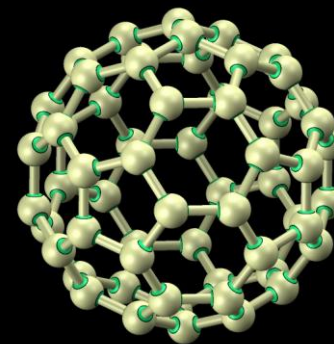




Métodos de la Mecánica Cuántica



Principios de Estructura de la Materia

Unidad 2: MC-descripción



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

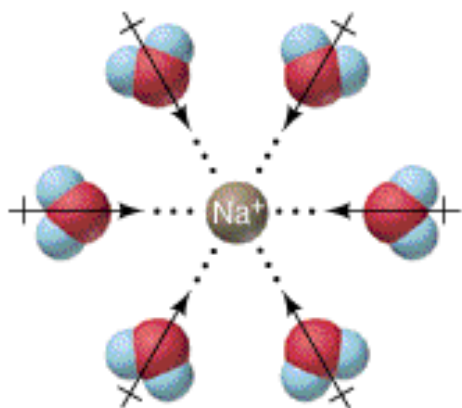


Tipo de interacción	Dependencia de la energía potencial con la distancia	Energía típica (kJ mol ⁻¹)	Comentarios
Ion-ion	$1/r$	400-4000	Entre iones solamente
Ion -dipolo	$1/r^2$	40-600	Entre iones y moléculas polares permanentes
Dipolo-dipolo	$1/r^3$	5-25	Entre moléculas polares estacionarias
Ion-Dipolo inducido	$1/r^4$	3-15	Entre iones y moléculas no polares.
Dipolo-Dipolo inducido	$1/r^6$	2-10	Entre moléculas polares y polares rotantes.
Fuerzas de dispersión de London	$1/r^6$	0.05-40	Entre todos los tipos de moléculas.

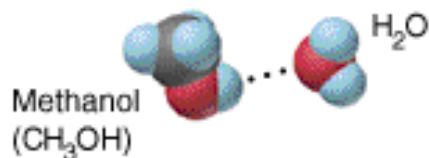
La energía de un enlace de hidrógeno A---- H es del orden de 20-50 kJ mol⁻¹ y se presenta cuando A = N, O, F o Cl



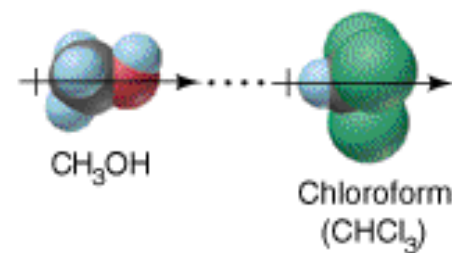
Resumiendo



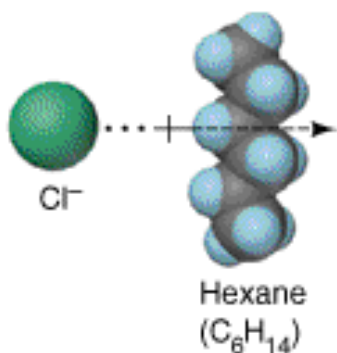
Ion-dipole



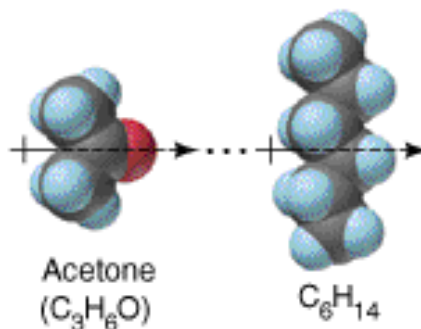
H bond



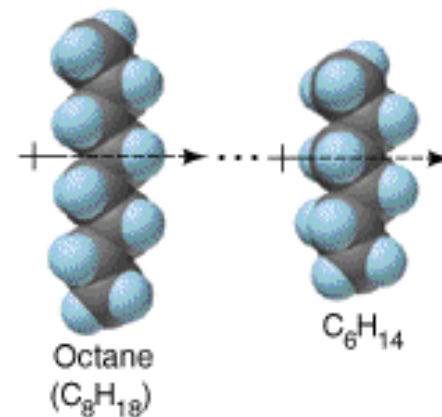
Dipole-dipole



Ion-induced dipole



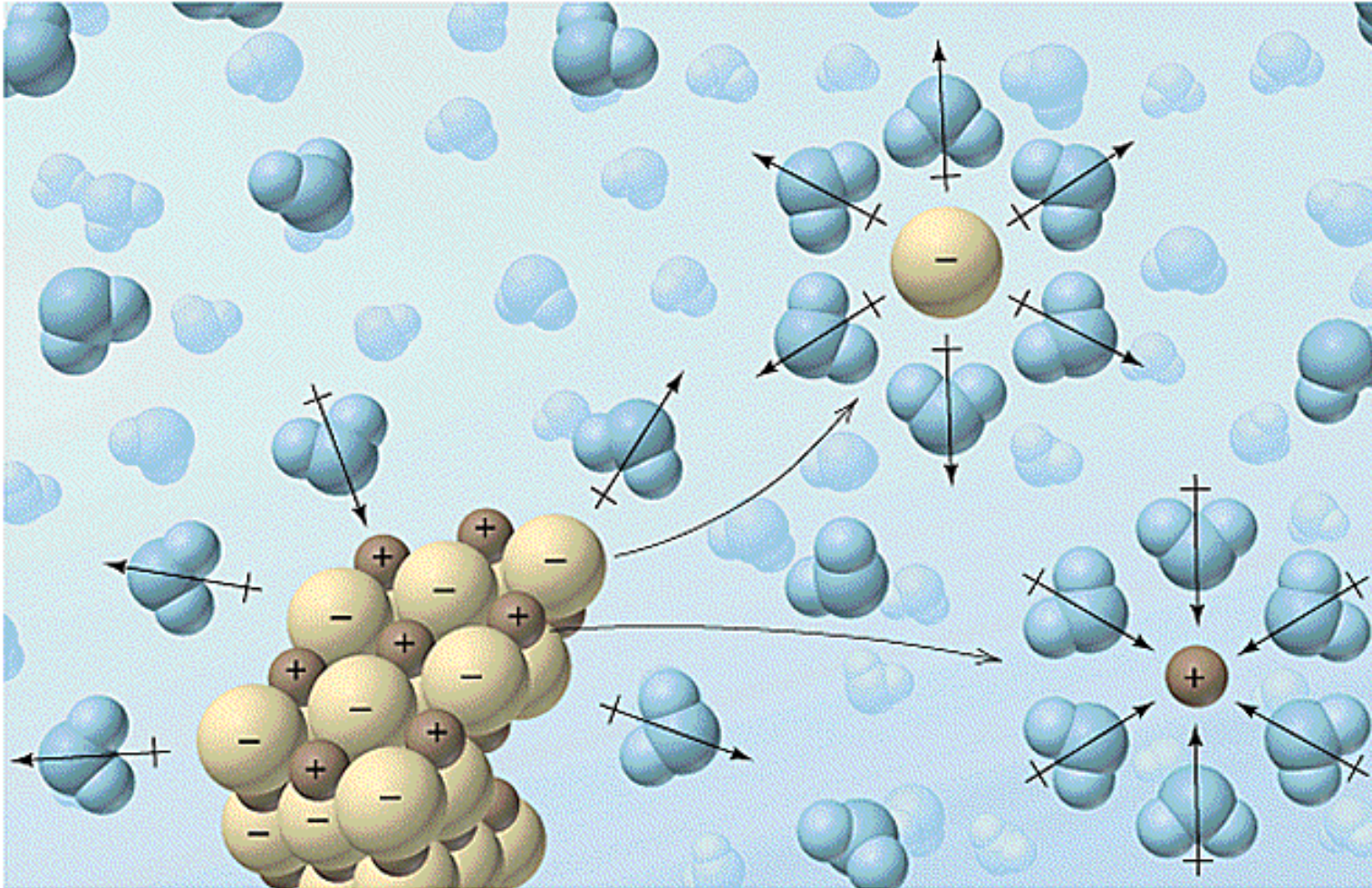
Dipole-induced dipole



Dispersion

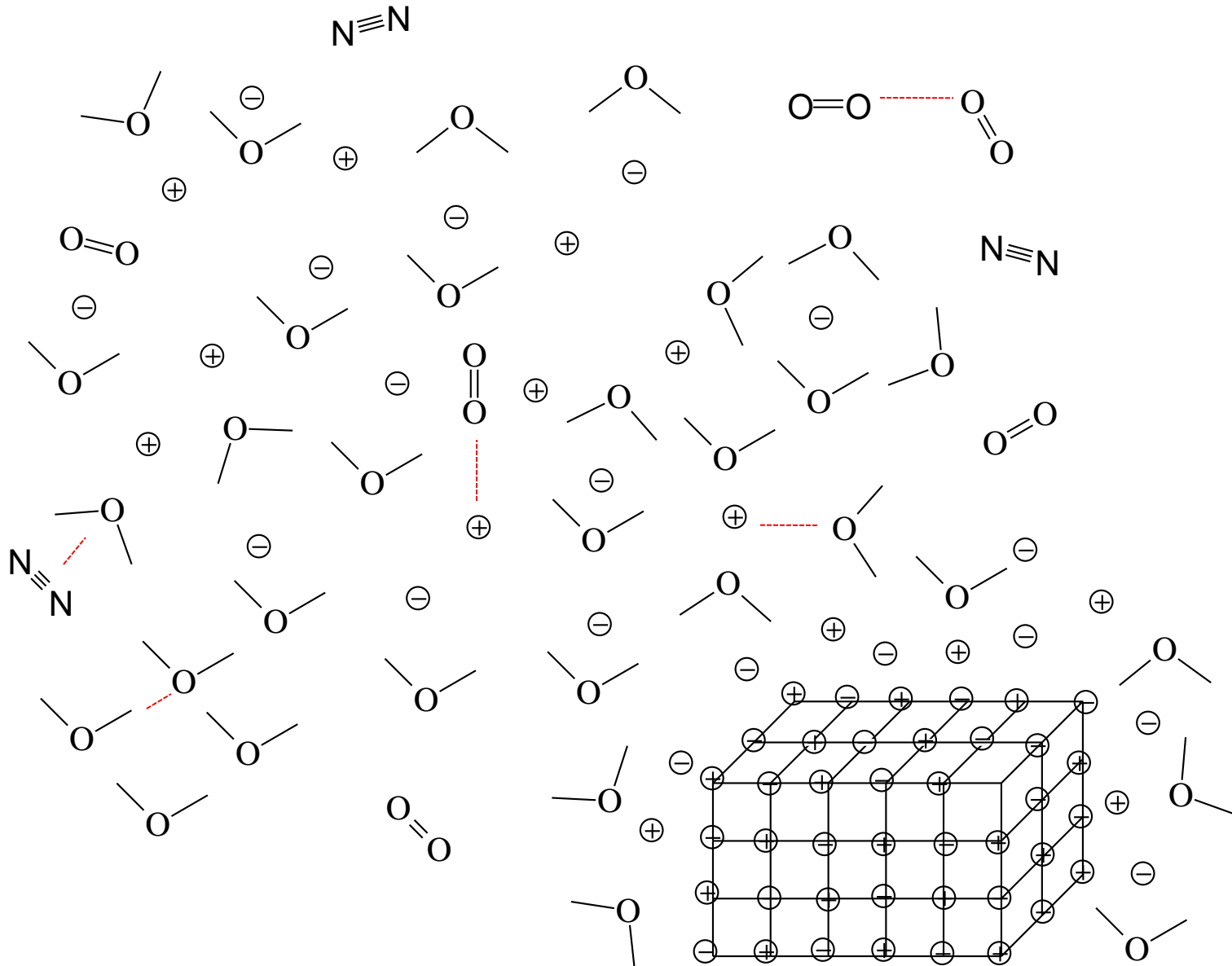


Algunas interacciones en solución



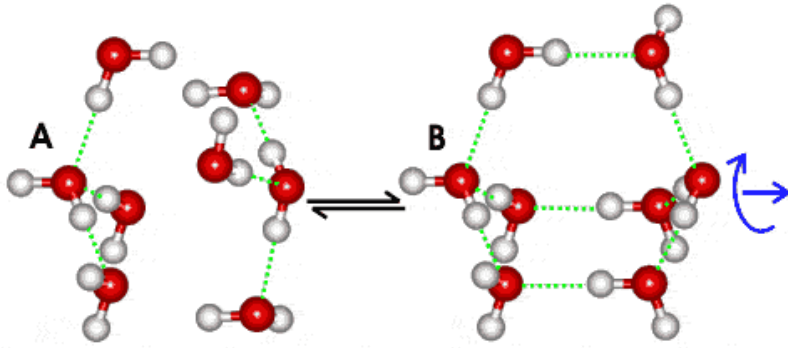


Algunas otras interacciones más



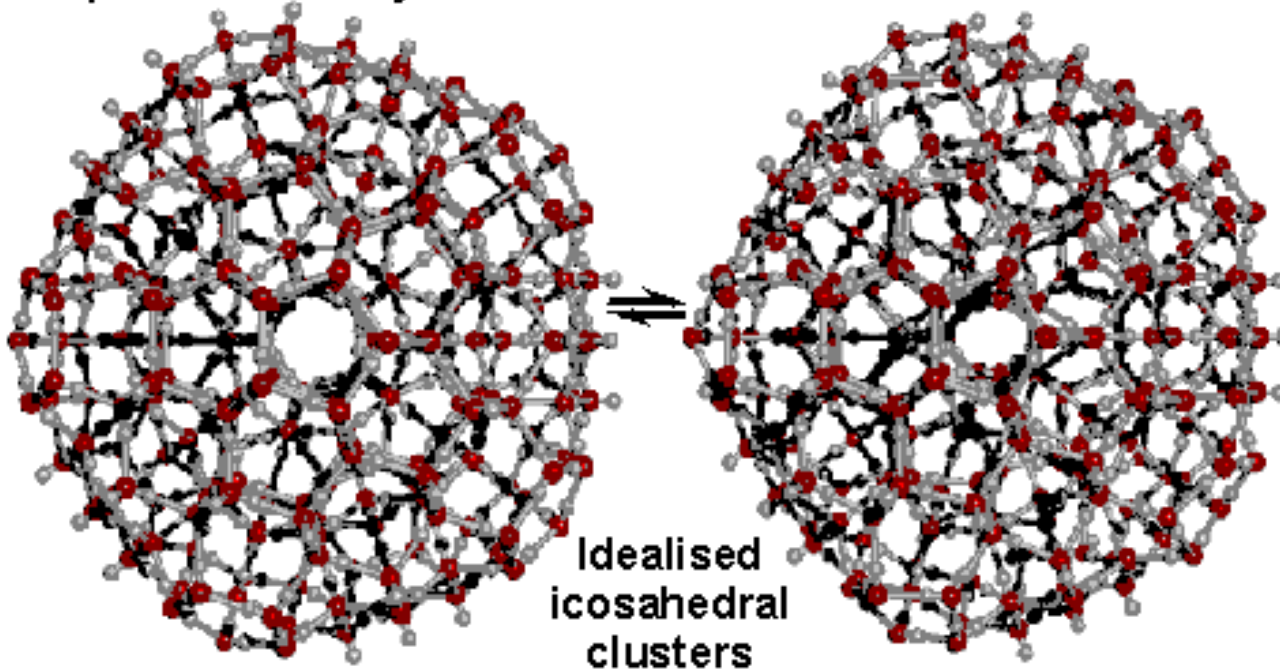


La estructura del agua líquida



Open low density structure

Condensed structure



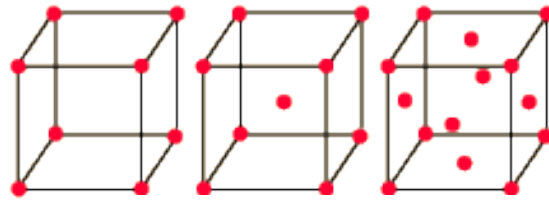


Sistemas cristalinos

- Existen **7** sistemas cristalinos (cúbico, monoclínico, etc)
- Asociados a éstos hay sólo **14** redes espaciales posibles llamadas redes de Bravais.
- Dependiendo de quién ocupe los puntos de estas 14 redes, pueden originarse hasta **32** grupos puntuales cristalográficos diferentes.
- El conjunto de operaciones de simetría para un cristal se conoce como grupo espacial. Hay **230** grupos espaciales posibles para cristales tridimensionales.

