host pixelbeat.org</code></li> <li>• <code>hostname -i</code></li> <li>• <code>netstat -tupl</code></li> <li>• <code>netstat -tup</code></li> </ul>	<p>Listar estado de interfase</p> <p>Listar interfaces</p> <p>Renombrar <code>eth0</code> a <code>wan</code></p> <p>Agregar ip y máscara (255.255.255.0)</p> <p>Subir (o bajar) la interfase</p> <p>Establecer 1.2.3.254 como valor por omisión para la puerta de enlace.</p> <p>Agregarle 20ms de espera al dispositivo de retorno (para hacer pruebas)</p> <p>Quitar la espera agregada antes.</p> <p>Obtener la dirección ip para el dominio o al revés</p> <p>Obtener la dirección ip local (equivalente al anfitrión 'hostname')</p> <p>Listar los servicios de internet de un sistema</p> <p>Listar las conexiones activas de/hacia un sistema</p>
windows (nota samba es el paquete que permite todos estos comandos de redes de windows )	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <code>smbtree</code></li> <li>• <code>nmblookup -A 1.2.3.4</code></li> <li>• <code>smbclient -L windows.box</code></li> <li>• <code>mount -t smbfs -o fmask=666,guest //windows.box/share /mnt/share</code></li> <li>• <code>echo 'mensaje'   smbclient -M windows_box</code></li> </ul>	<p>Hallar equipos windows. Ver también <code>findsmb</code></p> <p>Hallar el nombre (netbios) de windows asociado con la dirección ip</p> <p>Listar archivos compartidos en equipos windows o servidor samba</p> <p>Montar un directorio compartido</p> <p>Enviar mensaje emergente al equipo windows (desactivado por omisión en XP sp2)</p>
math	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <code>echo '(1 + sqrt(5))/2'   bc -l</code></li> <li>• <code>echo 'obase=16; ibase=10; 64206'   bc</code></li> <li>• <code>echo '\$((0x2dec))'</code></li> <li>• <code>echo 'pad=20; min=64; (100*106)/((pad+min)*8)'   bc</code></li> <li>• <code>echo 'pad=20; min=64; print (100E6)/((pad+min)*8)'   python</code></li> <li>• <code>echo 'pad=20; plot [64:1518] (100*10*6)/((pad+x)*8)'   gnuplot -persist</code></li> <li>• <code>seq 100   (tr '\n' +; echo 0)   bc</code></li> </ul>	<p>Cuentas rápidas (Calcular <math>\zeta</math>). Ver también <code>bc</code></p> <p>Conversiones de base (decimal a hexadecimal)</p> <p>Conversiones de base (hex a dec) ((expansión aritmética del shell))</p> <p>Mas complejo (int) x.ej. Ejemplo: tasa máxima de paquetes FastE</p> <p>Python maneja notación científica</p> <p>Graficar tasa de paquetes FastE vs. tamaño de paquetes</p> <p>Agregar una columna de números. Ver también <code>add</code> y <code>funcpy</code></p>



información del sistema (Ver también sysinfo)		
•	hdparm -i /dev/hda	Ver informe sobre partición hda
•	hdparm -tT /dev/hda	Hacer una prueba de velocidad de lectura en partición hda
•	badblocks -s /dev/hda	Hallar bloques ilegibles en partición hda
•	mount   column -t	Ver particiones montadas en el sistema (y alinear la salida)
•	cat /proc/partitions	Ver todas las particiones registradas en el sistema
•	grep MemTotal /proc/meminfo	Ver el total de RAM que registra el sistema
•	grep "model name/proc/cpuinfo	Ver informe de CPU(s)
•	lspci -tv	Ver informe de PCI
•	lsusb -tv	Ver informe de USB
interactivo		
•	mc	Poderoso administrador de archivos que permite navegar por rpm, tar, ftp, ssh, ...
•	screen	Terminales virtuales con capacidad de reacomodamiento, ...
•	links	Navegador web
•	gnuplot	Graficos interactivos/ programables
•	octave	Entorno parecido a Matlab
Miscellaneous		
•	alias hd='od -Ax -tx1z -v'	Práctico vuelco hexa. (uso x.ej.: • hd /proc/self/cmdline   less)
•	alias realpath='readlink -f'	Canonicalizar ruta. (uso x.ej.: • realpath ~/./.\$USER)
•	set   grep \$USER	Buscar en el entorno actual
•	touch -c -t 0304050607 archivo	Asignarle a archivo la fecha (AAMMDDhhmm)
•	python -m SimpleHTTPServer	Serve current directory tree at http://\$HOSTNAME:8000/



# Apéndice D

## Notas sobre el editor *vi*, *vim*, *gvim*

Hay varios tutoriales en la red, sobre *vi* y *vim*.

Durante la edición de un fichero con el editor "vi" ("vim") se puede estar en dos "modos" de trabajo: **modo de inclusión de texto** y **modo de emisión de comandos**. Lo habitual es estar pasando constantemente de un modo a otro. La mayoría de los comandos se emiten con las teclas "normales", lo que hace a "vi" ("vim") independiente del tipo de teclado que se use. Es frecuente que al emitir un comando se entre automáticamente en modo de texto; esto se indica mas abajo con la clave [TEXTO] tras la información del comando en cuestión.

