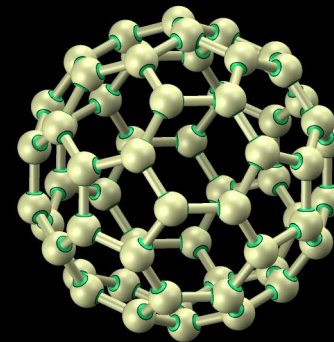




Fundamentos de Mecánica Cuántica



Principios de Estructura de la Materia

Unidad 1: MC-Fundamentos

Sigfrido Escalante Tovar
feb-2020



Energía y estructura

- La estructura atómica
- La estructura electrónica
- La estructura molecular
- La estructura de los sólidos (iónicos, metálicos y moleculares)
- La estructura de los líquidos
- La estructura de los nanosistemas
- La estructura de las biomoléculas



Densidad electrónica en NaCl

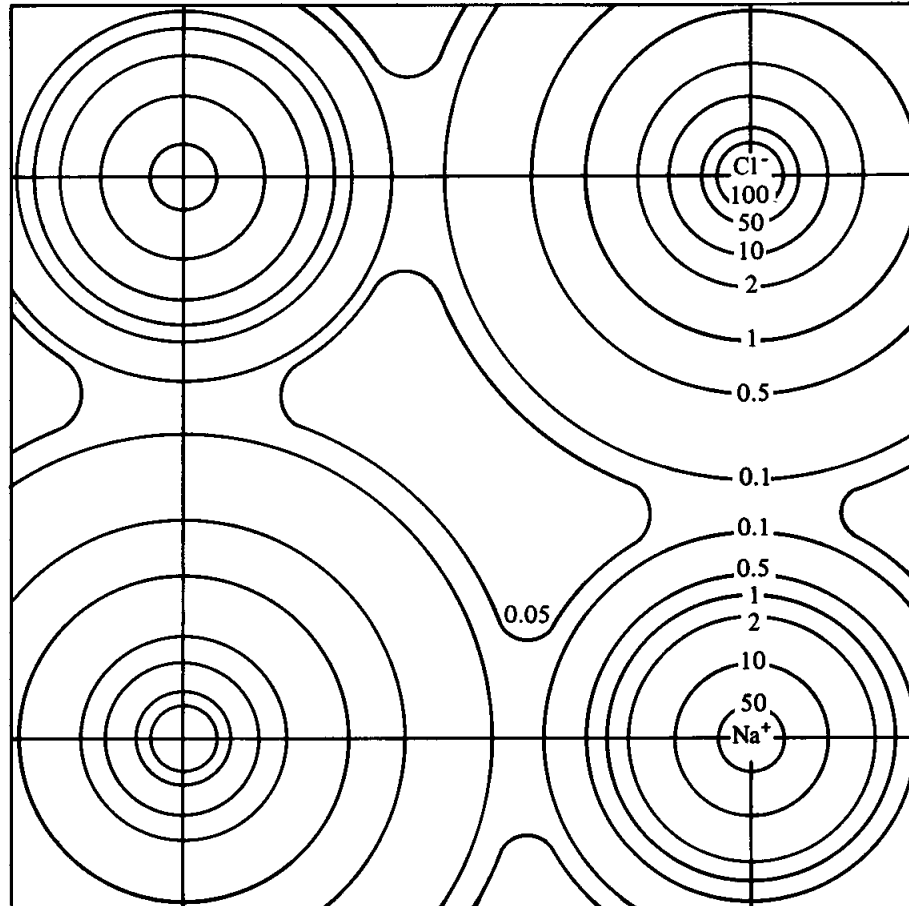
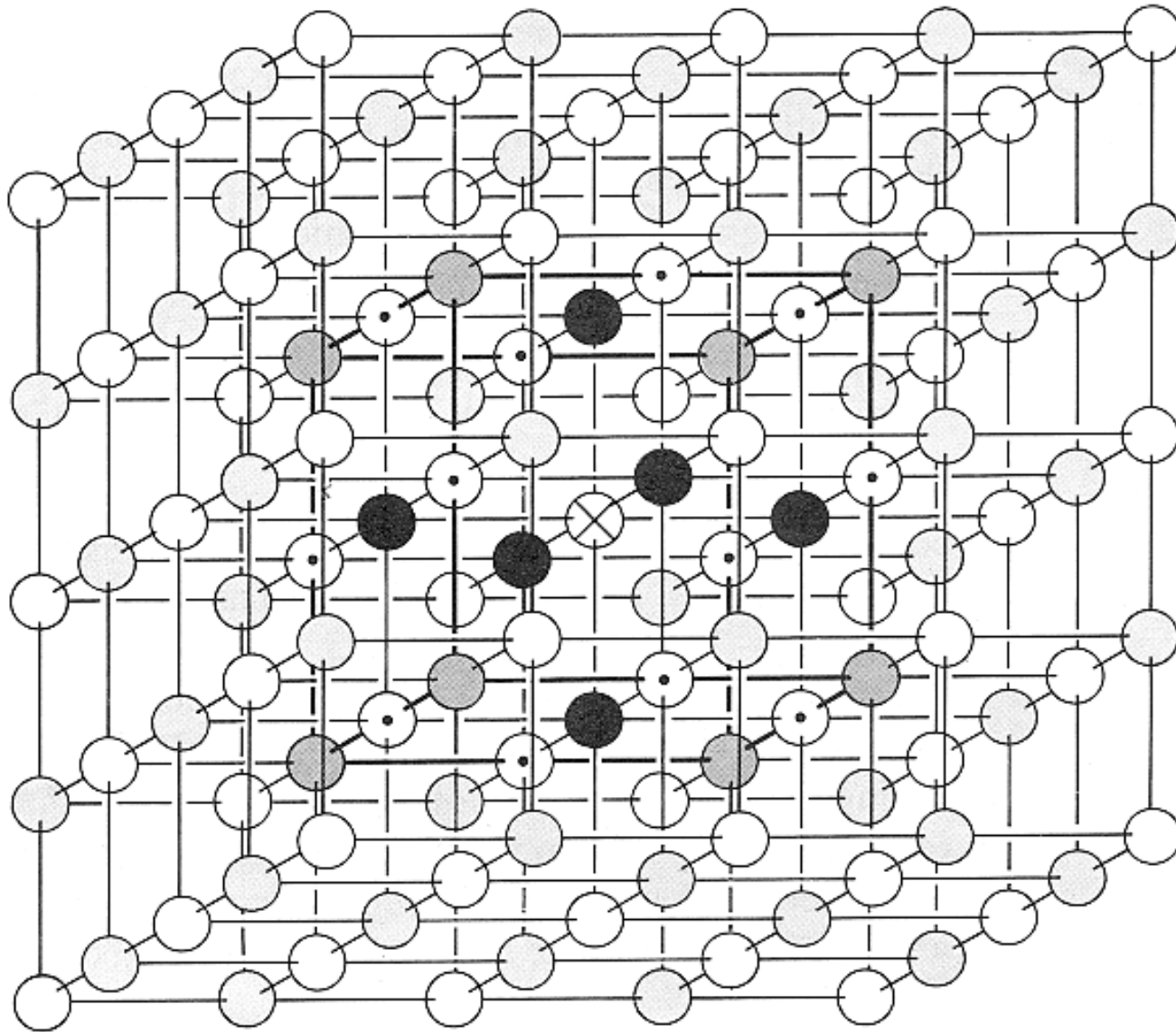


Fig. 4.10 Electron density contours in sodium chloride. Numbers indicate the electron density (electrons $\text{\AA}^{-3} = 10^{-6}$ electrons pm^{-3}) along each contour line. The “boundary” of each ion is defined as the minimum in electron density between the ions. The internuclear distance is 281 pm (= 2.81 \AA). [Modified from Schoknecht, G. Z. *Naturforsch.* **1957**, *12A*, 983. Reproduced with permission.]

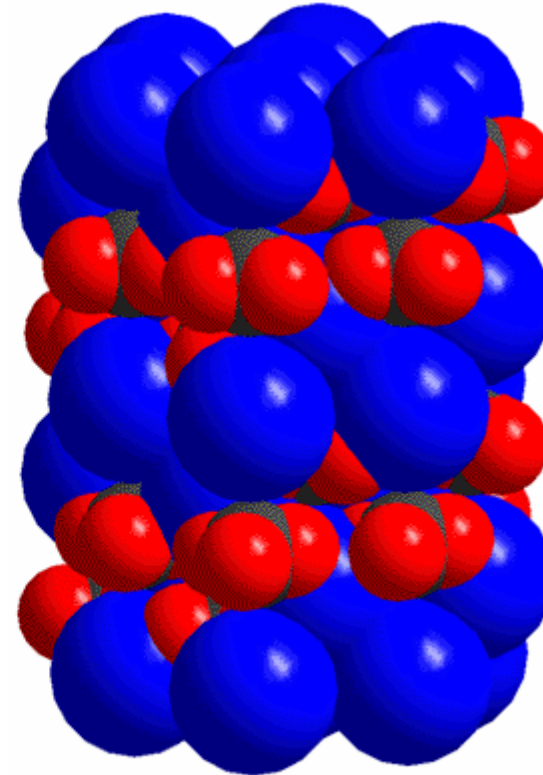
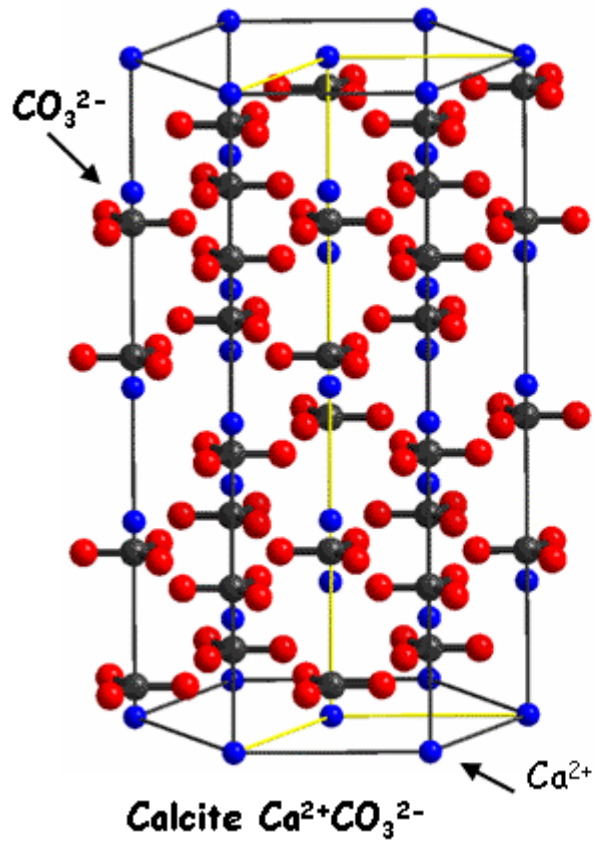


La malla cúbica



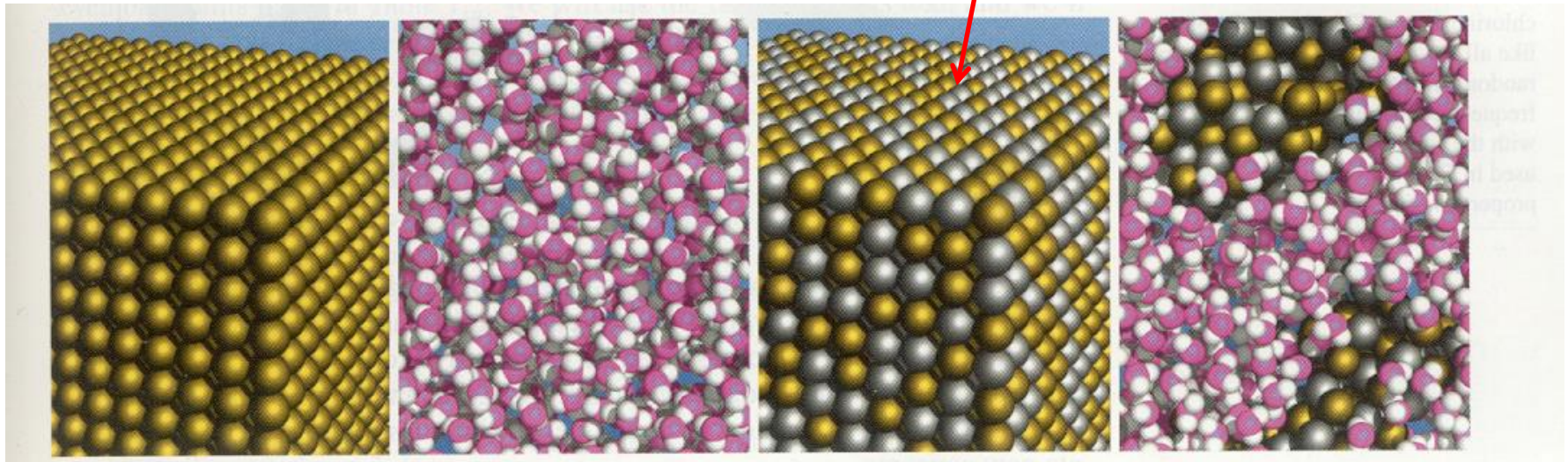


Estructura de la calcita





Aleaciones metálicas



Au

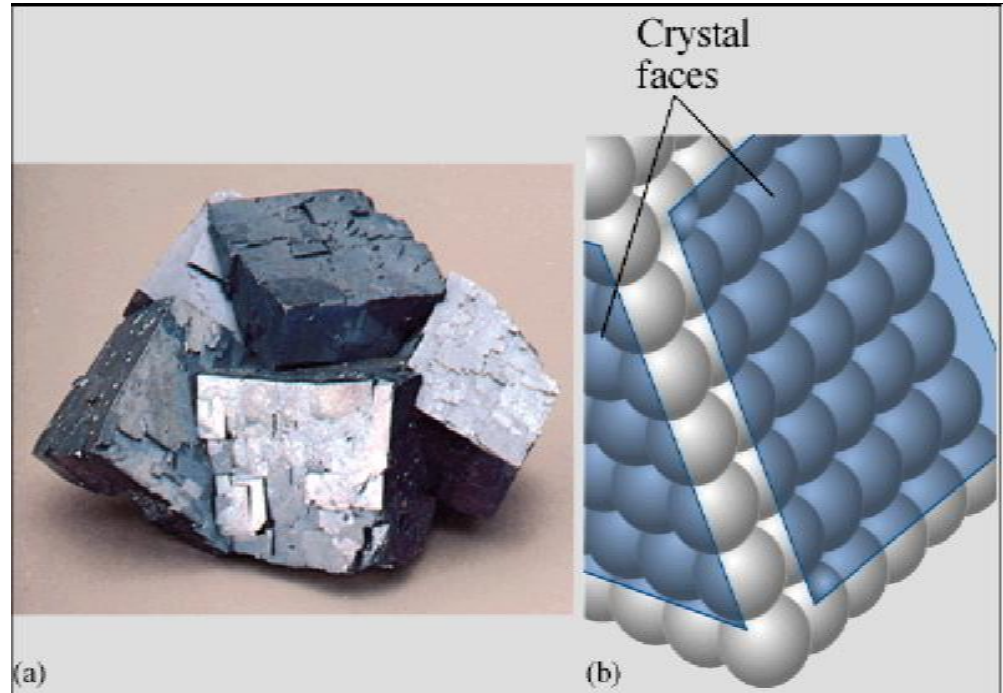
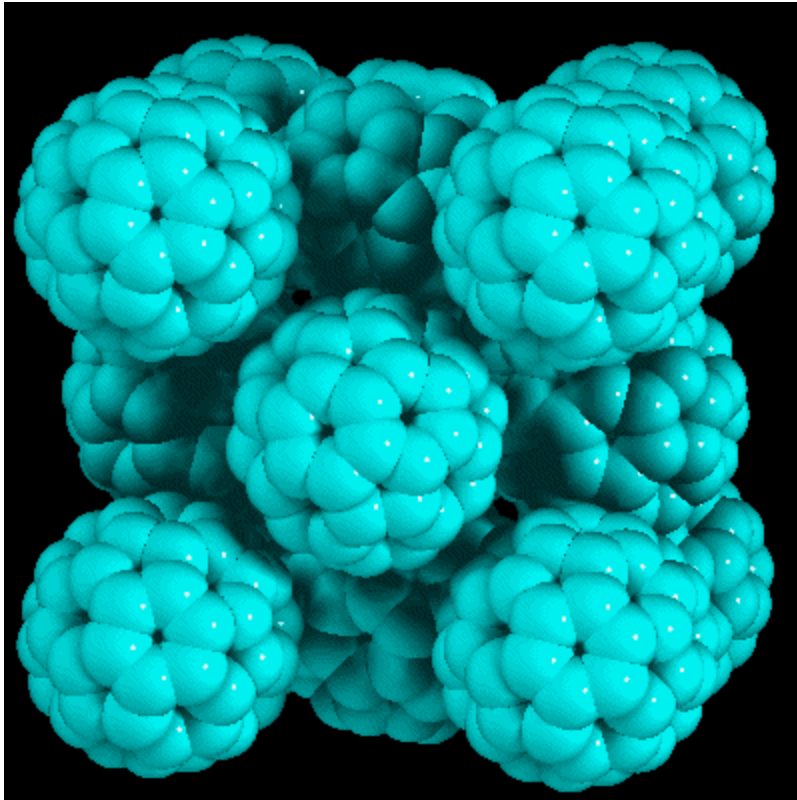
H₂O

AuAg

AuAg-H₂O



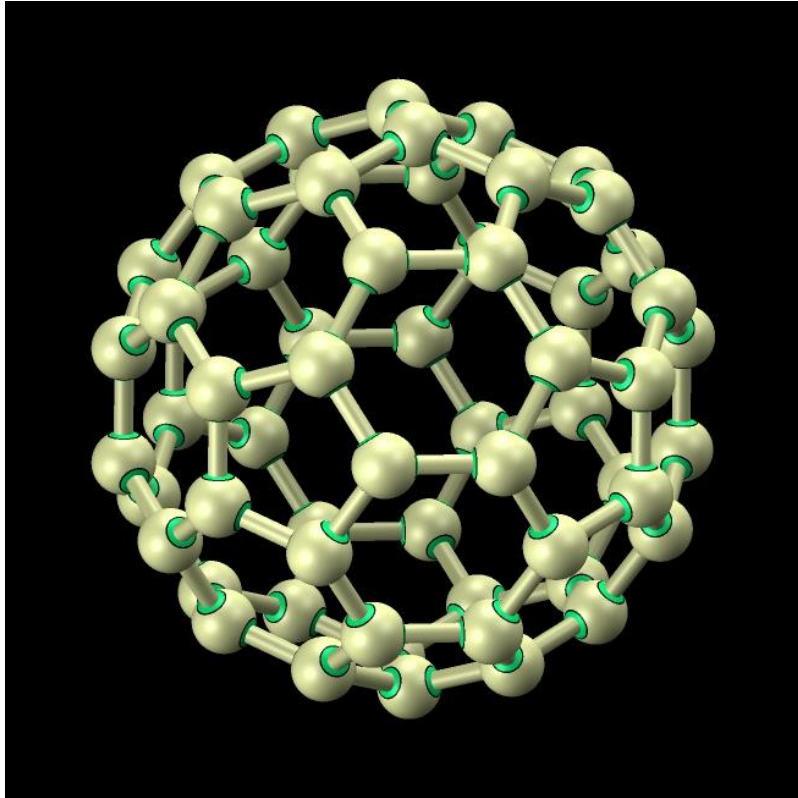
Sólidos moleculares y metálicos



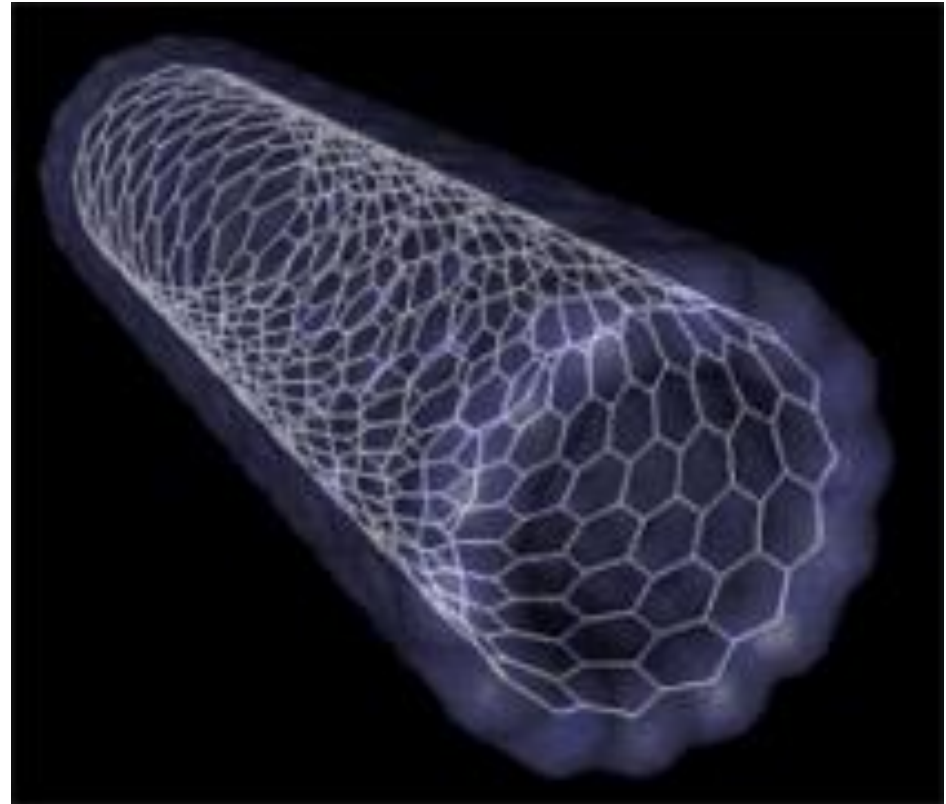
http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qg/Solidos_c7.pdf



El carbón y sus alótopos



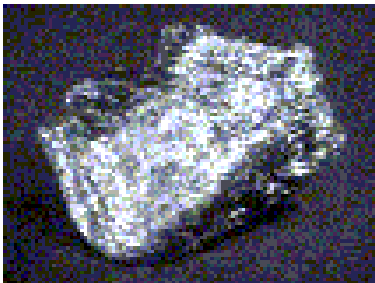
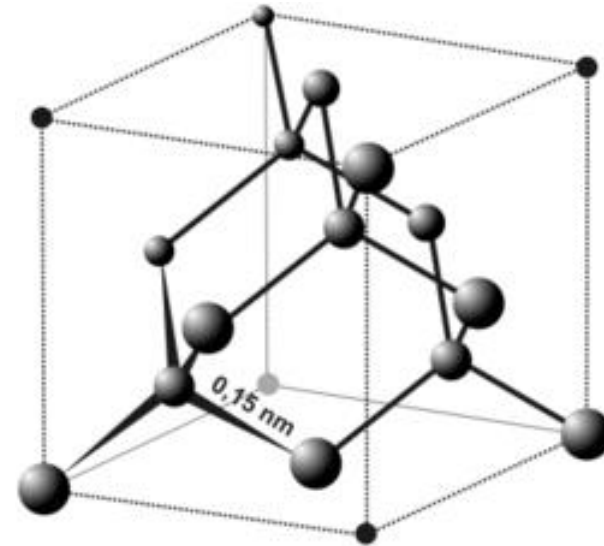
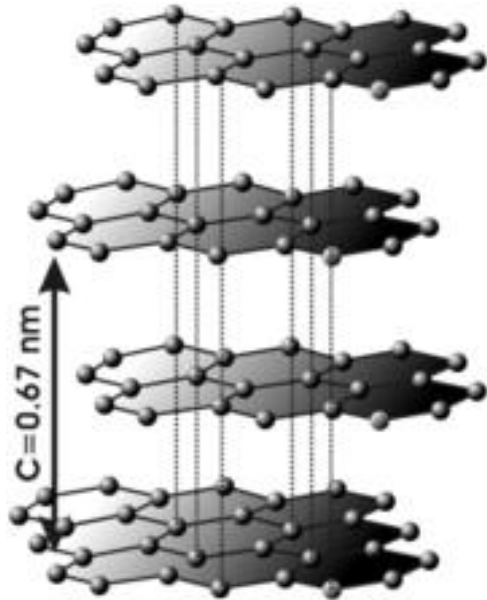
Fullereno C_{60}



Nanotubo de carbono



Alótropos de carbono



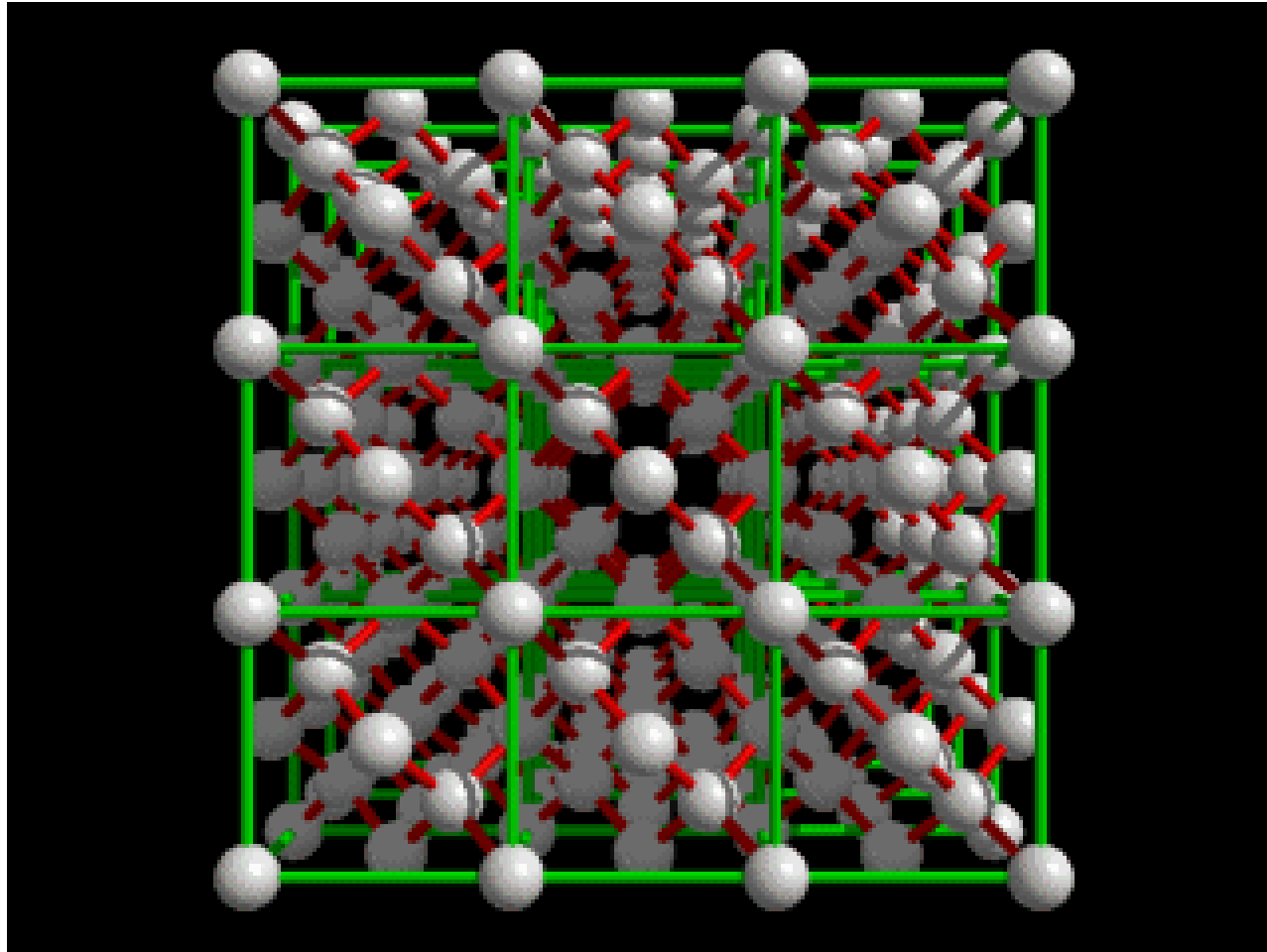
grafito



diamante



El diamante





Dos paradigmas de la química

- J. H. van't Hoff y J. A. LeBel 1874
Carbono tetracoordinado tetraédrico

- G. N. Lewis 1916
La regla del octeto



La ecuación de Schrodinger

La ecuación dependiente del tiempo

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \mathcal{V} \right\} \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$$

La ecuación independiente del tiempo

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + \mathcal{V} \right\} \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$



Los postulados de la mecánica cuántica

Primer postulado:

Cualquier estado de un sistema dinámico de N partículas es descrito por una función de las coordenadas espaciales y del tiempo:

$$\Psi (q_1, q_2, q_3, \dots q_{3N}, t)$$

La función Ψ es llamada *función estado* o *función de onda* y contiene toda la información que puede ser determinada para el sistema.

La cantidad $\Psi^* \Psi d\tau$ es proporcional a la probabilidad de encontrar a las partículas en un espacio $v+dv$ a un tiempo dado.

Para describir electrones, se requiere que la función Ψ deba ser continua, monovaluada, cuadrado integrable, antisimétrica y normalizada.



Los postulados ...

Segundo postulado:

Para cada propiedad observable del sistema existe un operador lineal hermitiano \mathbf{A} tal que:

$$\int \Psi^* \mathbf{A} \Psi \, d\tau = \int \Psi (\mathbf{A} \Psi)^* \, d\tau$$

Este requisito emerge de la necesidad de que todos los valores promedio de cantidades físicas sean números reales, es decir:

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle^*$$



Los postulados ...

Tercer postulado:

Los únicos posibles valores que pueden resultar de mediciones del observable físico A es el valor propio: a .

$$\mathbf{A}\Psi_i = a\Psi_i$$

A es el operador correspondiente a la propiedad A .

Cuarto postulado:

Si $\Psi(q,t)$ es una función de onda normalizada de un sistema al tiempo t , entonces el valor promedio o valor esperado de un observable físico A al tiempo t es:

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \mathbf{A} \Psi \, d\tau$$



Los postulados de la mecánica cuántica

Quinto postulado:

La evolución en el tiempo del estado de un sistema sin perturbar está dado por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \mathcal{V} \right\} \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t}$$



La ecuación relativista de Dirac

$$\left(\alpha_0 mc^2 + \sum_{j=1}^3 \alpha_j p_j c \right) \psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\mathbf{x}, t)$$

Matrices de Dirac

Función de onda que depende
de las coordenadas espaciales y del tiempo



Relaciones de incertidumbre

- Heisenberg propuso este principio en 1927 aplicable a variables conjugadas.
 - $(\Delta x)(\Delta p_x) \geq \hbar/2$
 - $(\Delta \alpha)(\Delta L_\alpha) \geq \hbar/2$
 - $(\Delta E)(\Delta t) \geq \hbar/2$
- Las expresiones entre los paréntesis se refieren a la desviación estándar o incertidumbre del operador mecánico cuántico correspondiente.



Principio de antisimetría

- Propuesto por W. Pauli en 1940.
- Una función antisimétrica cambia de signo ante el intercambio de dos partículas idénticas, una función simétrica no lo cambia.

$$\textit{Antisimétrica: } \psi(1,2) = -\psi(2,1) \qquad \textit{Simétrica: } \psi(1,2) = \psi(2,1)$$

- Los sistemas compuestos por partículas idénticas con espín entero (**bosones**) deben estar descritos por funciones de onda simétricas.
- Los sistemas compuestos por partículas idénticas con valores de espín no enteros múltiplos de $\frac{1}{2}$ (**fermiones**) deben estar descritos por funciones de onda antisimétricas.
- Los electrones, los protones y los neutrones son **fermiones**.
- De aquí se deriva el principio de exclusión de Pauli.



Funciones de onda antisimétricas, ejemplo: el helio

$$\Psi = \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix} = \chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_1(2)\chi_2(1)$$

Determinante de
Slater

donde χ_1 y χ_2 son:

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \phi_{1s}(n)\alpha(n) \\ \chi_2 &= \phi_{1s}(n)\beta(n) \end{aligned}$$

espín-orbitales:

la parte espacial ϕ_{1s}
multiplicada por
una función de espín
 $\alpha(n)$ ó $\beta(n)$

$$\Psi = A \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix} = A \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\alpha(1) & \phi_{1s}(1)\beta(1) \\ \phi_{1s}(2)\alpha(2) & \phi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} = 1s^2$$

factor de normalización

Los números entre paréntesis se refieren a los electrones 1 y 2 del helio



Funciones de onda antisimétricas, ejemplo: el litio

$$\Psi(1,2,3) = A \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\alpha(1) & \phi_{1s}(1)\beta(1) & \phi_{1s}(1)\alpha(1) \\ \phi_{1s}(2)\alpha(2) & \phi_{1s}(2)\beta(2) & \phi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \phi_{1s}(3)\alpha(3) & \phi_{1s}(3)\beta(3) & \phi_{1s}(3)\alpha(3) \end{vmatrix} = 1s^3 = \mathbf{! 0 !}$$

El determinante anterior se anula pues la primera y tercera filas se repiten.
Por eso al litio se le asigna una configuración: $1s^2 2s^1$:

$$\Psi(1,2,3) = A \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\alpha(1) & \phi_{1s}(1)\beta(1) & \phi_{2s}(1)\alpha(1) \\ \phi_{1s}(2)\alpha(2) & \phi_{1s}(2)\beta(2) & \phi_{2s}(2)\alpha(2) \\ \phi_{1s}(3)\alpha(3) & \phi_{1s}(3)\beta(3) & \phi_{2s}(3)\alpha(3) \end{vmatrix} = 1s^2 2s^1$$

Se concluye que: *en un mismo átomo, no puede haber dos electrones con sus cuatro números cuánticos iguales*, pues la función de onda y, por ende, su cuadrado se anularían lo que implica que la probabilidad de tener dos electrones con el mismo espín en cero.

El famoso principio de exclusión de Pauli es, como pueden ver, una consecuencia del principio de antisimetría.



Espín orbitales

Para 3 electrones:

$$\Psi(1,2,3) = A \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\alpha(1) & \phi_{1s}(1)\beta(1) & \phi_{2s}(1)\alpha(1) \\ \phi_{1s}(2)\alpha(2) & \phi_{1s}(2)\beta(2) & \phi_{2s}(2)\alpha(2) \\ \phi_{1s}(3)\alpha(3) & \phi_{1s}(3)\beta(3) & \phi_{2s}(3)\alpha(3) \end{vmatrix} = 1s^2 2s^1$$

en forma más compacta:

$$\Psi(1,2,3) = A \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \chi_3(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \chi_3(2) \\ \chi_1(3) & \chi_2(3) & \chi_3(3) \end{vmatrix}$$

Para N electrones:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & & \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix}$$



Sistemas polielectrónicos

$$\mathcal{H} = \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \dots + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots \right)$$

$$\Psi = \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \chi_3(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \chi_3(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \chi_1(3) & \chi_2(3) & \chi_3(3) & \dots & \chi_N(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \chi_3(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix}$$

La función de onda puede mejorarse si empleamos más determinantes.