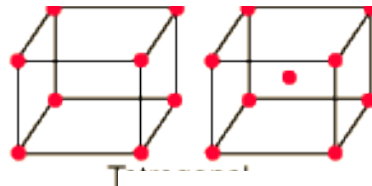
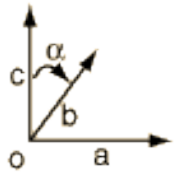


Las 14 redes de Bravais

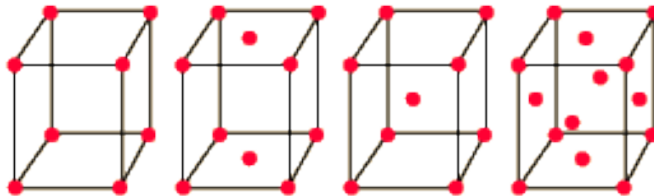


simple (P) CCC (I), CCL (F)

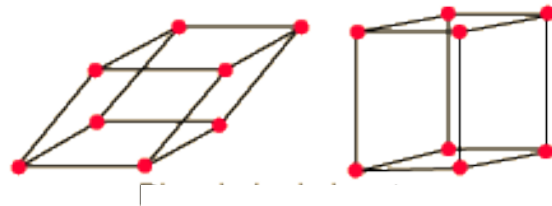
Cúbico: $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



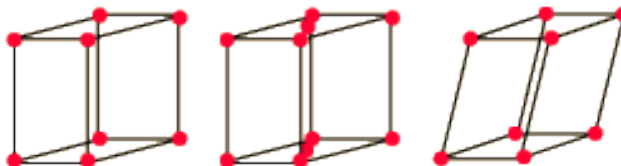
Tetragonal:
 $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



Ortorómbico:
 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



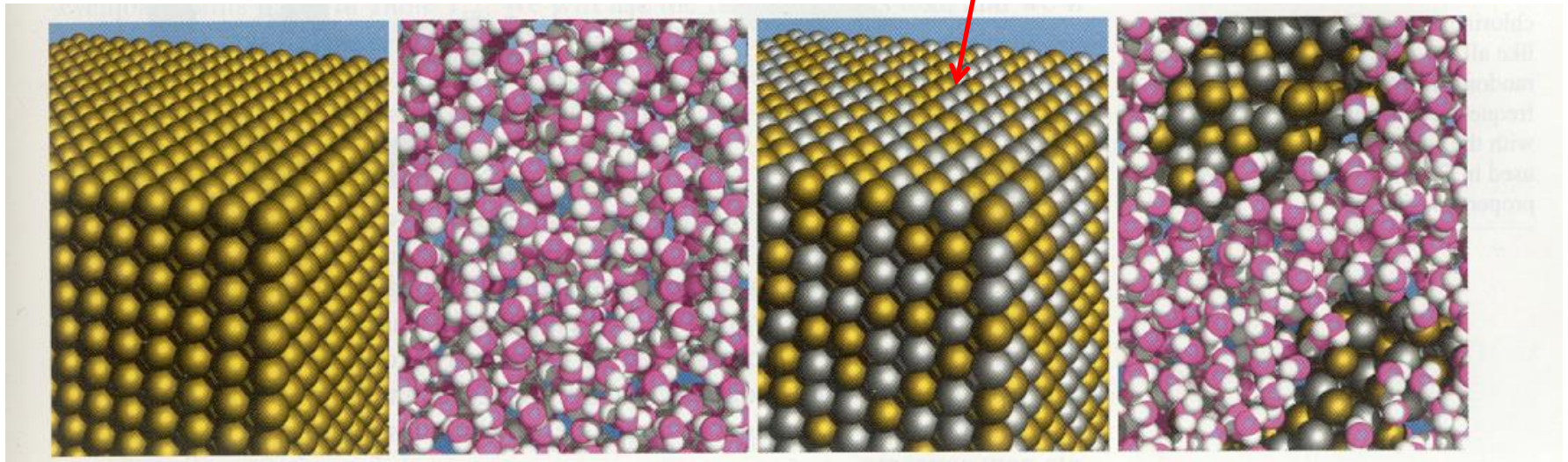
Rombohédricas: Trigonal y hexagonal
 $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$



Monoclínico: $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ **Triclínico:** $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$



Empaquetamientos



Au

H₂O

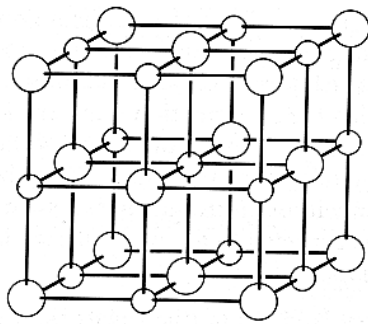
AuAg

AuAg-H₂O

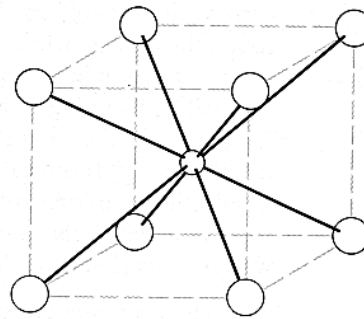


Algunas estructuras cristalinas iónicas comunes

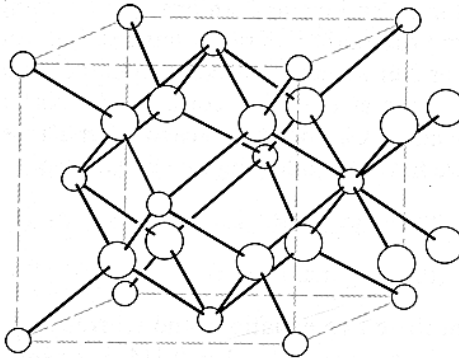
La estructura cristalina que adopta una sal depende, en mucho, de la relación de radios del catión y del anión.



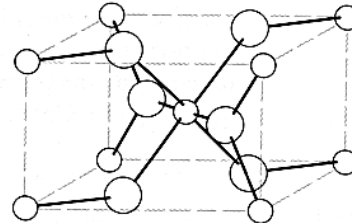
Rock-salt (NaCl)



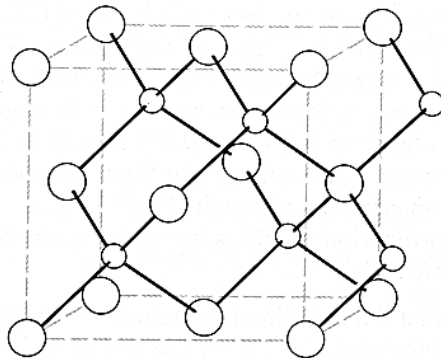
Cesium chloride (CsCl)



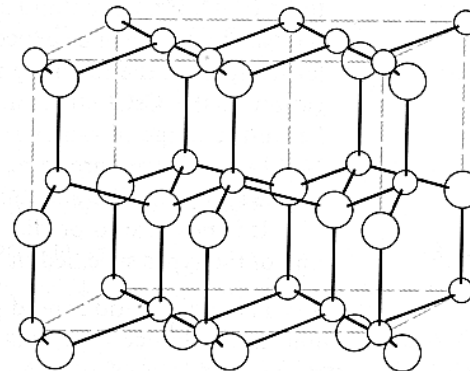
Fluorite (CaF₂)



Rutile (TiO₂)



Zinc blende (cubic ZnS)



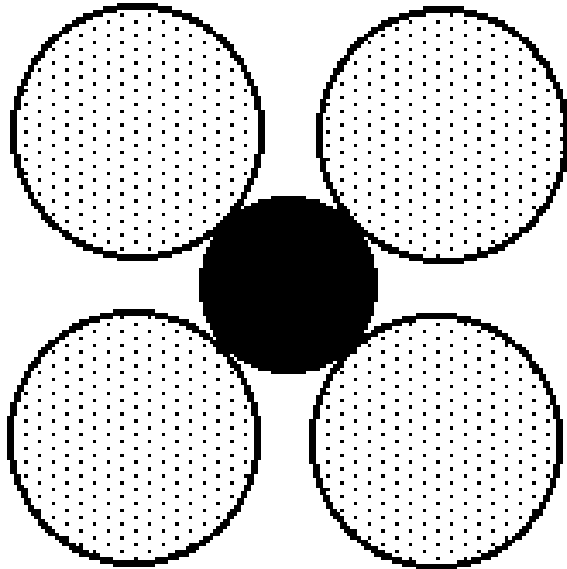
Wurtzite (hexagonal ZnS)

Figure 3.6 Important lattice types for binary ionic compounds. Small circles denote metal cations; large circles denote anions. Reproduced with permission from F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., Wiley-Interscience, New York. Copyright © 1980 by John Wiley & Sons.



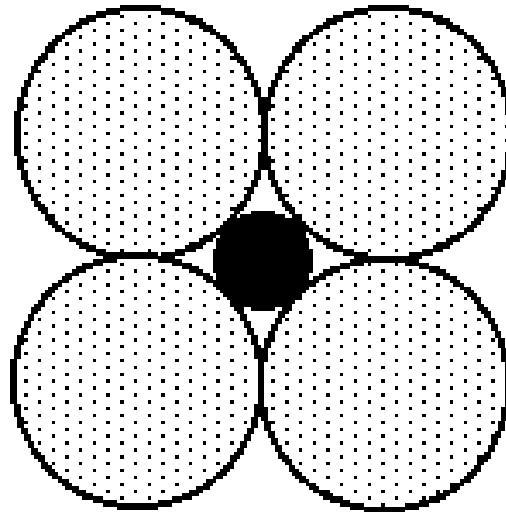


La relación ideal para NC=4



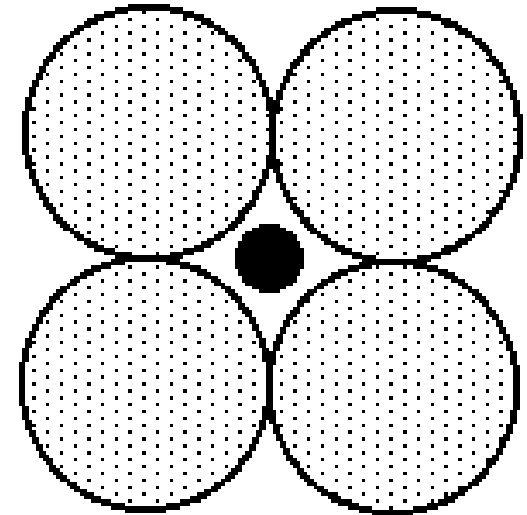
$$r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} > \text{ideal}$$

Estable



$$r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} = \text{ideal} \\ (0.414)$$

Estable



$$r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} < \text{ideal}$$

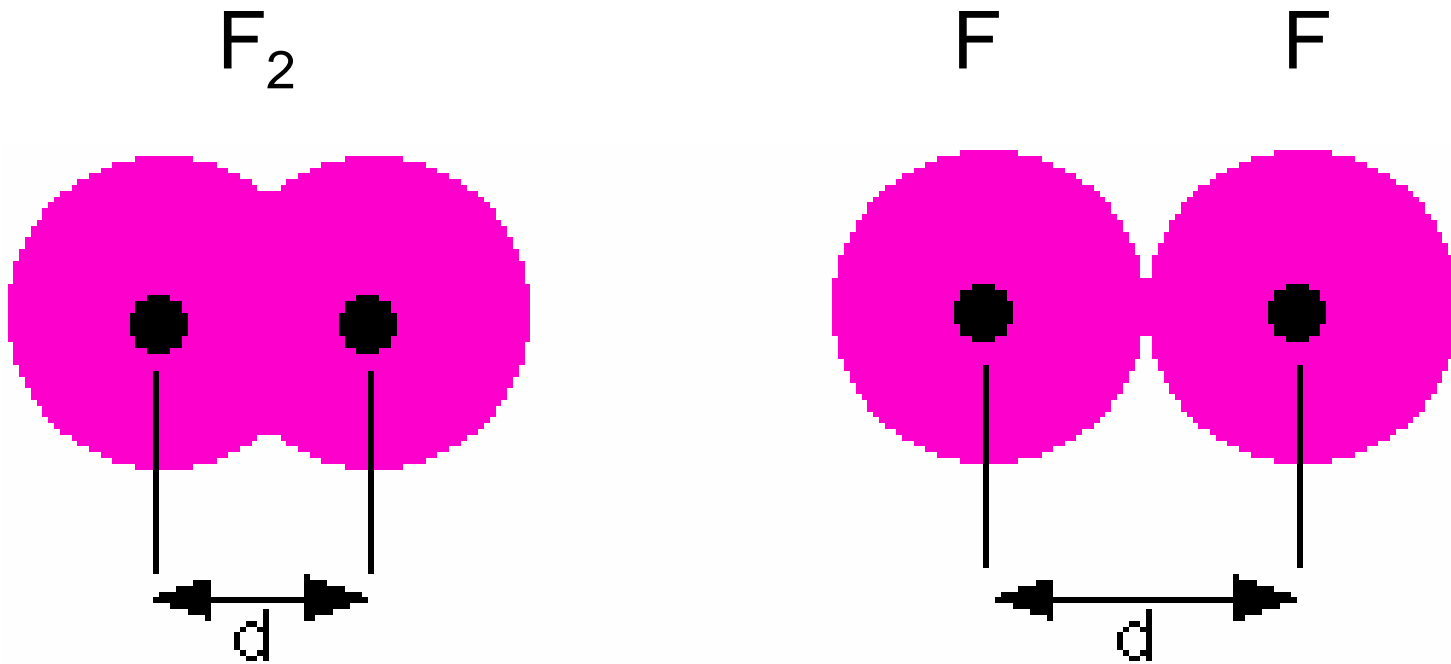
Inestable

Entre 0.414 y 0.732 se favorecen los empaquetamientos octahédricos (NC=6). Esta relación de tamaños considera solamente aspectos geométricos y por lo tanto no se observa en el 100% de los casos. Se requiere considerar otros factores.

¿Cómo cuáles?



Radio covalente vs radio de Van der Waals



radio = $d/2$

distancia F-F en F_2 = 142 pm

distancia F-F = $2 \times 150 = 300$ pm



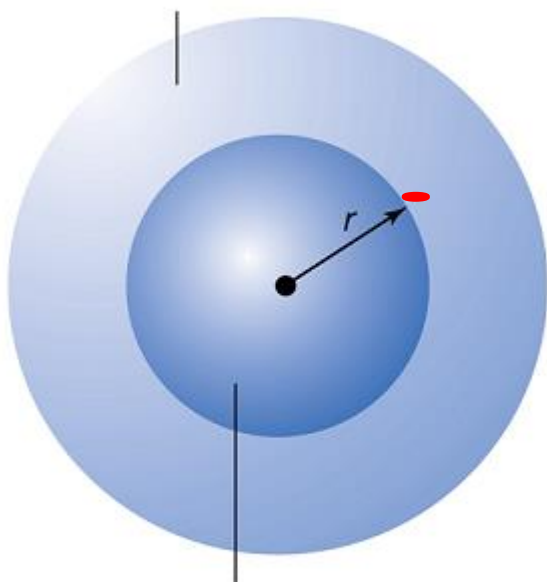
Modelo de la aproximación orbital

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)

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

(electrones independientes)

Electrones que prácticamente no contribuyen al apantallamiento



Electrones que contribuyen fuertemente al apantallamiento

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

Cuantificación de las repulsiones interelectrónicas:

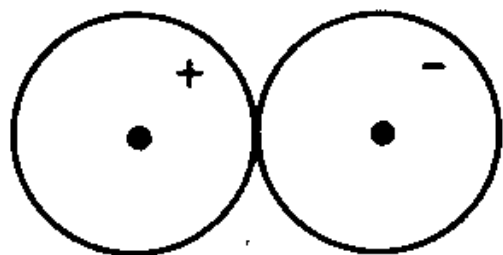
Carga nuclear efectiva Z_{ef}
carga sobre un electrón particular a una distancia r del núcleo

$$Z_{ef} = Z - \sigma$$

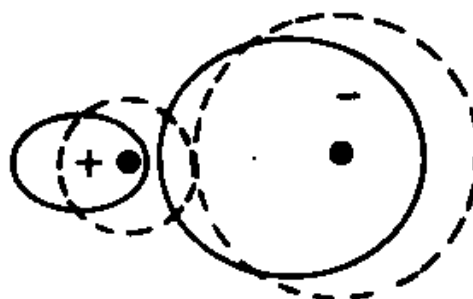
Z = carga nuclear total
 σ = constante de apantallamiento



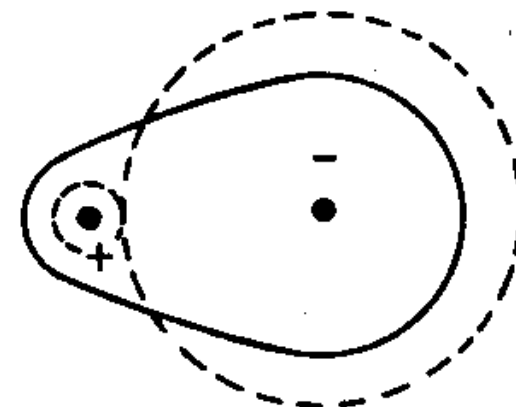
La polarización



(a)



(b)



(c)

La polarización de un ion nos aleja del ideal del modelo iónico que considera a los iones como esferas rígidas cargadas eléctricamente.

Cuando se presume que existe polarización de un ion se dice que el compuesto iónico posee cierto carácter covalente puesto que implica algún grado de superposición de densidad electrónica de los átomos participantes en el enlace.