### D.1. Comandos "vi" ("vim") de uso frecuente

<b>ESC</b>	Abandonar el modo de inclusión de texto para volver al modo de comandos; también se usa para cancelar comandos. (Usarlo en caso de duda)
<b>Cntl-F</b>	Avanzar una pagina hacia adelante
<b>Cntl-B</b>	Avanzar una pagina hacia atrás
<b>Cntl-L</b>	Refrescar la pantalla
<b>G</b>	Cursor al final del fichero
<b>1G</b>	Cursor al principio del fichero
<b>\$</b>	Cursor al final de la linea
<b>0 (cero)</b>	Cursor al principio de la linea

<b>a</b>	Añadir texto a continuacion del cursor [TEXTO]
<b>i</b>	Insertar texto en la posicion del cursor [TEXTO]
<b>A</b>	Añadir texto al final de la linea [TEXTO]
<b>I</b>	Insertar texto al principio de la linea [TEXTO]
<b>o</b>	Añadir una linea debajo de la del cursor [TEXTO]
<b>O</b>	Añadir una linea encima de la del cursor [TEXTO]
<b>u</b>	Deshacer el último cambio realizado
<b>:red</b>	Rehace los cambios deshechos con "u" o ":u"
<b>x</b>	Borrar un caracter (y ponerlo automaticamente en el ALMACEN)
<b>D</b>	Borrar el resto de la linea (a la derecha del cursor)
<b>dw</b>	Borrar una palabra (hasta el primer blanco a la dcha. del cursor)
<b>dd</b>	Borrar la linea entera
<b>8x</b>	Borrar 8 caracteres
<b>2dw</b>	Borrar 2 palabras
<b>7dd</b>	Borrar 7 lineas
<b>p</b>	Poner el contenido del ALMACEN temporal a continuacion del cursor
<b>P</b>	Poner el contenido del ALMACEN temporal antes del cursor
<b>s</b>	Substituir un caracter por texto [TEXTO]
<b>15s</b>	Substituir 15 caracteres por texto [TEXTO]
<b>r</b>	Substituir un solo caracter por otro nuevo, sin entrar en modo de TEXTO
<b>R</b>	Sobreescribir [TEXTO]
<b>J</b>	Unir la linea del cursor y la siguiente
<b>i[ENTER]</b>	Romper una linea en dos
<b>.</b>	Repetir el último cambio realizado
<b>yy</b>	Poner la linea presente en el almacen temporal
<b>5yy</b>	Poner cinco lineas en el almacen
<b>:w</b>	Guardar en el fichero que se esta editando los cambios realizados (Aconsejable ejecutarlo de vez en cuando)
<b>:w!</b>	Idem, forzandolo si fuese necesario.
<b>:w Fichero</b>	Guardar en el fichero "Fichero"
<b>:wq</b>	Guardar y salir de "vi".
<b>:wq!</b>	Idem, forzandolo si fuese necesario.

NOTA: Cada vez que se borra texto, el texto borrado pasa a un ALMACEN temporal, de donde elimina lo que estuviese almacenado previamente.

<b>:q</b>	Salir de "vi", si no se han realizado cambios desde la última vez que se han salvado.
<b>:q!</b>	Salir de "vi". <sup>en</sup> todo caso. No se guardan aquellos cambios que no se hayan salvado.
<b>:set nu</b>	Visualizar los numeros de las lineas
<b>:set nonu</b>	Ocultar los numeros de las lineas
<b>+</b>	Ir a la linea siguiente
<b>-</b>	Ir a la linea anterior
<b>:+8</b>	Ir a la linea que esta 8 puestos más abajo
<b>:-9</b>	Ir a la linea que esta 9 puestos más arriba
<b>:6</b>	Ir a la linea numero 6
<b>ma</b>	Marcar la linea del cursor con la etiqueta 'a'. (Sólo puede usarse una letra)
<b>'a</b>	Ir a la linea marcada con 'a'.
<b>:\$</b>	Ir a la última linea del fichero, "\$".
<b>:P,U d</b>	Borrar las lineas entre P y U, ambas incluidas. P y U son identificadores de lineas, es decir, numeros de lineas o etiquetas. Ejemplos: :6,'a d borrar las lineas entre la "6" la 'a' :'a,'b d borrar las lineas entre la 'a' y la "b" :'a,\$ d borrar las lineas desde 'a' hasta el final
<b>:P,U w Fichero</b>	Escribir en el fichero "Fichero" las lineas comprendidas entre P y U, ambas incluidas
<b>:r Fichero</b>	Leer el contenido del fichero "Fichero" y ponerlo a continuacion de la linea del cursor.

<b>/texto/</b> <b>?texto?</b> <b>n</b> <b>N</b>	Buscar, hacia adelante, la aparicion de "texto". Buscarlo hacia atras. Continuar la busqueda en la direccion elegida. Continuar la busqueda en la direccion opuesta. /i.ad/ busca iXad, donde X es cualquier caracter /i...ad/ busca iXXad, donde XX son dos caracteres cualesquiera
<b>:P,U s/texto viejo/texto nuevo/</b>	Substituir texto desde las lineas P a U; solo la primera vez que aparezca en cada linea. Ejemplos: :1,\$ s/hola/adios/ substituir el primer "hola" de cada linea del fichero por 'adios'
<b>:P,U s/texto viejo/texto nuevo/g</b>	Substituir texto desde las lineas P a U; todas las veces que aparezca. : 'a,\$ s/hola/adios/g substituir todos los "hola" por 'adios' desde la linea marcada 'a' hasta el final
<b>:set ic</b>	Ignorar mayusculas/minusculas en busquedas y substituciones
<b>:set noic</b>	No ignorarlas
<b>:set ai</b>	Auto-margen: cada nueva linea aparece con el mismo margen que la linea anterior. (Util cuando se escriben ficheros FORTRAN)
<b>:set noai</b>	No auto-margen.
<b>abb ABREV texto</b>	Definicion de una abreviatura (ABREV en este caso) para "texto"
<b>&gt;&gt;</b>	Desplaza una linea hacia la derecha 5>> Que hace esto ?
<b>&lt;&lt;</b>	Desplaza una linea hacia la izquierda