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = C_0 D_0 + \sum_{\text{Simples}} C_S D_S + \sum_{\text{Dobles}} C_D D_D + \dots$$



Pero antes ...

Métodos basados en la mecánica cuántica

ab initio

Hartree-Fock (HF)

Moller-Plesset (MP2, MP3 ...) *

Interacción de configuraciones (CI)

Campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF)

Interacción de configuraciones multireferencial (MRCI)

Cúmulo acoplado (CC, CCSD(T))

Complete Active Space (CAS)

Monte Carlo cuántico (QMC)

Funcionales de la densidad (DFT)

LDA

GGA

Meta GGA ...

semiempíricos

-Huckel

-Extended Huckel (EH)

- Pariser-Parr-Pople (PPP)

- Cancelación completa del
traslape diferencial (CNDO)

- Cancelación modificada del
traslape diatómico (MNDO)

- Cancelación intermedia modificada
del traslape diferencial (MINDO)

- Cancelación intermedia del traslape
diferencial (INDO)

- Cancelación intermedia modificada
del traslape diferencial (MINDO)

- Cancelación intermedia del traslape
diferencial de Zerner (ZINDO, INDO/S)

- Austin Model 1 (AM1)

- Parametrization method 3 (PM3)

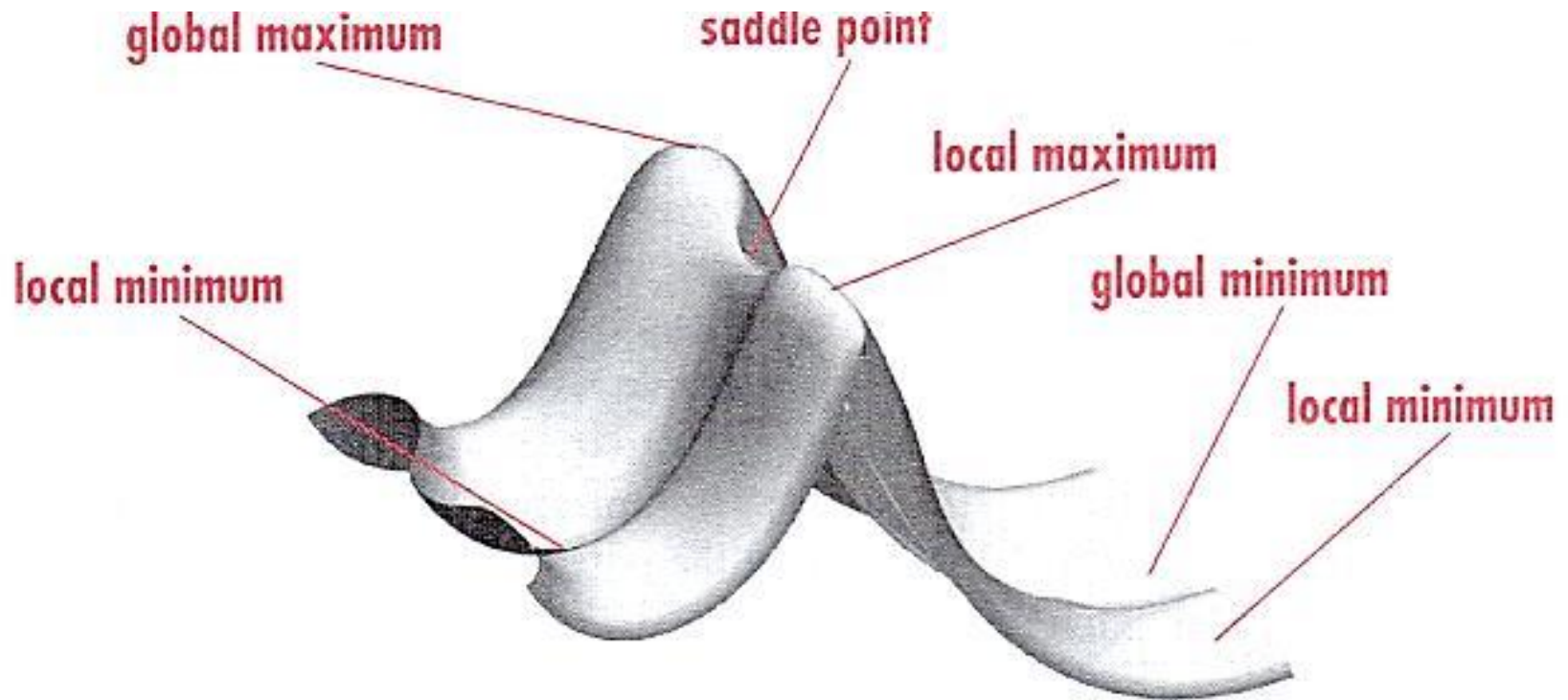
- ...

Existen otros más basados en la teoría del propagador
con los orbitales de Dyson, entre otros.



Superficies de energía potencial

Potential Energy Surface (PES)



2 grados de libertad



Puntos de silla

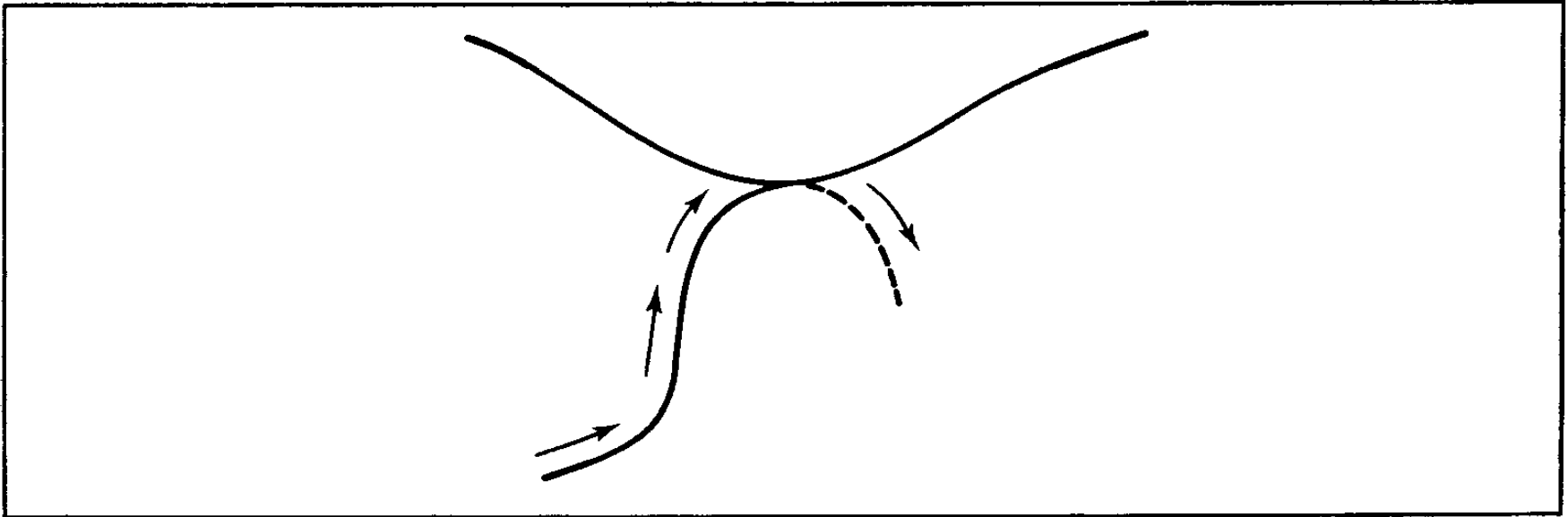


Fig. 5.20: The lowest-energy path from one minimum to another passes through a saddle point.

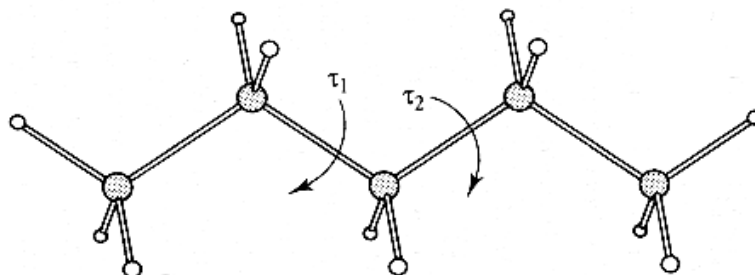
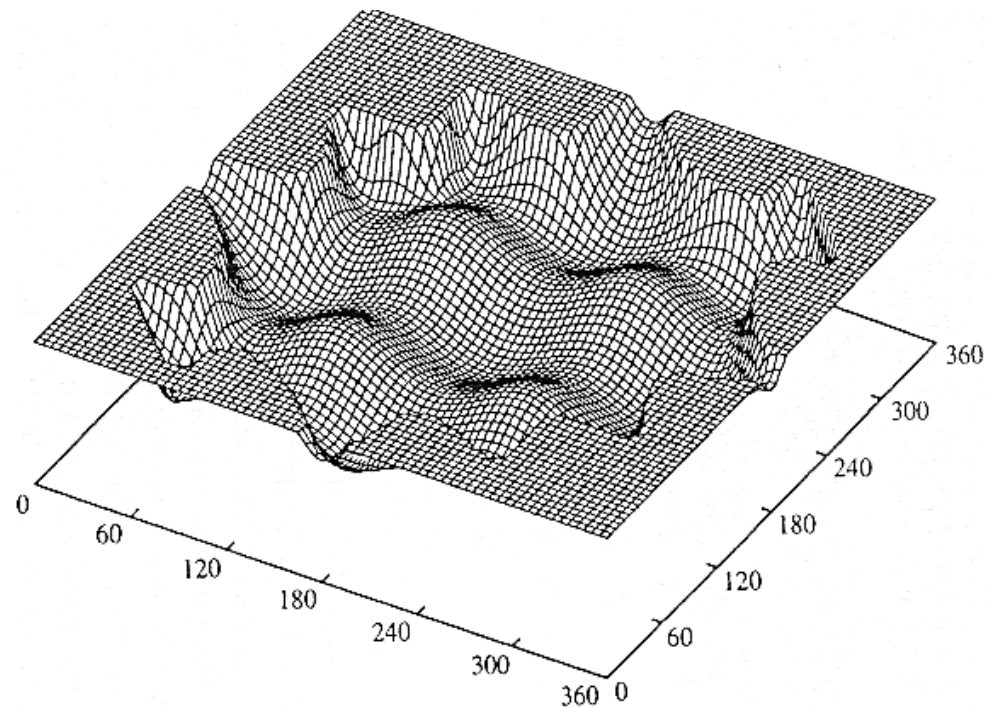
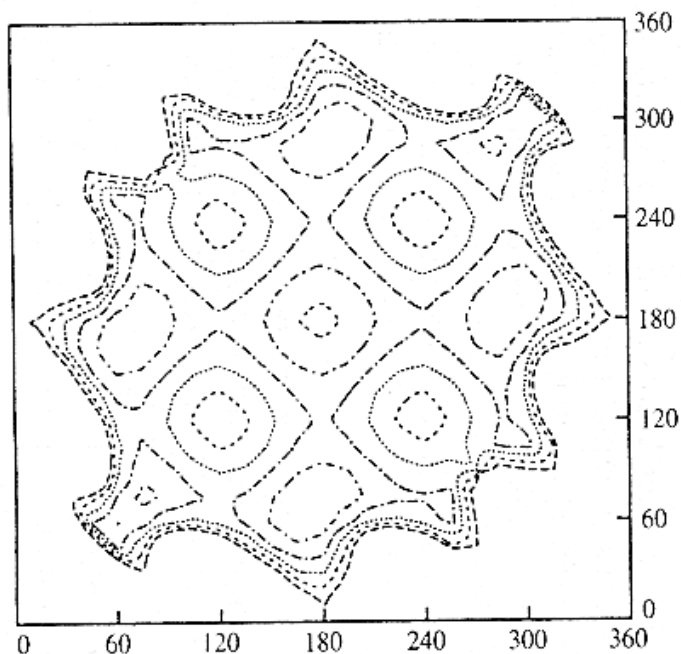
Una estructura de transición no es lo mismo que un estado de transición.

La primera es un máximo en la PES a lo largo de la ruta de reacción, la segunda es un pico en el perfil de energía libre de la reacción.

La primera es independiente de la temperatura, la segunda no.



La superficie de energía potencial





Mínimos y puntos de silla

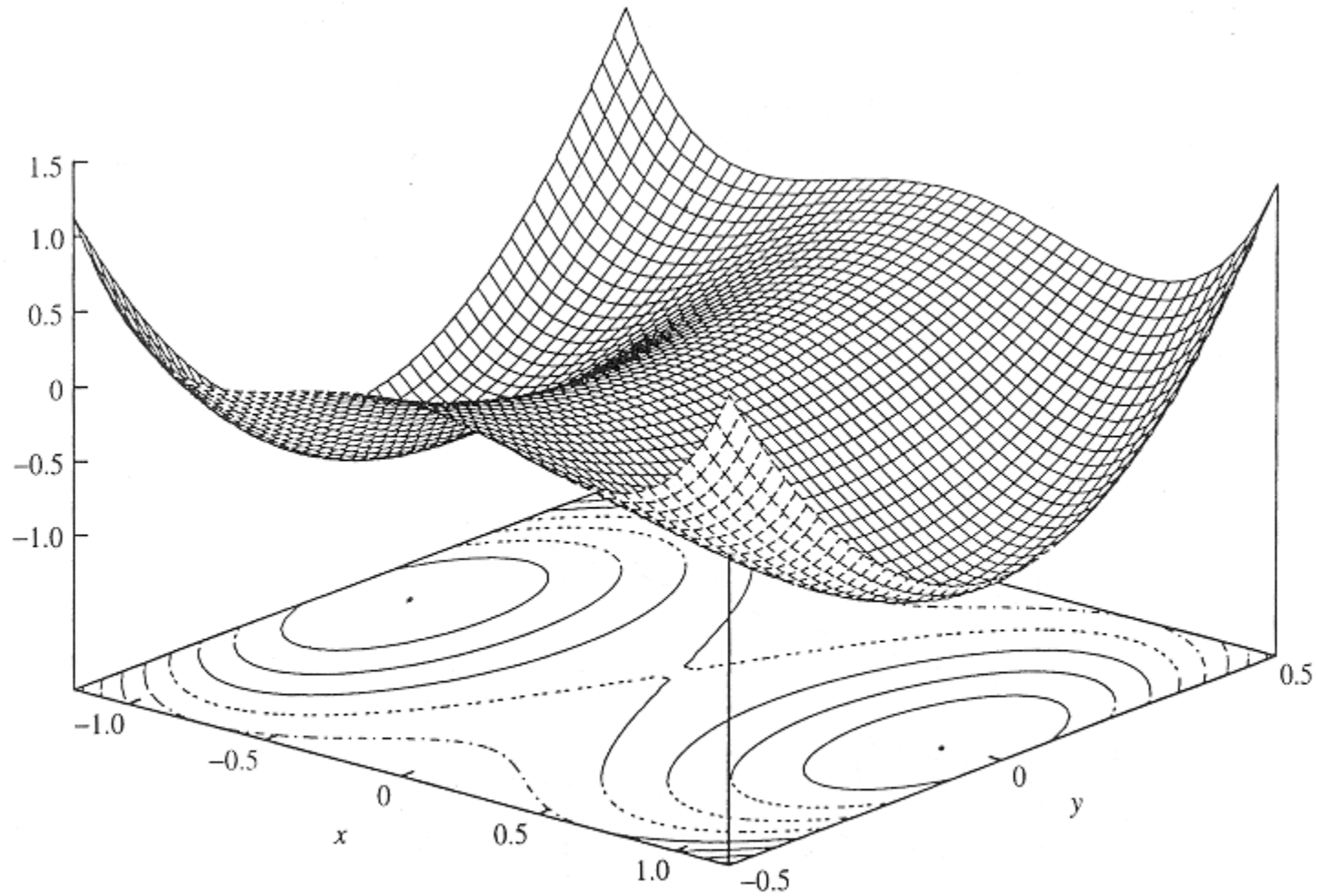
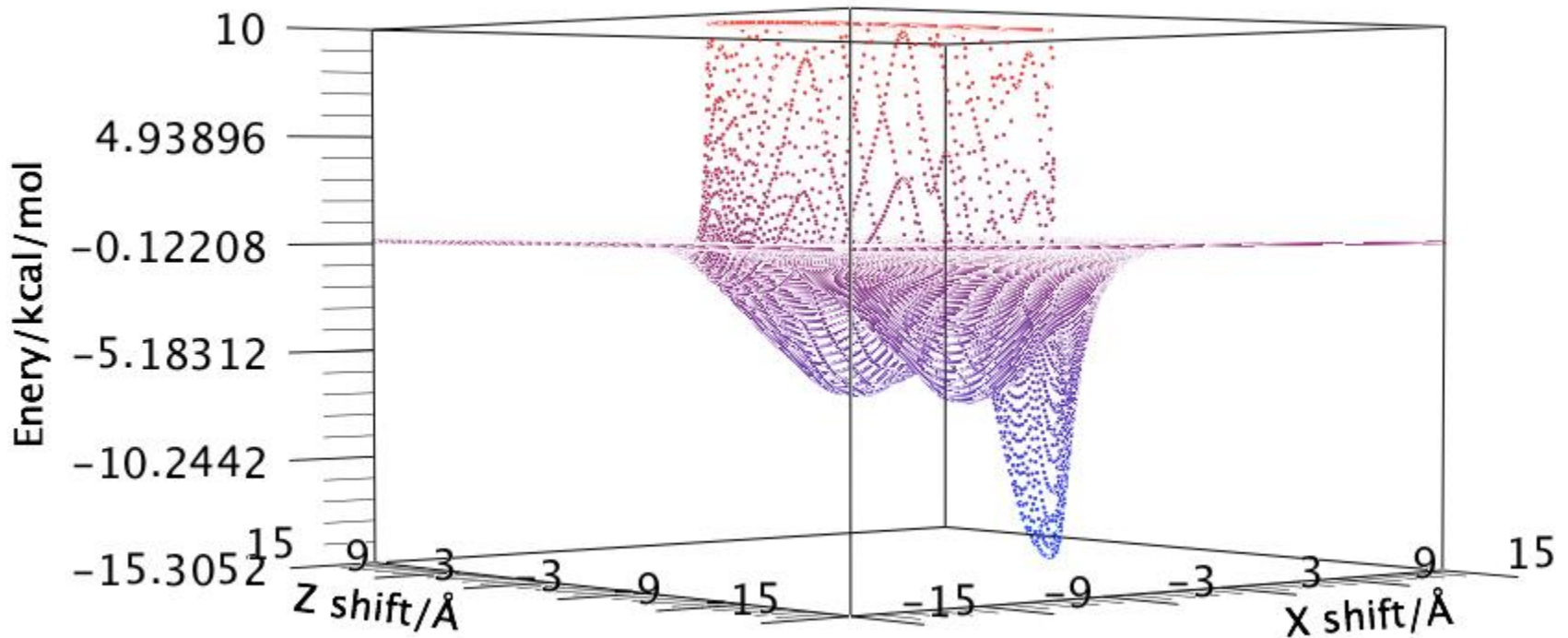
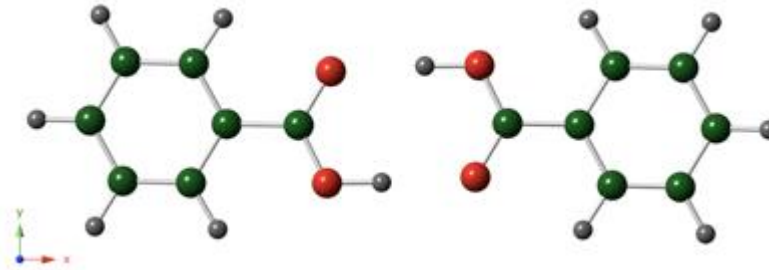


Fig. 5.24: The function $f(x,y) = x^4 + 4x^2y^2 - 2x^2 + 2y^2$ has a saddle point at $(0,0)$ and minima at $(1,0)$ and $(-1,0)$.

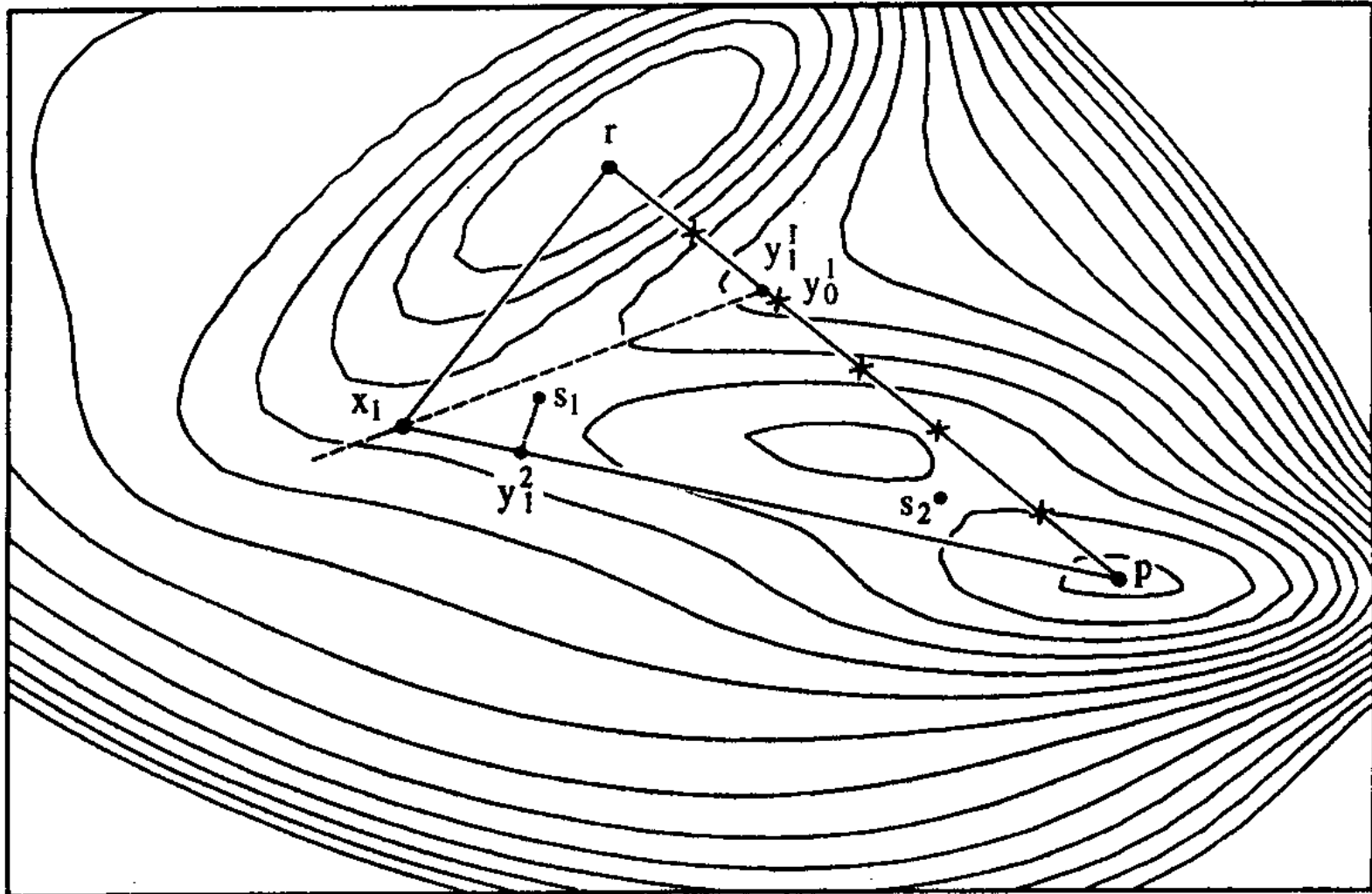


Superficies complicadas





Algoritmos de búsqueda de TSs



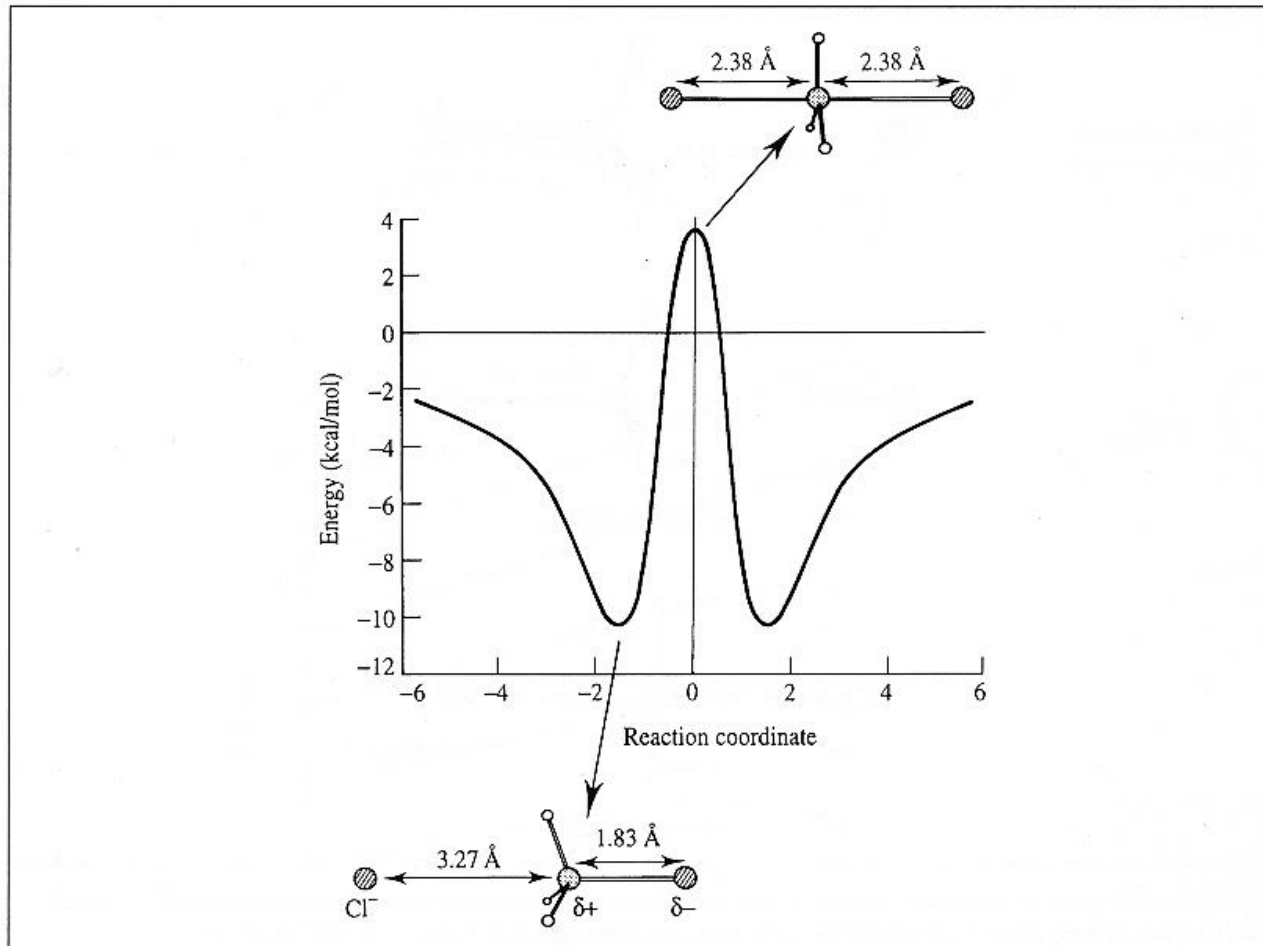


Fig. 5.21: The energy profile for the gas-phase $\text{Cl}^- + \text{MeCl}$ reaction. (Adapted in part from Chandrasekhar J, S F Smith and W L Jorgensen 1985. *Theoretical Examination of the $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaction Involving Chloride Ion and Methyl Chloride in the Gas Phase and Aqueous Solution*. *Journal of the American Chemical Society* 107:154–163.)



Estados de transición

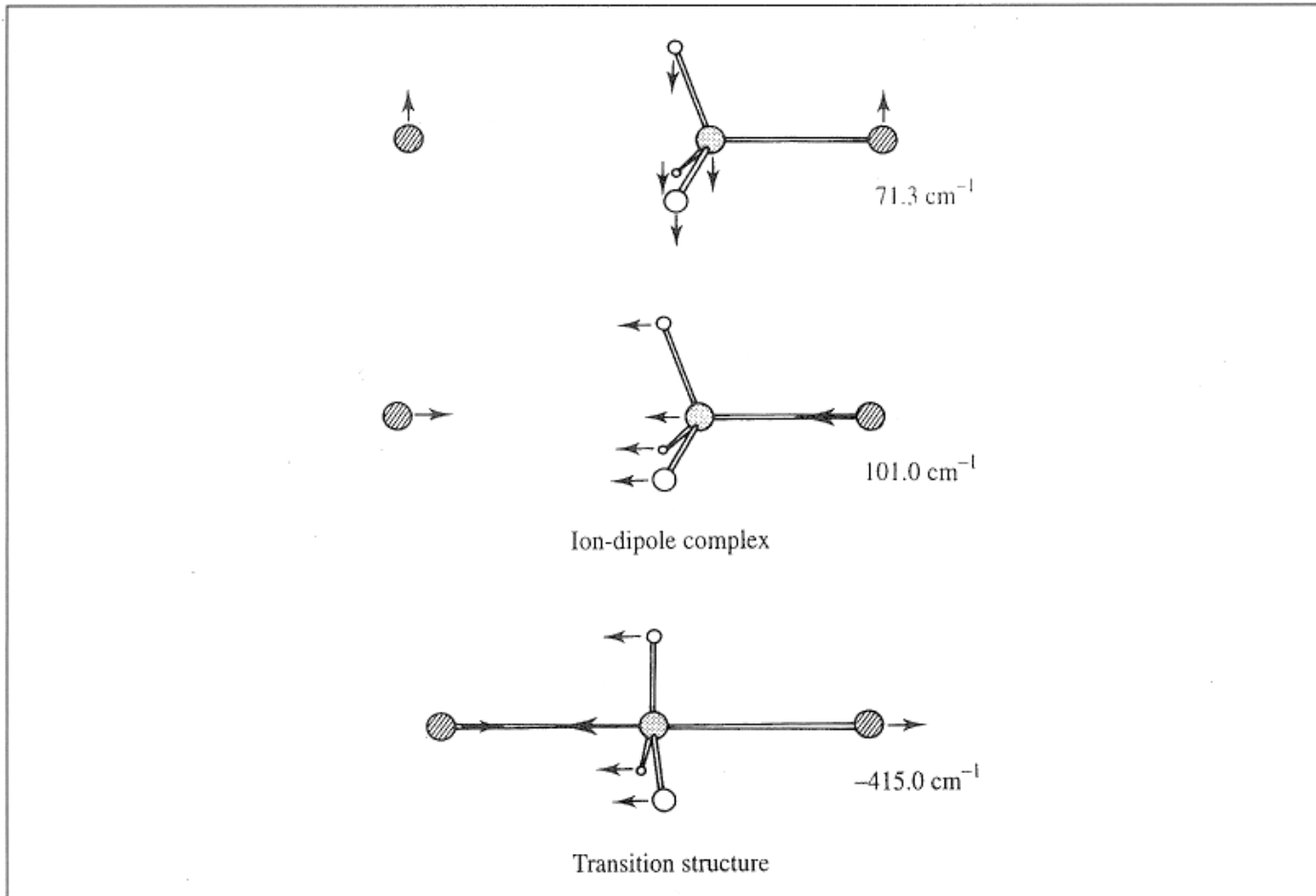


Fig. 5.22: Schematic representation of some of the lower frequencies in the ion-dipole complex for the $\text{Cl}^- + \text{MeCl}$ reaction and the imaginary frequency of the transition structure, calculated using a $6-31\text{G}^*$ basis set.