Densidad electrónica en NaCl

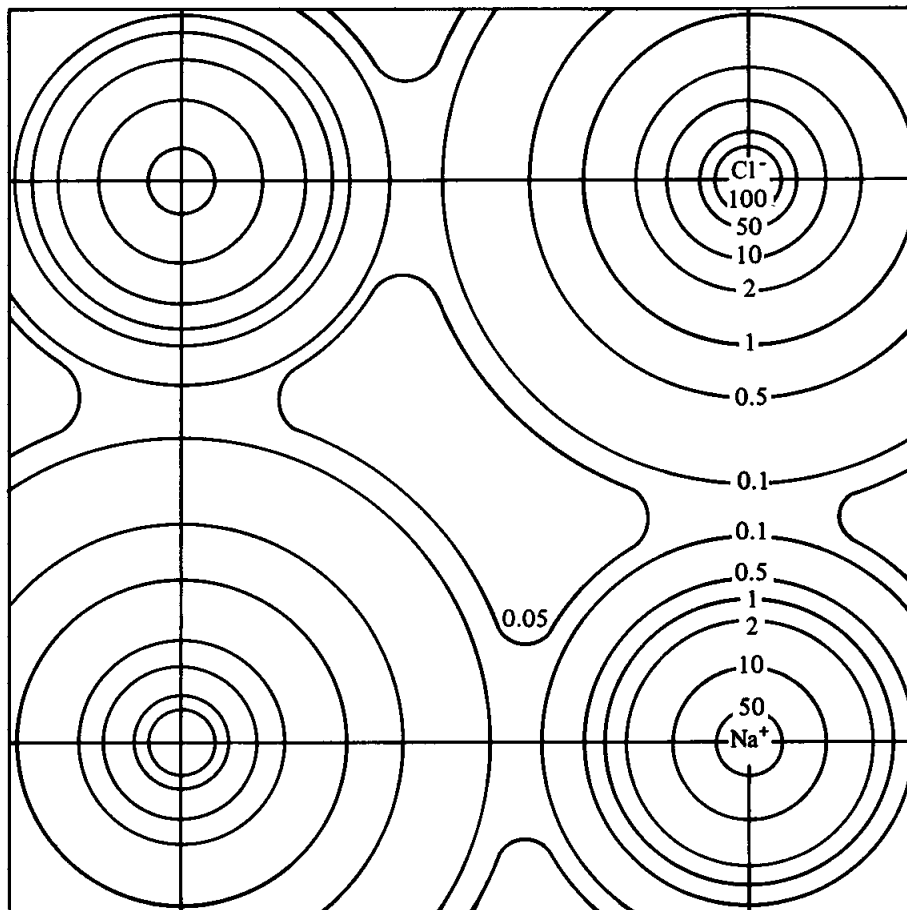
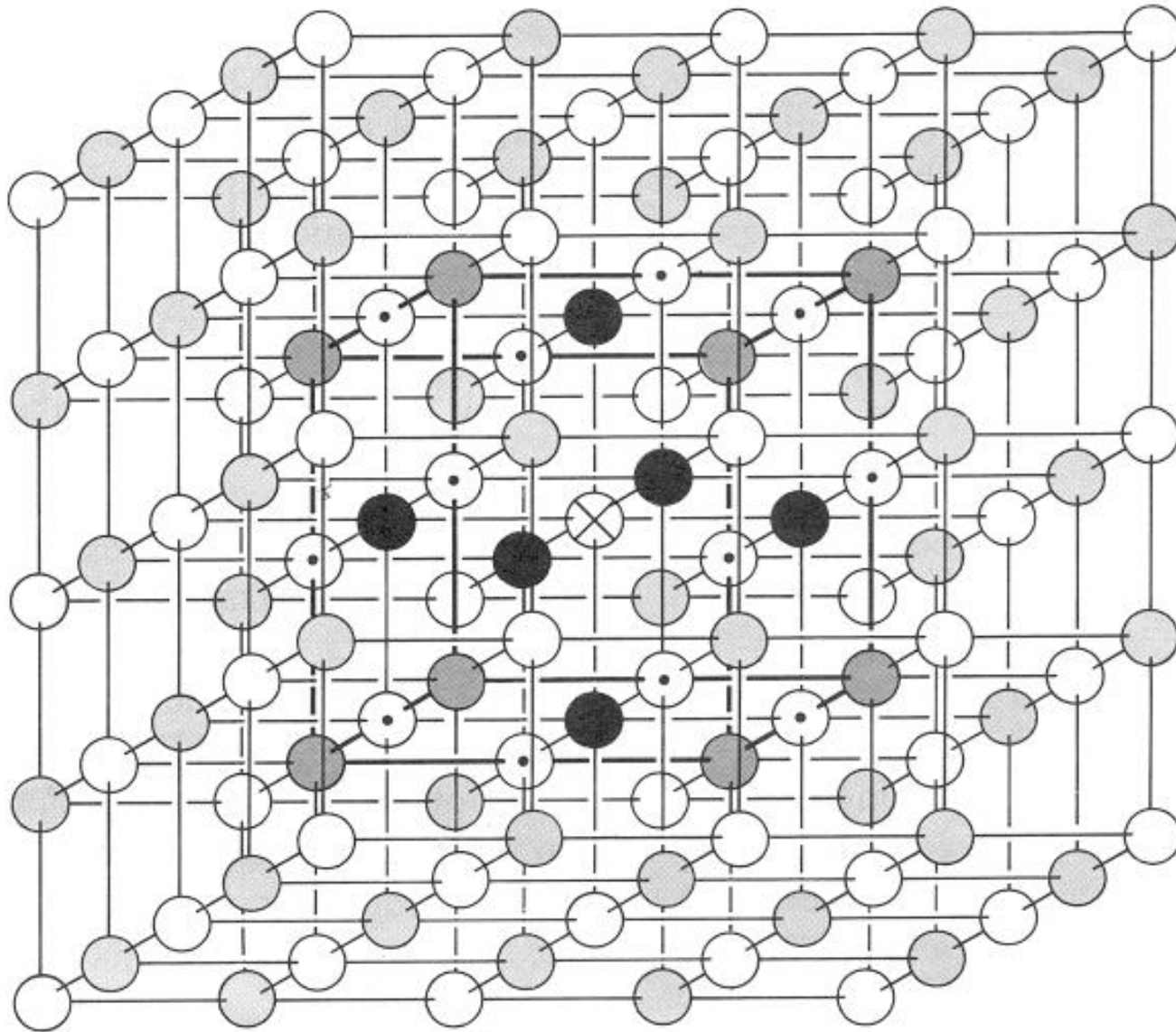


Fig. 4.10 Electron density contours in sodium chloride. Numbers indicate the electron density (electrons $\text{\AA}^{-3} = 10^{-6}$ electrons pm^{-3}) along each contour line. The “boundary” of each ion is defined as the minimum in electron density between the ions. The internuclear distance is 281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

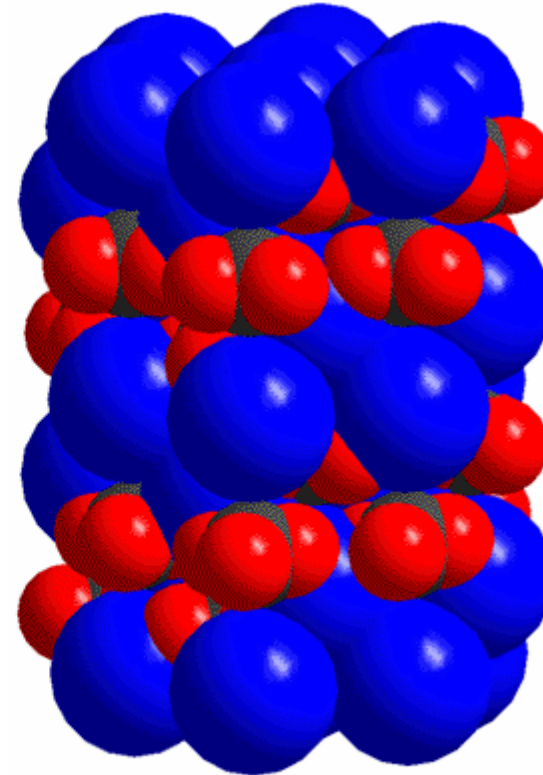
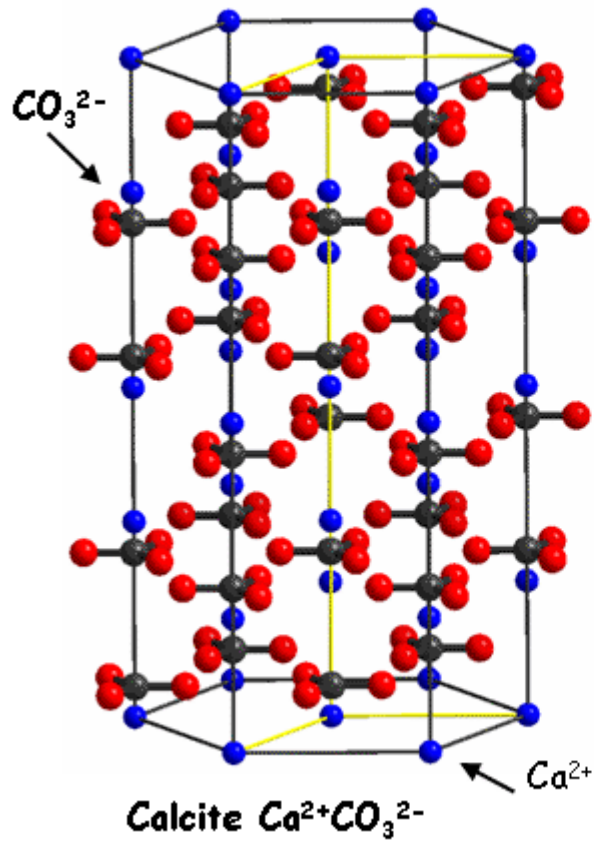