Moléculas: la aproximación LCAO

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

Funciones de base atómicas

Un caso particular: H₂

$$1\sigma_g = A(1s_A + 1s_B)$$

Orbital molecular

Factor de normalización

Funciones base atómicas



Otra aproximación: Born-Oppenheimer

- Como los movimientos nucleares son más lentos que los electrónicos, se evalúa la energía electrónica molecular para un conjunto fijo de posiciones nucleares.
- La energía potencial nuclear se calcula de forma clásica y se añade a la electrónica para obtener la energía total.

$$E_{tot} = E_{el} + E_{nuc}$$



El principio variacional

$$E_{exact} = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} < E_{trial} = \frac{\langle \psi_{trial} | \hat{H} | \psi_{trial} \rangle}{\langle \psi_{trial} | \psi_{trial} \rangle}$$

$$\psi_{trial} = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i$$

$$E_{trial} = \frac{\int \sum_{i=1}^n c_i^* \phi_i^* \hat{H} \sum_{j=1}^n c_j \phi_j d\tau}{\int \sum_{i=1}^n c_i^* \phi_i^* \sum_{j=1}^n c_j \phi_j d\tau} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j}{\sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j}$$

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$$

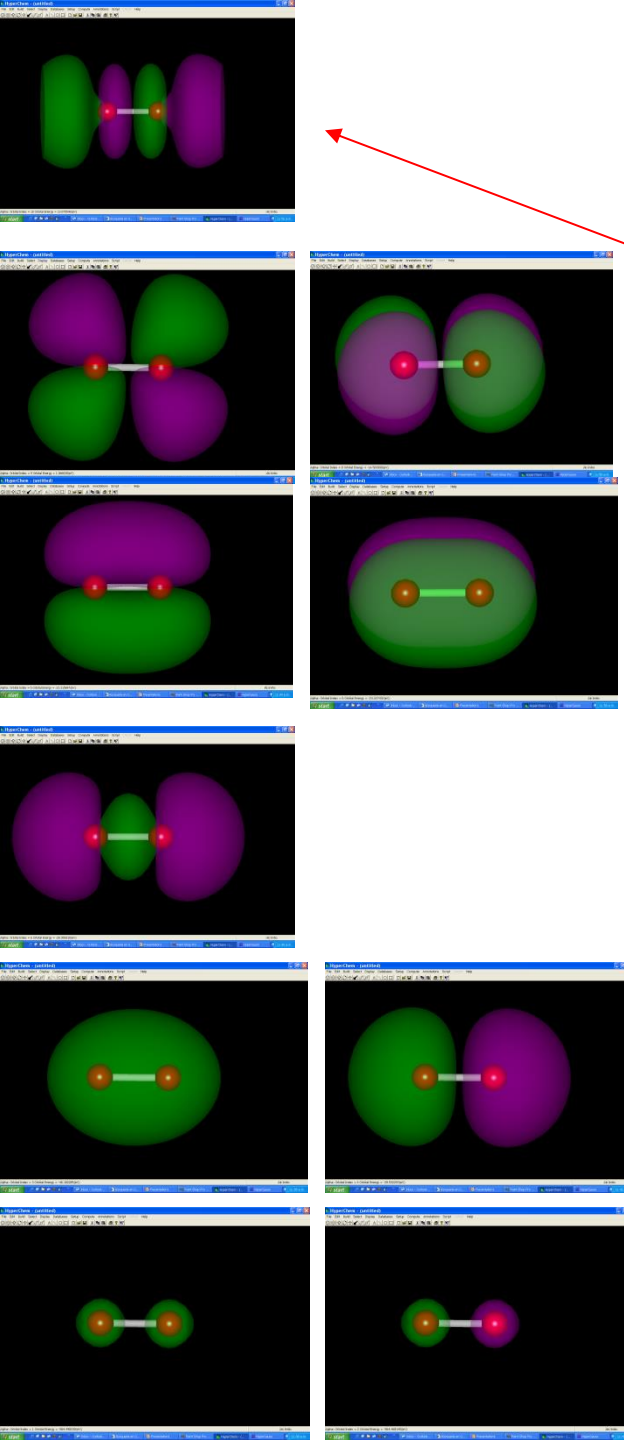
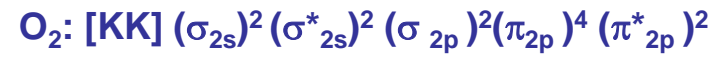
$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$$



$$\sum_i \sum_j c_i^* c_j (H_{ij} - E_{trial} S_{ij}) = 0$$

Elementos de matriz

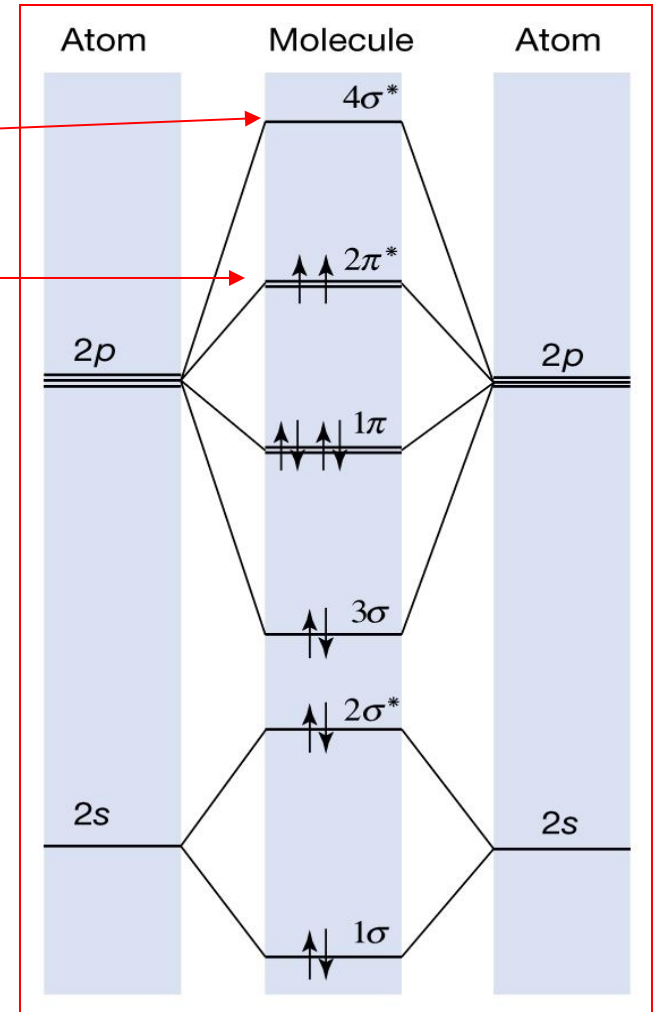
Nomenclatura de OM de los átomos separados.



LUMO

HOMO

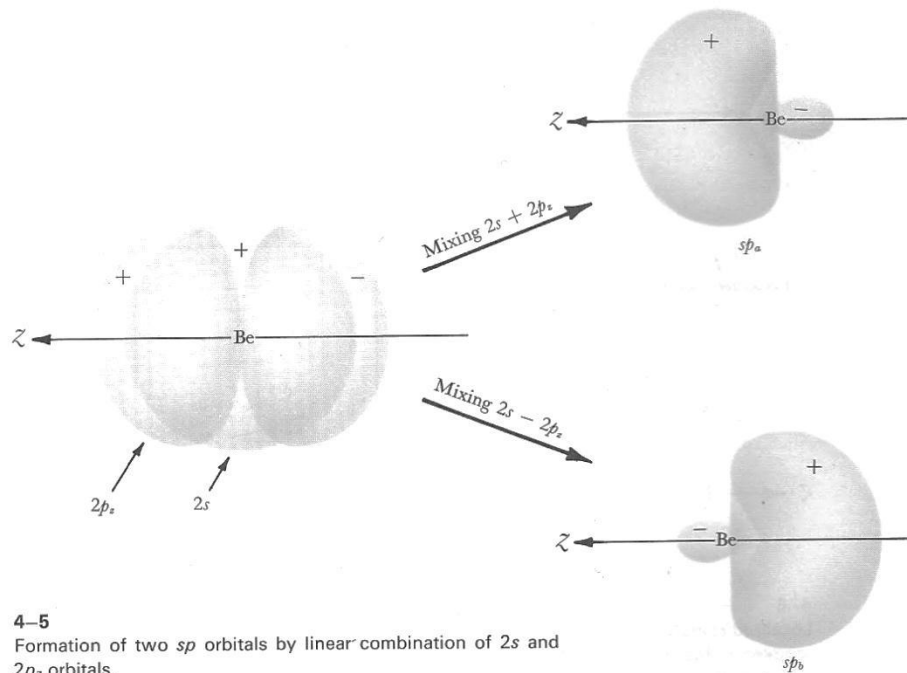
Diagrama de energía de los OM



Nomenclatura



BeH₂, descripción de enlaces localizados (TEV ó HLSP)

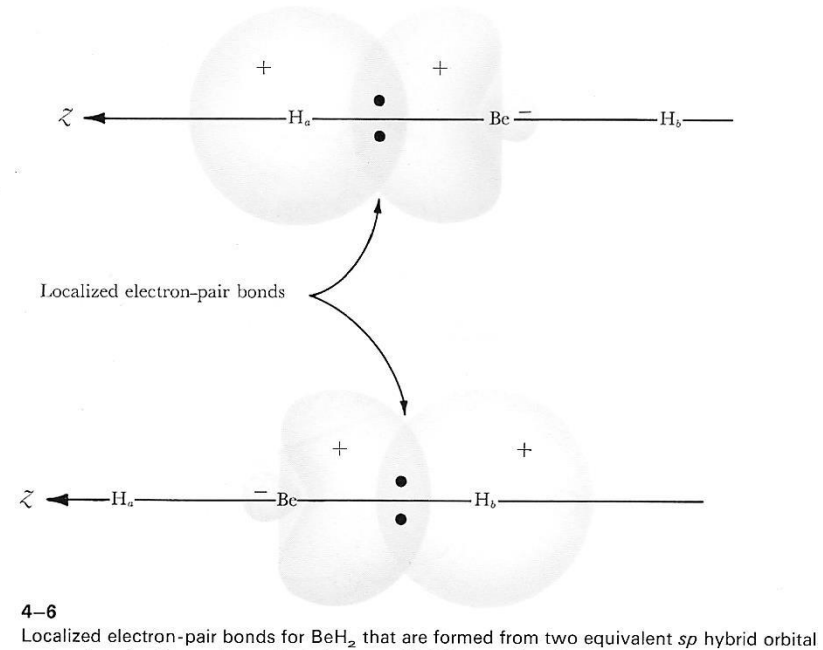


combinations, each of which is localized between two atoms:

$$sp_a + 1s_a$$

$$sp_b + 1s_b$$

The two localized molecular orbitals are shown in Figure 4-6. The four valence

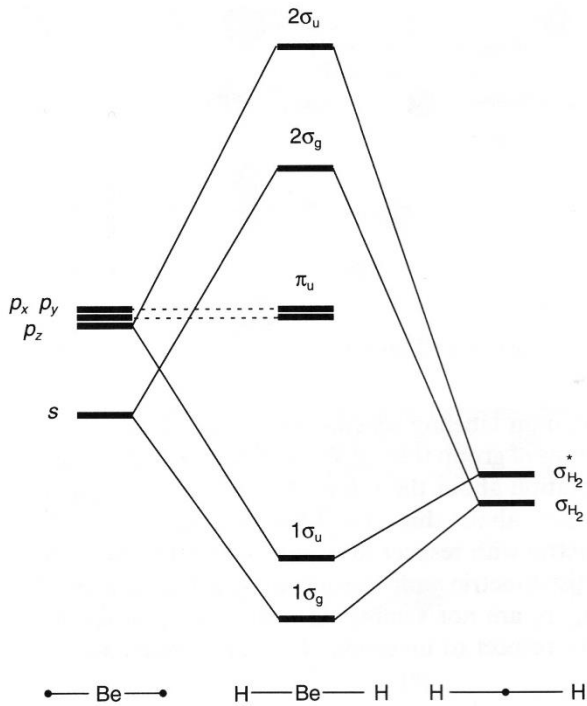


TEV: Teoría de enlace-valencia: Heitler, London, Pauling y Slater (1927)

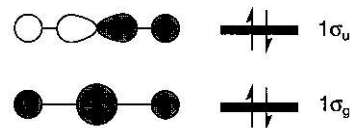
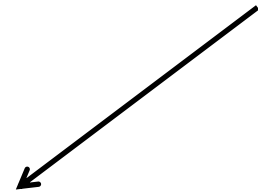
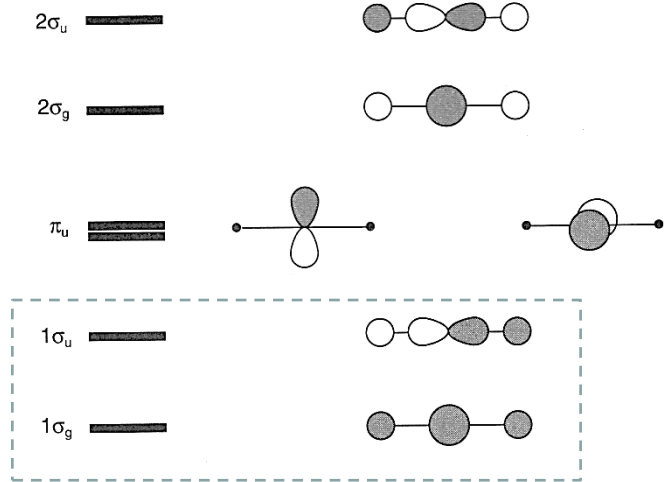
TOM: Teoría del orbital molecular: Hund, Mulliken (1928)




BeH₂, descripción de enlaces deslocalizados (TOM)

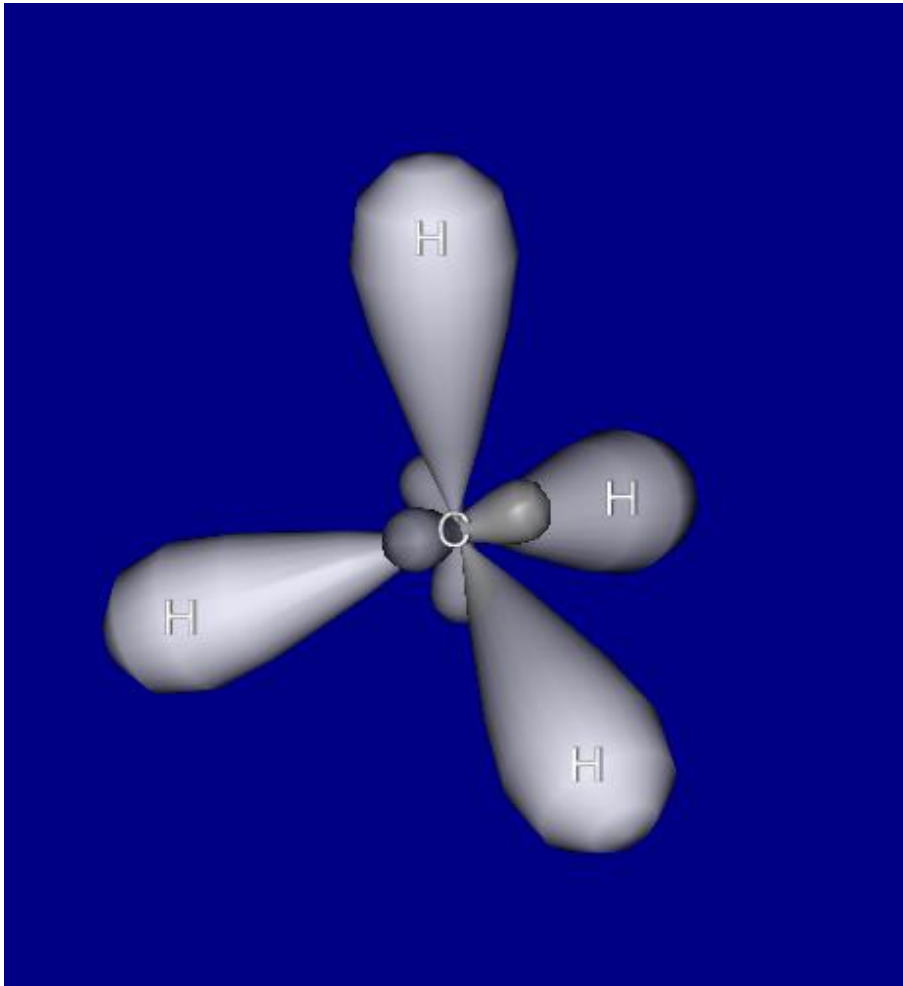


BeH₂





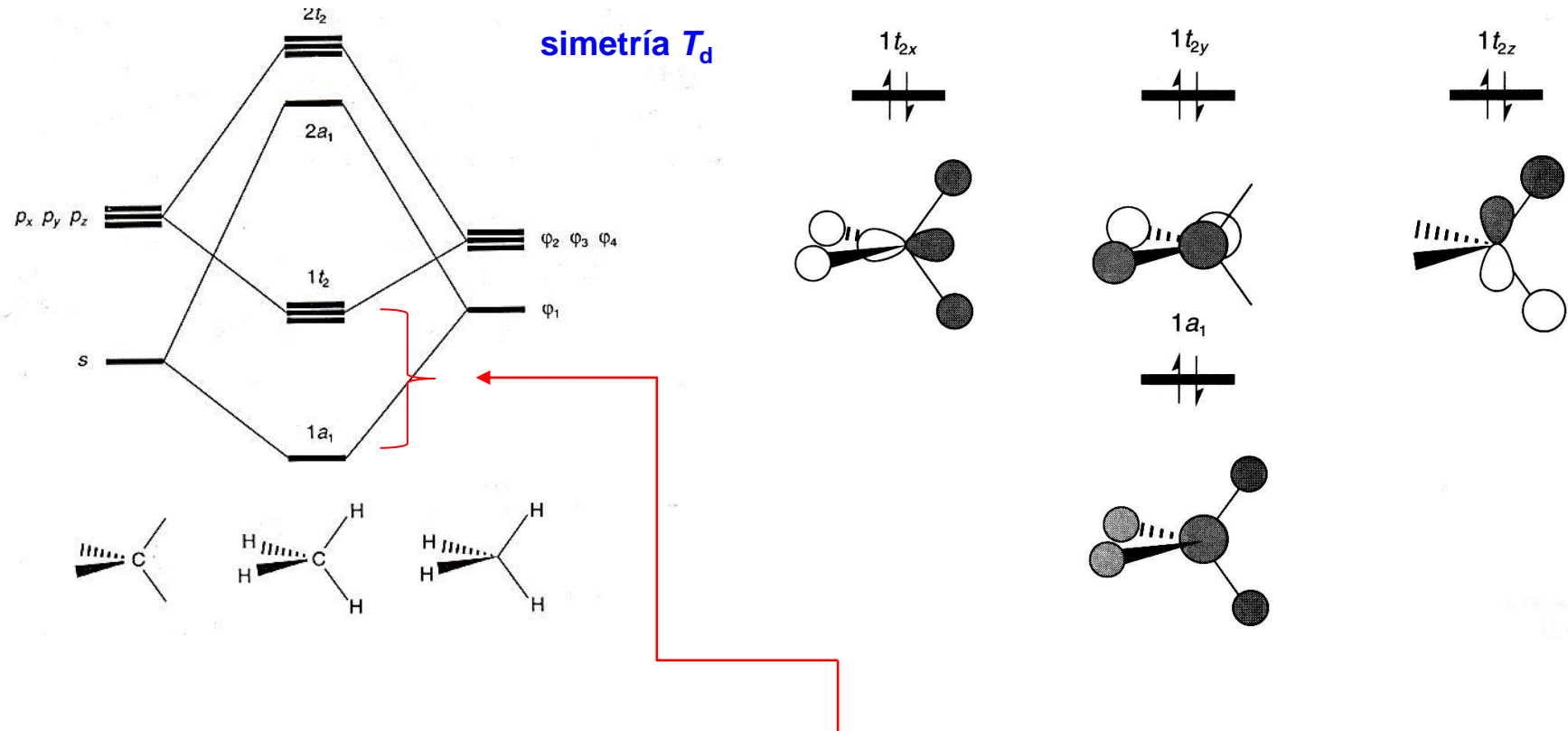
CH₄ con enlaces localizados (TEV)



Orbitales híbridos sp^3



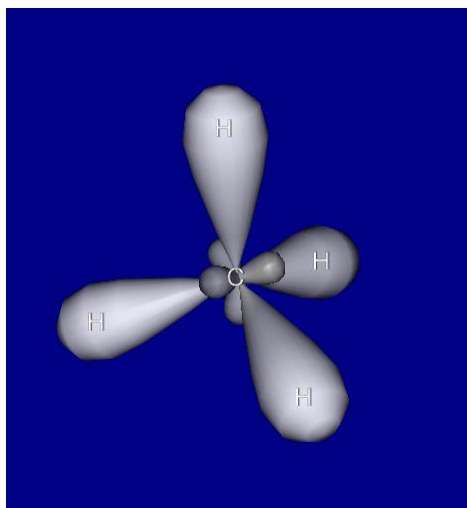
CH₄ con enlaces deslocalizados (TOM)



El espectro fotoelectrónico del metano muestra 2 energías de ionización con una diferencia de 10 eV lo cual está de acuerdo con la descripción de orbitales moleculares.

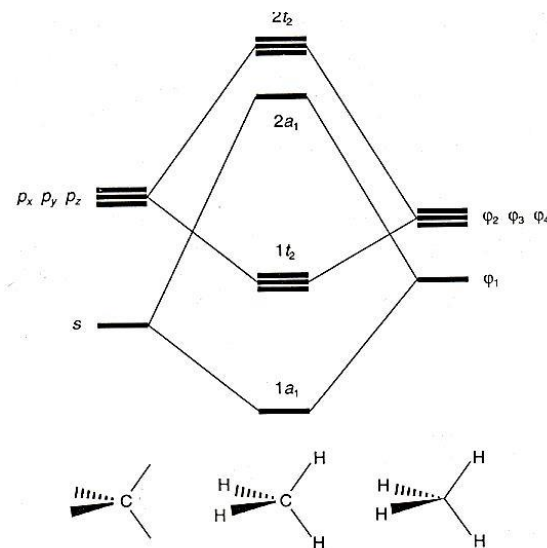


¿Por quién vota?



Orbitales híbridos sp^3

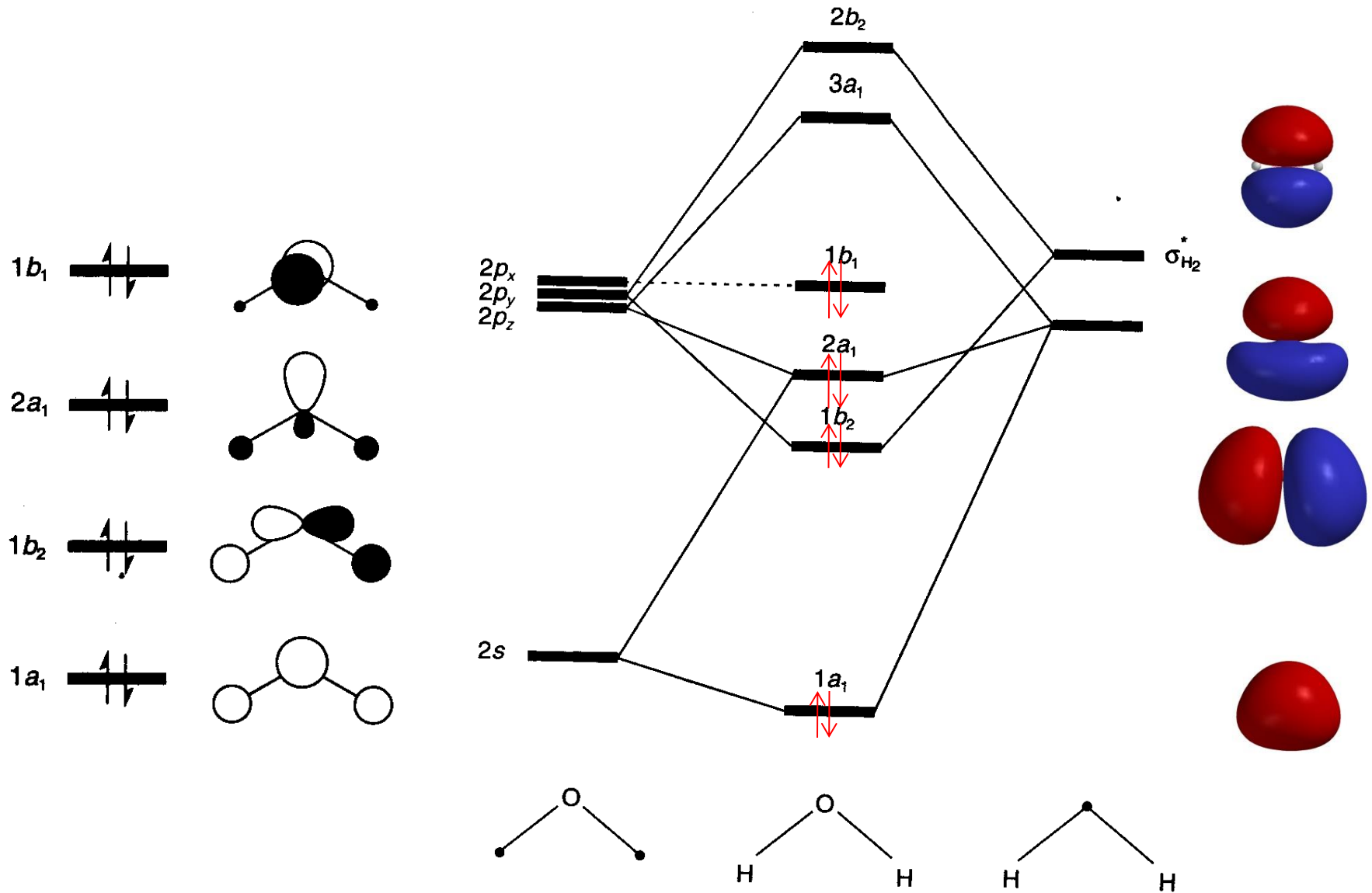
VS



Orbitales moleculares

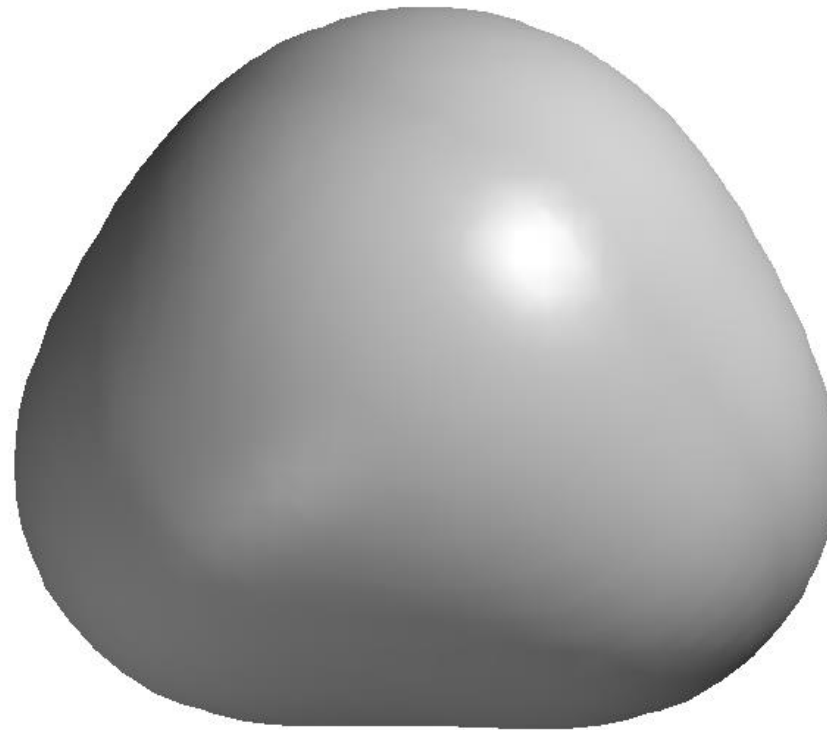


OMs del agua





H₂O: densidad electrónica





Moléculas: H₂

$$E_{\text{exp}} = -4.75 \text{ eV}$$

LCAO-MO vs VB-Heitler-London **

LCAO-MO

$$\Psi = N [1s_a(1) + 1s_b(1)] [1s_a(2) + 1s_b(2)] =$$

$$= N [1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) + 1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)]$$

Factor de normalización

H:H

$$E_{\text{MO}} = -2.281 \text{ eV}$$



VB-Heitler-London

$$\Psi = N [1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)]$$

H:H

$$E_{\text{MO}} = -3.229 \text{ eV}, -303 \text{ kJ mol}^{-1}$$

VB-Heitler-London mejorado

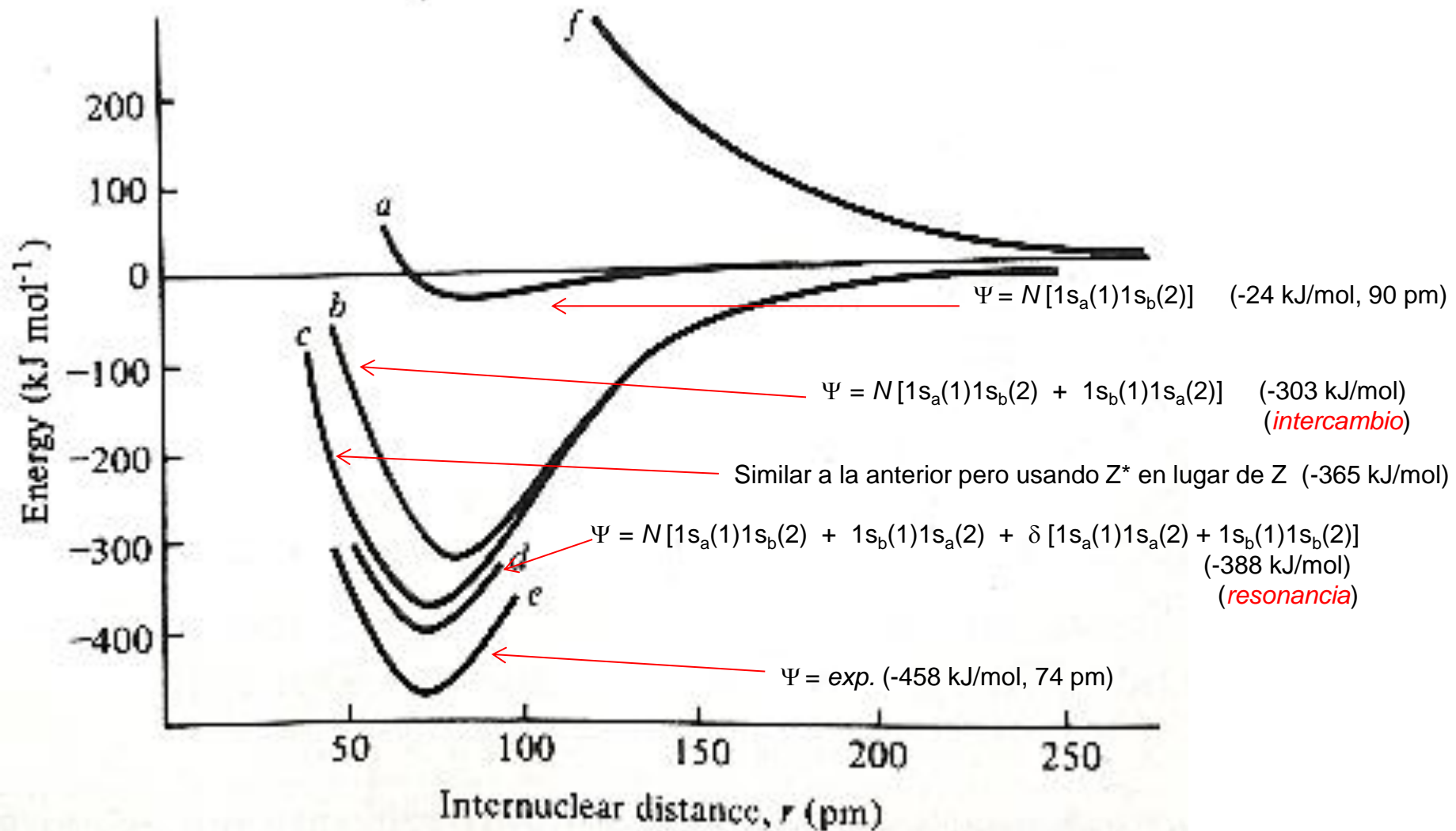
$$\Psi = N [1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) + \delta [1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)]]$$

$$\delta < 1 \quad E_{\text{MO}} = -3.40 \text{ eV}, -388 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**

Los espines son opuestos, Las funciones de espín, por simplicidad, se han omitido.

H₂: mejorando la función de onda





Métodos computacionales de la Química Cuántica

Métodos basados en la mecánica cuántica

ab initio

Hartree-Fock (HF)

Moller-Plesset (MP2, MP3 ...) *

Interacción de configuraciones (CI)

Campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF)

Interacción de configuraciones multireferencial (MRCI)

Cúmulo acoplado (CC, CCSD(T))

Complete Active Space (CAS)

Monte Carlo cuántico (QMC)

Funcionales de la densidad (DFT)

LDA

GGA

Meta GGA ...

semiempíricos

-Huckel

-Extended Huckel (EH)

- Pariser-Parr-Pople (PPP)

- Cancelación completa del traslape diferencial (CNDO)

- Cancelación modificada del traslape diatómico (MNDO)

- Cancelación intermedia modificada del traslape diferencial (MINDO)

- Cancelación intermedia del traslape diferencial (INDO)

- Cancelación intermedia modificada del traslape diferencial (MINDO)

- Cancelación intermedia del traslape diferencial de Zerner (ZINDO, INDO/S)

- Austin Model 1 (AM1)

- Parametrization method 3 (PM3)

- ...

Existen otros más basados en la teoría del propagador con los orbitales de Dyson, entre otros.



HF como punto de partida

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

$\Psi = \text{un sólo determinante}$

Ecuaciones de HF

Adición de más aproximaciones

Adición de más determinantes

*Soluciones aproximadas
(métodos semiempíricos)*

*Convergencia hacia
la solución exacta*



El escalamiento

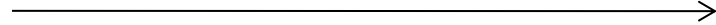
| Métodos | Escalamiento | Errores promedio en kcal/mol |
|---|--------------|------------------------------|
| HF | N^4 | > 10.0 |
| DFT(KS) | N^4 | 1.0-5.0 |
| CISD (excitaciones simples y dobles) | N^6 | 1.7-5.8 |
| CISDT (excitaciones simples, dobles y triples) | N^8 | 0.8 |
| CISDTQ (excitaciones simples, dobles, triples y cuádruples) | N^{10} | 0.01 |



Nivel de teoría-base atómica

correlación

tamaño de la base



| | | | | | |
|----------------|------------------|------------------|------------------|------------|--------------------|
| | STO-3G | 3-21-G | 6-31G(d) | ... | ∞ |
| HF | HF/STO-3G | HF/3-21-G | HF/3-21-G | | límite HF |
| CISD | | | | | |
| CISDT | | | | | |
| ... | | | | | |
| Full CI | | | | | sol. exacta |

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = C_0 D_0 + \sum_{\text{Simples}} C_S D_S + \sum_{\text{Dobles}} C_D D_D + \dots$$

Actualmente, hay intentos por trascender la aproximación orbital y poder calcular funciones de onda sin tener que proponer LCAOs.



Las funciones base

- Orbitales hidrogenoides

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2Z}{n}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2Zr}{n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right)$$

- Orbitales tipo Slater (STOs)

$$S_{nlm}(r, \theta, \phi) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\theta, \phi)$$

- Orbitales Gaussianos (GTOs)

$$G_{nlm}(r, \theta, \phi) = N_n r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\theta, \phi)$$

- Los pseudopotenciales (ECPs)

$$U_{ECP}(r) = \sum a_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r^2}$$



Características

- Los hidrogenoides poseen una parte radial muy compleja.
- Los STOs son más simples y la variable ζ se puede parametrizar, aunque, a diferencia de los hidrogenoides, carecen de nodos.
- Para moléculas poliatómicas, las integrales multicéntricas con STOs son difíciles de evaluar pues no tienen solución analítica.
- Los GTOs son más fáciles de evaluar.



Características

- Una base mínima es la formada por el menor número de funciones estrictamente necesarias para un átomo. Por ejemplo:

H: $1s$

C: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$

- Las bases mínimas no son adecuadas para describir distribuciones electrónicas no esféricas en las moléculas.



STOs

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

El exponente ζ depende de la carga nuclear efectiva, es decir, incorpora de una manera estática el efecto pantalla.

Por ejemplo:
$$\zeta = \frac{Z - \sigma}{n^*}$$



GTOs cartesianos

$$\varphi(x, y, z; \alpha, i, j, k) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!} \right]^{1/2} (x^i y^j z^k) e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)}$$

- α es una constante que controla la extensión radial de la función.
- la suma de los enteros i, j, k es igual al número cuántico de momento angular de la función: 0 para una s , 1 para una p , 2 para una función d , etc.

Se necesita un gran número de gaussianas para representar a un orbital atómico con una precisión aceptable.



Bases gaussianas

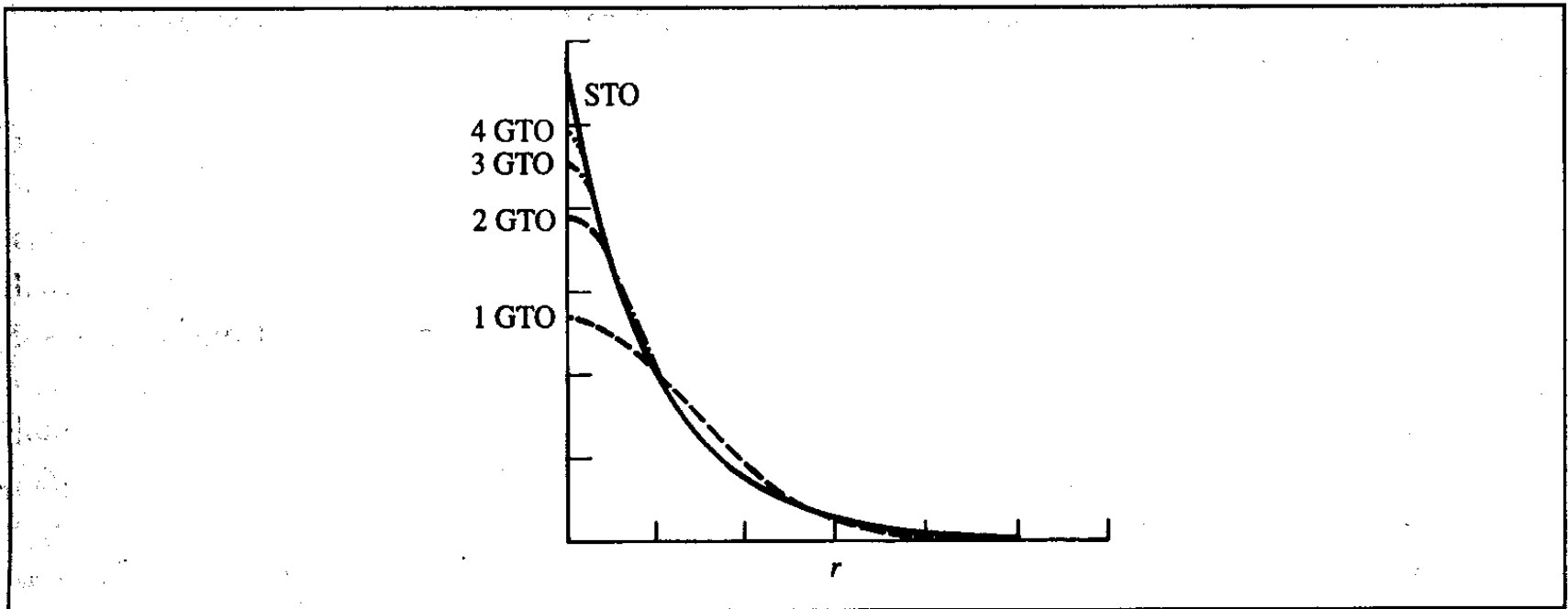


Fig. 2.6: Comparison of 1s Slater type orbital and Gaussian expansions with up to four terms.



Tipos de funciones base

- **Base mínima:** contiene sólo la cantidad estrictamente necesaria de gaussianas para ubicar a los electrones de un átomo. Emplea un tamaño fijo para cada tipo de orbital

Por ejemplo:

el átomo de hidrógeno requiere: $1s$

el átomo de carbono requiere: $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

La base llamada **STO-3G** en la notación de Pople es de este tipo.

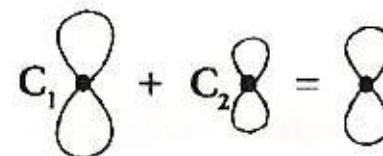


Funciones base, valencia dividida

- Incrementar el número de funciones base para representar un átomo mejora la descripción de éste.

Doble zeta: emplea dos funciones base por cada OA de valencia. Por ejemplo: **3-21G** ó **6-31G**

para H: 1s, 1s'



para C: 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p'_x, 2p'_y, 2p'_z

Triple zeta: emplea tres funciones base por cada OA de valencia. Por ejemplo: **6-311G**



Tipos de funciones base

Funciones base de “valencia dividida”

- orbitales del *core* representados por una función base.
- orbitales de valencia: se dividen, arbitrariamente, en muchas funciones.

Esto permite mayor flexibilidad para la descripción de los orbitales de valencia.

Ejemplos: 3-21G, 6-21G, 4-31G, 6-31G, y 6-311G



Bases con polarización

- Las bases con polarización agregan funciones d a los átomos de carbono y funciones f a los metales de transición por ejemplo.

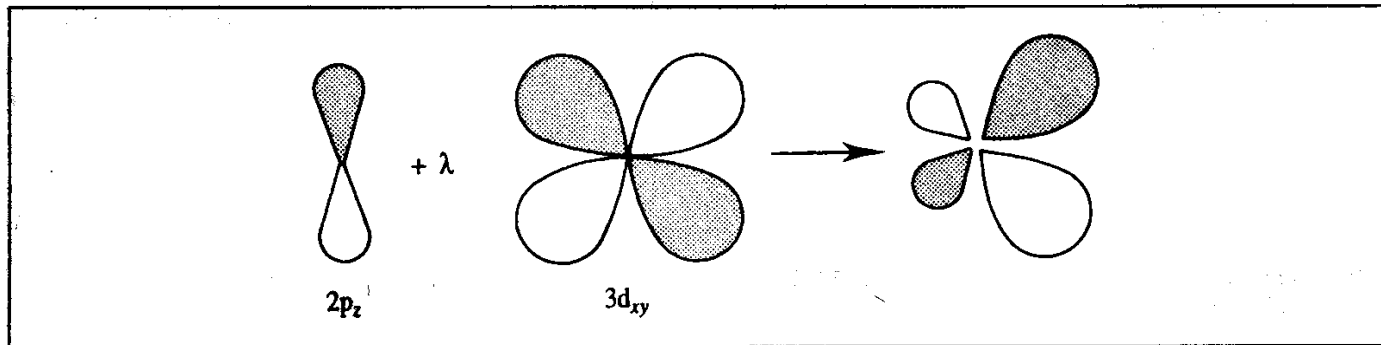
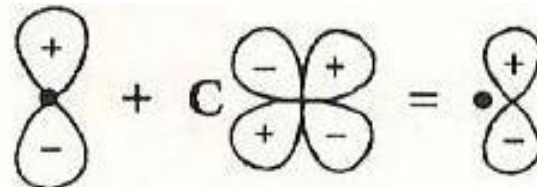


Fig. 2.7: The addition of a $3d_{xy}$ orbital to $2p_z$ gives a distorted orbital. (Figure adapted from Hehre W J, L Radom, P v R Schleyer and J A Hehre 1986. *Ab initio Molecular Orbital Theory*. New York, Wiley.)



En la notación de Pople la base 6-31G(d) también conocida como 6-31G*
Indica que se han añadido funciones d a los átomos pesados.

6-31G(d,p) = 6-31G** agrega también funciones p a los átomos de hidrógeno. 59



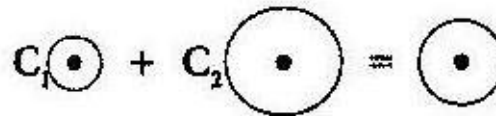
Funciones de polarización

- La valencia dividida afecta el tamaño pero no la forma de los orbitales. Esto se logra agregando una función de momento angular superior.
- - orbital $s \rightarrow$ polarizado en combinación con orbitales p
 - orbital $p \rightarrow$ polarizado en combinación con orbitales d
- La polarización de una función base con momento angular l , se obtiene al combinar con funciones base de momento angular $l+1$.



Funciones difusas

- A veces es conveniente representar a los átomos por medio de orbitales que se ocupen más espacio. Es el caso de aniones o átomos con pares no compartidos, etc. Esto se logra añadiendo versiones grandes de funciones tipo s y p .



En la notación de Pople: 6-31+G(d) es la base 6-31G(d) con funciones difusas añadidas a los átomos pesados. 6-31++G(d) añade funciones difusas a los hidrógenos también.



Notación de Pople en GTOs

Bases mínimas:

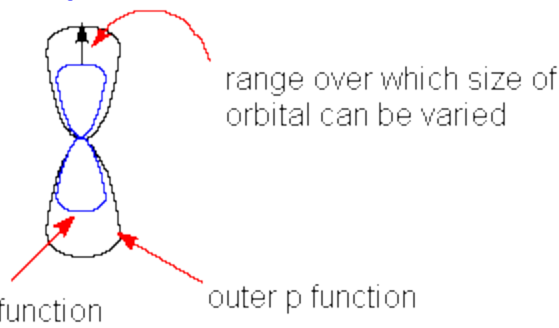
STO-3G STO-6G ... STO-nG

Orbital tipo Salter (**STO**) por medio de **n** funciones **G**aussianas

Valencia dividida (doble ζ zeta):

3-21G

3 gaussianas para los orbitales del core,
 2 para 2s y 2p y una para 3s y 3p.



6-31G

6 gaussianas para el core.
 3 gaussianas para los orbitales
 de valencia internos y una
 gaussiana para los orbitales de
 valencia exteriores.

Bases con polarización:

6-31G*

6-31G**

Bases difusas y con polarización: (doble y triple zeta en la valencia)

3-21+G

6-311++G(3df,3pd)

Hay variaciones en la notación, por ejemplo: 6-31G* es equivalente a 6-31G(d). Existen otras notaciones para referirse a las bases atómicas. (Ver , por ejemplo, la notación de Huzinaga)



Bases gaussianas

$$G_{nlm}(r, \theta, \phi) = N_n r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\theta, \phi)$$

| Number of Gaussians | Exponent, α | Expansion coefficient, d |
|---------------------|--------------------|----------------------------|
| 1 | 0.270 950 | 1.00 |
| 2 | 0.151 623 | 0.678 914 |
| | 0.851 819 | 0.430 129 |
| 3 | 0.109 818 | 0.444 635 |
| | 0.405 771 | 0.535 28 |
| | 2.227 66 | 0.154 329 |
| 4 | 0.088 0187 | 0.291 626 |
| | 0.265 204 | 0.532 846 |
| | 0.954 620 | 0.260 141 |
| | 5.216 86 | 0.056 7523 |

Table 2.3 Coefficients and exponents for best-fit Gaussian expansions for the 1s Slater type orbital [Hehre et al. 1969].



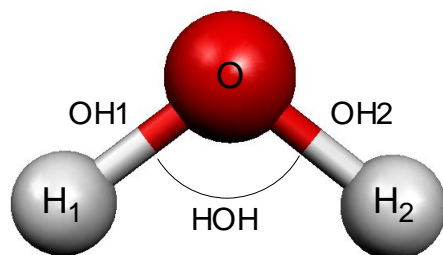
Las bases en el programa Gaussian

| <i>Basis Set</i> | <i>Applies To</i> | <i>Polarization Functions</i> | <i>Diffuse Functions</i> |
|------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| STO-3G | H-Xe | (d) | |
| 3-21G | H-Xe | (d) or (d,p) | + |
| 6-21G | H-Cl | (d) | |
| 4-31G | H-Ne | (d) or (d,p) | |
| 6-31G | H-Cl | (3df,3pd) | ++ |
| 6-311G | H-Br | (3df,3pd) | ++ |
| D95 | H-Cl | (3df,3pd) | ++ |
| D95V | H-Cl | (d) or (d,p) | ++ |
| SHC | H-Cl | (3df,3pd) | ++ |
| CEP-4G | H-Cl | (3df,3pd) | ++ |
| CEP-31G | H-Cl | (3df,3pd) | ++ |
| CEP-121G | H-Cl | (3df,3pd) | ++ |
| LanL2MB | H-Ba, La-Bi | | |
| LanL2DZ | H, Li-Ba, La-Bi | | |
| cc-pV*Z | H-He, B-Ne, Al-Ar [†] | <i>included in definition</i> | <i>added via AUG- prefix</i> |



La matriz Z

Permite asignar las posiciones atómicas de manera que el cálculo pueda optimizar la geometría de manera eficiente.



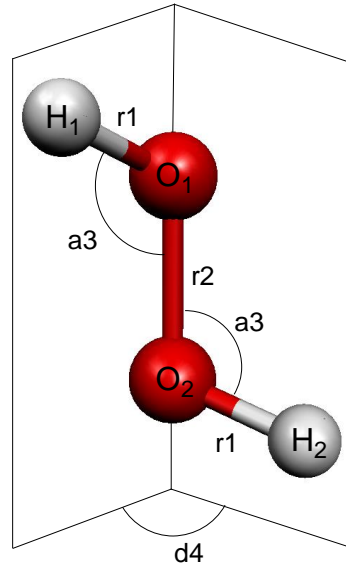
| | conectividad | distancia | conectividad | ángulo |
|-----------|--------------|-----------|--------------|--------|
| O | | | | |
| H1 | 1 | OH1 | | |
| H2 | 1 | OH2 | 2 | HOH |
| variables | | | | |
| OH1 | 0.95 | | | |
| OH2 | 0.95 | | | |
| HOH | 104.0 | | | |

O bien, dado que la molécula es simétrica

| | conectividad | distancia | conectividad | ángulo |
|-----------|--------------|-----------|--------------|--------|
| O | | | | |
| H | 1 | OH | | |
| H | 1 | OH | 2 | HOH |
| variables | | | | |
| OH | 0.95 | | | |
| HOH | 104.0 | | | |



La matriz Z



| | conectividad | distancia | conectividad | ángulo | conectividad | ángulo diedro |
|-----------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
| H | | | | | | |
| O | 1 | r ₁ | | | | |
| O | 2 | r ₂ | 1 | a ₃ | | |
| H | 3 | r ₁ | 2 | a ₃ | 1 | d ₄ |
| variables | | | | | | |
| R1 | 0.960 | | | | | |
| R2 | 1.390 | | | | | |
| A3 | 109.0 | | | | | |
| D4 | 110.0 | | | | | |



La partición de la carga

- Existen diferentes esquemas de partición de la carga eléctrica en una molécula.
- A estos esquemas se les conoce como análisis de población.
- Uno de los más conocidos y antiguos es el análisis de población de Mülliken.
- Existen otros como el de Löwdin, el de Wiberg, el NBO, el de Bader, etc.



Análisis de población de Mülliken.

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu=1}^K P_{\mu\mu} - \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1; \nu \neq \mu}^K P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad \mu \text{ está situado en el átomo } A$$

Limitaciones:

- No existe un operador mecánico cuántico para la carga atómica, por lo tanto, la carga no es una variable observable.
- Mülliken supone que cada átomo tiene sus funciones base centradas en ese átomo lo cual no siempre es cierto.
- Mülliken reparte la densidad electrónica asociada al traslape por igual entre los átomos involucrados, lo cual no es realista y puede llevar a contradicciones.
- Las cargas de Mülliken dependen mucho de la base empleada.
- Se dan casos extremos: Para el carbón central del isobutano se tiene que la carga da:

¡ 0.1 con 6-31G* y 1.0 con 6-311++G** !



Análisis de población de Löwdin

Trabaja sobre un conjunto base ortogonalizado del tipo:

$$\phi'_\mu = \sum_{\nu=1}^K (S^{-1/2})_{\nu\mu} \phi_\nu$$

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu=1, \mu \in A}^K (S^{-1/2} P S^{-1/2})_{\nu\mu}$$

Ventajas:

- Evita el problema de poblaciones negativas o mayores que 2.
- Es menos dependiente de la base empleada.



Potencial electrostático molecular $\phi(r)$

$$\phi_{nucl}(r) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r - R_A|}$$

$$\phi_{elec}(r) = - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr'$$

$$\phi(r) = \phi_{nucl}(r) + \phi_{elec}(r)$$

Hay otros esquemas más de partición de la carga como el Análisis Natural de Población (NBO) y el de Wiberg.



Durezas absolutas

- Robert G. Parr y Ralph G. Pearson derivaron expresiones basadas en la teoría de funcionales de la densidad para calcular la dureza química.

electronegatividad de Mulliken

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v = -\chi$$

Aproximando por diferencias finitas:

$$\chi = \frac{I + AE}{2}$$

potencial químico

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v$$

Aproximando por diferencias finitas:

$$\eta = \frac{I - AE}{2}$$

dureza

$$S = \frac{1}{2\eta}$$

S= blandura, la inversa de la dureza.

blandura



Índices de reactividad

Dureza

$$\eta = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

Electronegatividad

$$\chi = (E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}})/2$$

Electrofilicidad

$$\omega = \chi^2 / 2\eta$$

Recordar que:

$$\chi = \frac{I + AE}{2}$$

Aproximación o
teorema de
Koopmans:

$$I_i = - E_i$$

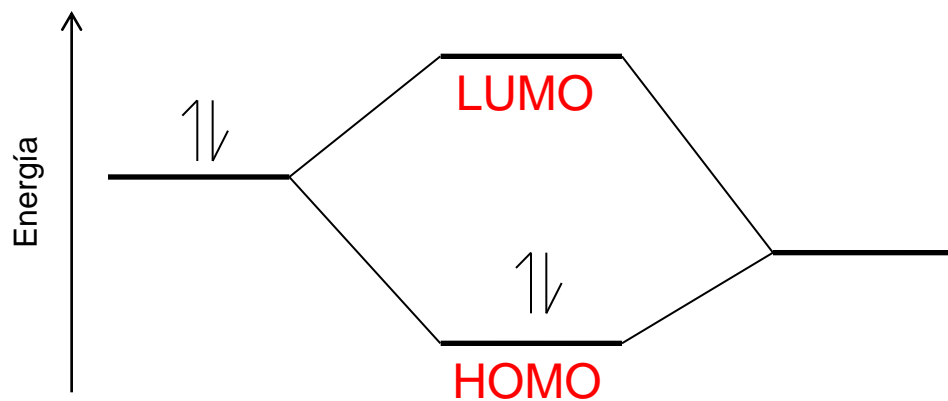
Es una medida de la reactividad de un sistema para atraer electrones de un nucleófilo.



HSAB y orbitales frontera

El teorema de Koopmans establece que:

$$E_{\text{HOMO}} \approx -I$$
$$E_{\text{LUMO}} \approx -AE$$



Ralph G. Pearson

Por lo tanto, la dureza de una especie química será mayor mientras mayor sea la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO



Campos escalares moleculares

Un campo escalar es un mapeo de $f: R^n \rightarrow R$
por ejemplo:

- La densidad electrónica $\rho(r)$
- El potencial electrostático molecular $\Phi(r)$
- El laplaciano de la densidad $\nabla^2\rho(r)$
- La función de localización electrónica ELF(r)
- Los orbitales moleculares.



Función de Localización Electrónica

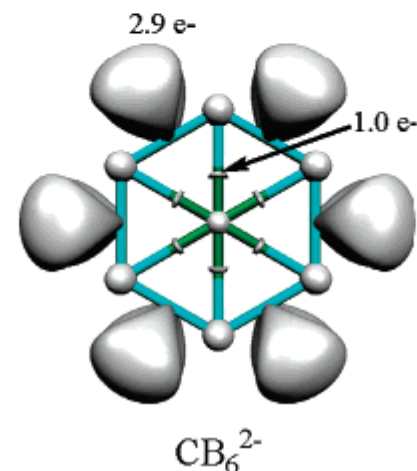
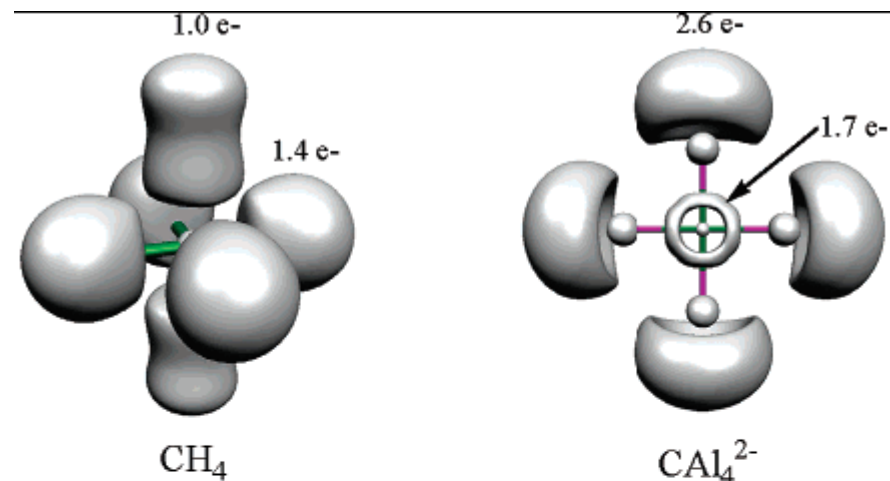
$$\eta(r) : \text{ELF}$$

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_\sigma}{D_\sigma^0}\right)^2}$$

En regiones del espacio dominadas por electrones de espines antiparalelos la repulsión de Pauling es baja y el valor de ELF se acerca a 1.

$$D_\sigma = (\nabla_2^2 P_{\text{cond}}^{\sigma\sigma}(1, 2))_{1=2} = \sum_{i=1}^N |\nabla\varphi_i|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho^\sigma(1)|^2}{\rho^\sigma(1)}$$

D_σ tiene el significado de un exceso de energía cinética local debido a la repulsión de Pauli.



Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.

Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, *371*, 683–686.

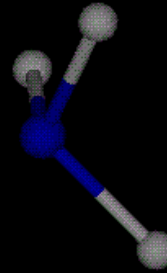
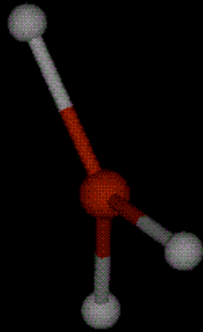
El laplaciano de la densidad electrónica

$$\nabla^2 \rho = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}$$

$$L = - \nabla^2 \rho$$

Permite saber donde un campo escalar está localmente concentrado ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$, $L > 0$) o localmente disperso ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$, $L < 0$).

Cambios Estructurales



$$r_{\text{N-B}} = 5.000 \text{ \AA}$$

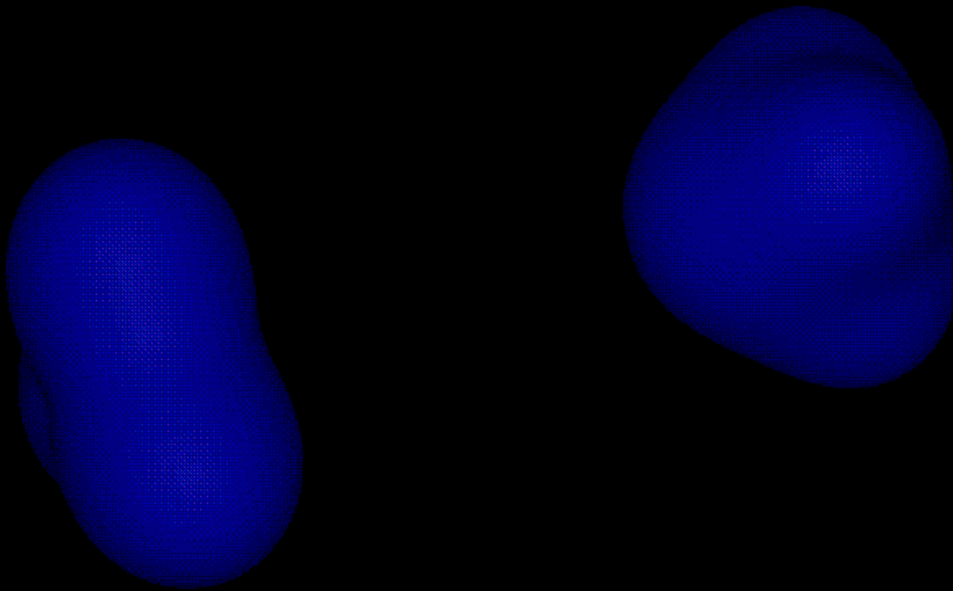
$$r_{\text{B-H}} = 1.201 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{N-H}} = 1.028 \text{ \AA}$$

$$\theta_{\text{NBH}} = 90.3^\circ$$

$$\theta_{\text{BNH}} = 111.9^\circ$$

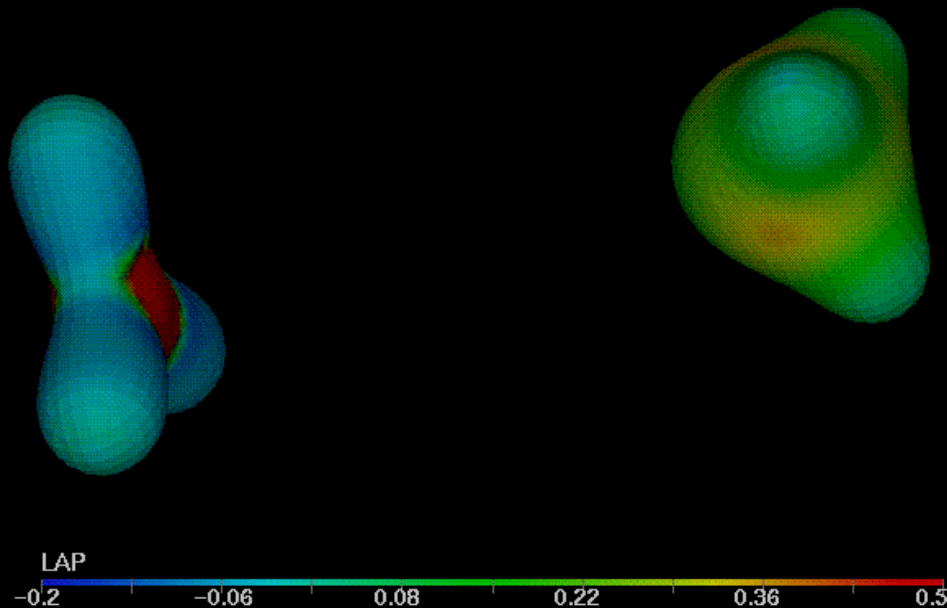
Rho: Densidad Electrónica, $\rho(\mathbf{r})$



$$r_{\text{N-B}} = 4.9 \text{ \AA}$$

Valor de la Isosuperficie de $\rho(\mathbf{r}) = 0.02 \text{ u.a}$

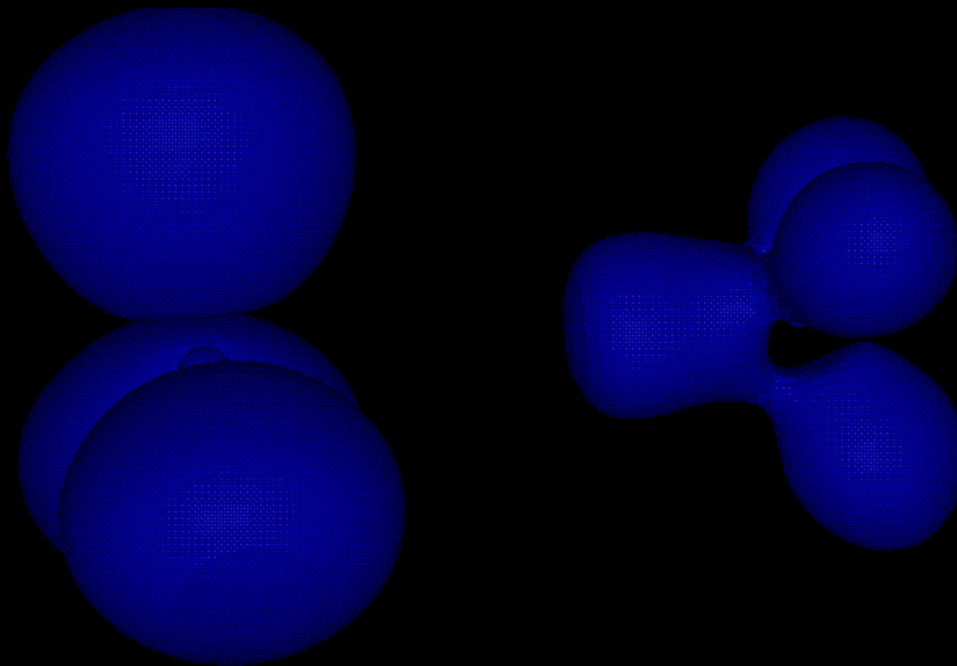
$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ soportado sobre $\rho(\mathbf{r})$



$$r_{\text{N-B}} = 4.9 \text{ \AA}$$

Valor de la Isosuperficie de $\rho(\mathbf{r}) = 0.1 \text{ u.a}$

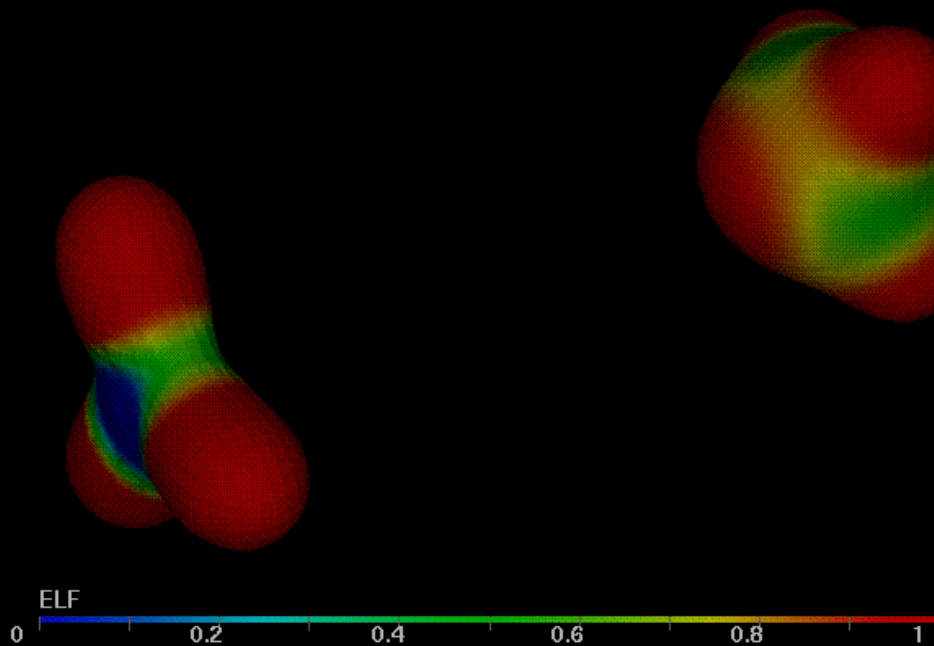
ELF(r): Función de Localización Electrónica



$$r_{\text{N-B}} = 4.9 \text{ \AA}$$

Valor de la Isosuperficie de $\text{ELF}(\mathbf{r}) = 0.8 \text{ u.a}$

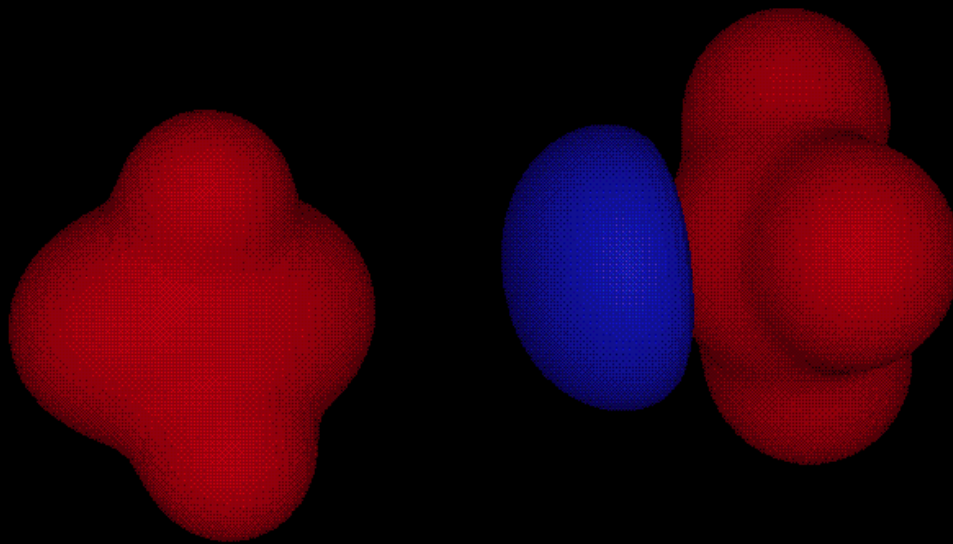
ELF(r) soportado sobre $\rho(\mathbf{r})$



$$r_{\text{N-B}} = 4.9 \text{ \AA}$$

Valor de la Isosuperficie de $\rho(\mathbf{r}) = 0.1 \text{ u.a}$

MEP: Potencial Electrostático Molecular, $\phi(\mathbf{r})$

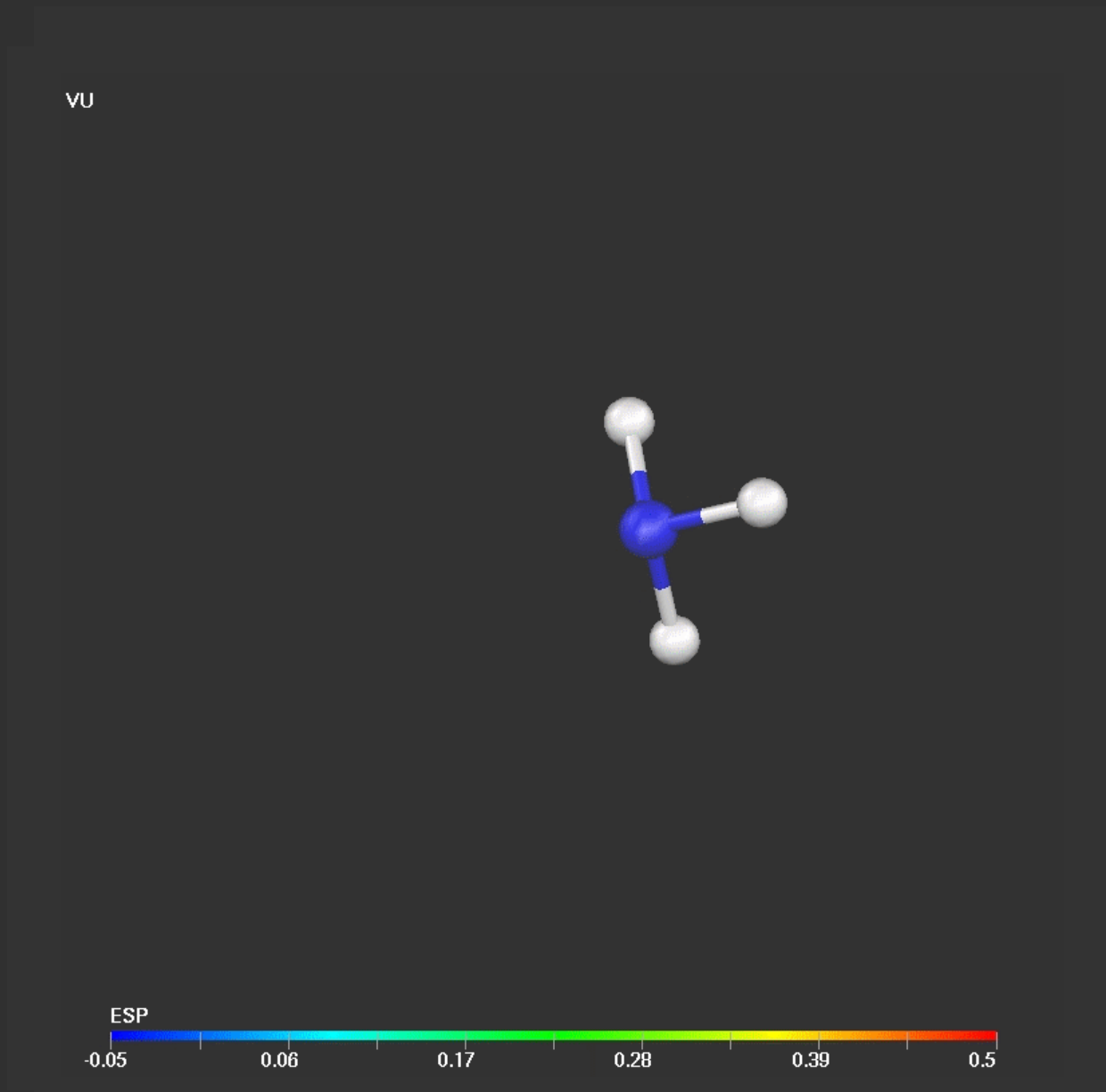


$$r_{\text{N-B}} = 4.9 \text{ \AA}$$

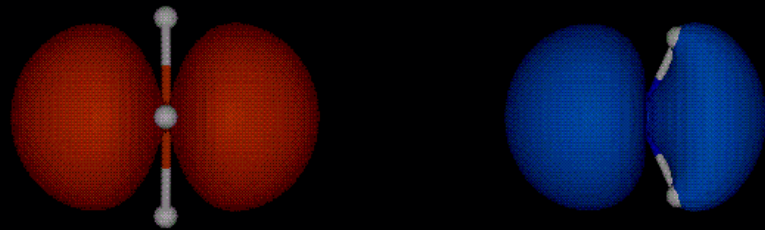
Valor de la Isosuperficie de $\phi(\mathbf{r}) = 0.02 \text{ u.a}$