La malla cúbica



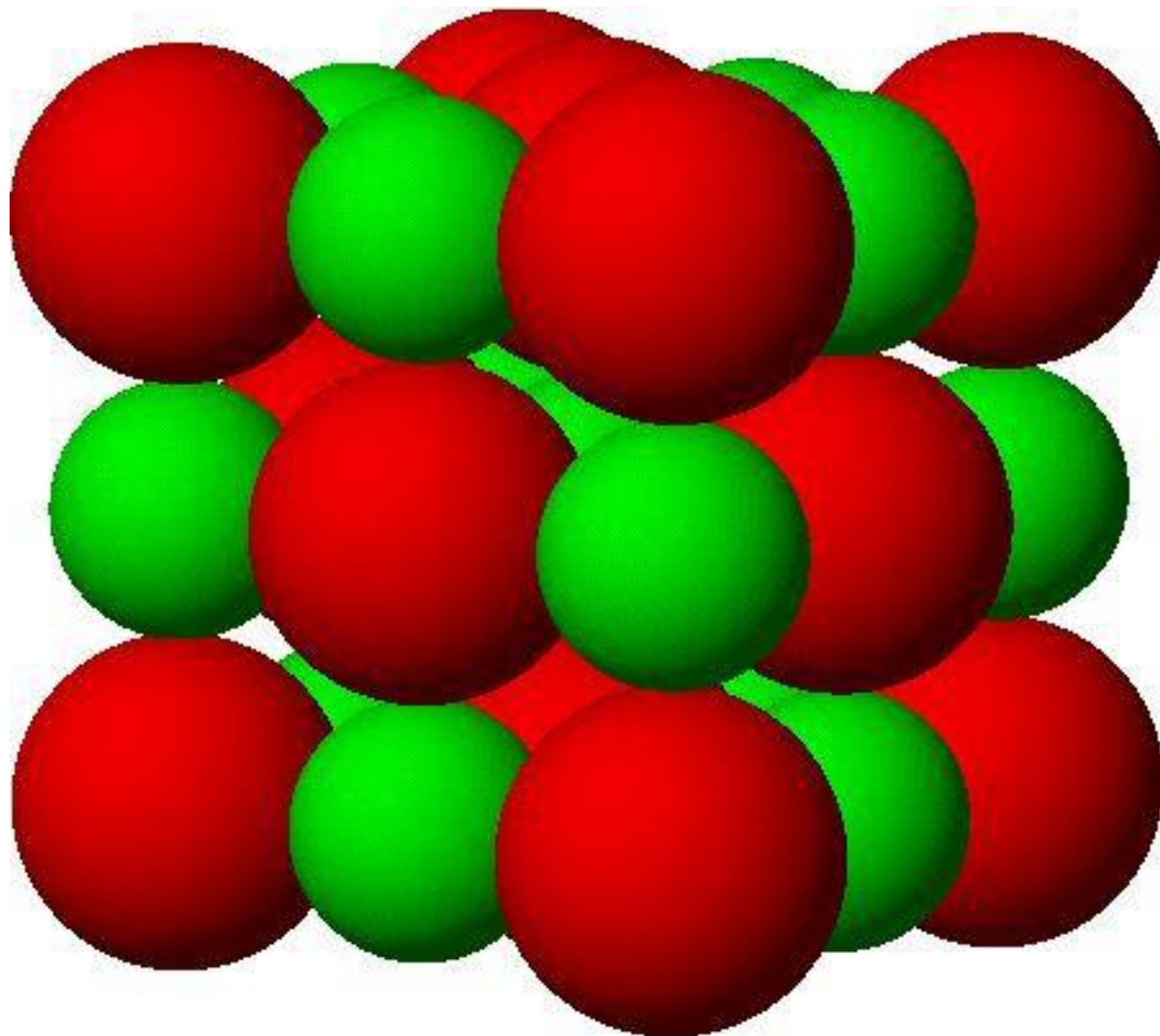


Estructura de la calcita



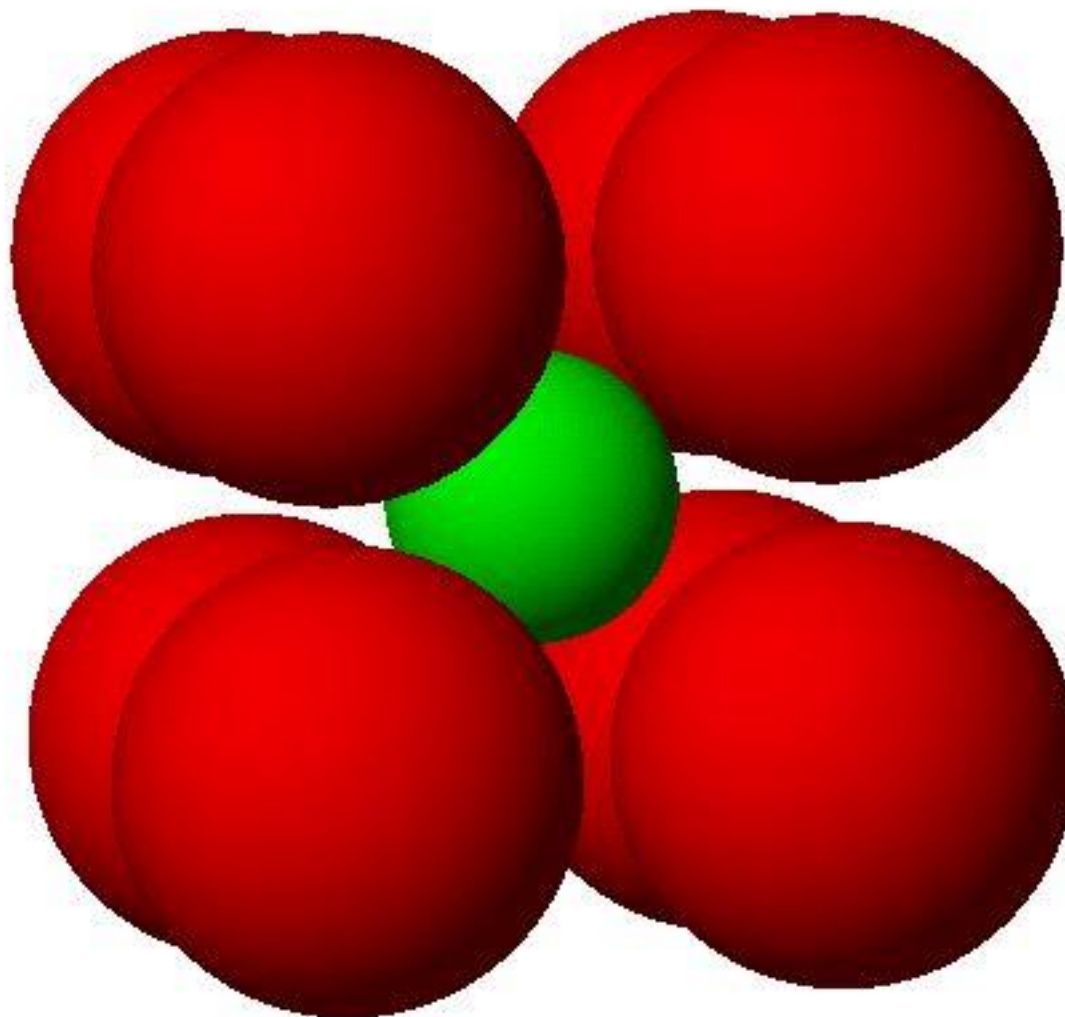


NaCl



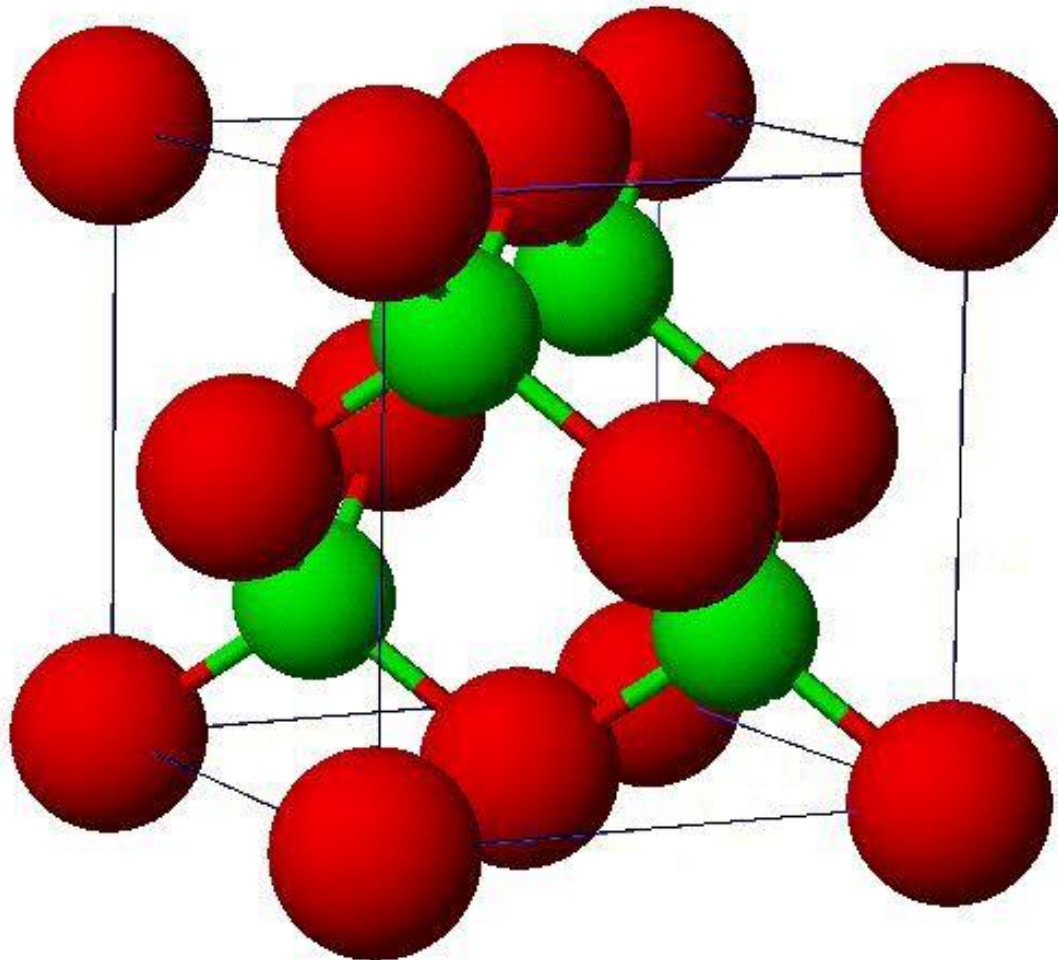


CsCl





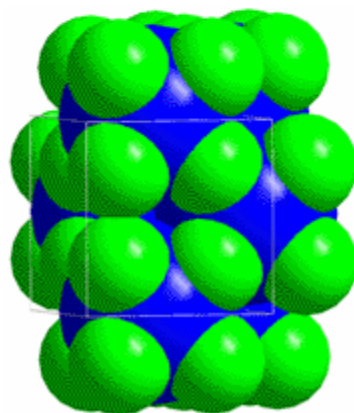
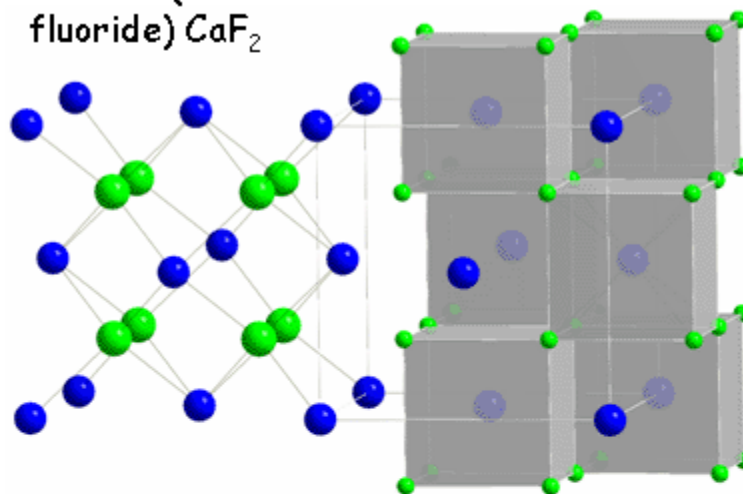
ZnS (Blenda de Zinc)





CaF₂ (Fluorita)

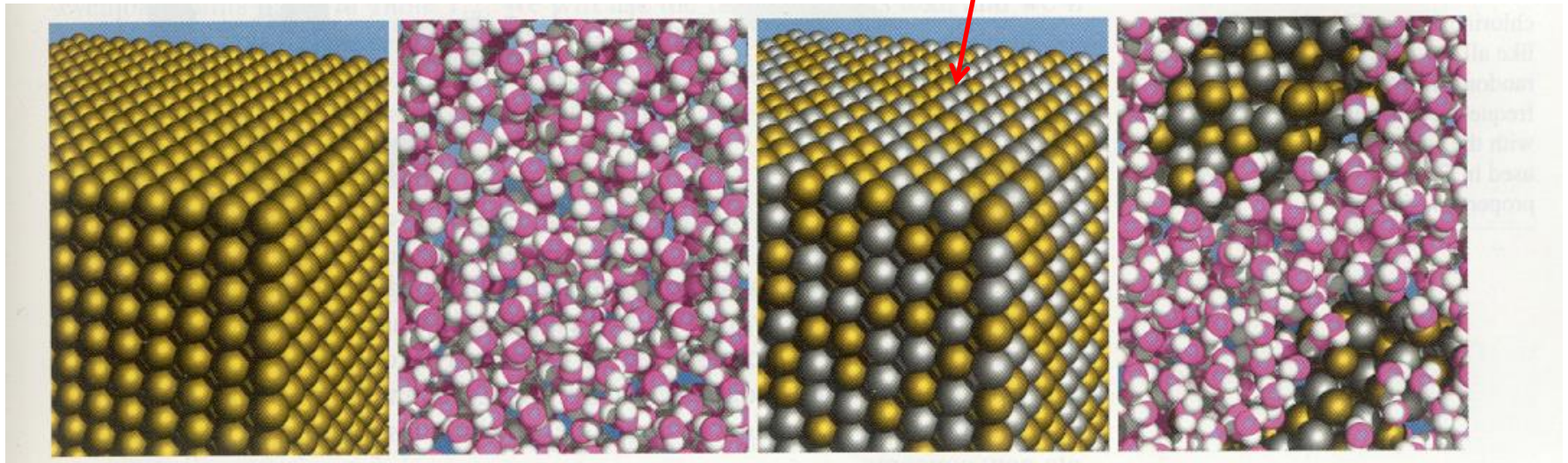
Fluorite (calcium fluoride) CaF₂



Each calcium cation is surrounded by eight fluoride anions



Aleaciones metálicas



Au

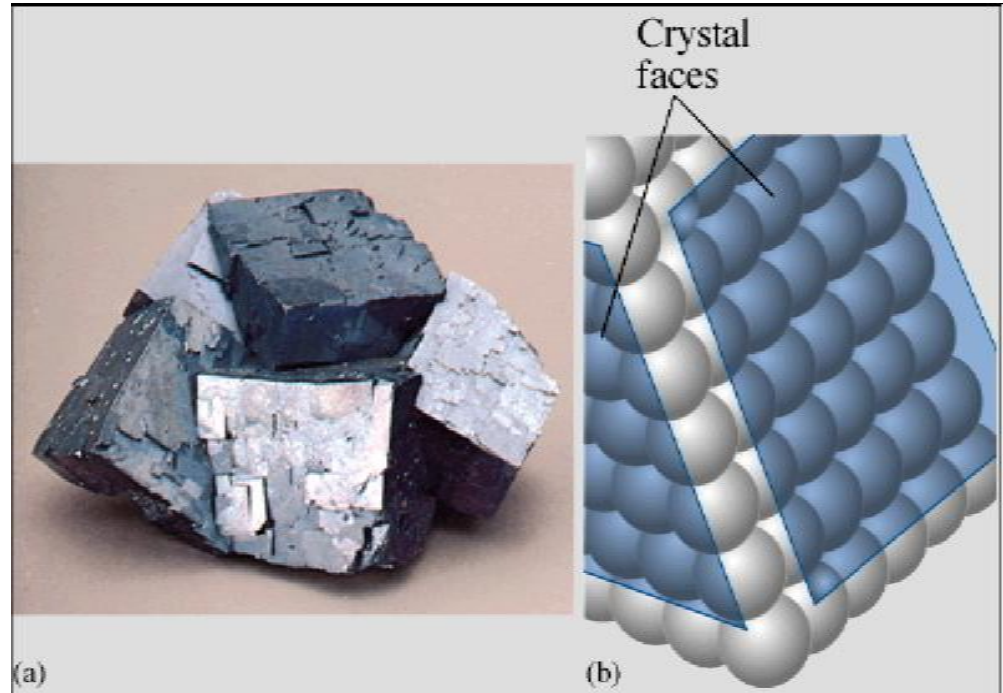
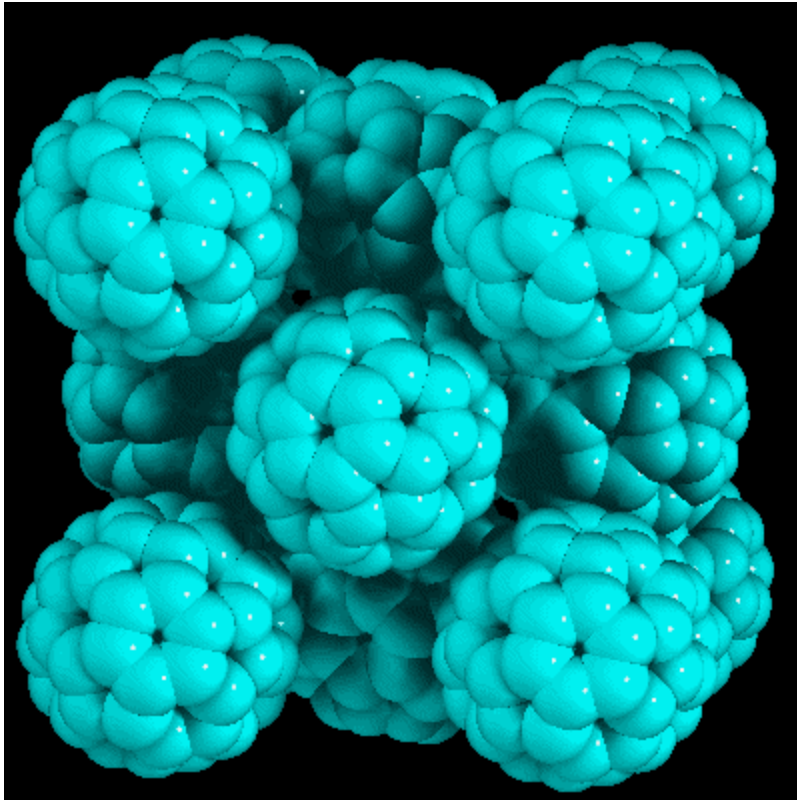
H₂O

AuAg

AuAg-H₂O



Sólidos moleculares y metálicos



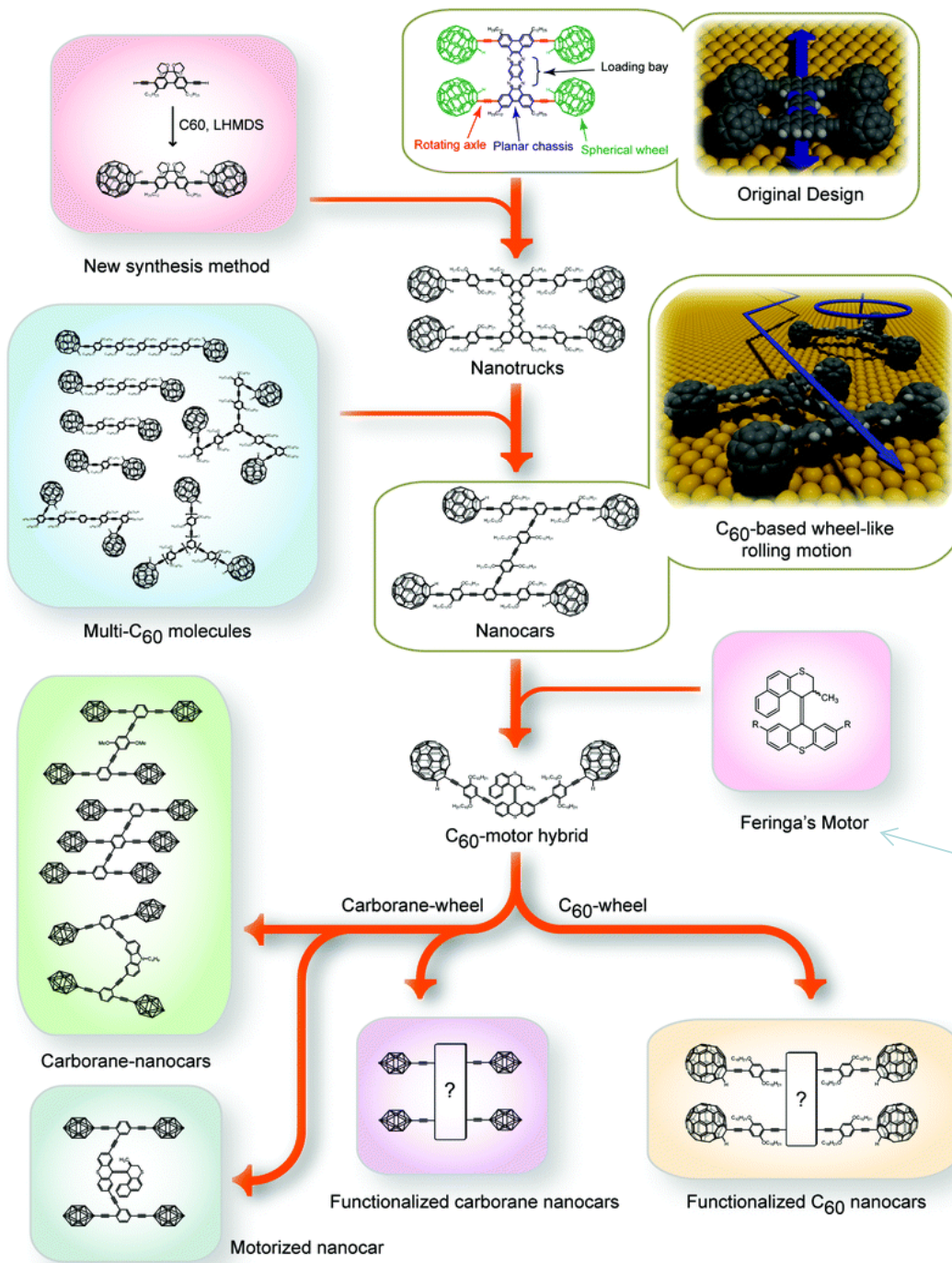
http://catedras.quimica.unlp.edu.ar/qg/Solidos_c7.pdf



Dos paradigmas de la química

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

- G. N. Lewis 1916
El par electrónico enlazante



Nanovehículos

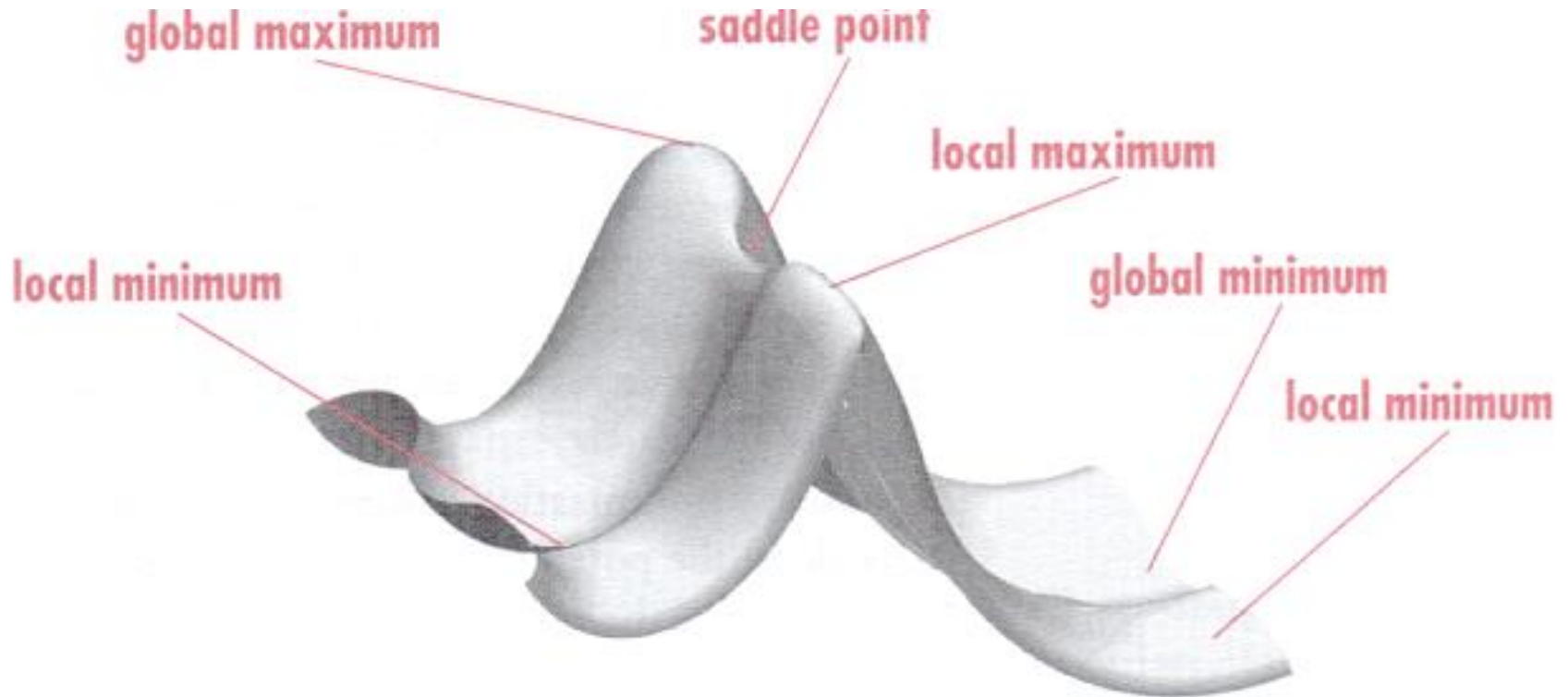
Chem. Soc. Rev., 2006, **35**, 1043-1055