Las isosuperficies del MEP



Densidad orbital $5a_1$ y $6a_1$

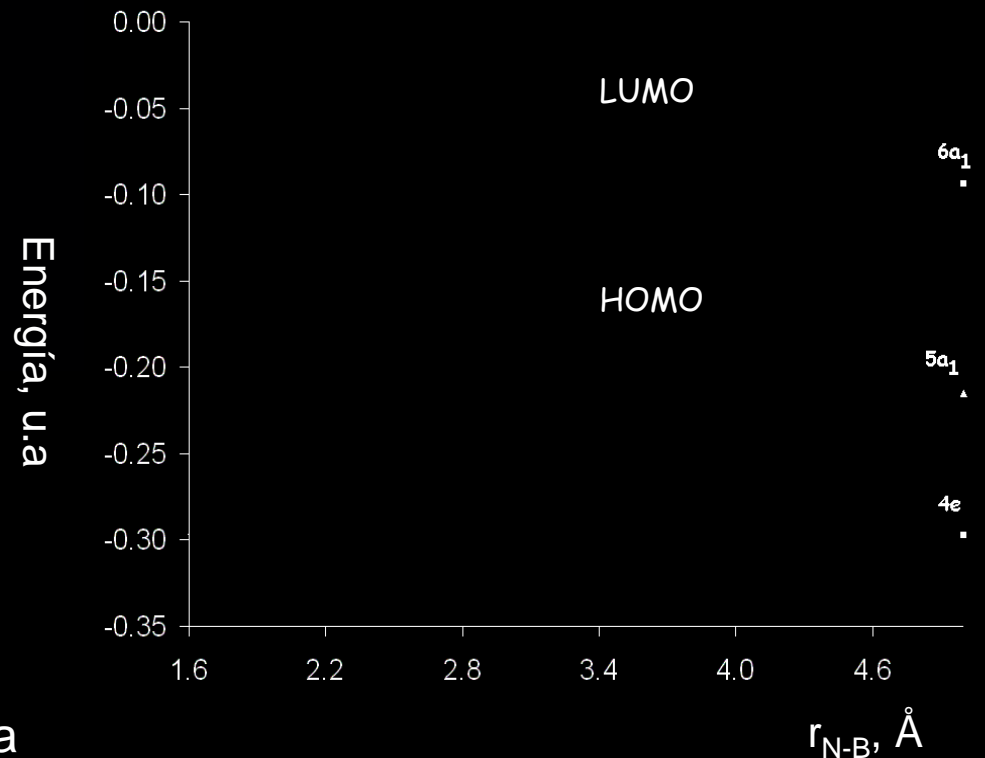


 Orbital $5a_1$

 Orbital $6a_1$

Valor de las Isosuperficies, 0.005 u.a

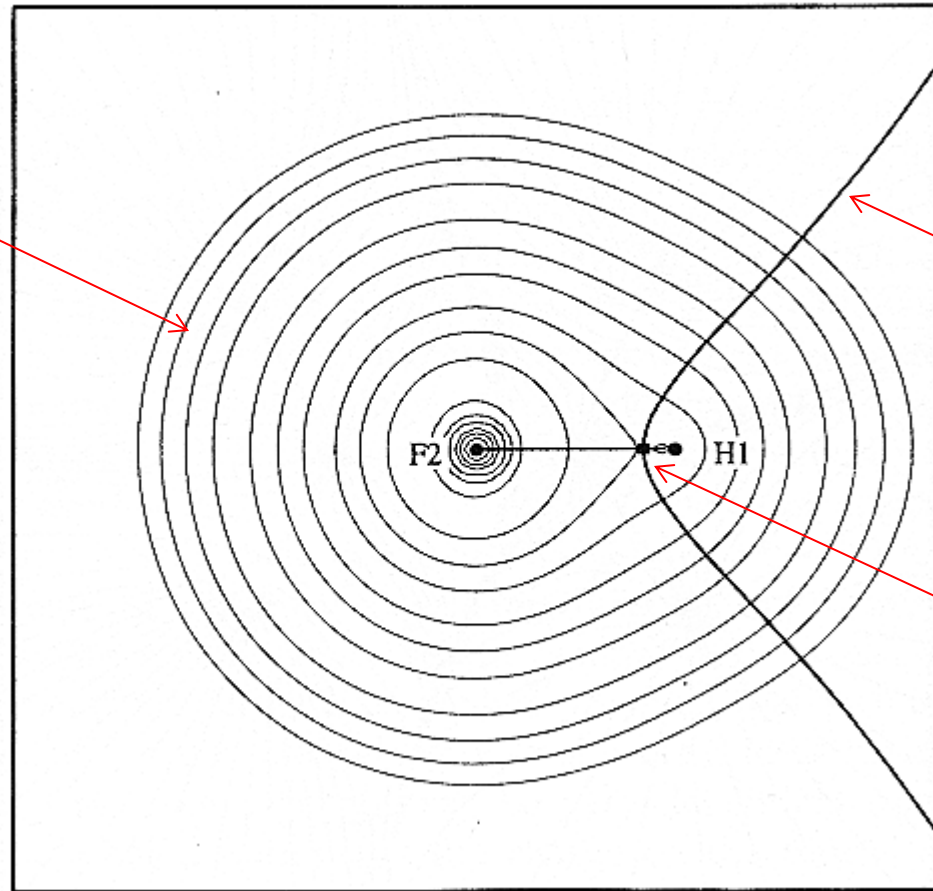
$$r_{\text{N-B}} = 4.9 \text{ \AA}$$





Átomos en moléculas

contornos de
densidad electrónica



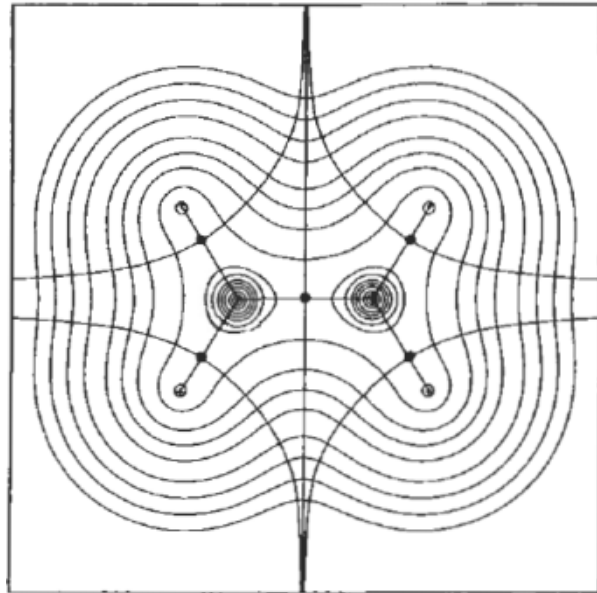
línea de gradiente de
densidad electrónica

Punto crítico

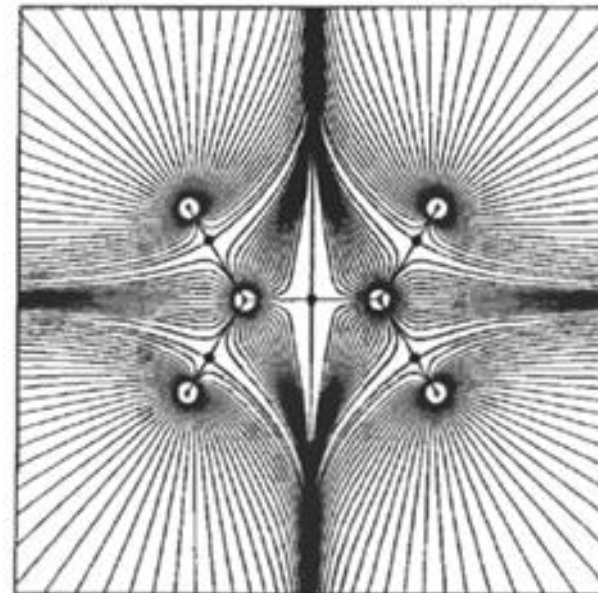
HF



La molécula de eteno



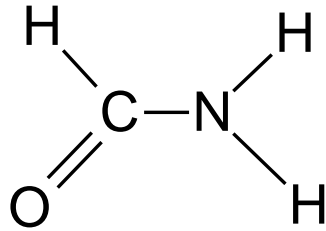
Contornos de densidad electrónica y líneas de flujo cero.



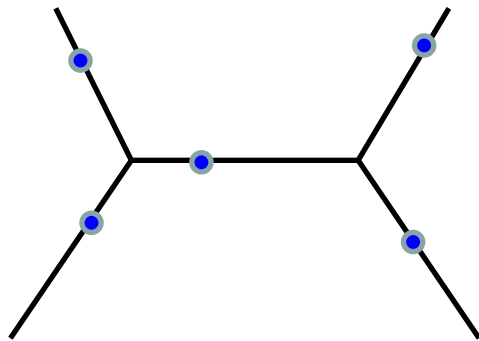
Líneas del campo vectorial gradiente asociado a la densidad electrónica.



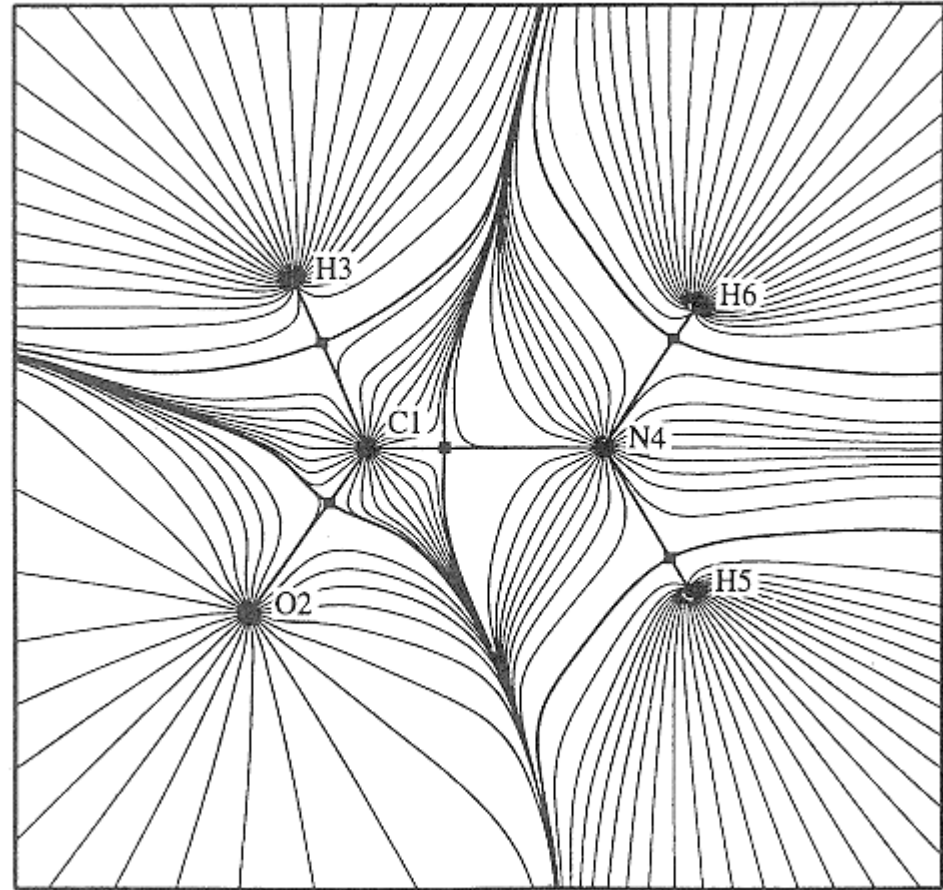
Líneas de gradiente en formamida



Fórmula desarrollada

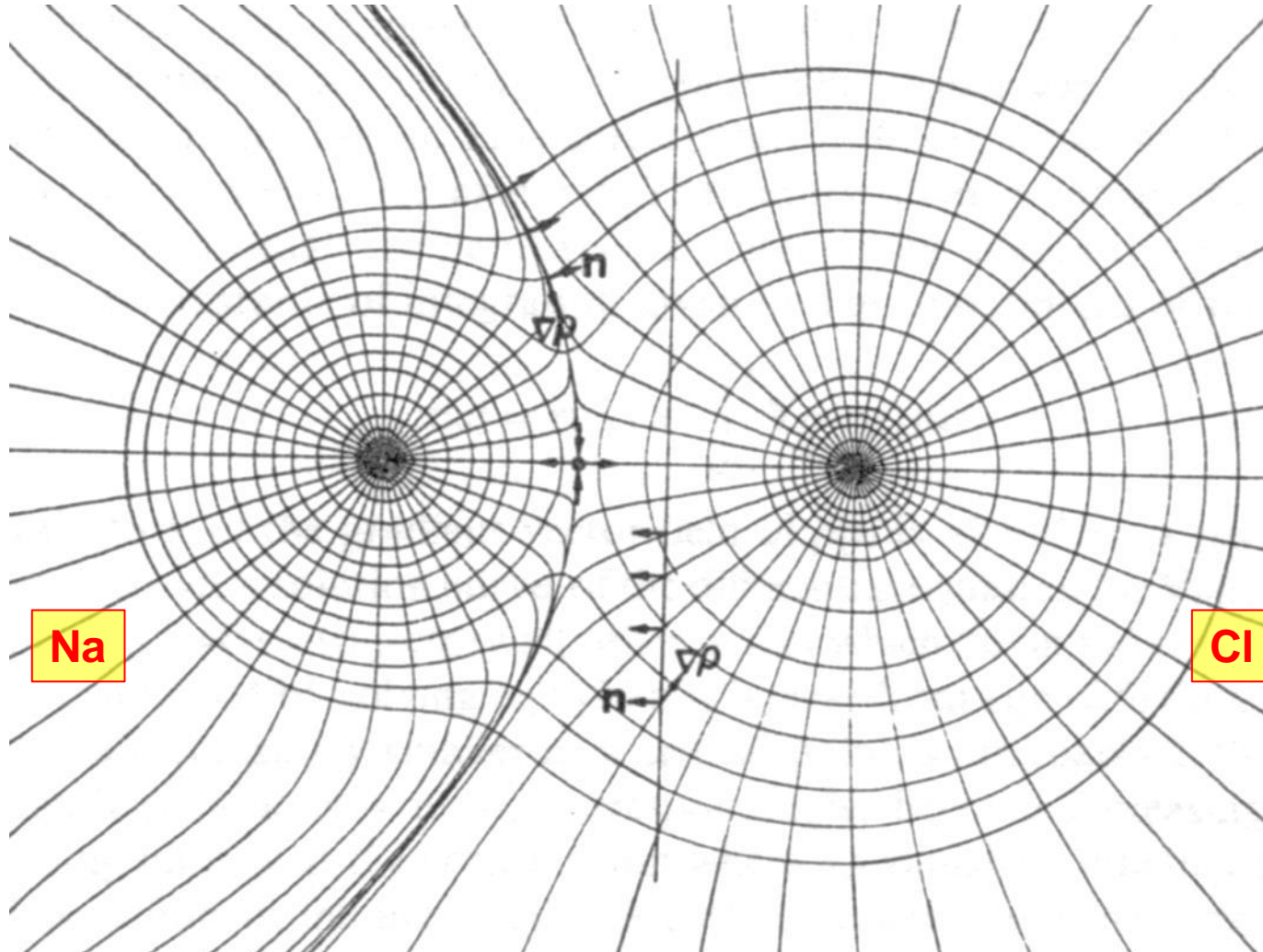


Gráfica molecular



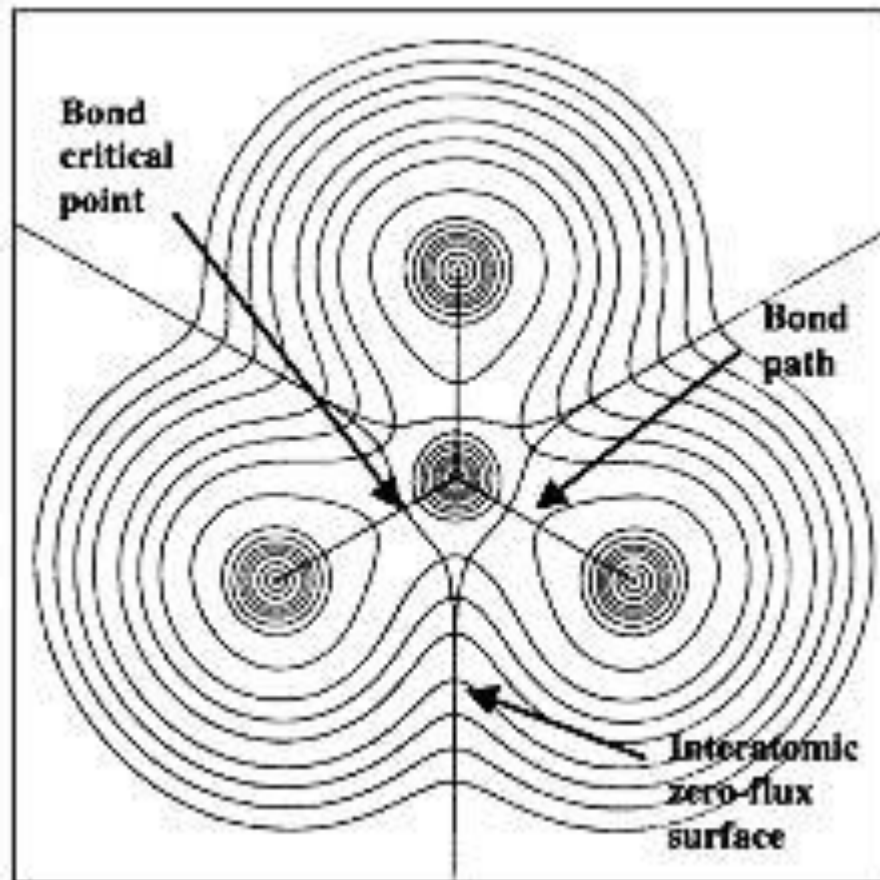


Trayectorias de gradiente de la densidad electrónica en NaCl





Teoría de átomos en moléculas (QTAIM)





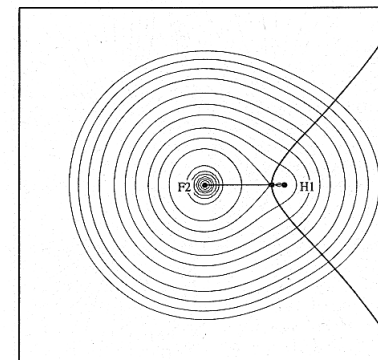
Los puntos críticos

Todo campo escalar $\Phi(r)$ tiene asociado un campo vectorial gradiente $\nabla \Phi(r)$.

Todo punto del espacio donde este gradiente se anule se llama punto extremo o punto crítico (CP).

Las líneas de gradiente son perpendiculares a las isosuperficies del campo escalar.

Las trayectorias de gradiente nunca se cruzan.



Las trayectorias de gradiente, en general, se extienden infinitamente excepto aquellas que empiezan y terminan en un atractor (un núcleo).

El punto crítico que enlaza una de estas trayectorias se conoce como punto crítico de enlace y la trayectoria correspondiente se llama trayectoria de enlace (*bond path*)

El análisis de los eigenvalores del hesiano del campo permite caracterizar a los CPs como máximos, mínimos o puntos de silla.

El Hesiano de la densidad

$$A(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_{r=r_c}$$

$$\Lambda(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix}_{r'=r_c}$$

$$= \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}$$

El número de eigenvalores λ no nulos del hesiano (**rango**) y la suma algebraica de sus signos (**firma**) caracterizan a un CP como mínimo, máximo o punto de silla.

La gráfica molecular enriquece la descripción.

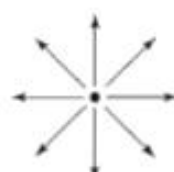
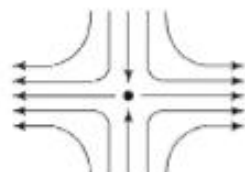
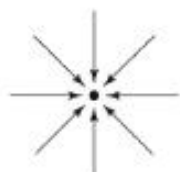
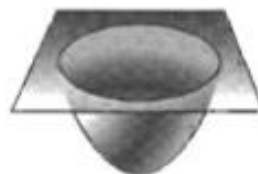
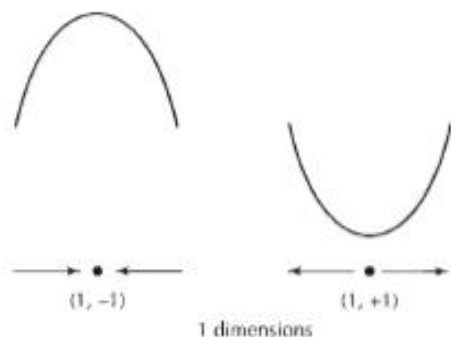
Rango y firma (R,S) de los CPs

Donde:

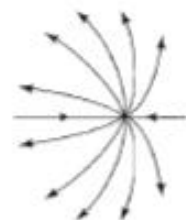
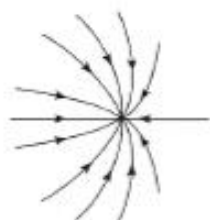
- n_{-1} = punto de silla (3,-1) ●
- n_{+1} = punto de silla (3,+1) ●
- n_{+3} = mínimo local (3,+3) ●
- n_{-3} = máximo (3,-3) ●



Clasificación de los PCs



2 dimensions



3 dimensions

Las λ_i son los valores propios de la matriz Hessiana diagonalizada. Son números reales.

| | λ_1 | λ_2 | λ_3 | (r, s) |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|---------|
| Maximum | — | — | — | (3, -3) |
| Nuclear attractor | — | — | — | (3, -3) |
| Saddle point | — | — | + | (3, -1) |
| Bond critical point | — | — | + | (3, -1) |
| Saddle point | — | + | + | (3, +1) |
| Ring critical point | — | + | + | (3, +1) |
| Minimum | + | + | + | (3, +3) |
| Cage critical point | + | + | + | (3, +3) |



La relación de Poincaré-Hopf en la densidad electrónica.

$$n_{-3} - n_{-1} + n_{+1} - n_{+3} = 1$$

Rango y firma (R,S) de los CPs

Donde:

- n_{-1} = punto de silla (3,-1) ●
- n_{+1} = punto de silla (3,+1) ●
- n_{+3} = mínimo local (3,+3) ●
- n_{-3} = máximo (3,-3) ●

Esta relación, basada en la teoría del caos, predice cuántos CPs y de qué tipo están asociados a un campo escalar dado.

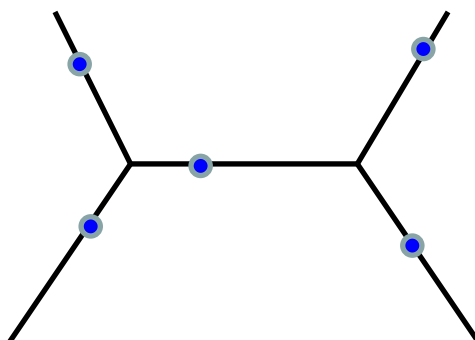


La relación de Poincaré-Hopf en la densidad electrónica, ejemplo.

$$n_{-3} - n_{-1} + n_{+1} - n_{+3} = 1$$

Ejemplo: la formamida

$$6 - 5 + 0 - 0 = 1$$



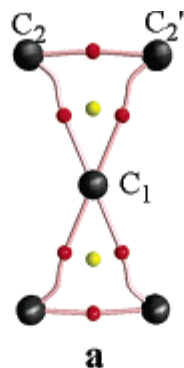
Gráfica molecular



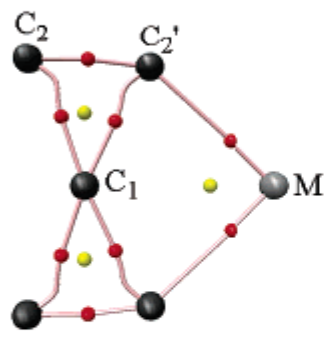
Gráficas moleculares

Puntos críticos de la densidad electrónica.

Más información en:
Bader, R.F.W. "Atoms in Molecules,
A Quantum Theory"
Oxford University Press
Oxford, 1990.

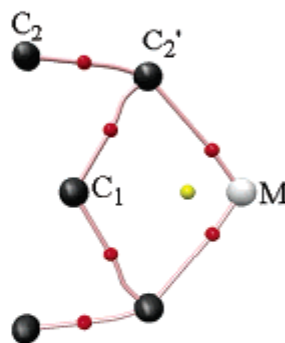


a



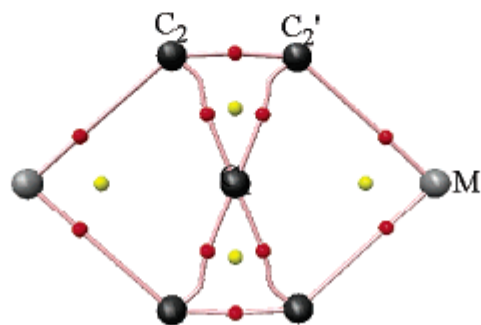
M = Li, Na, K, Cu

b



M = Be, Mg, Ca, Zn

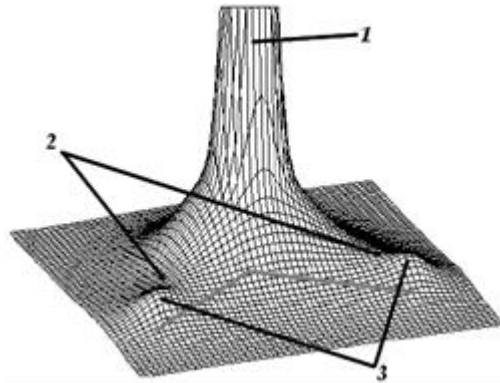
c



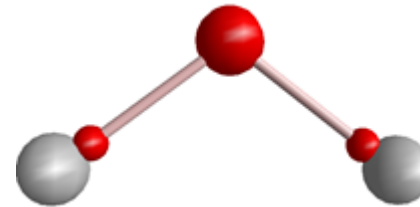
M = Li, Na, K, Cu, Be, Mg, Ca, Zn

d

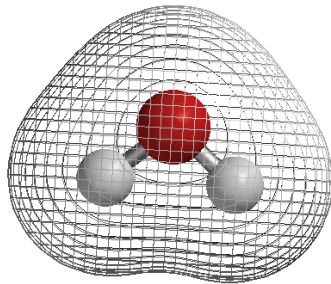
Topología de la molécula del agua



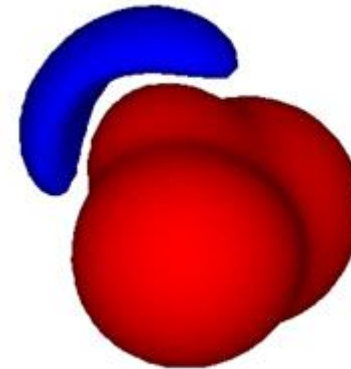
Proyección de la densidad ρ en el plano molecular



Gráfica molecular para ρ



Mapa de contornos de la densidad electrónica ρ



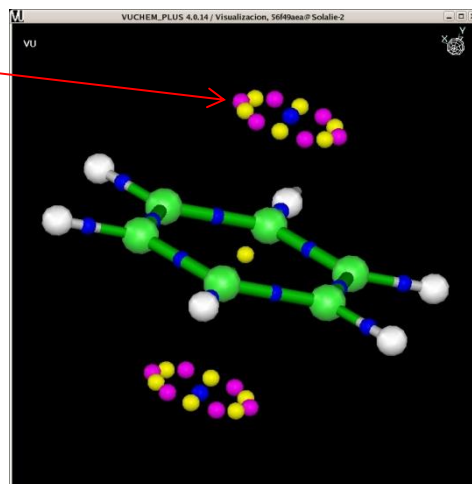
Isosuperficies del MEP



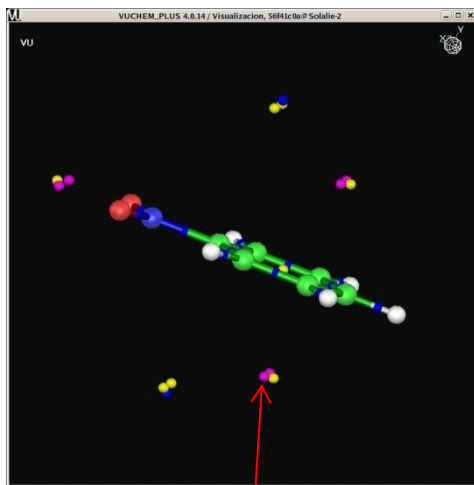
Ejemplo: los CPs del MEP en anillos bencénicos

benceno

MEP= -0.03038

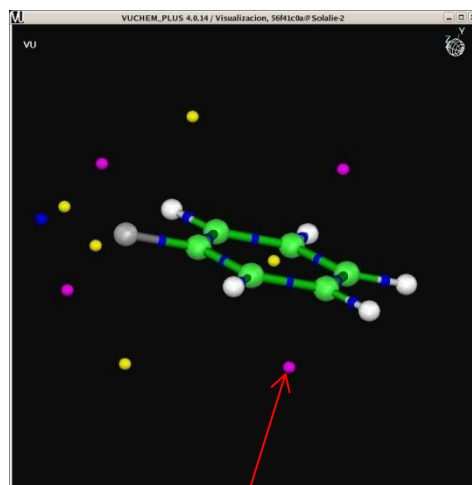


nitrobenceno



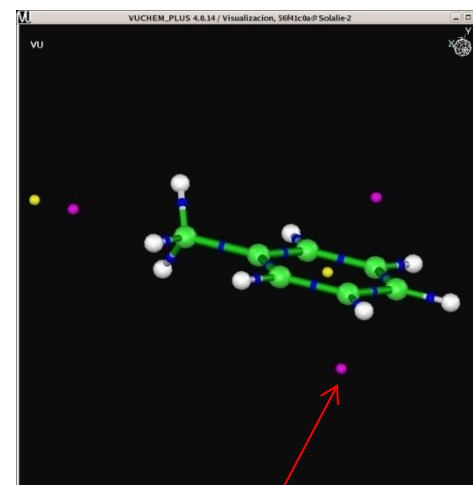
MEP= -0.00438

fluorobenceno



MEP= -0.02297

tolueno



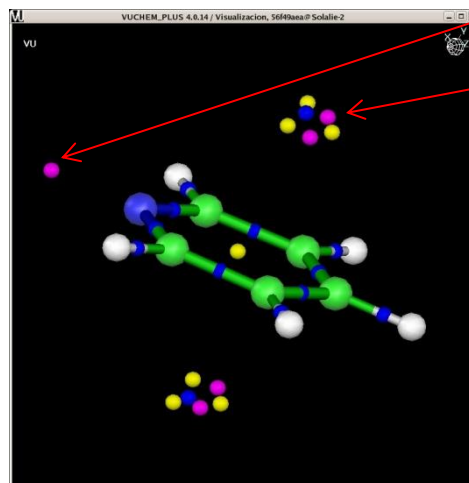
MEP= -0.03374

El grupo nitro (desactivante) y el flúor parecen extraer densidad de carga del anillo mientras que el metilo la incrementa.



Los CPs del MEP en anillos piridínicos

piridina

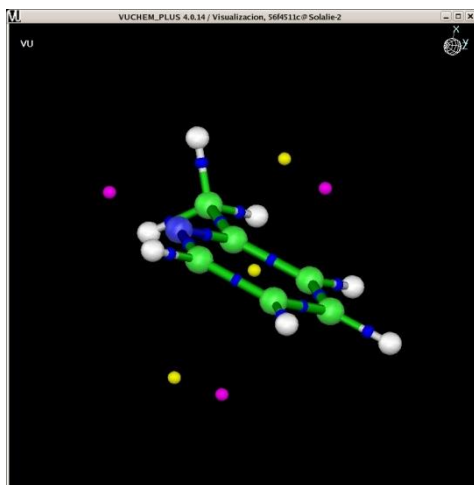


MEP= -0.09735

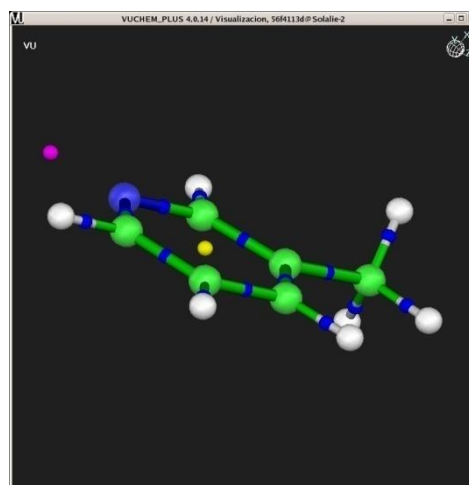
MEP= -0.01509

El nitrógeno en la piridina también provoca una disminución en la densidad π respecto del benceno.