Bernard Feringa:
Premio Nobel
de Química 2016



Superficie de energía potencial

Potential Energy Surface (PES)



2 grados de libertad



Puntos de silla

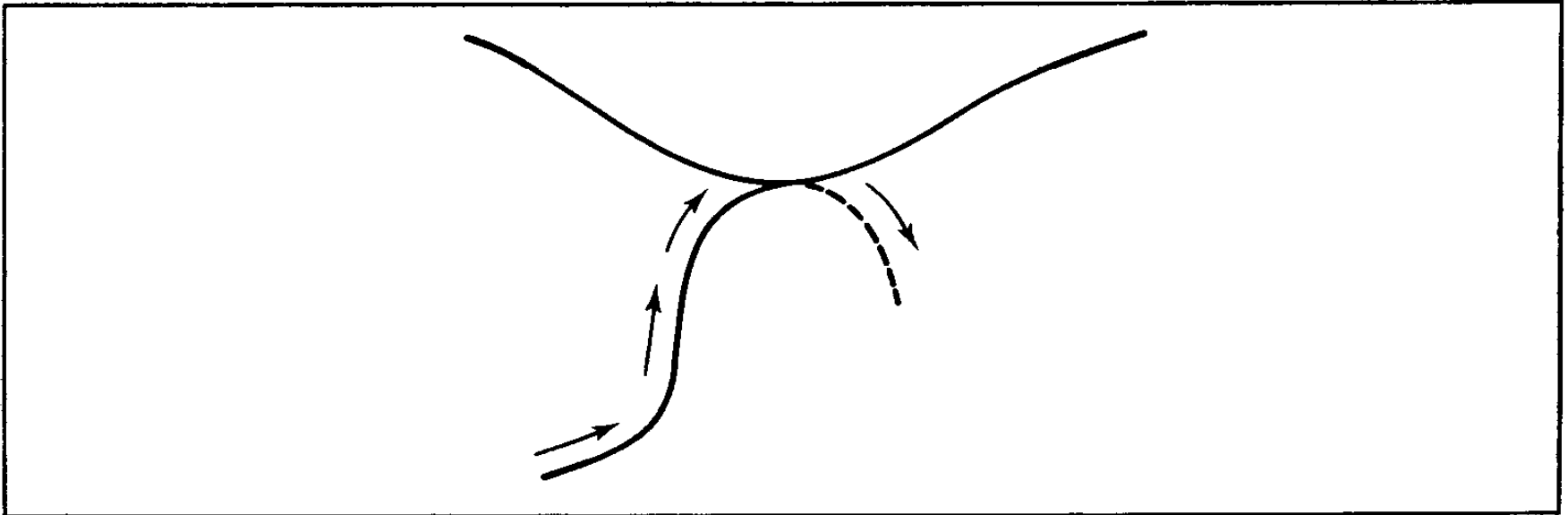


Fig. 5.20: The lowest-energy path from one minimum to another passes through a saddle point.

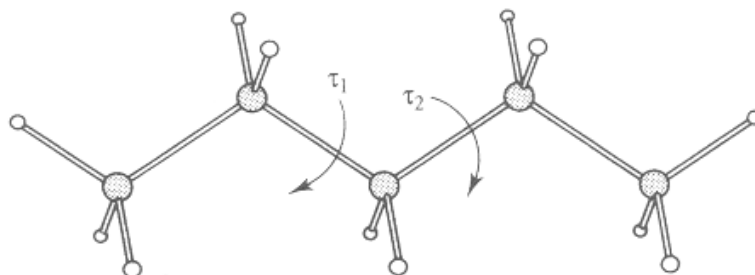
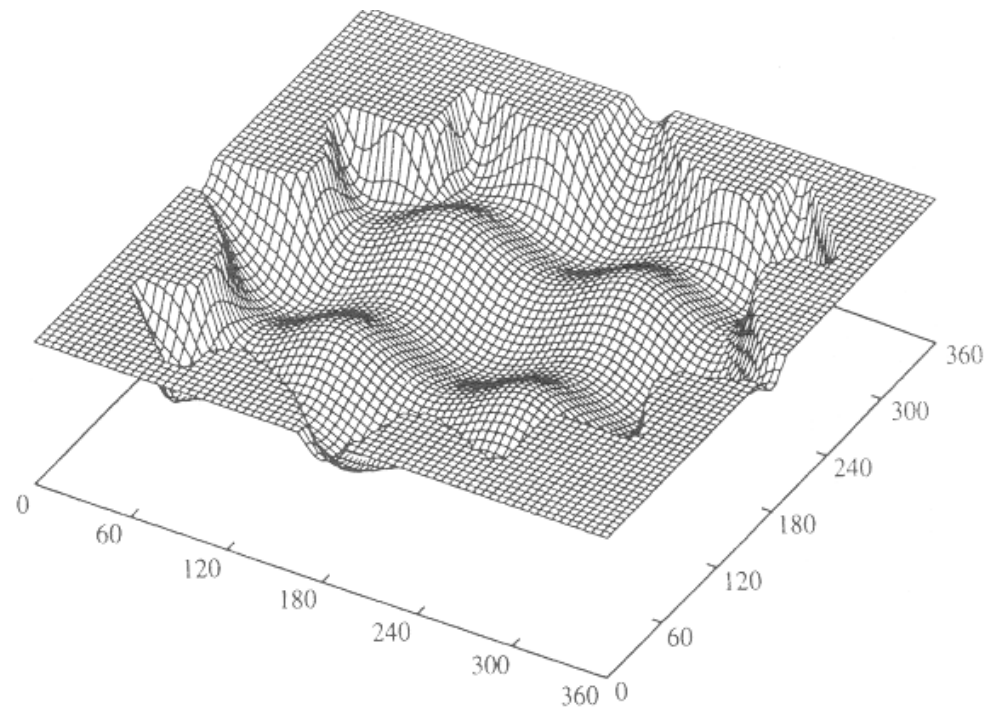
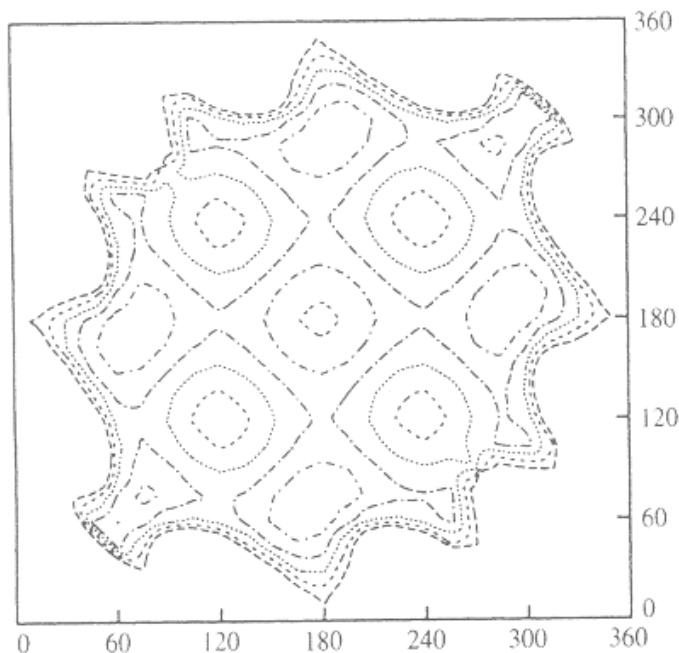
Una estructura de transición no es lo mismo que un estado de transición.

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 hiper-superficie de energía potencial



n-pentano



Mínimos y puntos de silla

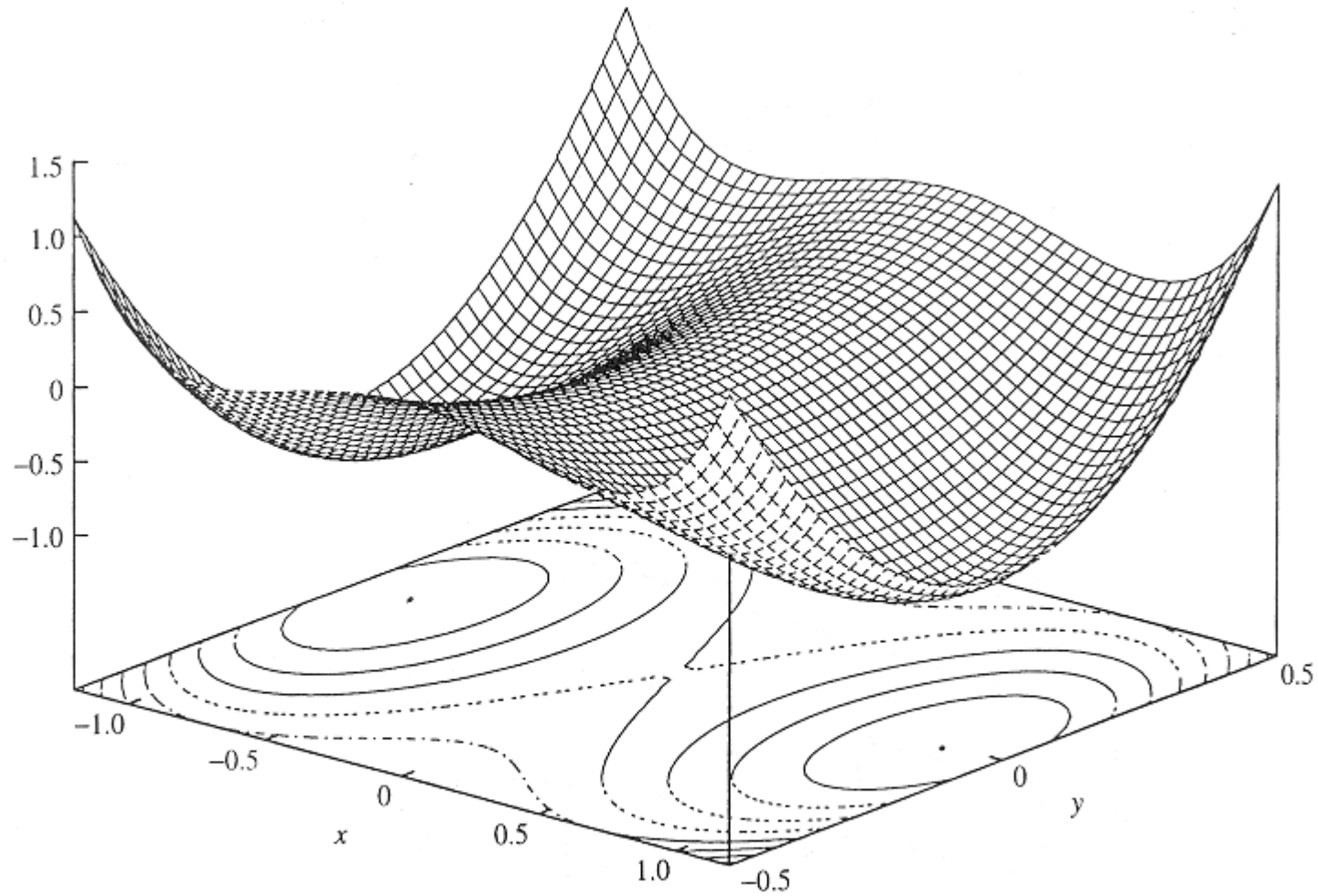
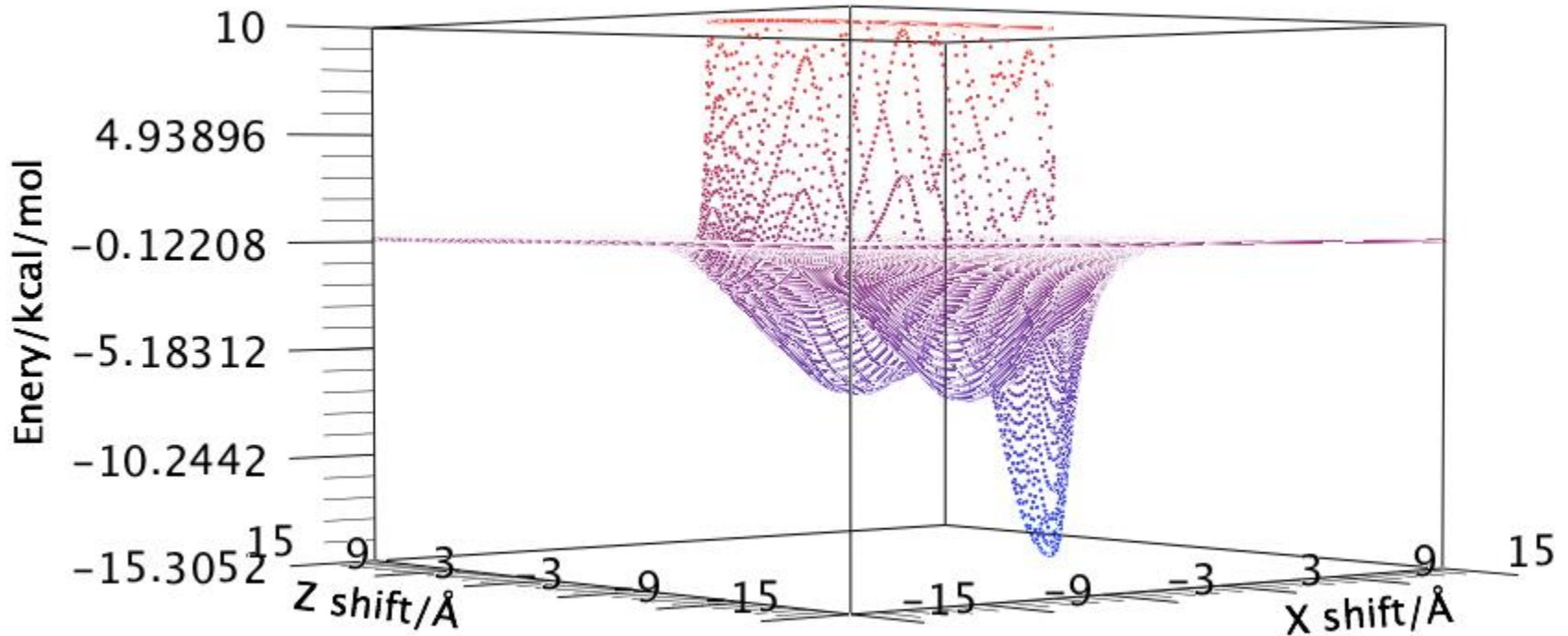
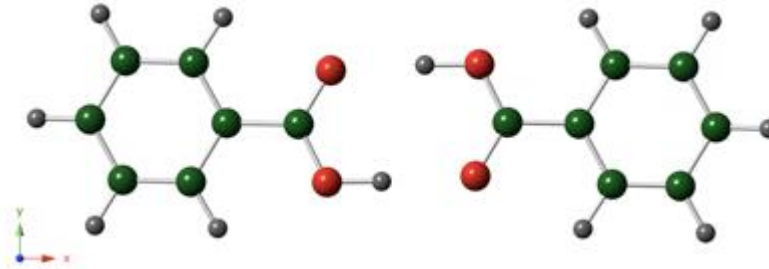


Fig. 5.24: The function $f(x, y) = x^4 + 4x^2y^2 - 2x^2 + 2y^2$ has a saddle point at $(0, 0)$ and minima at $(1, 0)$ and $(-1, 0)$.