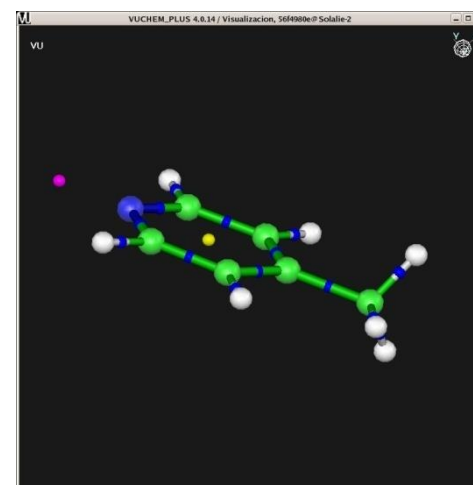
o-metil piridina



m-metil piridina



p-metil piridina





La relación de Poincaré-Hopf en el potencial electrostático molecular.

Donde:

n_{-1} = punto de silla (3,-1) ●

n_{+1} = punto de silla (3,+1) ●

n_{+3} = mínimo local (3,+3) ●

n_{-3} = máximo (3,-3) ●

Rango y firma de los CPs

● (3, -1) punto de silla

● (3, +1) punto de silla

● (3, +3) mínimo local

El MEP no presenta máximos excepto en los núcleos.

En el caso de cationes la relación Poincaré-Hopf para el MEP queda como:

El número de eigenvalores no nulos del Hessiano y la suma algebraica de sus signos caracterizan a un CP como mínimo, máximo o como un punto de silla.
La gráfica molecular enriquece la descripción.

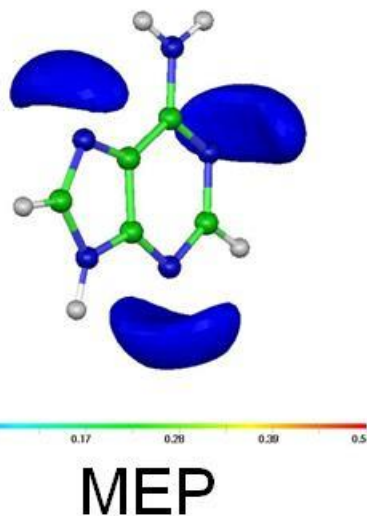
$$n_{+3} - n_{+1} + n_{-1} - n_{-3} = -1$$

$$\phi_{nucl}(r) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r - R_A|} \quad \phi_{elec}(r) = - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \quad \phi(r) = \phi_{nucl}(r) + \phi_{elec}(r)$$



Los puntos críticos (CPs) del potencial electrostático molecular

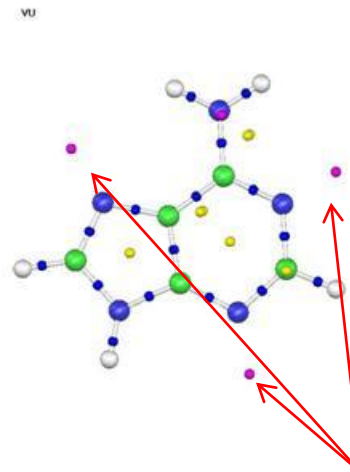
MEP $\Phi(r)$



$$\phi_{nucl}(r) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r - R_A|}$$

$$\phi_{elec}(r) = - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr'$$

$$\phi(r) = \phi_{nucl}(r) + \phi_{elec}(r)$$

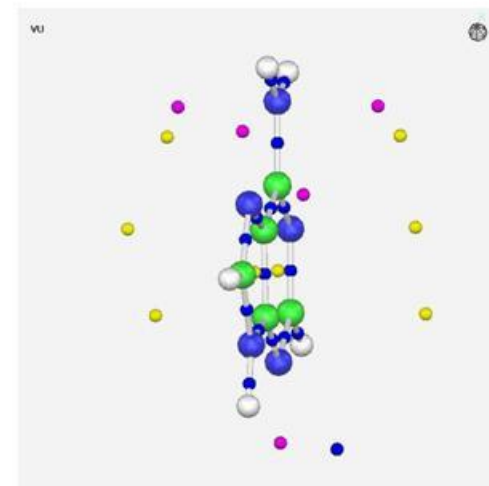


Rango y firma de los CPs

- (3, -1) punto de silla
- (3, +1) punto de silla
- (3, +3) mínimo local

El número de eigenvalores no nulos del Hessiano y la suma algebraica de sus signos caracterizan a un CP como mínimo, máximo o como un punto de silla.

La gráfica molecular enriquece la descripción.

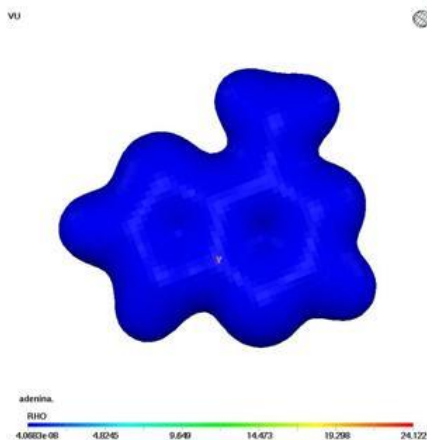


El MEP no presenta máximos excepto en los núcleos.

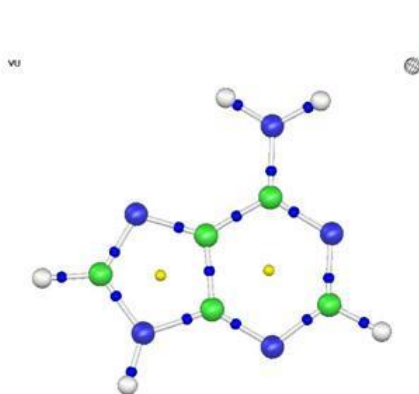
$$\phi(r) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr'$$



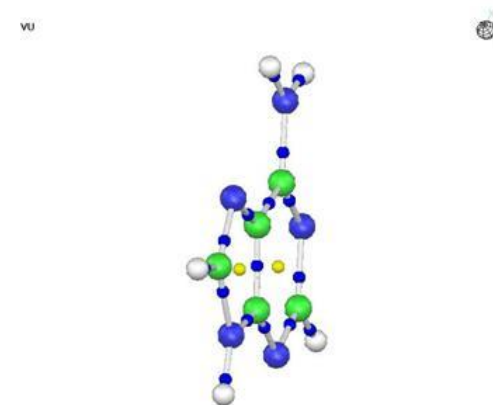
Topología de la densidad electrónica y del potencial electrostático molecular en adenina.



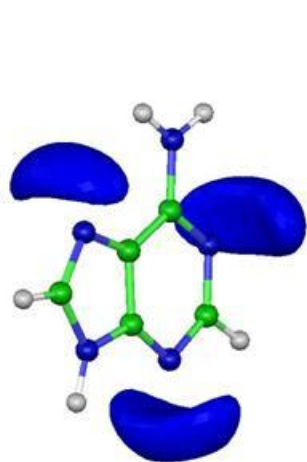
Densidad electrónica



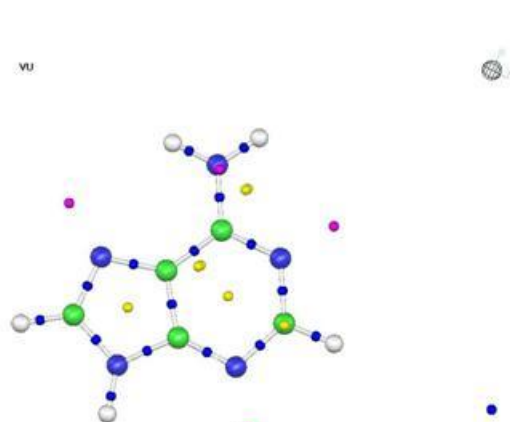
top view



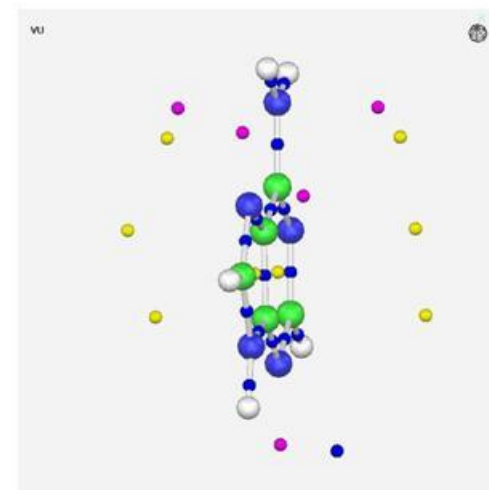
side view



Potencial electrostático



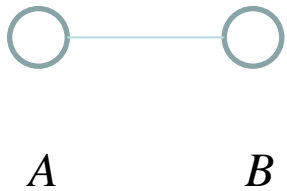
top view



side view



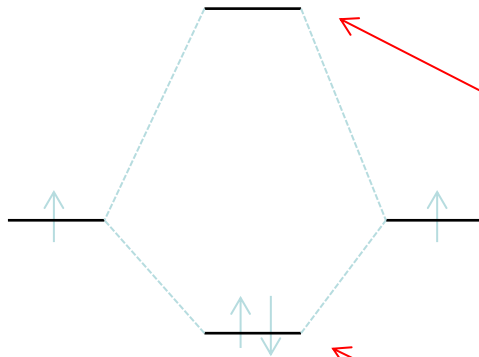
Orbitales moleculares: LCAO



Un caso particular: H₂

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

Funciones base atómicas



$$E_* = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}$$

$$E_b = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu} \phi_{\nu} \partial r < 1$$



TOM

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad \phi_i = \sum_i^k c_i \chi_i$$

Cuando una función monoeléctronica ϕ es expresada como combinación lineal de funciones base χ_j , la ecuación de onda correspondiente es:

$$H \sum_i c_i \chi_i = E \sum_i c_i \chi_i$$

Si multiplicamos ambos lados por χ_j e integramos sobre todas las coordenadas electrónicas:

$$\sum_i c_i \left(\int \chi_i H \chi_i dv - E \int \chi_i \chi_j dv \right) = 0$$

H_{ij} S_{ij} (elementos de matriz)



TOM

La ecuación anterior puede ser expresada en forma más compacta si se reemplazan las integrales por los elementos de matriz:

$$\sum_i c_i (H_{ji} - ES_{ji}) = 0$$

Para que tal conjunto de ecuaciones, llamadas **ecuaciones seculares**, tengan una solución diferente de la trivial se requiere que se cumpla la siguiente condición:

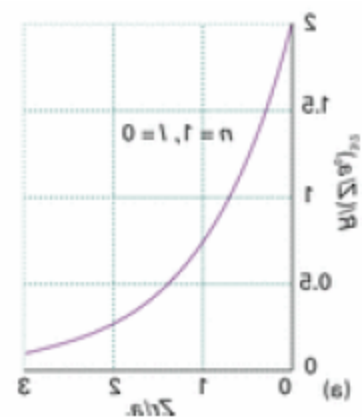
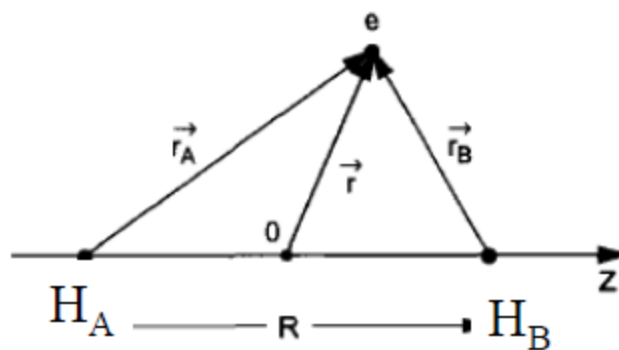
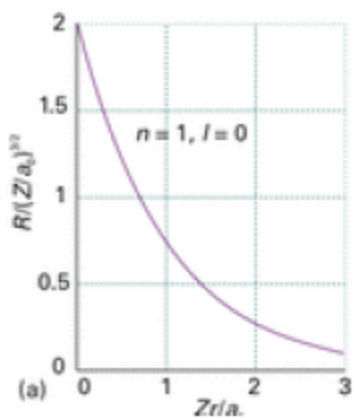
$$\det |H_{ji} - ES_{ji}| = 0$$

El problema a resolver ahora es cómo se calculan los elementos de matriz.



La aproximación LCAO

$$\Psi_n^{el}(\mathbf{r}) = C_A \psi_{1S,A}(\mathbf{r}) + C_B \psi_{1S,B}(\mathbf{r})$$





El principio variacional

$$\sum_i \sum_j c_i^* c_j (H_{ij} - E_{trial} S_{ij}) = 0$$

Take derivative with c_i^*

$$\sum_j c_j (H_{ij} - E_{trial} S_{ij}) + \sum_i \sum_j c_i^* c_j \left(-\frac{\partial E_{trial}}{\partial c_i^*} S_{ij} \right) = 0$$

Take derivative with c_j

$$\sum_i c_i^* (H_{ij} - E_{trial} S_{ij}) + \sum_i \sum_j c_i^* c_j \left(-\frac{\partial E_{trial}}{\partial c_j} S_{ij} \right) = 0$$

Due to stationary condition of the solution

$$\frac{\partial E_{trial}}{\partial c_j} = 0; \quad \frac{\partial E_{trial}}{\partial c_i^*} = 0$$



El principio variacional

$$\sum_j c_j (H_{ij} - E_{trial} S_{ij}) = 0$$

$$\sum_i c_i^* (H_{ij} - E_{trial} S_{ij}) = 0$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E_{trial} S_{11} & H_{12} - E_{trial} S_{12} & \dots & H_{1n} - E_{trial} S_{1n} \\ H_{21} - E_{trial} S_{21} & H_{22} - E_{trial} S_{22} & \dots & H_{2n} - E_{trial} S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - E_{trial} S_{n1} & H_{n2} - E_{trial} S_{n2} & \dots & H_{nn} - E_{trial} S_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Las ERIS (Integrales de repulsión interelectrónica):

$$\left\langle \mu\nu \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \sigma\lambda \right\rangle = \iiint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) \chi_\lambda(\mathbf{r}_2)$$



La ecuación de Schrodinger

La ecuación dependiente del tiempo

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \mathcal{V} \right\} \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$$

La ecuación independiente del tiempo

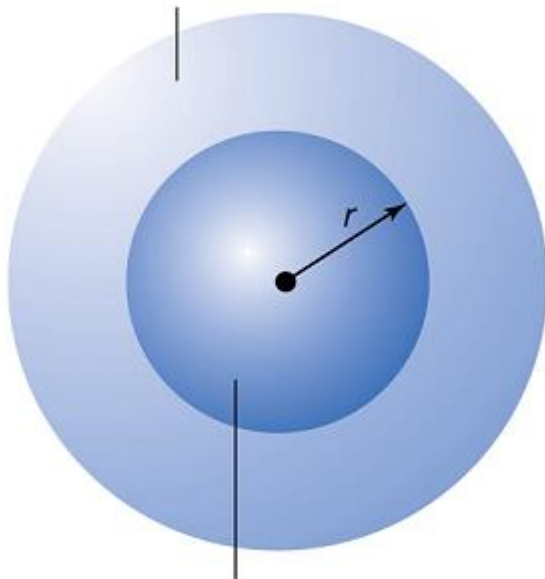
$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + \mathcal{V} \right\} \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$



Modelo de la aproximación orbital

La función de onda, Ψ , de un átomo de N electrones puede expresarse como el producto de las N funciones de onda de cada uno de esos electrones (orbitales)

Electrones que prácticamente no contribuyen al apantallamiento



Electrones que contribuyen fuertemente al apantallamiento

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \dots \psi_N(q_N);$$

(electrones independientes)

q_i coordenadas espaciales del electrón i
 $\psi_i(q_i)$ Orbital hidrogenoide

Cuantificación de las repulsiones interelectrónicas:

Z_{ef} = carga sobre un electrón particular a una distancia r del núcleo,

Carga nuclear efectiva = $Z - s$

Z = carga nuclear real

s = constante de apantallamiento

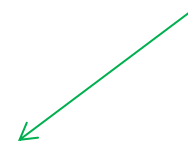


Las soluciones: orbitales hidrogenoides

La parte radial

$$R_{n,l}(r) = - \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right] e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

Factor de normalización



$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

$$\zeta = \frac{Z}{n}$$

Polinomio asociado de Laguerre





Las soluciones ...cont.

La parte angular, los armónicos esféricos.

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

$$\Theta_{l,m}(\theta) = \left[\frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos\theta)$$

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$



Funciones ortonormalizadas

$$\int \Psi^* \Psi \, d\tau = 1$$

$$\int \Psi_m \Psi_n \, d\tau = 0 \quad (m \neq n)$$

$$\int \Psi_m \Psi_n \, d\tau = \delta_{m,n} \quad (\delta = \text{delta de Kronecker})$$



Otro ejemplo: He

$$\Psi = \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\chi_1 = 1s(1)\alpha(1)$$

$$\chi_2 = 1s(1)\beta(1)$$

$$\Psi = \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix}$$

dos formas de decir lo mismo



Orbitales moleculares: LCAO

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

Funciones base

Un caso particular: H₂

$$1\sigma_g = A(1s_A + 1s_B)$$



La molécula de H₂

El hamiltoniano para el H₂

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z_A}{r_{1A}} - \frac{Z_B}{r_{1B}} - \frac{Z_A}{r_{2A}} - \frac{Z_B}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}}$$

$$1\sigma_g = A(1s_A + 1s_B)$$

Determinante de Slater para 2 electrones.

$$\Psi = \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix} = \chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_1(2)\chi_2(1)$$

$$\chi_1(1) = 1\sigma_g(1)\alpha(1)$$

$$\chi_2(1) = 1\sigma_g(1)\beta(1)$$

$$\chi_1(2) = 1\sigma_g(2)\alpha(2)$$

$$\chi_2(2) = 1\sigma_g(2)\beta(2)$$



Valores promedio, valores esperados ó eigenvalores del Hamiltoniano. ejemplo: H_2

$$E = \frac{\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi \, d\tau}{\int \Psi^* \Psi \, d\tau}$$

$$E = \frac{1}{2} \iint d\tau_1 d\tau_2 \{ [\chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_2(1)\chi_1(2)] [-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - (1/r_{1A}) - (1/r_{1B}) - (1/r_{2A}) - (1/r_{2B}) + (1/r_{12})] [\chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_2(1)\chi_1(2)] \}$$

$$\mathcal{H}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \quad \text{and} \quad \mathcal{H}_2 = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}}$$



H₂

$$\begin{aligned} E = & \iint d\tau_1 d\tau_2 \chi_1(1)\chi_2(2)(\mathcal{H}_1)\chi_1(1)\chi_2(2) \\ & - \iint d\tau_1 d\tau_2 \chi_1(1)\chi_2(2)(\mathcal{H}_1)\chi_2(1)\chi_1(2) + \dots \\ & + \iint d\tau_1 d\tau_2 \chi_1(1)\chi_2(2)(\mathcal{H}_2)\chi_1(1)\chi_2(2) \\ & - \iint d\tau_1 d\tau_2 \chi_1(1)\chi_2(2)(\mathcal{H}_2)\chi_2(1)\chi_1(2) + \dots \\ & + \iint d\tau_1 d\tau_2 \chi_1(1)\chi_2(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_1(1)\chi_2(2) \\ & - \iint d\tau_1 d\tau_2 \chi_1(1)\chi_2(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_2(1)\chi_1(2) + \dots \end{aligned}$$



Sistemas polielectrónicos

$$\mathcal{H} = \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \dots + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots \right)$$

Determinante de Slater para N electrones.

$$\begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \chi_3(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \chi_3(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \chi_1(3) & \chi_2(3) & \chi_3(3) & \dots & \chi_N(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \chi_3(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix}$$



Sistemas polielectrónicos

$$H_{ii}^{\text{core}} = \int d\tau_1 \chi_i(\mathbf{1}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \chi_i(\mathbf{1})$$

$$E_{\text{total}}^{\text{core}} = \sum_{i=1}^N \int d\tau_1 \chi_i(\mathbf{1}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \chi_i(\mathbf{1}) = \sum_{i=1}^N H_{ii}^{\text{core}}$$



Sistemas polielectrónicos

$$E_{\text{total}}^{\text{Coulomb}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_i(1) \chi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2) \chi_j(2) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N J_{ij}$$

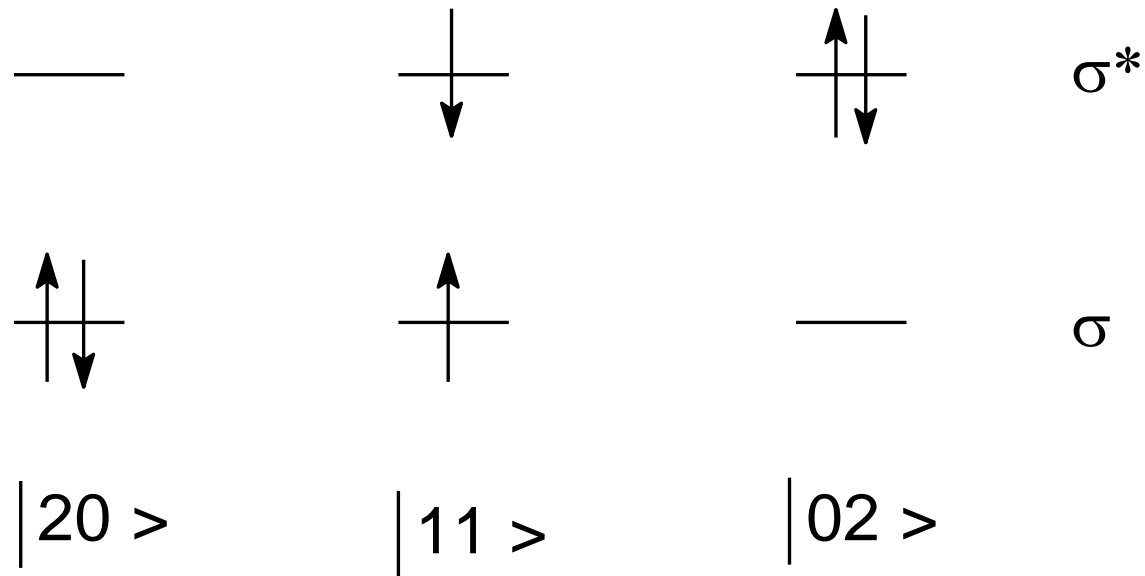
$$E_{\text{total}}^{\text{exchange}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \iint d\tau_1 d\tau_2 \chi_i(1) \chi_j(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_i(2) \chi_j(1) = \sum_{j=1}^N \sum_{j'=i+1}^N K_{ij}$$

En notación bra-ket:

$$\left\langle ij \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ji \right\rangle$$



Multiconfiguraciones



$$\Psi_{HF} = A | \dots (\sigma)^2 \dots (\sigma^*)^0 \dots | \equiv |20\rangle$$



Hartree-Fock-SCF

$$\Psi_{\text{tot}} = \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{nuc}} \quad (\text{Born-Oppenheimer})$$

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + E_{\text{nuc}}$$

$$H_{\text{tot}} = T_{\text{n}} + T_{\text{e}} + V_{\text{ne}} + V_{\text{ee}} + V_{\text{nn}}$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_{vi}} = 0$$



Hartree-Fock-SCF

Hamiltoniano para un electrón en un espín-orbital χ_i en el campo de los núcleos y los otros electrones en sus espín-orbitales χ_j .

core

Coulomb ($J_j(1)$)

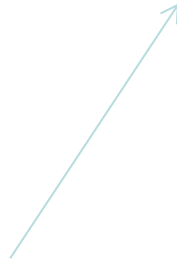
$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \chi_i(1) + \sum_{j \neq i} \left[\int d\tau_2 \chi_j(2) \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_i(1) - \sum_{j \neq i} \left[\int d\tau_2 \chi_j(2) \chi_i(2) \frac{1}{r_{12}} \right] \chi_i(1) = \sum_j \epsilon_{ij} \chi_j(1)$$

intercambio ($J_j(1)$)



Hartree-Fock-SCF

$$\mathcal{F}_i \chi_i = \epsilon_i \chi_i$$



El operador de Fock es un Hamiltoniano monoeléctrico efectivo en un sistema polielectrónico.



El método de campo autoconsistente SCF

- Parte de una función de onda tipo determinante de Slater y busca el conjunto de orbitales χ_j que minimicen el valor esperado del hamiltoniano electrónico del átomo. Para esto:

1- Se selecciona un primer conjunto aproximado de funciones orbitales monoeléctricas χ_j , $j = 1 \dots N$.

2- Se calcula el efecto que sobre un electrón i tienen los demás electrones. Para ello se sustituyen las funciones χ_j y se resuelve la ecuación de Fock, obteniéndose la función χ_i y las energías orbitales ε_i .

El nuevo conjunto de orbitales es mejor que el anterior. El segundo paso se repite cuantas veces sea necesario hasta que el conjunto de orbitales de salida y de entrada sean idénticos, es decir, cuando se alcance la autoconsistencia.



Las ecuaciones de Roothaan-Hall

Para moléculas, Roothaan y Hall, independiente y simultáneamente, propusieron una estrategia equivalente a la de Hartree-Fock para resolver un sistema molecular de N electrones con $N/2$ orbitales (capa cerrada)

A partir de la expresión para la energía HF:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$
$$\mathcal{F}_i(1) = H^{core}(1) + \sum_{j=1}^{N/2} \{2J_j(1) - K_j(1)\}$$



...Las ecuaciones de Roothaan-Hall ...

Empleando la aproximación orbital para un sistema molecular mediante:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

$$\mathcal{F}_i(1) \sum_{\mu=1}^k c_{\mu i} \phi_{\mu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^k c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

Se requiere un conjunto de coeficientes C_{vi} que correspondan a la función de onda con la menor energía.

$$\frac{\partial E}{\partial c_{vi}} = 0$$



...Las ecuaciones de Roothaan-Hall.

La forma estándar de los elementos de la matriz de Fock en las ecuaciones de Roothaan-Hall es:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core}(1) \sum_{\lambda=1}^K \cdot \sum_{\rho=1}^K P_{\lambda\nu} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right]$$

Donde $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\lambda i} c_{\sigma i}$ son los elementos de la matriz de densidad \mathbf{P}

La expresión matricial quedaría como:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$$



Secuencia del cálculo

- 1 Calcular las integrales de la matriz de Fock (**F**)
- 2 Calcular la matriz de superposición **S**
- 3 Diagonalizar **S**
- 4 Obtener $\mathbf{S}^{-1/2}$
- 5 Generar una matriz de densidad inicial **P**
- 6 Construir la matriz de Fock a partir de las integrales y de la matriz **P**
- 7 Construir $\mathbf{F}' = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{F} \mathbf{S}^{-1/2}$
- 8 Resolver la ecuación secular $|\mathbf{F}' - \mathbf{E}\mathbf{I}| = 0$
- 9 Calcular la matriz de coeficientes **C** de $\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{C}'$
- 10 Calcular una nueva matriz de densidad **P** a partir de **C**
- 11 Revisar la convergencia, si el cálculo ha convergido detener, si no, regresar al paso 6 empleando la nueva matriz de densidad **P**.



Las funciones base actuales

- Los conjuntos base estándar para cálculos de estructura electrónica emplean combinaciones lineales de funciones gaussianas para formar orbitales atómicos. Los conjuntos base asignan un grupo de funciones base a cada átomo en una molécula para aproximar sus orbitales.
- A mayor tamaño de los conjuntos base mejor aproximarán a los orbitales al imponerles menos restricciones para moverse en el espacio.
- Las funciones base que son, a su vez, formadas por combinaciones lineales de funciones gaussianas se denominan funciones *contraídas*. Y a las funciones gaussianas que las componen se les llama *primitivas*.
- A una función base formada por una sola gaussiana se le conoce como *no contraída*.



Las funciones base

- Orbitales hidrogenoides

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2Z}{n}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2Zr}{n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right)$$

- Orbitales tipo Slater (STOs)

$$S_{nlm}(r, \theta, \phi) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\theta, \phi)$$

- Orbitales Gaussianos (GTOs)

$$G_{nlm}(r, \theta, \phi) = N_n r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\theta, \phi)$$

- Los pseudopotenciales (ECPs)

$$U_{ECP}(r) = \sum a_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r^2}$$



Características

- Los hidrogenoides poseen una parte radial muy compleja.
- Los STOs son más simples y la variable ζ se puede parametrizar, aunque, a diferencia de los hidrogenoides, carecen de nodos.
- Para moléculas poliatómicas, las integrales multicéntricas con STOs son difíciles de evaluar pues no tienen solución analítica.
- Los GTOs son más fáciles de evaluar.



Características

- Una base mínima es la formada por el menor número de funciones estrictamente necesarias para un átomo. Por ejemplo:

H: $1s$

C: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$

- Las bases mínimas no son adecuadas para describir distribuciones electrónicas no esféricas en las moléculas.



STOs

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

El exponente ζ depende de la carga nuclear efectiva, es decir, incorpora de una manera estática el efecto pantalla.

Por ejemplo:
$$\zeta = \frac{Z - \sigma}{n^*}$$



GTOs cartesianos

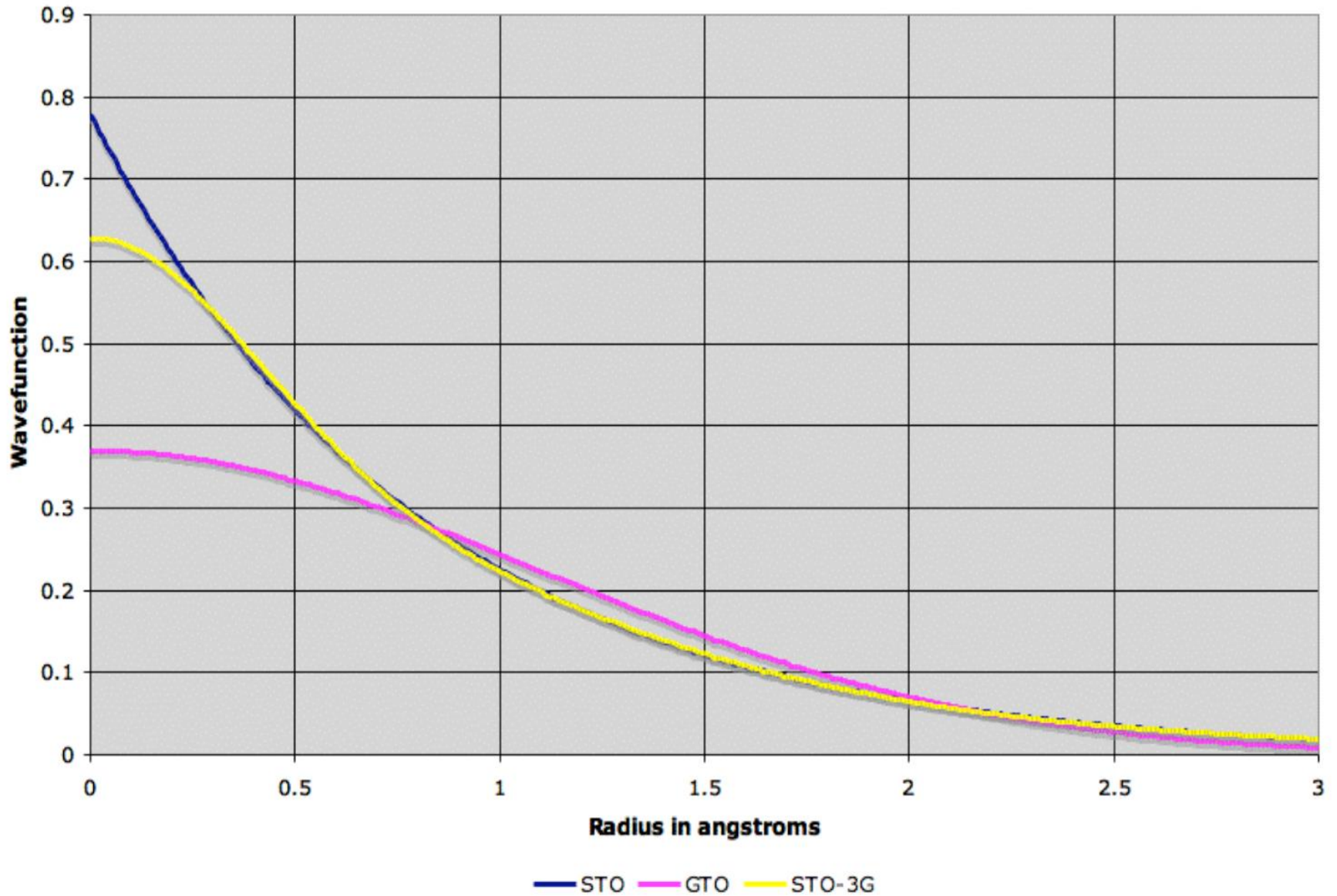
$$\varphi(x, y, z; \alpha, i, j, k) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!} \right]^{1/2} (x^i y^j z^k) e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)}$$

- α es una constante que controla la extensión radial de la función.
- la suma de los enteros i, j, k es igual al número cuántico de momento angular de la función: 0 para una s , 1 para una p , 2 para una función d , etc.

Se necesita un gran número de gaussianas para representar a un orbital atómico con una precisión aceptable.



Graph of the Wavefunctions of a Single Electron





Bases gaussianas

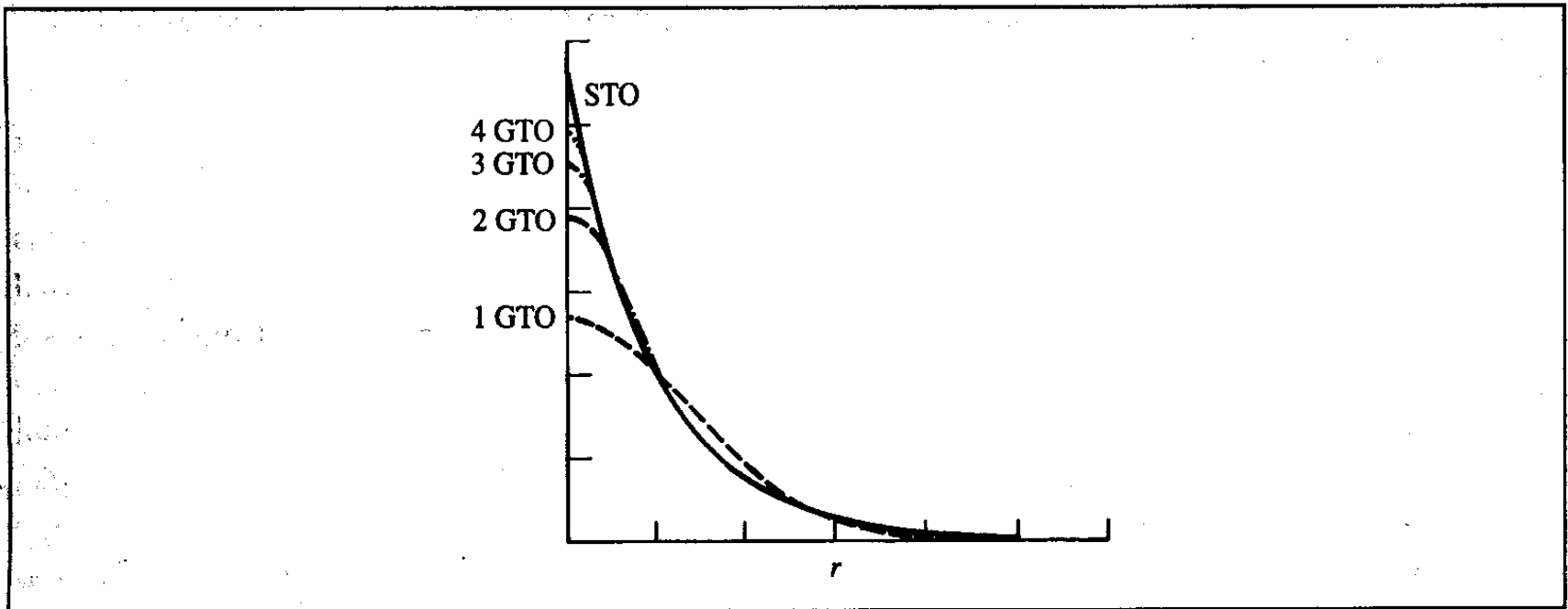


Fig. 2.6: Comparison of 1s Slater type orbital and Gaussian expansions with up to four terms.



3 ejemplos de primitivas gaussianas

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2}$$

$$g_{xyz}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} x y e^{-\alpha r^2}$$



Tipos de funciones base

- **Base mínima:** contiene sólo la cantidad estrictamente necesaria de gaussianas para ubicar a los electrones de un átomo. Emplea un tamaño fijo para cada tipo de orbital

Por ejemplo:

el átomo de hidrógeno requiere: $1s$

el átomo de carbono requiere: $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

La base llamada **STO-3G** en la notación de Pople es de este tipo.

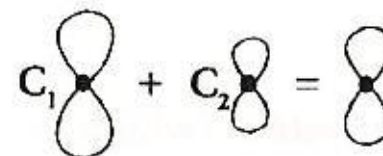


Funciones base, valencia dividida

- Incrementar el número de funciones base para representar un átomo mejora la descripción de éste.

Doble zeta: emplea dos funciones base por cada OA de valencia. Por ejemplo: **3-21G** ó **6-31G**

para H: 1s, 1s'



para C: 1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p'_x, 2p'_y, 2p'_z

Triple zeta: emplea tres funciones base por cada OA de valencia. Por ejemplo: **6-311G**



Tipos de funciones base

Funciones base de “valencia dividida”

- orbitales del *core* representados por una función base.
- orbitales de valencia: se dividen, arbitrariamente, en muchas funciones.

Esto permite mayor flexibilidad para la descripción de los orbitales de valencia.

Ejemplos: 3-21G, 6-21G, 4-31G, 6-31G, y 6-311G



Bases con polarización

- Las bases con polarización agregan funciones d a los átomos de carbono y funciones f a los metales de transición por ejemplo.

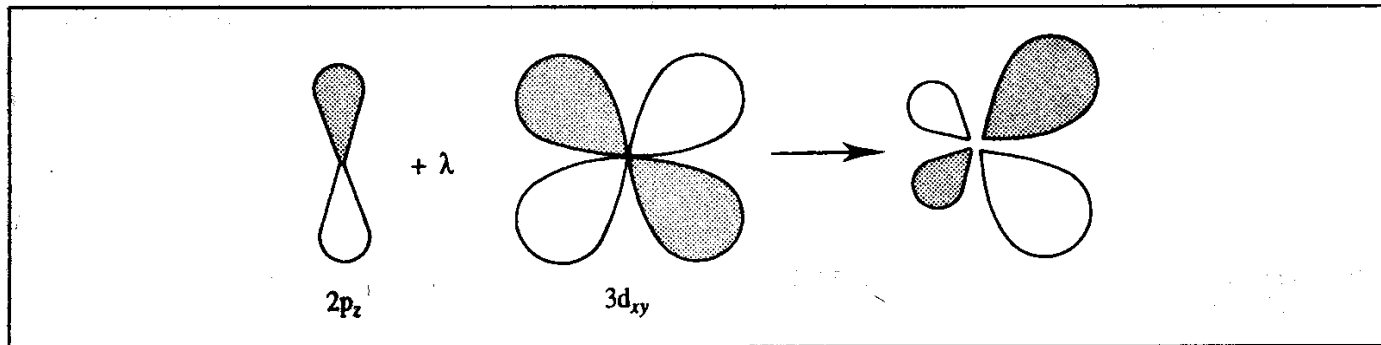
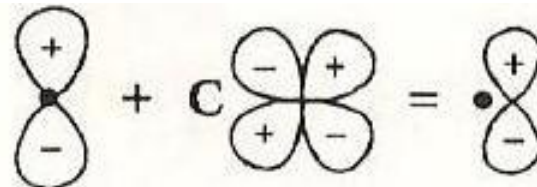


Fig. 2.7: The addition of a $3d_{xy}$ orbital to $2p_z$ gives a distorted orbital. (Figure adapted from Hehre W J, L Radom, P v R Schleyer and J A Hehre 1986. *Ab initio Molecular Orbital Theory*. New York, Wiley.)



En la notación de Pople la base 6-31G(d) también conocida como 6-31G*
Indica que se han añadido funciones d a los átomos pesados.

6-31G(d,p) = 6-31G** agrega también funciones p a los átomos de hidrógeno 142



Funciones de polarización

- La valencia dividida afecta el tamaño pero no la forma de los orbitales. Esto se logra agregando una función de momento angular superior.



orbital $s \rightarrow$ polarizado en combinación con orbitales p

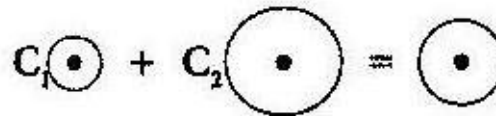
orbital $p \rightarrow$ polarizado en combinación con orbitales d

- La polarización de una función base con momento angular l , se obtiene al combinar con funciones base de momento angular $l+1$.



Funciones difusas

- A veces es conveniente representar a los átomos por medio de orbitales que se ocupen más espacio. Es el caso de aniones o átomos con pares no compartidos, etc. Esto se logra añadiendo versiones grandes de funciones tipo s y p .



En la notación de Pople: 6-31+G(d) es la base 6-31G(d) con funciones difusas añadidas a los átomos pesados. 6-31++G(d) añade funciones difusas a los hidrógenos también.



Notación de Pople en GTOs

Bases mínimas:

STO-3G STO-6G ... STO-nG

Tipo Salter de por medio de n funciones gaussianas

Valencia dividida:

3-21G 4-31G 6-31G

6 gaussianas para el core

4 gaussianas para la valencia: 3 contraídas y una difusa.

Bases con polarización:

6-31G* 6-31G**

Bases con difusas y polarización: (triple zeta en la valencia)

3-21+G 6-311++G(3df,3pd)

Hay variaciones, por ejemplo: 6-31G* es equivalente a 6-31G(d).
Existen otras notaciones. Ver notación de Huzinaga para bases atómicas.



Notación de Huzinaga en GTOs

Bases mínimas:

Valencia dividida:



Bases con polarización:

In Huzinaga's notation, the 6-31G(d) contraction patterns are (6631/631/1*) for Si and Al and (631/31/1*) for O; the 6-311+G(2d,2p) corresponding set is (6311111/421111/11*) for Si and Al and (6311/311/11*) for O.

6-31G*

6-31G**

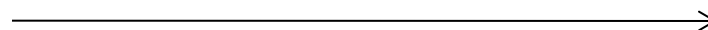
Hay variaciones, por ejemplo: 6-31G* es equivalente a 6-31G(d). Existen otras notaciones. Ver notación de Huzinaga para bases atómicas.



Nivel de teoría-base atómica

correlación

tamaño de la base



| | | | | | |
|----------------|------------------|------------------|------------------|------------|----------------------------|
| | STO-3G | 3-21-G | 6-31G(d) | ... | ∞ |
| HF | HF/STO-3G | HF/3-21-G | HF/3-21-G | | límite HF |
| CISD | | | | | |
| CISDT | | | | | |
| ... | | | | | |
| Full CI | | | | | sol. exacta |

Actualmente, hay intentos por trascender la aproximación orbital y poder calcular funciones de onda sin tener que proponer LCAOs.

Notación de Huzinaga

The notation above does not say how many primitives are used in each contraction. The more elaborate notation explicitly lists the number of primitives in each contraction. For example: (63111,4311,1) means that there are 5 s-type contractions consisting of 6, 3, 1, 1 and 1 primitives, respectively. The p-shell consists of 4 basis functions with 4, 3, 1 and 1 primitives, and d-shell has 1 uncontracted primitive. Sometimes slashes are used instead of commas: (63111/4311/1). This is sometimes "abbreviated" to (633x1,432x1,1). There is also another notation to denote contractions as $L(i/j/k/l\dots)$ for each shell corresponding to angular momentum quantum number equal to L . For example, the (63111,4311,1) basis set is represented as: s(6/3/1/1/1), p(4/3/1/1), and d(1). Of course, variants of this notation are also used. You can find this set written as: (6s,3s,1s,1s,1s/4p,3p,1p,1p/1d) or (6,6,1,1,1/4,3,1,1/1) or [6s,3s,1s,1s,1s/4p,3p,1p,1p/1d] (sic!). I did not study the combinatorics of this, but quantum chemists might have exhausted all combinations of digits, brackets and commas. However, if you ask 10 quantum chemists which notation is considered standard, you will get 20 different answers. Sometimes the same primitive is incorporated in two contractions (i.e. is "doubled"); e.g., the popular Chandler-McLean (12,9) sulphur basis set (McLean and Chandler, 1980) is contracted as [6,5] with the scheme (631111,42111). If you count primitives contained in contractions for the s-shell, you get 13 primitives instead of 12. This means that one primitive is shared (i.e. doubled) between two contractions, 6- and 3-contraction in this case. It would make little sense to share a primitive between 6- and 1- or 3- and 1-contraction since such contraction would yield the basis set of the same quality as "undoubled" one. In some cases the smallest exponent from the first contraction is repeated in the next contraction as the largest one. In the above case, the basis set formally represents a general contraction, but since only one function is doubled, it is used frequently in programs that do not support general contractions.



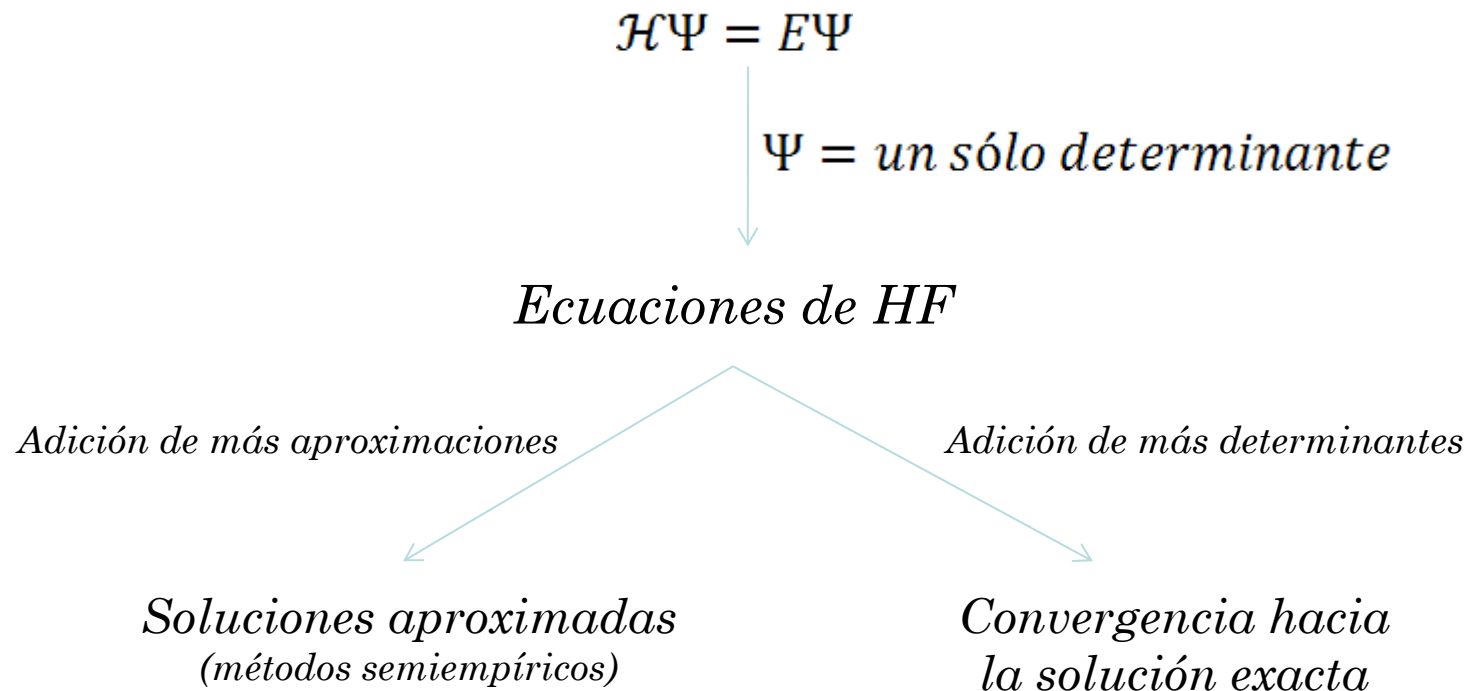
Bases

| Number of Gaussians | Exponent, α | Expansion coefficient, d |
|----------------------------|--------------------------------------|--|
| 1 | 0.270 950 | 1.00 |
| 2 | 0.151 623 | 0.678 914 |
| | 0.851 819 | 0.430 129 |
| 3 | 0.109 818 | 0.444 635 |
| | 0.405 771 | 0.535 28 |
| | 2.227 66 | 0.154 329 |
| 4 | 0.088 0187 | 0.291 626 |
| | 0.265 204 | 0.532 846 |
| | 0.954 620 | 0.260 141 |
| | 5.216 86 | 0.056 7523 |

Table 2.3 Coefficients and exponents for best-fit Gaussian expansions for the 1s Slater type orbital [Hehre et al. 1969].

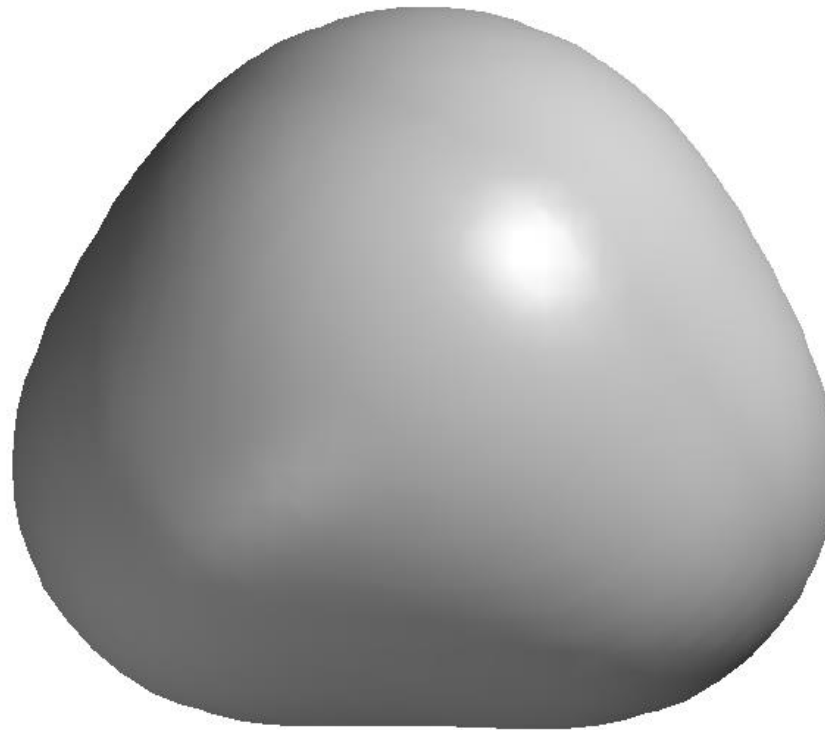


HF como punto de partida



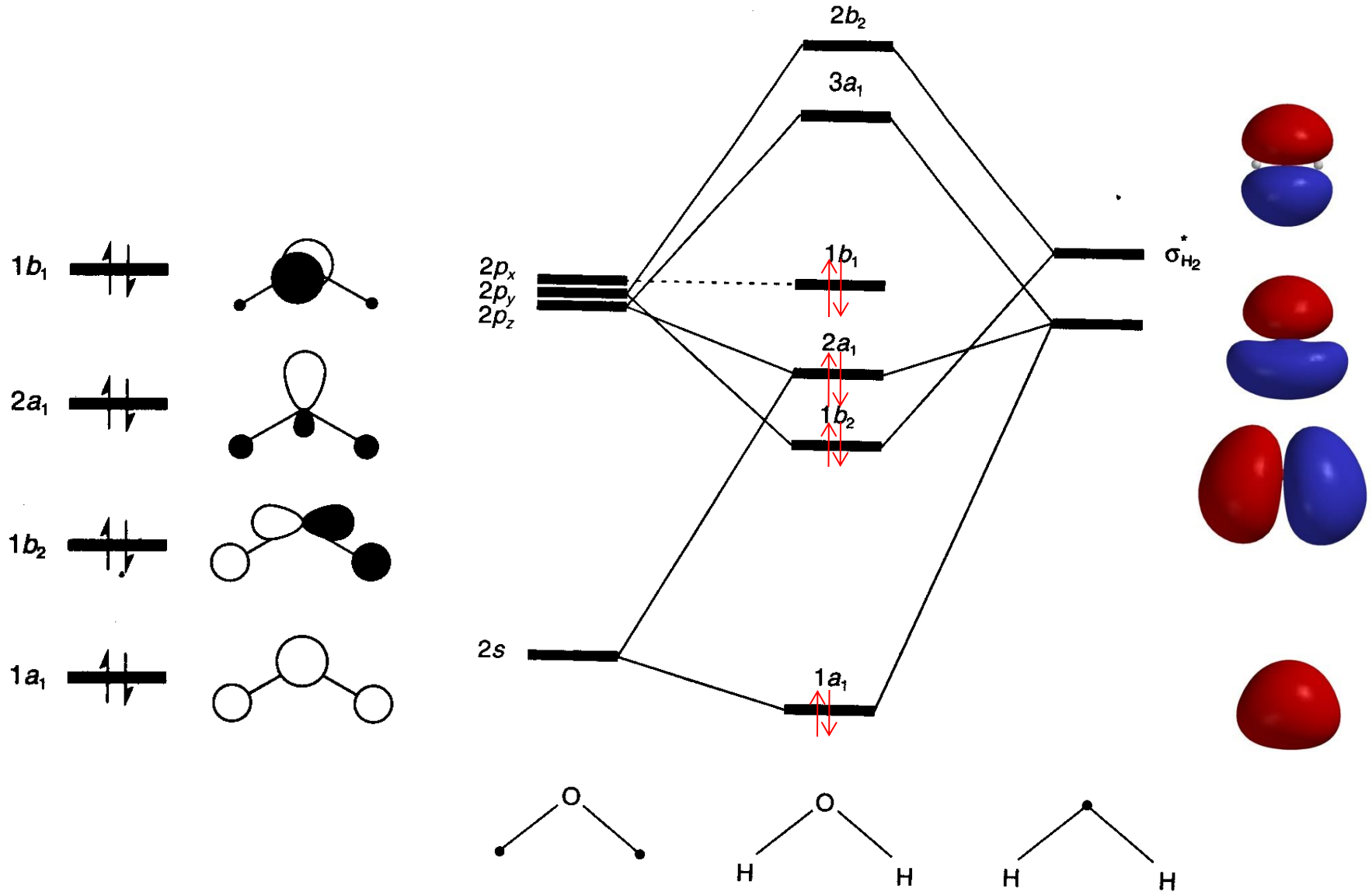


H₂O: densidad electrónica





OMs del agua





DFT: Hohenberg y Kohn

- 1) La energía del estado basal está definida unívocamente por la densidad electrónica del estado basal. Por lo tanto, la energía es un funcional de la densidad electrónica.

$$E[\rho(r)] = \int v(r) \rho(r) dr + F[\rho(r)]$$

Donde:

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$$

Esta expresión es exacta pero se desconocen formas computacionalmente útiles para evaluarla.

- 2) La densidad electrónica debe integrar al número total de electrones N del sistema.

$$\int \rho(r) dr = N$$



DFT: Hohenberg y Kohn

Para minimizar la energía se introduce la restricción anterior por medio del multiplicador de Lagrange ($-\mu$).

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)} \left[E[\rho(r)] - \mu \int \rho(r) dr \right] = 0$$



DFT: Kohn-Sham

Funcional de intercambio y correlación

$$F[\rho(r)] = E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)]$$

$$E_{KE}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \varphi_i(r) dr$$

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_1 - r_2} dr_1 dr_2$$

$$E_{XC}[\rho(r)] = ?$$



Funcionales de intercambio y correlación

- Funcionales locales, aprox. LDA, LSDA de Vosko-Wilk-Nussair (VWN).
- Funcionales corregidos por gradientes. GGAs (BLYP, PBE).
- Funcionales híbridos. (B3LYP)
- Meta GGAs (TPSS)
- Semiempíricos (Truhlar)



Funcionales locales

- En los inicios de TFD se derivaron modelos a partir del gas de electrones, usando en el punto r las propiedades del gas homogéneo de electrones con densidad uniforme ρ igual a la $\rho(r)$ que el sistema finito tiene localmente. Esta es la aproximación de densidad local (LDA). En ésta se aprovechan los resultados de las expresiones de Thomas-Fermi-Dirac para la energía cinética y el funcional de intercambio y correlación el cual se particiona en dos componentes:

$$E_{xc} = E_x + E_c$$

- Para el intercambio se aprovecha el llamado funcional de intercambio de Dirac. Para la correlación Vosko, Wilk y Nussair realizaron interpolaciones de Padé a partir de cálculos Monte Carlo muy precisos en el gas de electrones realizados por Ceperley y Alder. Resulta algo sorprendente que la aproximación LDA dé tan buenos resultados para muchos sistemas atómicos y moleculares. La aproximación de densidad local se denomina LSDA.

(Vosko, S. H., Wilk, N., Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200)



Funcionales corregidos por gradientes

- Posteriormente se propuso la expansión por gradientes de la densidad para sistemas de densidad electrónica variable la cual tiene algunas dificultades, no obstante se ha desarrollado la expansión por gradientes generalizados (GGA) tanto para la parte del intercambio como para la parte de la correlación que expresa ϵ_{xc} en términos de las propiedades locales de la densidad, es decir, su valor y su gradiente o Laplaciano en el punto r lo cual es una medida de las inhomogeneidades de la densidad. La inclusión de estas correcciones semilocales tiene ventajas como la de representar adecuadamente el comportamiento asintótico de la densidad. Dentro de la aproximación GGA, el funcional propuesto por Becke para el intercambio y de Lee, Yang y Parr para la correlación se denomina BLYP.

(Becke, A. D. *Phys. Rev. A.* **1988**, 38, 3098.
Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, 785)



Funcionales híbridos

- Existen otras aproximaciones como los tratamientos híbridos en los que se define el funcional de intercambio como una combinación lineal de los términos de Hartree-Fock, los locales y los corregidos por gradientes. Este funcional de intercambio se combina después con uno de correlación ya sea local o también corregido por gradientes. Para este nivel de aproximación se tiene la formulación híbrida de tres parámetros sugerida también por Becke, B3LYP.

(Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648)

- Recientemente otras familias de funcionales han surgido, como los meta-GGAs, hiper-GGAs, RPE y los empíricos.



DFT

la escalera de Jacob

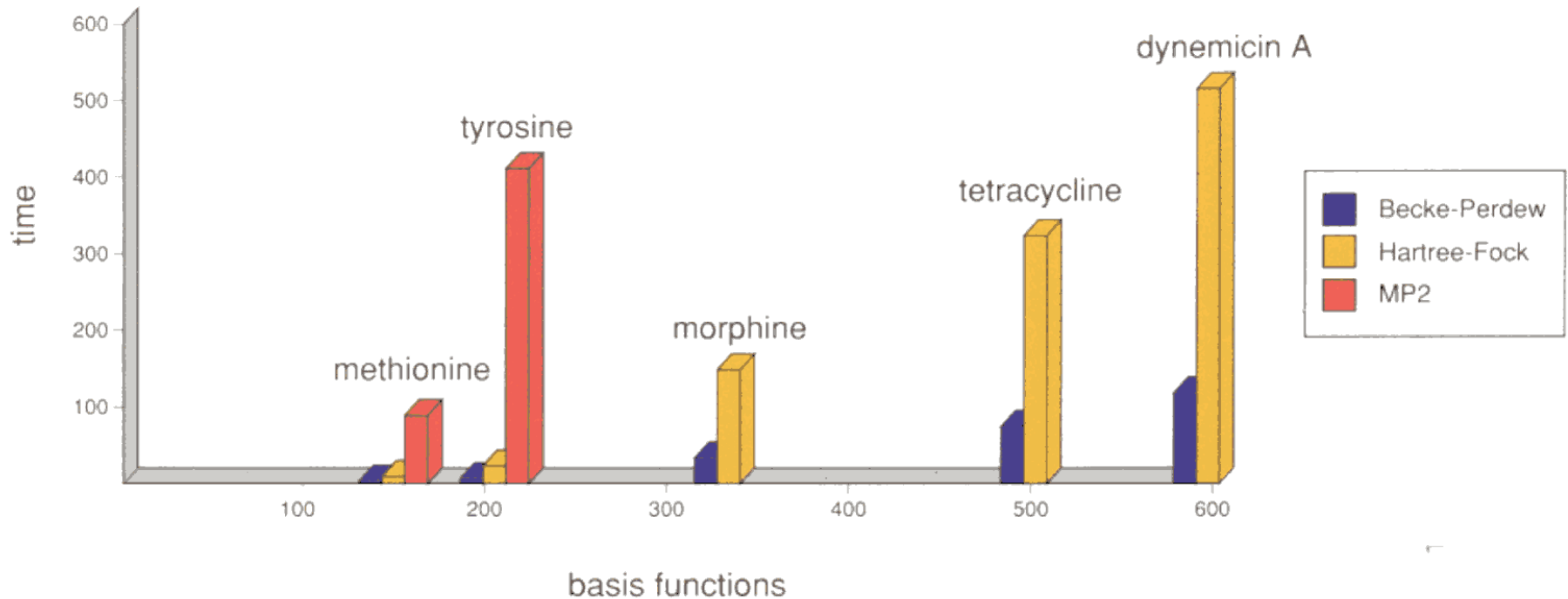
(según Perdew)





Desempeño de DFT

Density Functional versus Hartree-Fock and MP2
(shorter bars are better)



¿Recuerdan lo que es el escalamiento?



El escalamiento

| Métodos | Escalamiento | Errores promedio en kcal/mol |
|---|--------------|------------------------------|
| HF | N^4 | > 10.0 |
| DFT(KS) | N^4 | 1.0-5.0 |
| CISD (excitaciones simples y dobles) | N^6 | 1.7-5.8 |
| CISDT (excitaciones simples, dobles y triples) | N^8 | 0.8 |
| CISDTQ (excitaciones simples, dobles, triples y cuádruples) | N^{10} | 0.01 |



La densidad electrónica ρ

$$\rho(r) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(r)|^2 \quad \text{tomando en cuenta que: } P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\mu i} c_{\nu i}$$

elemento de la matriz de densidad

La densidad electrónica puede expresarse a partir de la matriz de densidad como:

$$\rho(r) = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}(r) \quad \text{la cual debe cumplir con: } \int \rho(r) dr = N$$

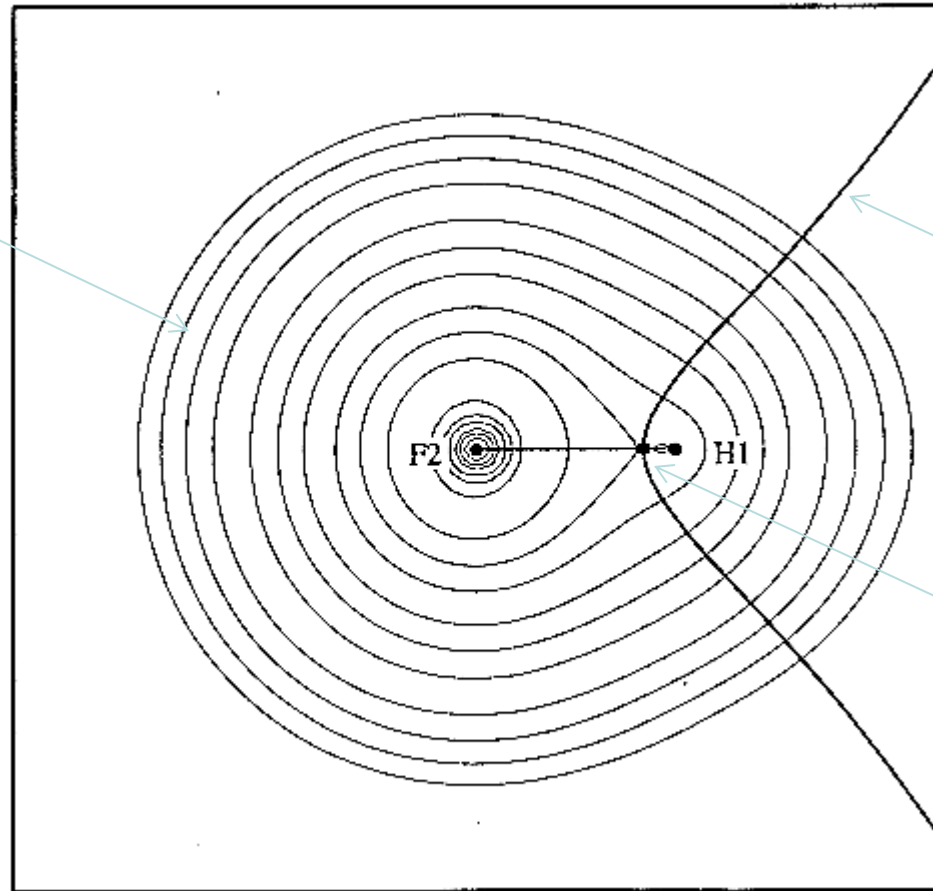
Por lo tanto:

$$N = \sum_{\mu=1}^K P_{\mu\mu} + 2 \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=\mu+1}^K P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu} \phi_{\nu} dr$$



Átomos en moléculas

contornos de
densidad electrónica



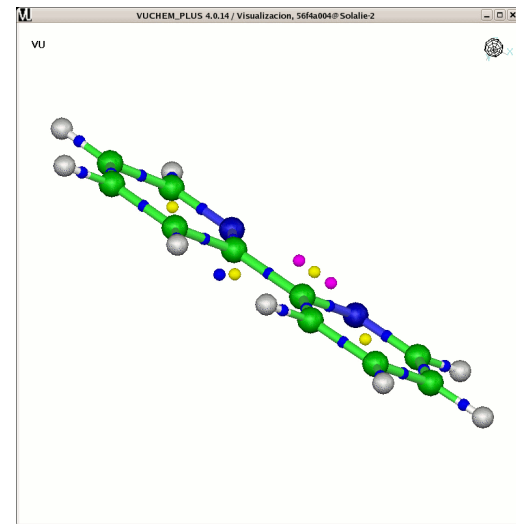
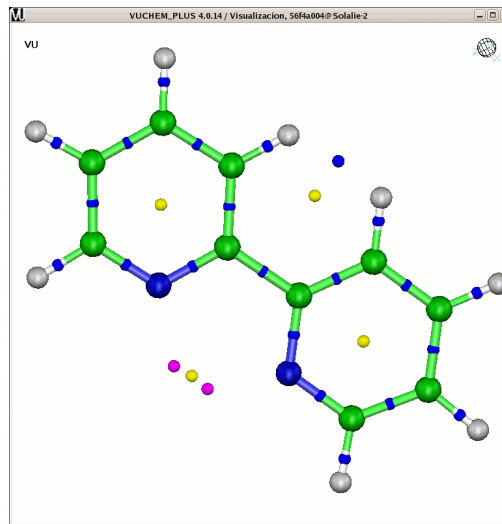
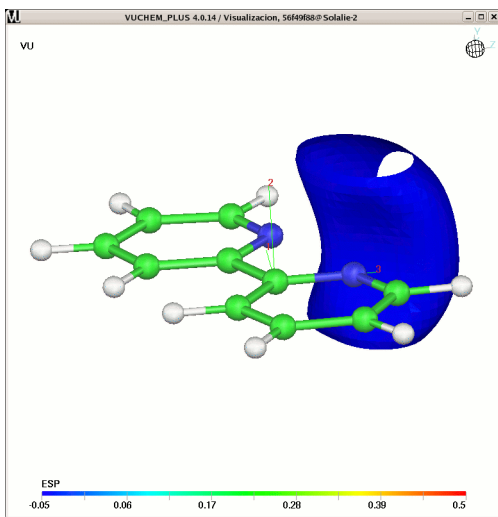
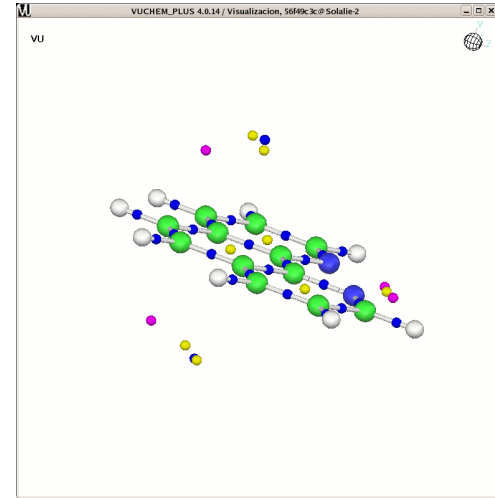
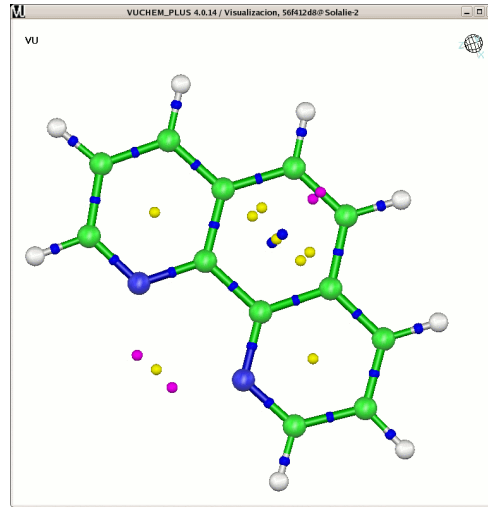
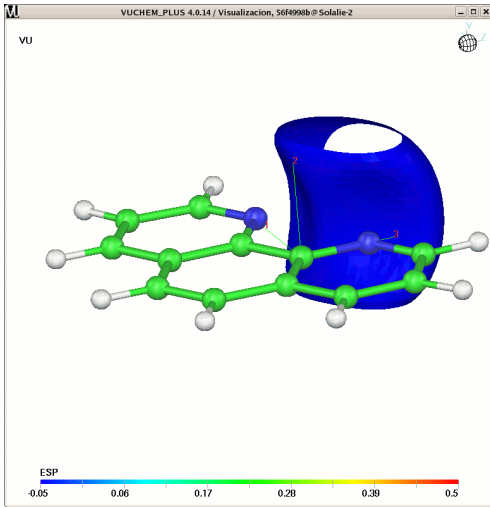
líneas de gradiente de
densidad electrónica

Punto crítico

HF



Topología del MEP





En el centro Martin Karplus, uno de los galardonados con el Premio Nobel de Química 2013. A su lado los otros cuatro profesores de Química Computacional del Departamento de Química y Química Biológica de la Universidad de Harvard. Destacamos a Alán Aspuru Guzik (quinto en el orden acostumbrado)





AMyD

<http://depa.fquim.unam.mx/amyd/index.php>

sigfrido@servidor.unaqm.mx



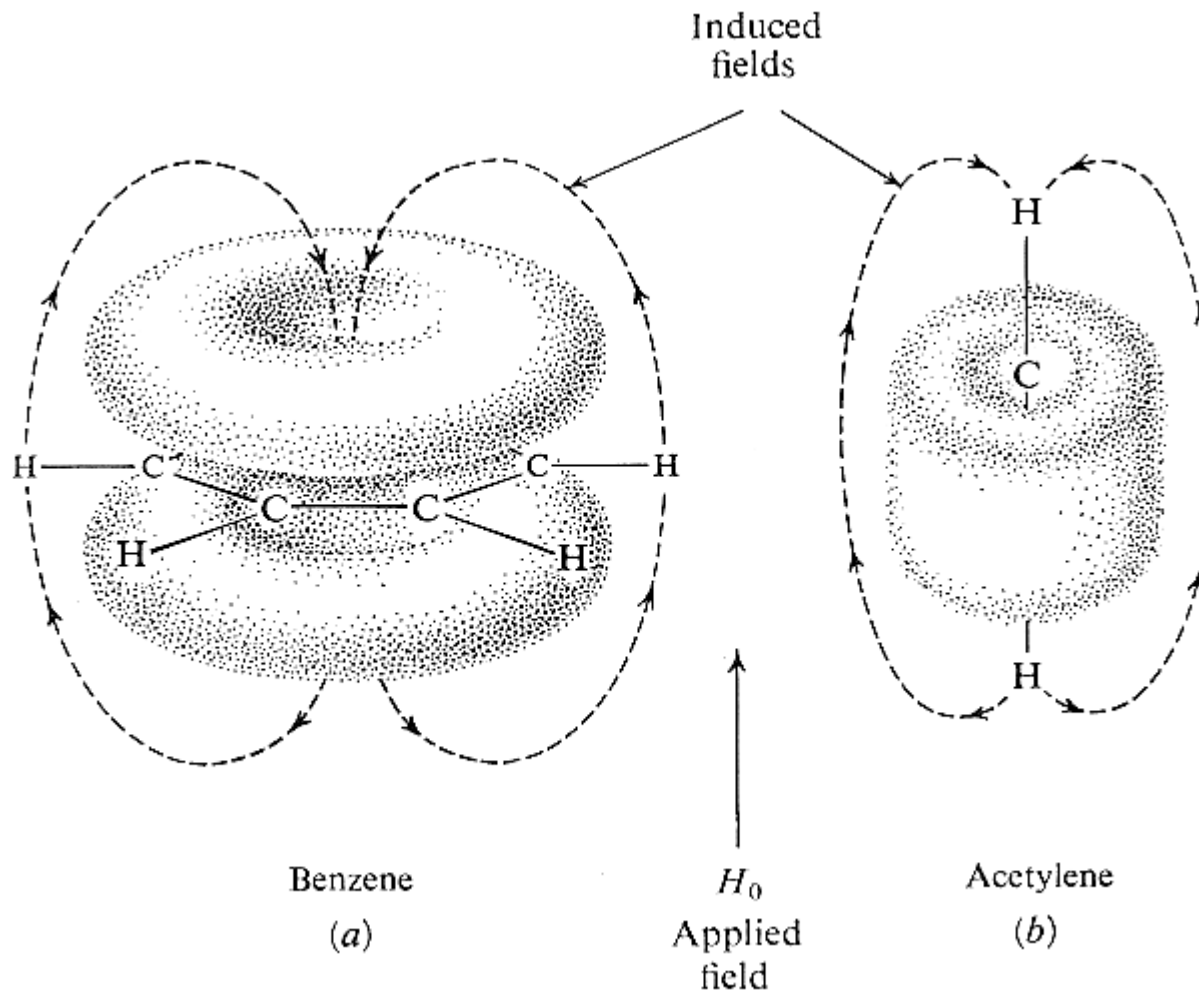
Diatropismo y paratropismo

- En 1996, Schleyer *et al* propusieron un nuevo criterio magnético para la aromaticidad local*: el *NICS* (**N**ucleus **I**ndependent **C**hemical **S**hift), el cual se define como el negativo del escudamiento magnético en algún punto del espacio molecular, por ejemplo: el centro de un anillo aromático.
- Valores positivos y negativos del *NICS* en los centros de anillos se asocian con corrientes paramagnéticas (paratropismo) y diamagnéticas (diatropismo) respectivamente.