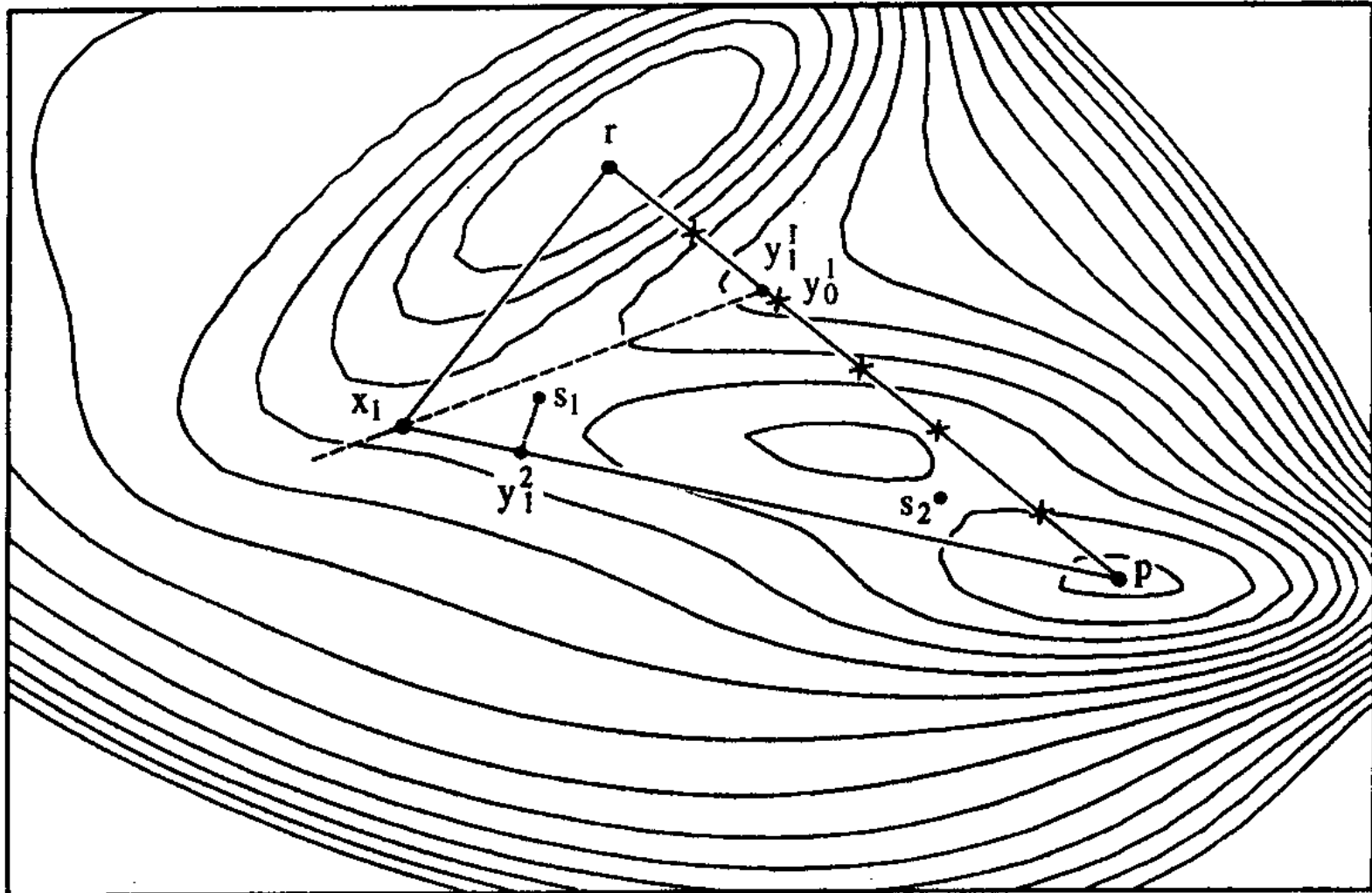


Superficies complicadas





Algoritmos de búsqueda de TSs



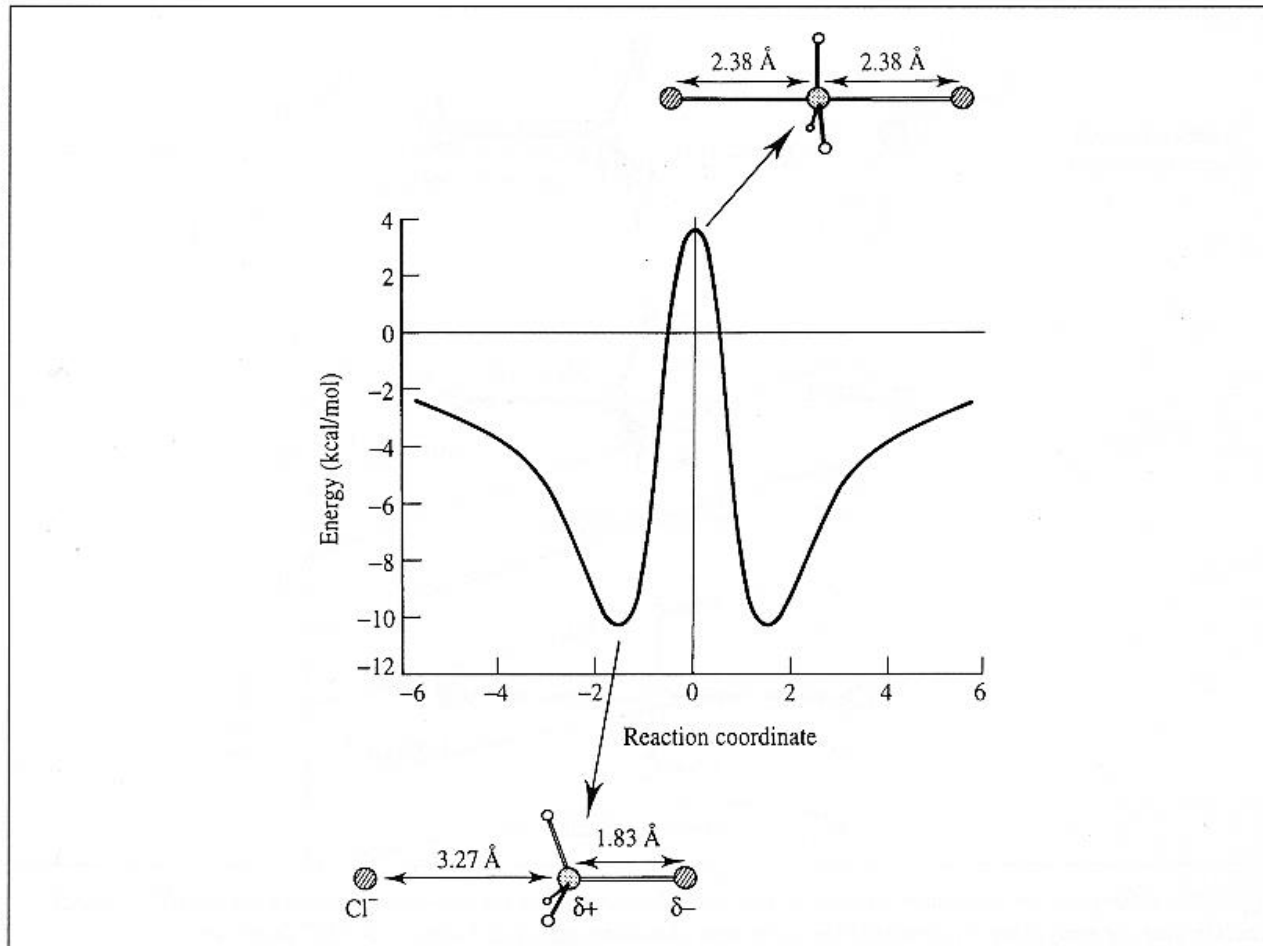


Fig. 5.21: The energy profile for the gas-phase $\text{Cl}^- + \text{MeCl}$ reaction. (Adapted in part from Chandrasekhar J, S F Smith and W L Jorgensen 1985. *Theoretical Examination of the $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaction Involving Chloride Ion and Methyl Chloride in the Gas Phase and Aqueous Solution*.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



Estados de transición

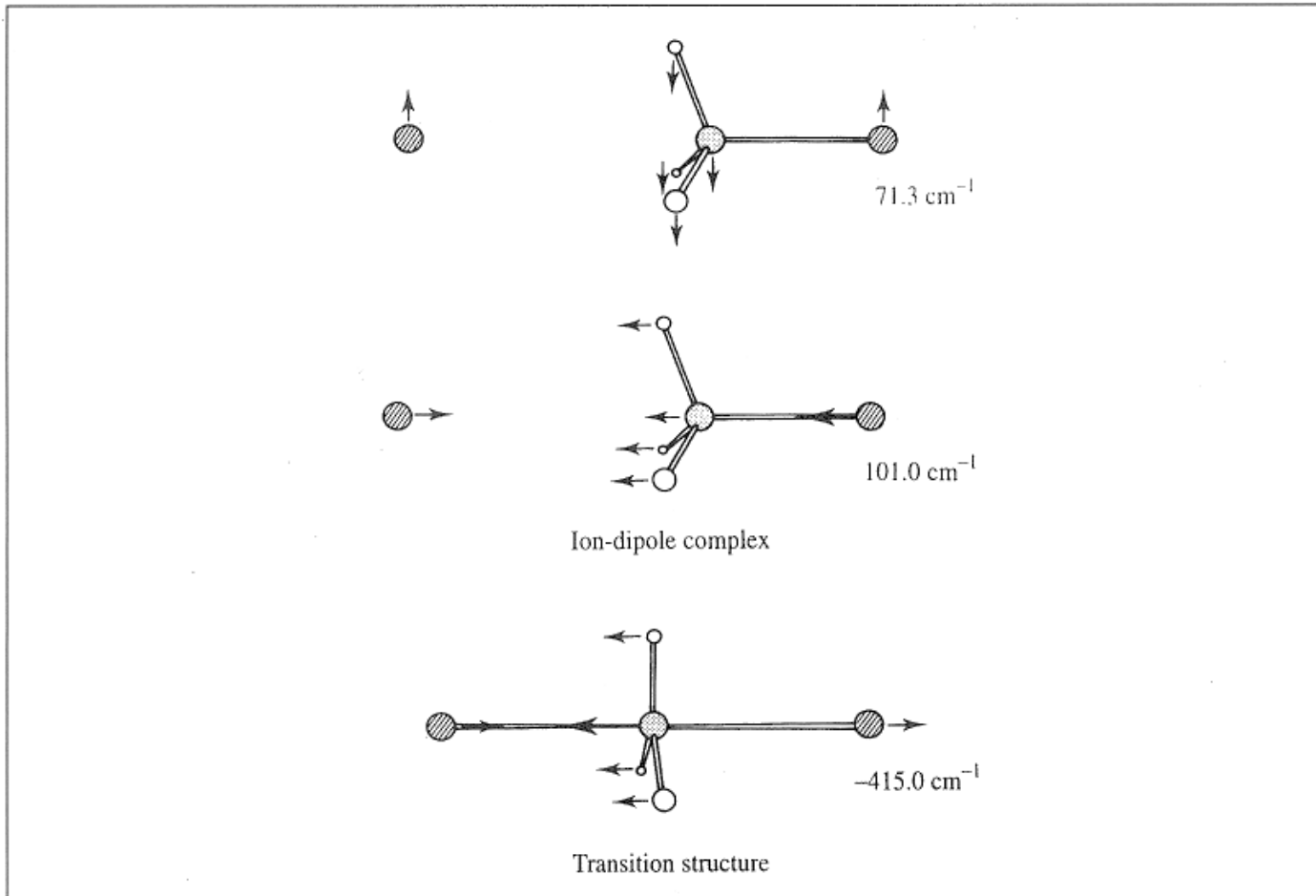


Fig. 5.22: Schematic representation of some of the lower frequencies in the ion-dipole complex for the $\text{Cl}^- + \text{MeCl}$ reaction and the imaginary frequency of the transition structure, calculated using a 6-31G* basis set.



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))

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.



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*.

Segundo postulado:

Para cada propiedad observable del sistema existe un operador lineal hermitiano **A** tal que:

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

Este requisito emerge de la necesidad de que todos los valores promedio de cantidades físicas sean números reales.



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 Schrodinger 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



Átomos: soluciones para el hidrógeno, orbitales hidrogenoides

$$\psi = \mathbf{R(r)} \Theta(\theta) \Phi(\phi) \equiv \chi$$

Factor de normalización

La parte radial

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

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

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

Polinomio asociado de Laguerre



Las soluciones ...cont.

$$\psi = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

La parte angular, los armónicos esféricos.

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

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

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

Polinomio asociado de Legendre



Funciones ortonormalizadas

$$\left. \begin{aligned} \int \chi_i \chi_i^* dv &= 1 \\ \int \chi_i \chi_j dv &= 0 \quad (i \neq j) \end{aligned} \right\} \int \Psi_m \Psi_n^* d\tau = \delta_{m,n} \quad (\delta = \text{delta de Kronecker})$$

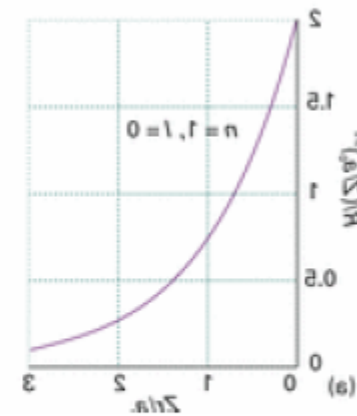
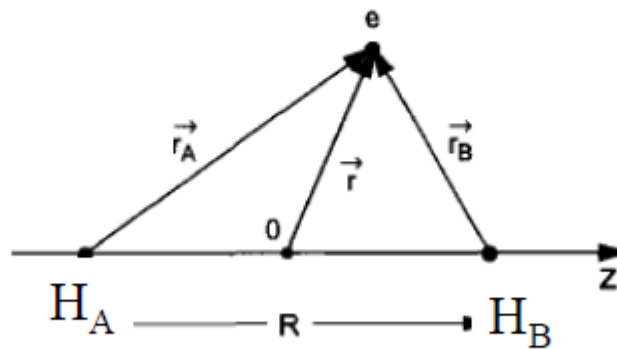
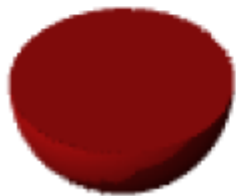
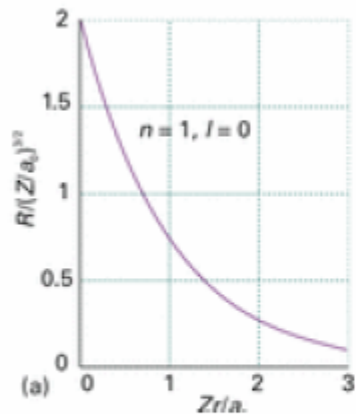
En la práctica, muchas veces es suficiente con que las funciones de onda estén normalizadas pero no necesariamente sean ortogonales, es decir:

$$\int \chi_i \chi_j dv = S_{ij} \neq 0$$



Moléculas: la aproximación LCAO en el H_2^+ .

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





El principio variacional.

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

Aproximación orbital
(LCAO)

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

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

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

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



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

Elementos de matriz



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

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

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



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 lo preserva.
Antisimétrica: $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$ 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, protones y 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: $1s^2 2s^1$.

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

Por lo tanto, *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.

Esto lleva al famoso principio de exclusión de Pauli que 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.

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



La aproximación de Born-Oppenheimer

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

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

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



Moléculas: aproximación LCAO

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

Funciones base atómicas

Un caso particular: H₂

$$1\sigma_g = A(1s_A + 1s_B) \quad \frac{\partial E}{\partial c_{vi}} = 0$$

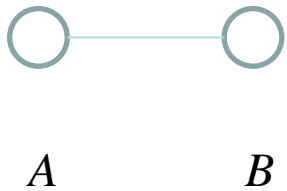
Orbital molecular

Factor de normalización

Funciones base atómicas



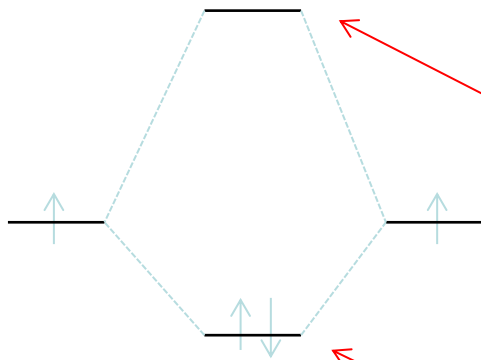
Orbitales moleculares: LCAO



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:

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

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 molécula de H₂

El hamiltoniano para el H₂

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

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

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

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

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

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

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



H₂

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

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

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



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

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

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



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

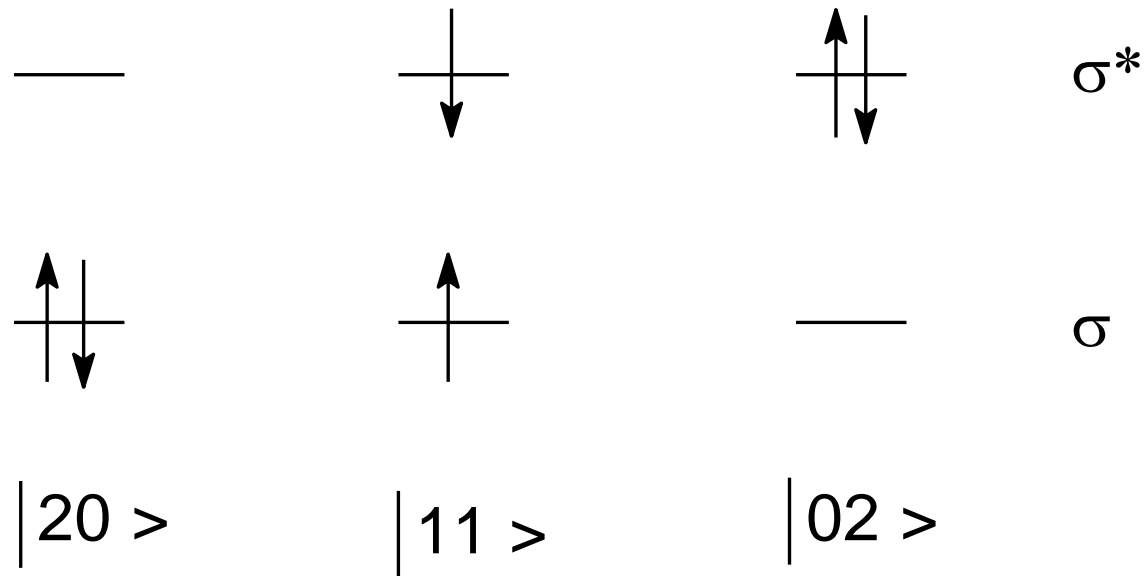
$$E_{\text{total}}^{\text{Coulomb}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \int d\tau_1 d\tau_2 \chi_i(1)\chi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2)\chi_j(2) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N J_{ij}$$

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

Esta última 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

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

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

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

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



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 .