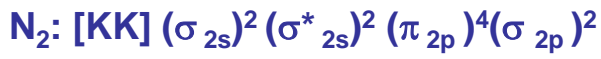
* P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, and N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6317 (1996).



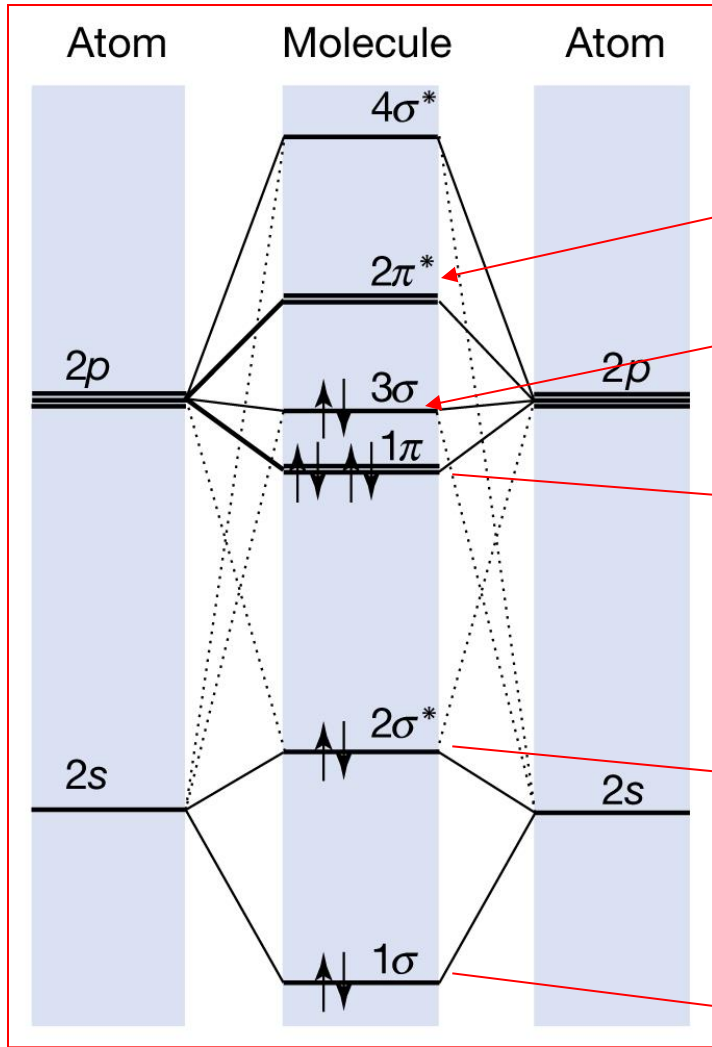
Diatropismo y paratropismo...



En los protones aromáticos, el campo inducido refuerza el campo aplicado (deshielding).



Nomenclatura de OM de los átomos separados.



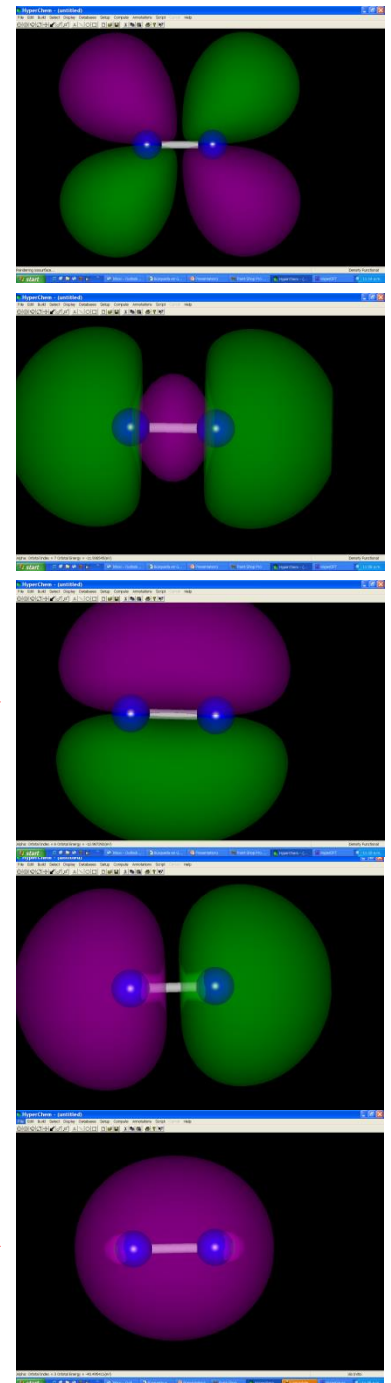
LUMO

HOMO

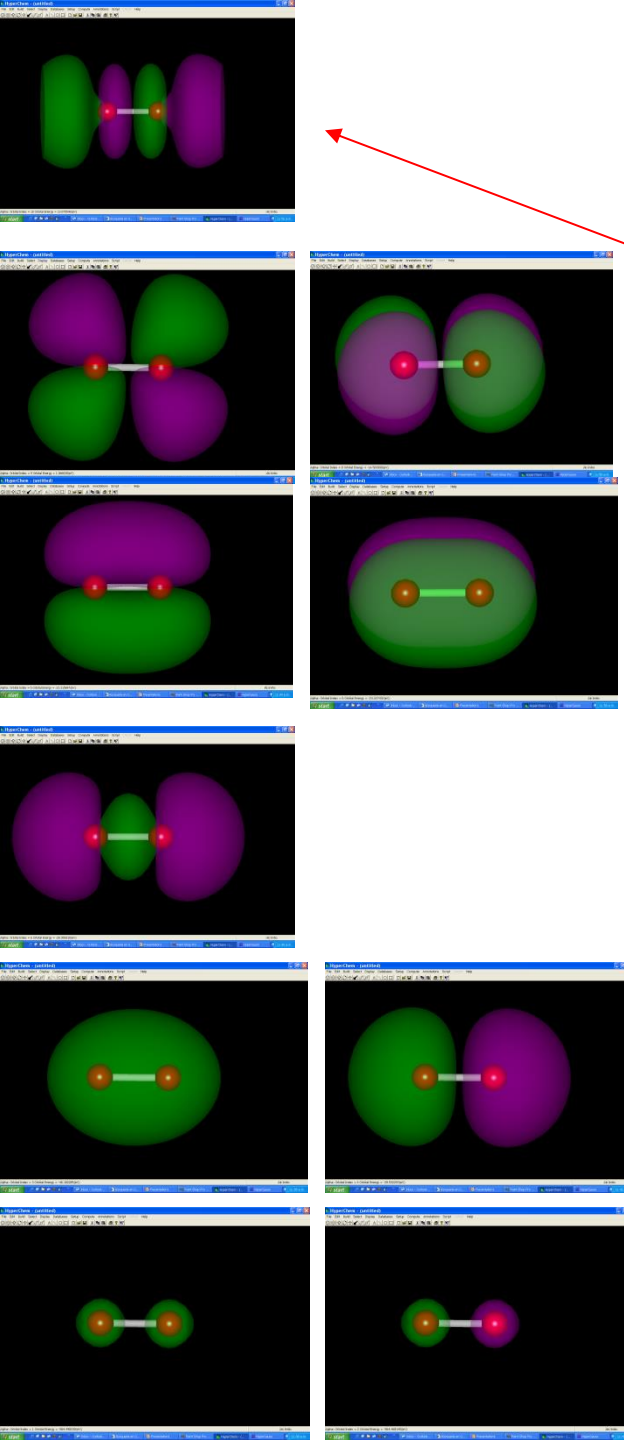
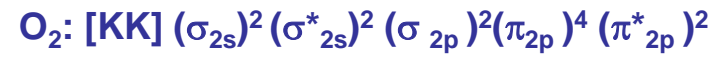
Diagrama de energía de los OM



Nomenclatura



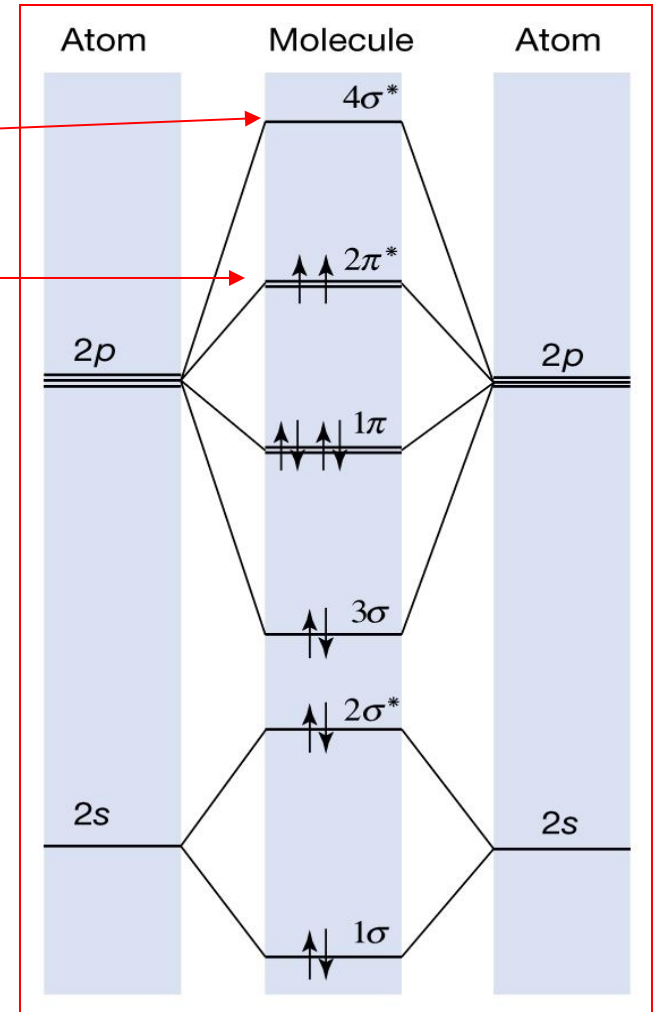
Nomenclatura de OM de los átomos separados.



LUMO

HOMO

Diagrama de energía de los OM



Nomenclatura



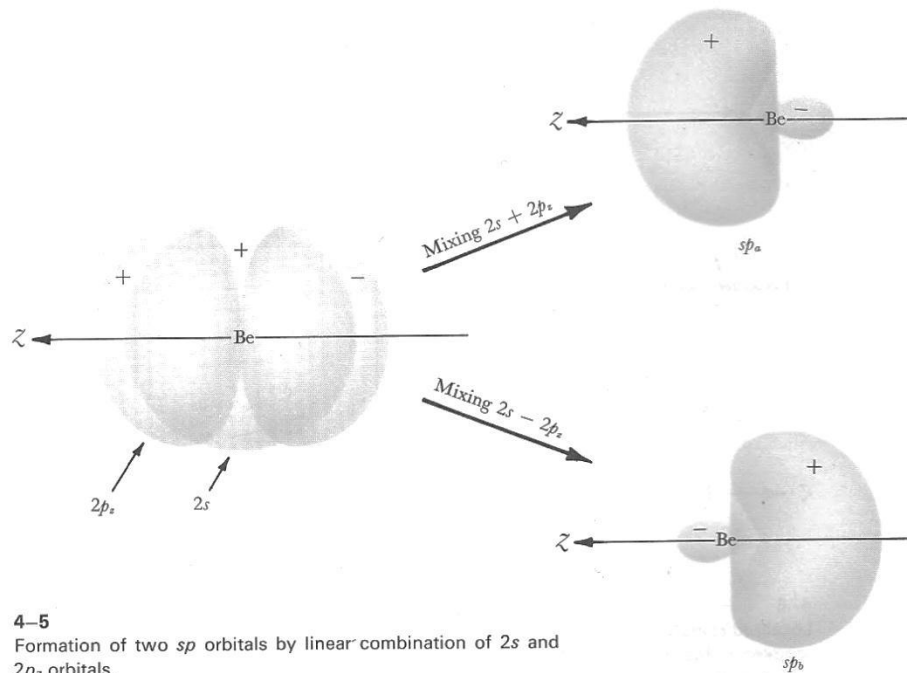


La evidencia experimental y el modelo



Oxígeno líquido atrapado entre los polos de un potente magneto debido a su paramagnetismo

BeH₂, descripción de enlaces localizados (TEV)

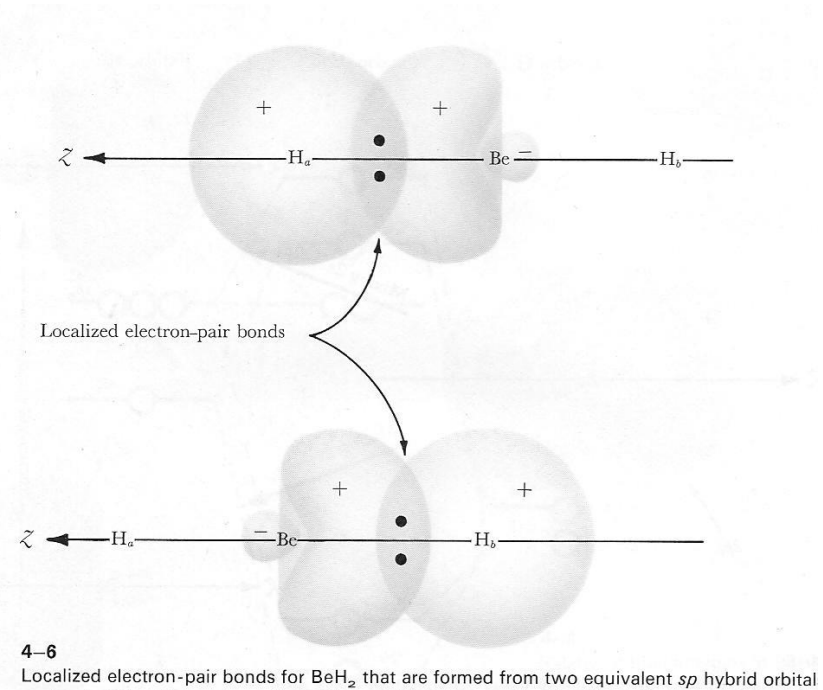


combinations, each of which is localized between two atoms:

$$sp_a + 1s_a$$

$$sp_b + 1s_b$$

The two localized molecular orbitals are shown in Figure 4-6. The four valence

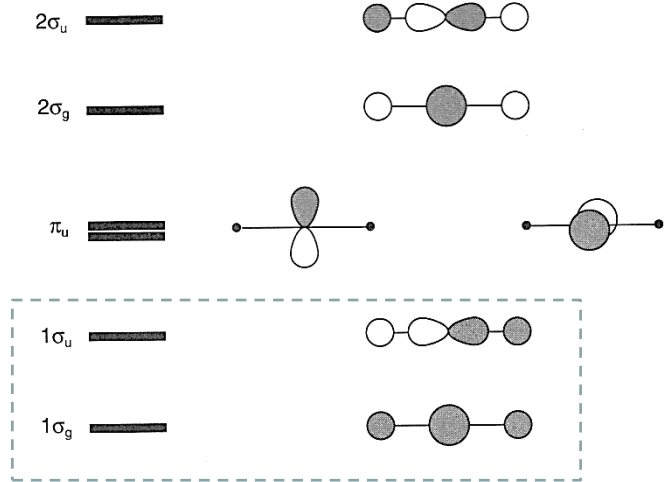
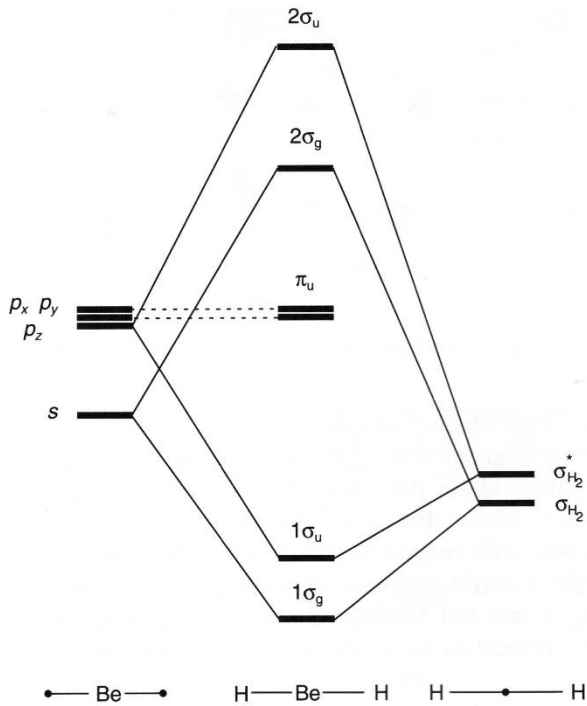


TEV: Teoría de enlace-valencia: Heitler, London, Pauling y Slater (1927)

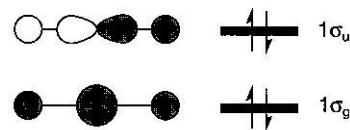
TOM: Teoría del orbital molecular: Hund, Mulliken (1928)



BeH₂, descripción de enlaces deslocalizados (TOM)

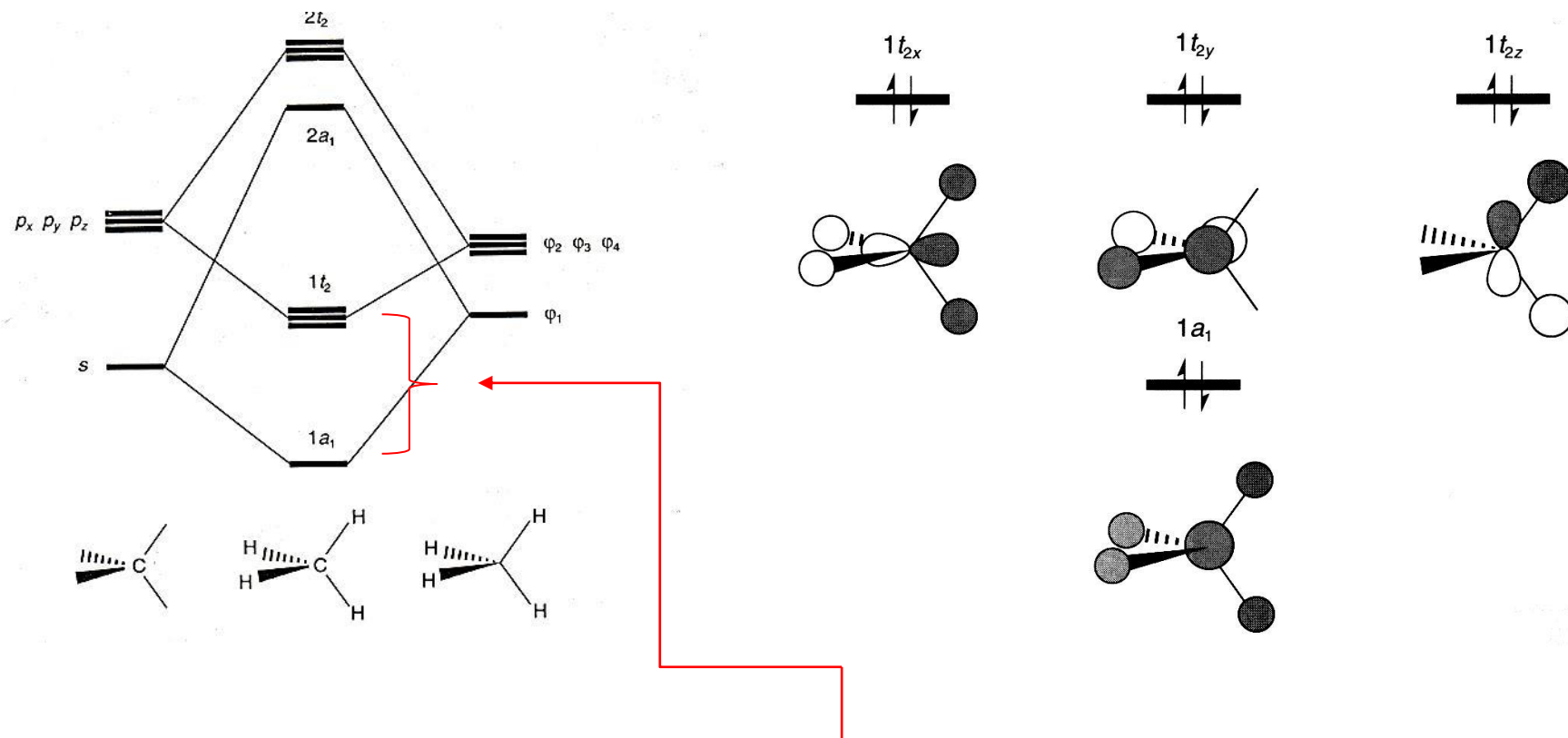


BeH₂





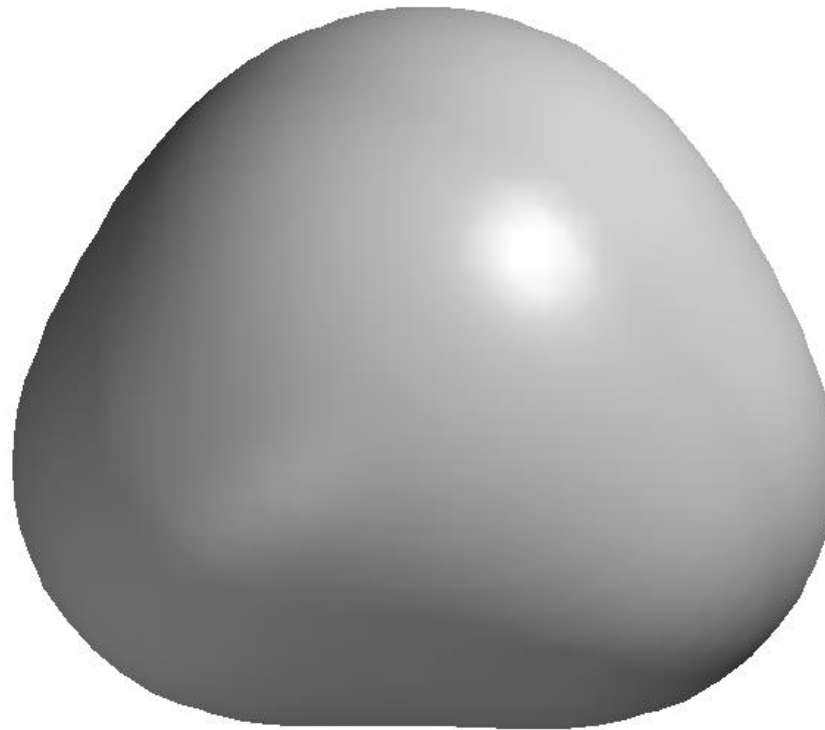
CH₄ con simetría T_d



El espectro fotoelectrónico del metano muestra 2 energías de ionización con una diferencia de 10 eV lo cual apoya la descripción de orbitales moleculares.

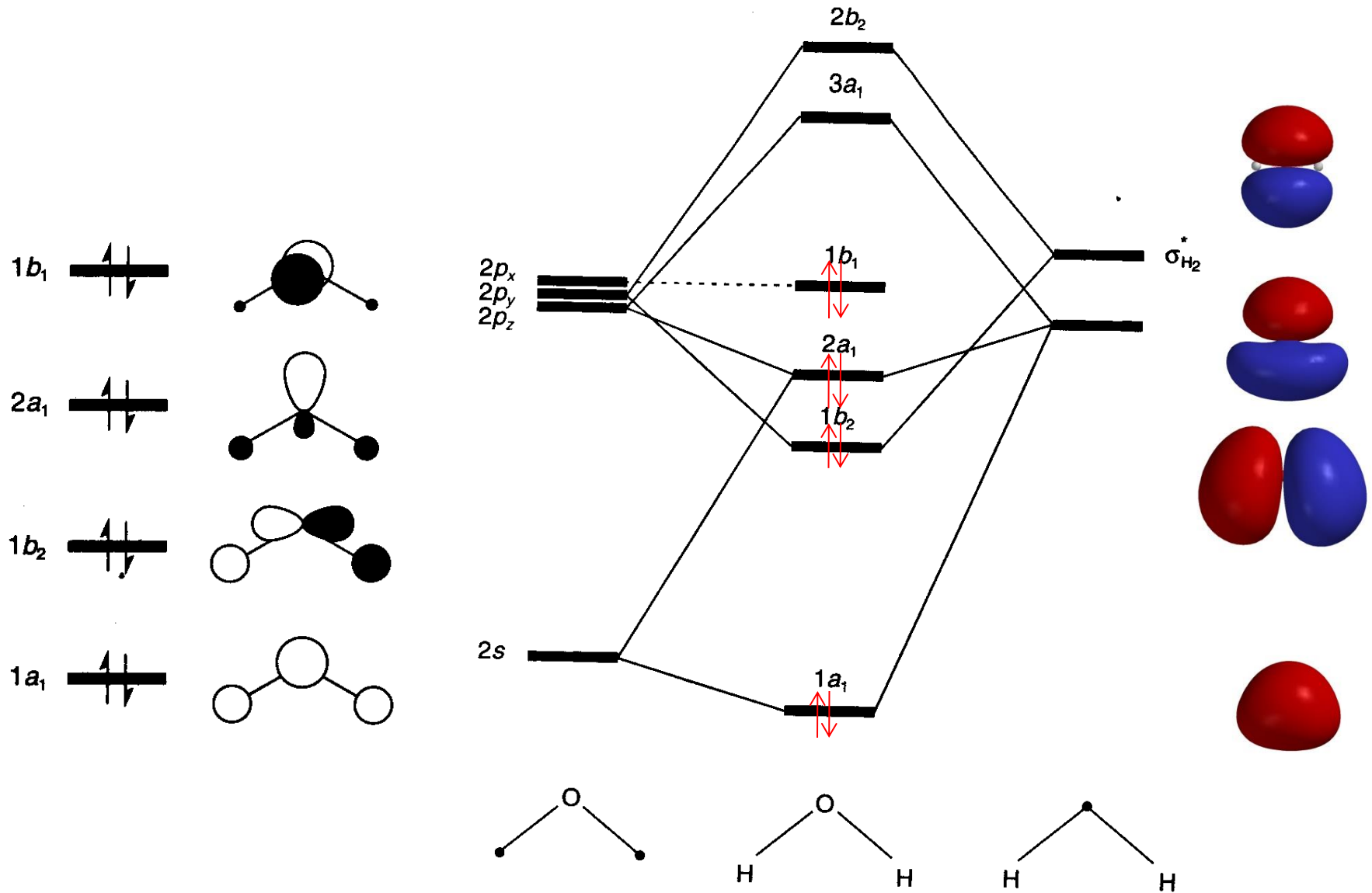


H₂O: densidad electrónica





OMs del agua





Métodos computacionales de la Química Cuántica

Métodos basados en la mecánica cuántica

ab initio

Hartree-Fock (HF)

Moller-Plesset (MP2, MP3 ...) *

Interacción de configuraciones (CI)

Campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF)

Interacción de configuraciones multireferencial (MRCI)

Cúmulo acoplado (CC, CCSD(T))

Complete Active Space (CAS)

Monte Carlo cuántico (QMC)

Funcionales de la densidad (DFT)

LDA

GGA

Meta GGA ...

semiempíricos

-Huckel

-Extended Huckel (EH)

- Pariser-Parr-Pople (PPP)

- Cancelación completa del traslape diferencial (CNDO)

- Cancelación modificada del traslape diatómico (MNDO)

- Cancelación intermedia modificada del traslape diferencial (MINDO)

- Cancelación intermedia del traslape diferencial (INDO)

- Cancelación intermedia modificada del traslape diferencial (MINDO)

- Cancelación intermedia del traslape diferencial de Zerner (ZINDO, INDO/S)

- Austin Model 1 (AM1)

- Parametrization method 3 (PM3)

- ...

Existen otros más basados en la teoría del propagador con los orbitales de Dyson, entre otros.

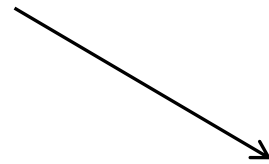


¿En dónde está la ciencia?

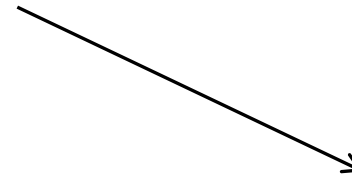




Compuestos covalentes
(la realidad)



Modelos para explicar las propiedades
de los compuestos covalentes
(las teorías)



Conceptos asociados a los
modelos de los compuestos
covalentes:
el enlace covalente
(el simbolismo)



Búsqueda de estados de transición

¿Cómo proponer un ET?

- Base su propuesta en una estructura relacionada con un problema similar conocido.
- Base su propuesta en un “promedio” entre la estructura del reactivo y el producto.
- Base su propuesta en su “intuición química” al especificar distancias y ángulos críticos de acuerdo con un mecanismo de reacción preconcebido.
- Verifique sus resultados (Hessiano, coordenadas, modos vibracionales)



Pero antes ...

Métodos basados en la mecánica cuántica

ab initio

- Hartree-Fock (HF)
- Moller-Plesset (MP2, MP3 ...) *
- Interacción de configuraciones (CI)
- Campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF)
- Interacción de configuraciones multireferencial (MRCI)
- Cúmulo acoplado (CC, CCSD(T))
- Complete Active Space (CAS)
- Monte Carlo cuántico (QMC)
- Funcionales de la densidad (DFT)

semiempíricos

- Huckel
- Extended Huckel (EH)
- Pariser-Parr-Pople (PPP)
- Cancelación completa del traslape diferencial (CNDO)
- Cancelación modificada del traslape diatómico (MNDO)
- Cancelación intermedia modificada del traslape diferencial (MINDO)
- Cancelación intermedia del traslape diferencial (INDO)
- Cancelación intermedia modificada del traslape diferencial (MINDO)
- Cancelación intermedia del traslape diferencial de Zerner (ZINDO, INDO/S)
- Austin Model 1 (AM1)
- Parametrization method 3 (PM3)
- ...



CH₄ con simetría T_d