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

Coulomb ($J_j(1)$)



Hartree-Fock-SCF

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

El operador de Fock es un Hamiltoniano monoelectrónico 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 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 sistemas moleculares, Roothaan y Hall, independiente y simultáneamente, propusieron una estrategia para resolver un sistema molecular de N electrones con $N/2$ orbitales (capa cerrada)

A partir de la expresión para la energía HF:

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

$$\mathcal{F}_i(1) = H^{core}(1) + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} \{2J_j(1) - K_j(1)\}$$



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:

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



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:

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



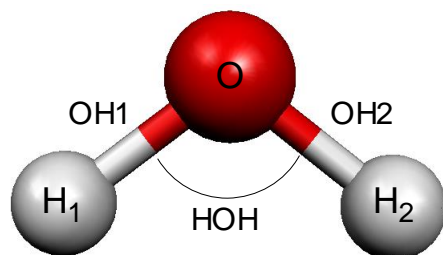
Cálculos HF-SCF

- 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**.



La matriz Z

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



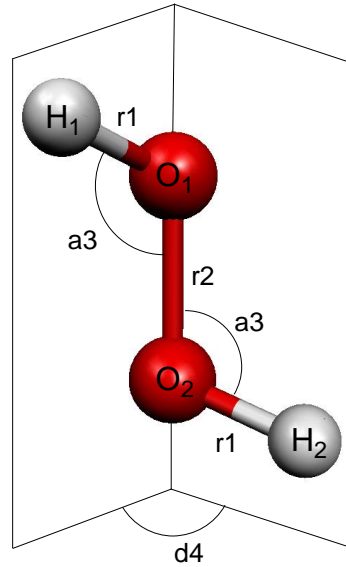
	conectividad	distancia	conectividad	ángulo
O				
H1	1	OH1		
H2	1	OH2	2	HOH
variables				
OH1	0.95			
OH2	0.95			
HOH	104.0			

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	r1				
O	2	r2	1	a3		
H	3	r1	2	a3	1	d4
variables						
R1	0.960					
R2	1.390					
A3	109.0					
D4	110.0					



Hartree-Fock como punto de partida



Douglas R. Hartree



V. A. Fock

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

$\Psi = \text{un sólo determinante}$

Ecuaciones de HF-SCF

Adición de más aproximaciones

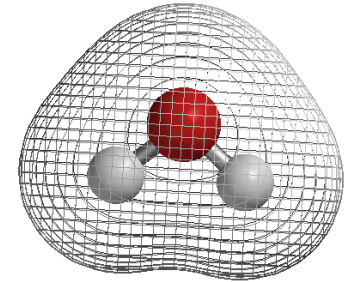
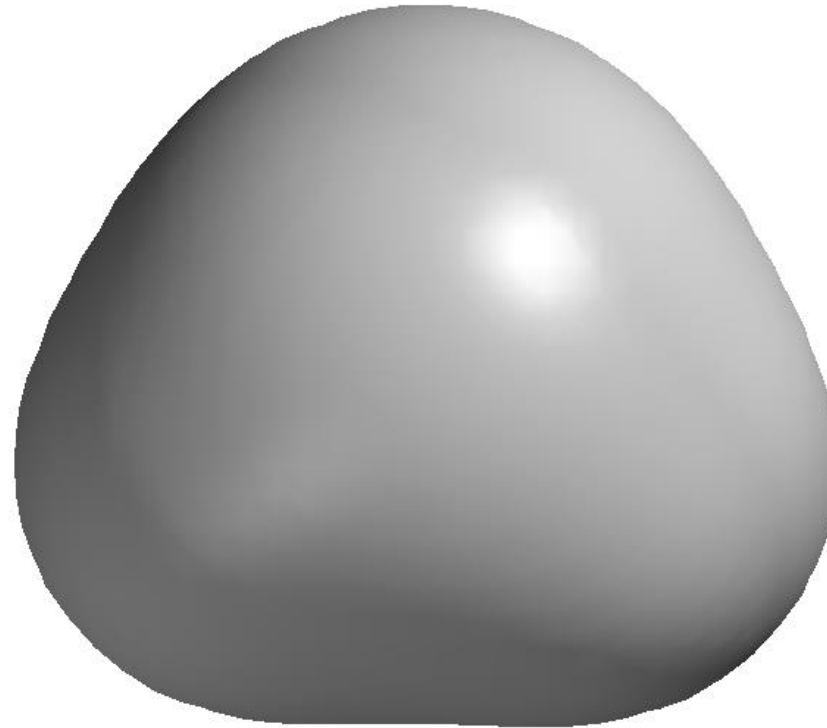
Adición de más determinantes

*Soluciones aproximadas
(métodos semiempíricos)*

*Convergencia hacia
la solución exacta*

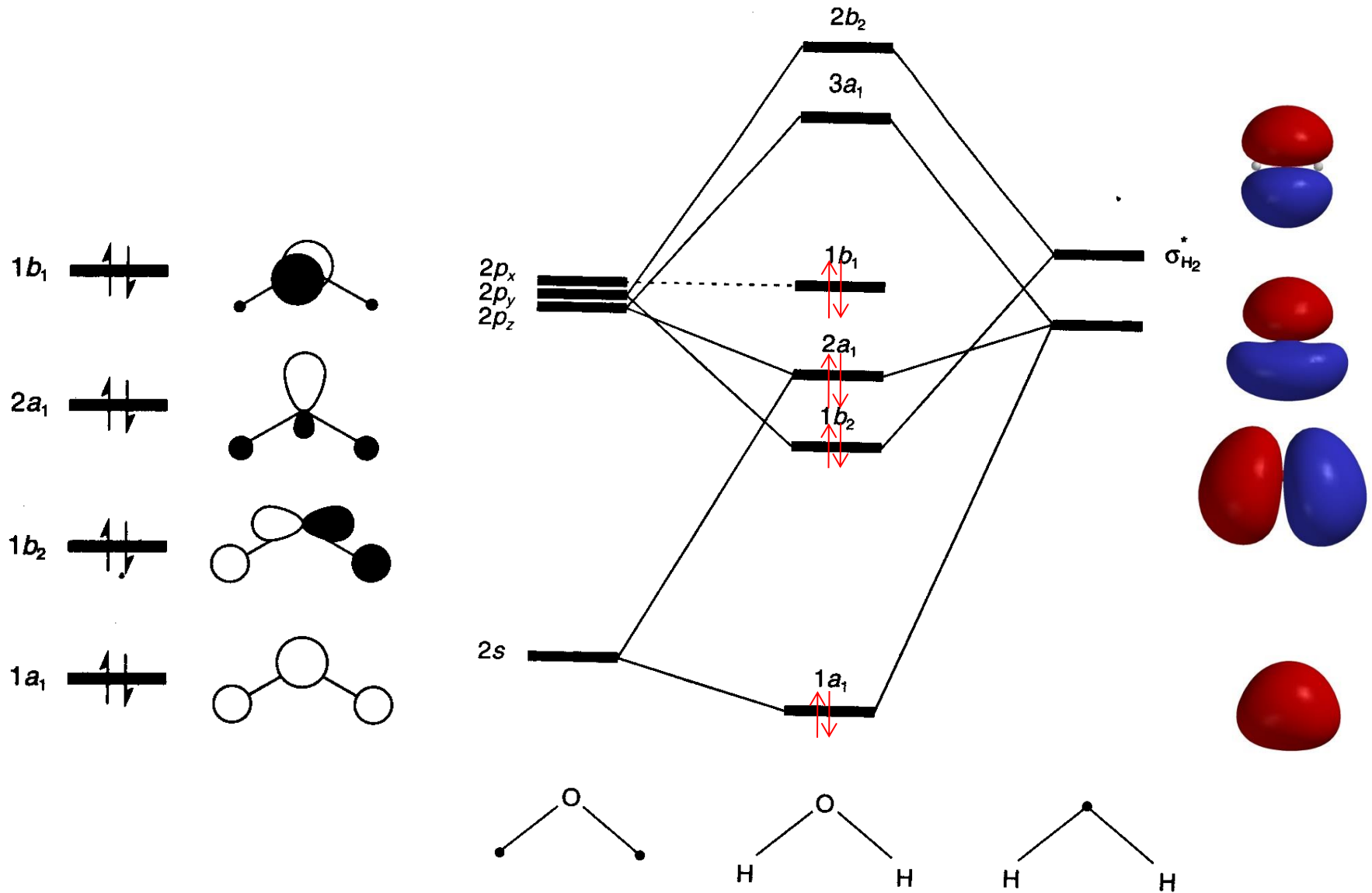


H₂O: densidad electrónica (ρ)





H₂O: funciones de onda (ϕ)





DFT: Hohenberg y Kohn

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.

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

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

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

Para minimizar la energía se introduce esta restricción 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

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

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

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

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

$$E[\rho(r)] = T_0 + V_{nuc} + V_{ee} + E_{xc}$$



funcionales de intercambio y correlación

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

Aproximación de densidad local, LDA.

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 (E_x) se aprovecha el llamado funcional de intercambio de Dirac. Para la correlación (E_c) 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 de espín local se denomina **LSDA**.

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



Aproximación por gradientes generalizados: GGA.

- Para sistemas de densidad electrónica variable se desarrolló la aproximación por gradientes generalizados (**GGA**) tanto para la parte del intercambio como para la parte de la correlación. E_{xc} se expresa en términos de las propiedades locales de la densidad, es decir, su valor y su gradiente o Laplaciano en el punto r lo cual incorpora en alguna medida las inhomogeneidades de la densidad. La inclusión de estas correcciones semilocales tiene ventajas como la de representar adecuadamente el comportamiento asintótico de la densidad. Un funcional tipo GGA es el propuesto por Becke para el intercambio y Lee, Yang y Parr para la correlación conocido como el funcional BLYP, pero hay muchos más.

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 sido desarrolladas, se les llama meta-GGAs o hiper-GGAs.



DFT

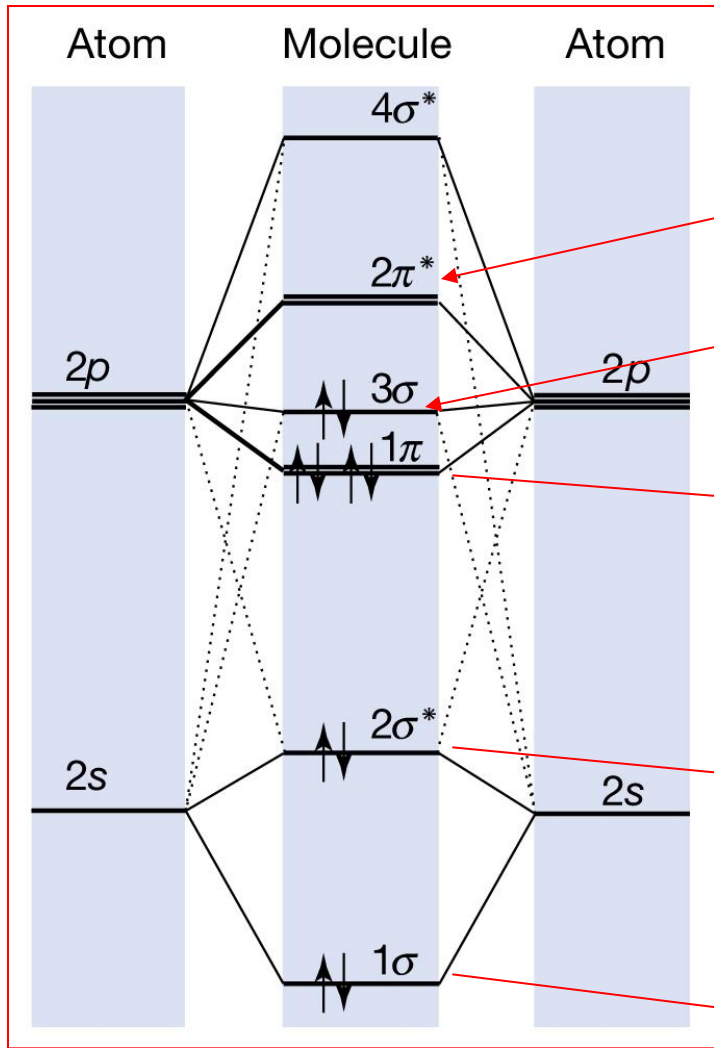
la escalera de *Jacob*

(según J. Perdew)





Nomenclatura de OM de los átomos separados.



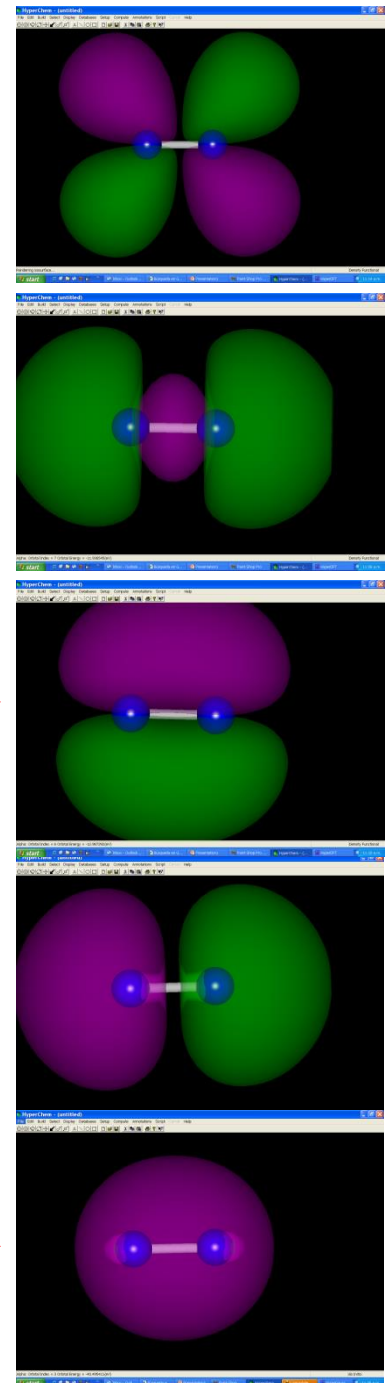
LUMO

HOMO

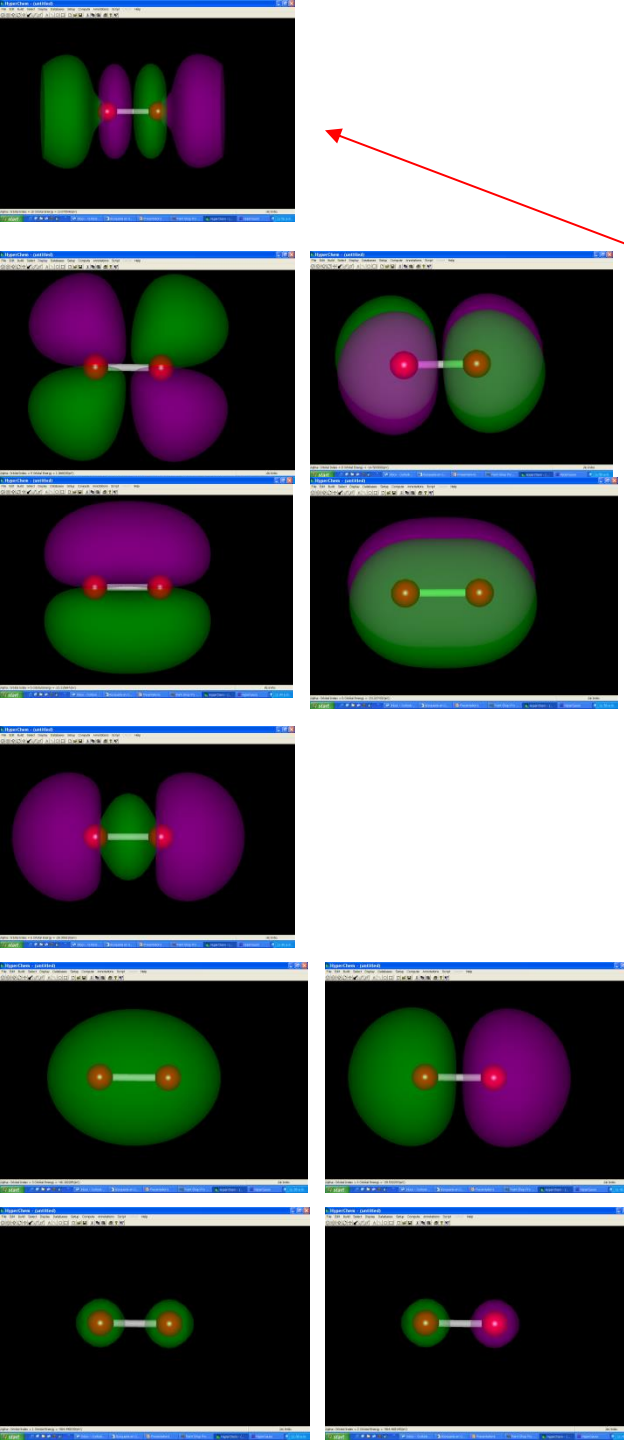
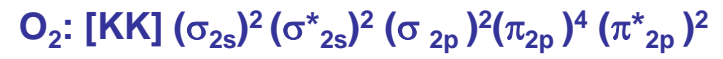
Diagrama de energía de los OM



Nomenclatura



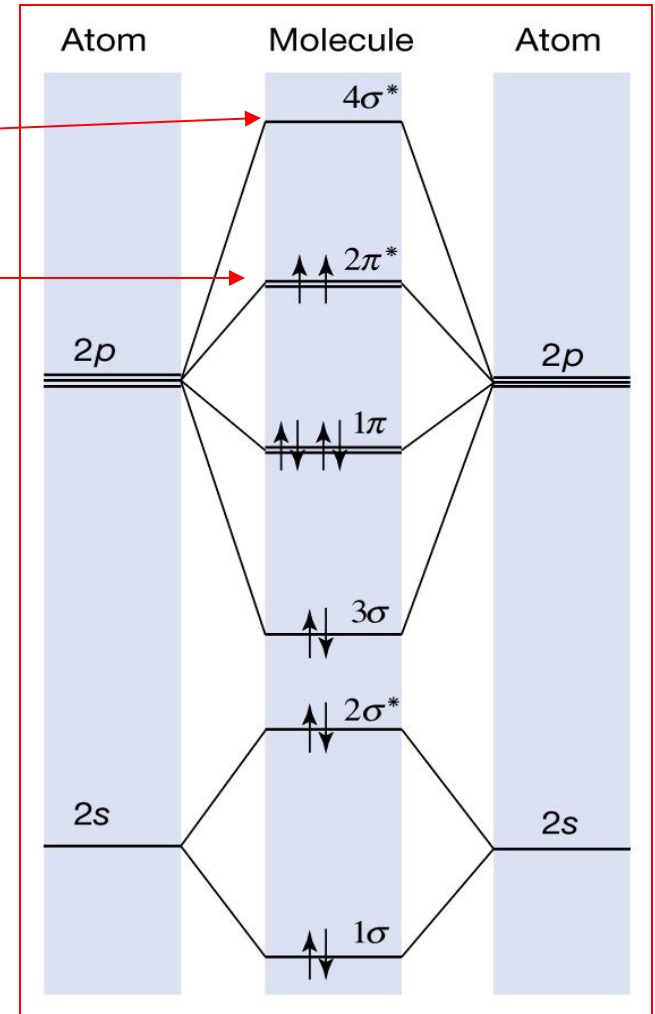
Nomenclatura de OM de los átomos separados.



LUMO

HOMO

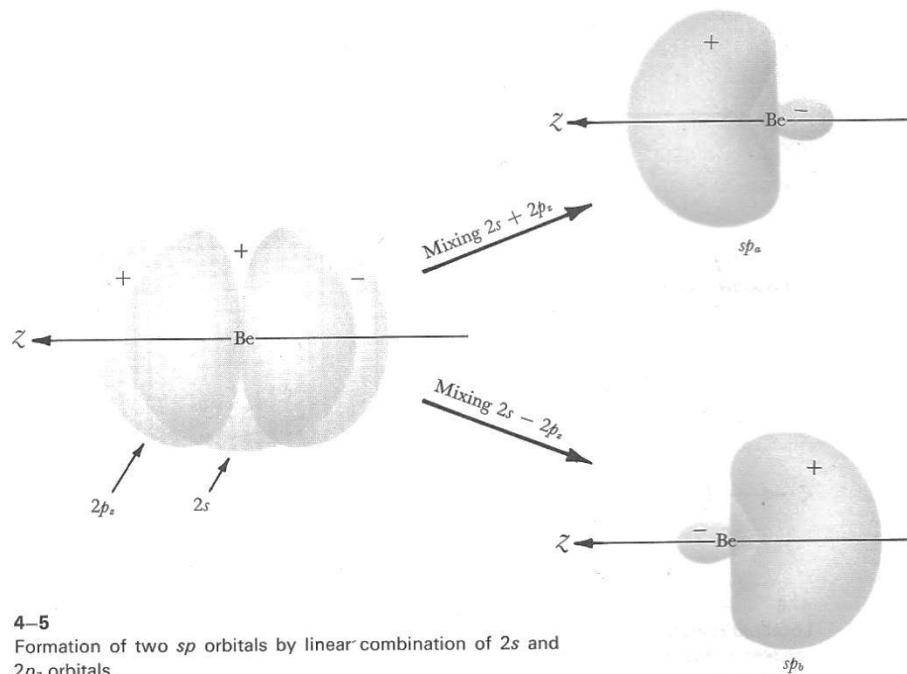
Diagrama de energía de los OM



Nomenclatura



BeH₂, descripción de enlaces localizados (TEV ó HLSP)

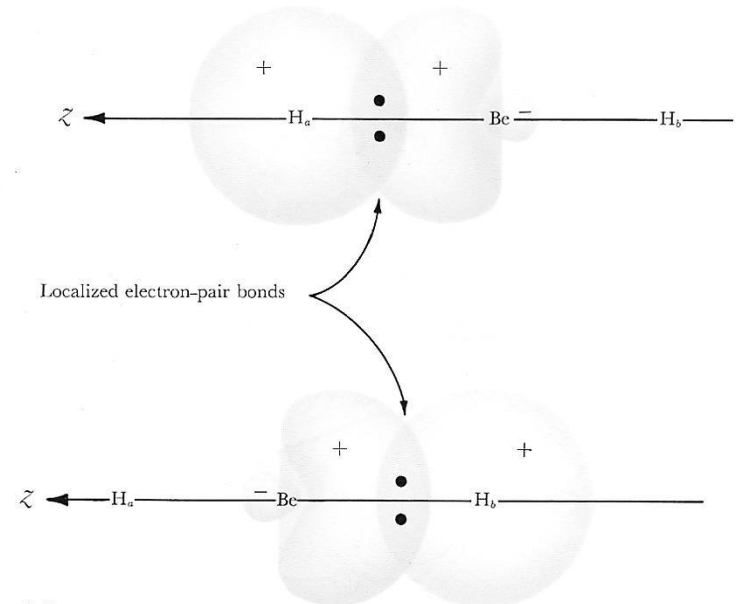


combinations, each of which is localized between two atoms:

$$sp_a + 1s_a$$

$$sp_b + 1s_b$$

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

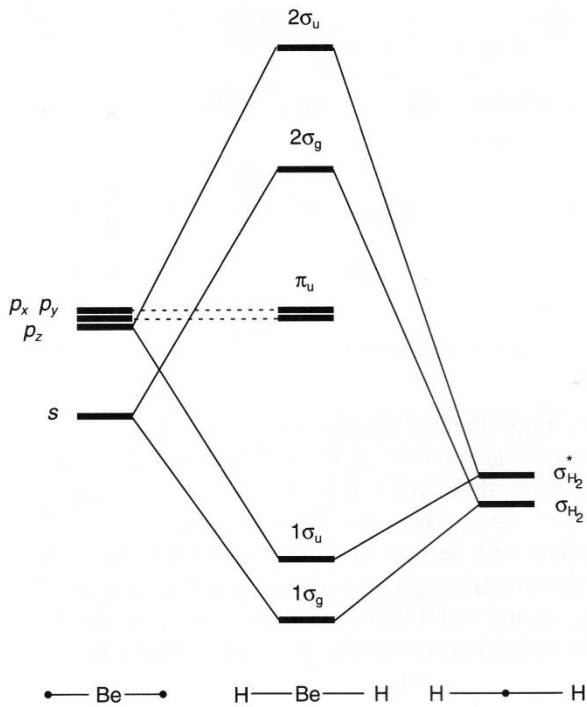


TEV: Teoría de enlace-valencia: Heitler, London, Pauling y Slater (1927)

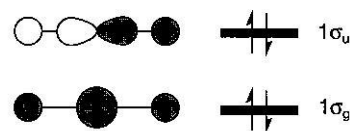
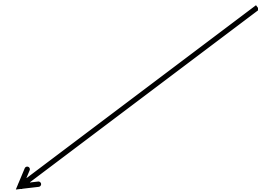
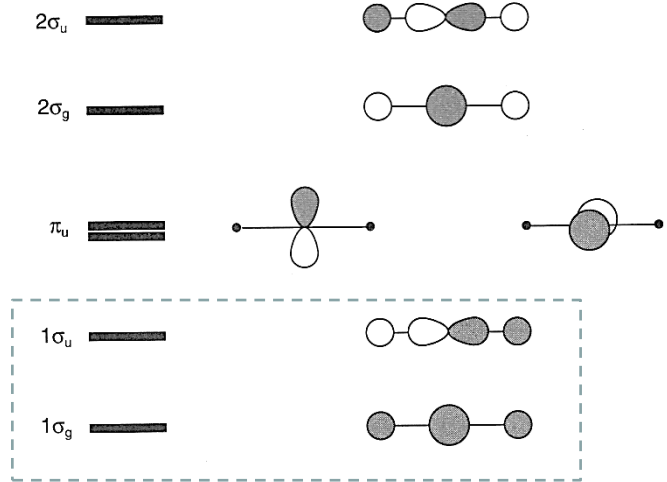
TOM: Teoría del orbital molecular: Hund, Mulliken (1928)




BeH₂, descripción de enlaces deslocalizados (TOM)

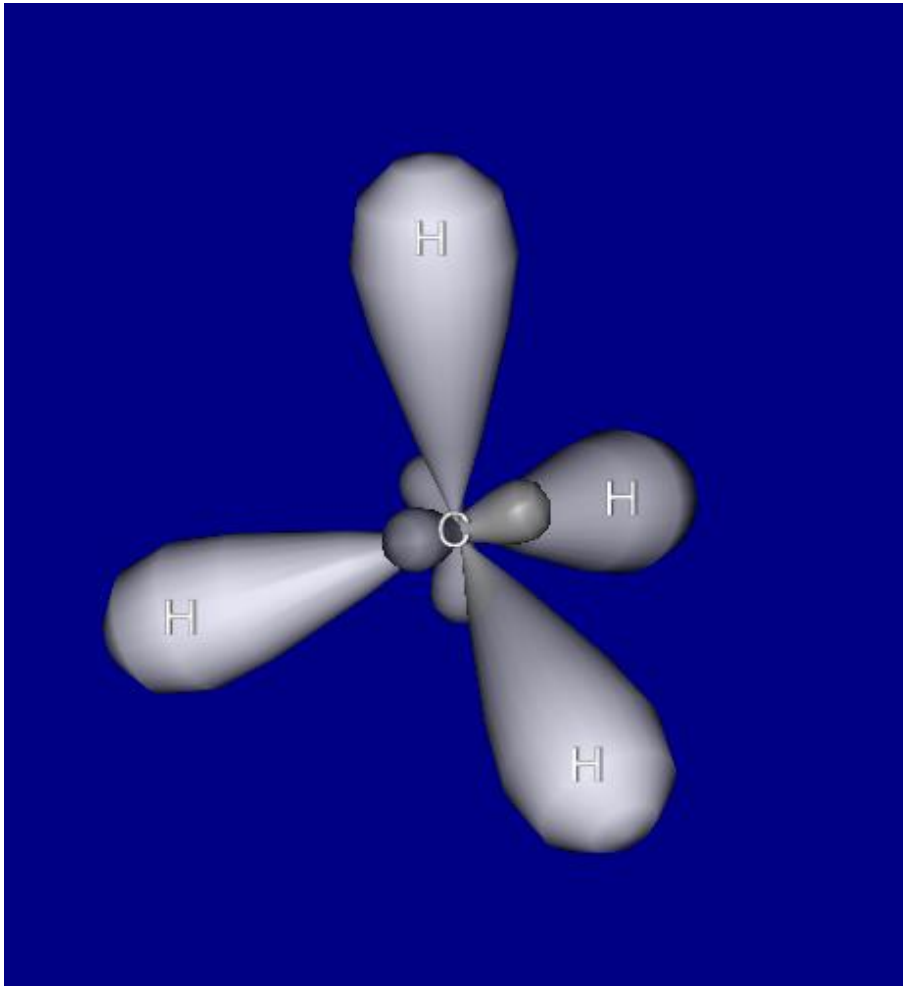


BeH₂





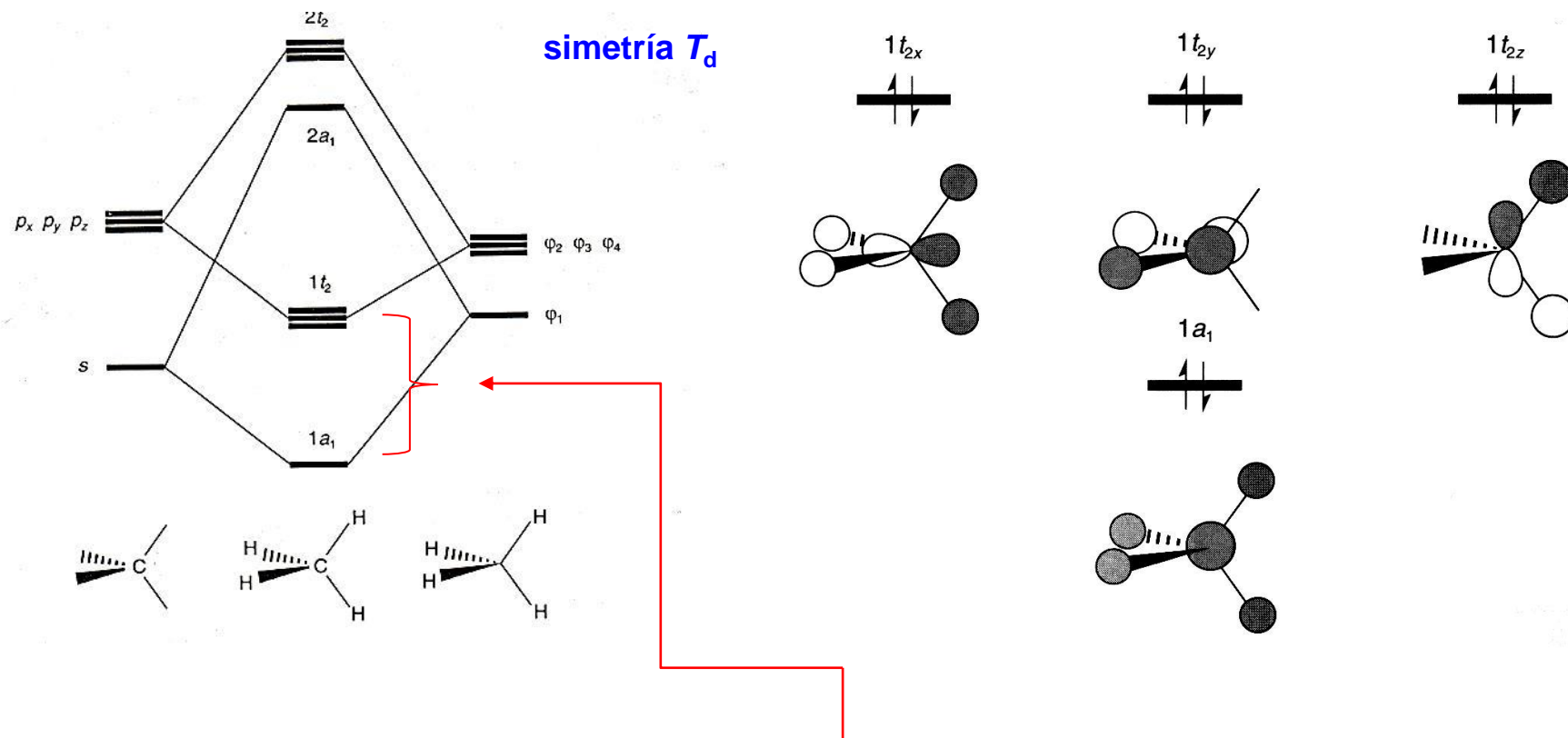
CH₄ con enlaces localizados (TEV)



Orbitales híbridos sp^3



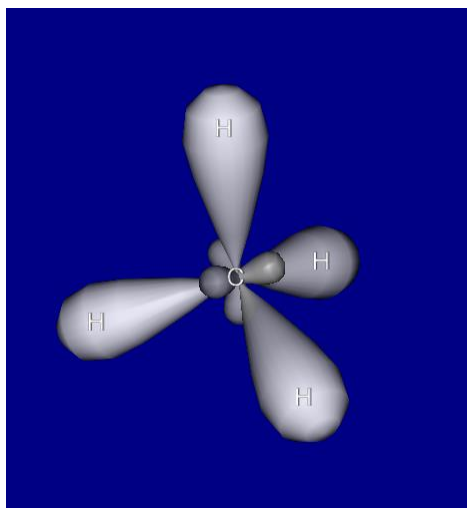
CH₄ con enlaces deslocalizados (TOM)



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.

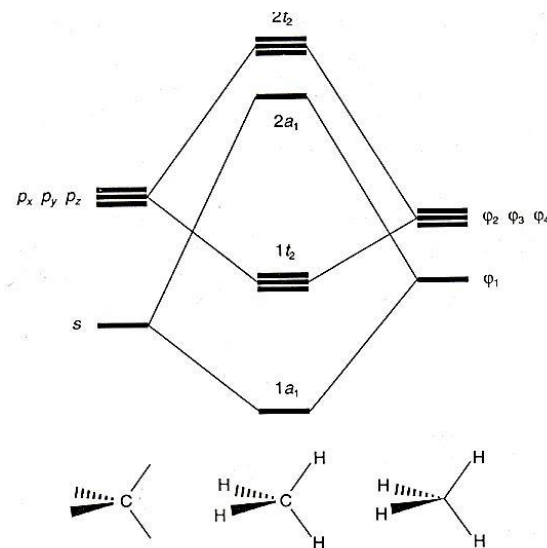


¿Por quién vota?



Orbitales híbridos sp^3

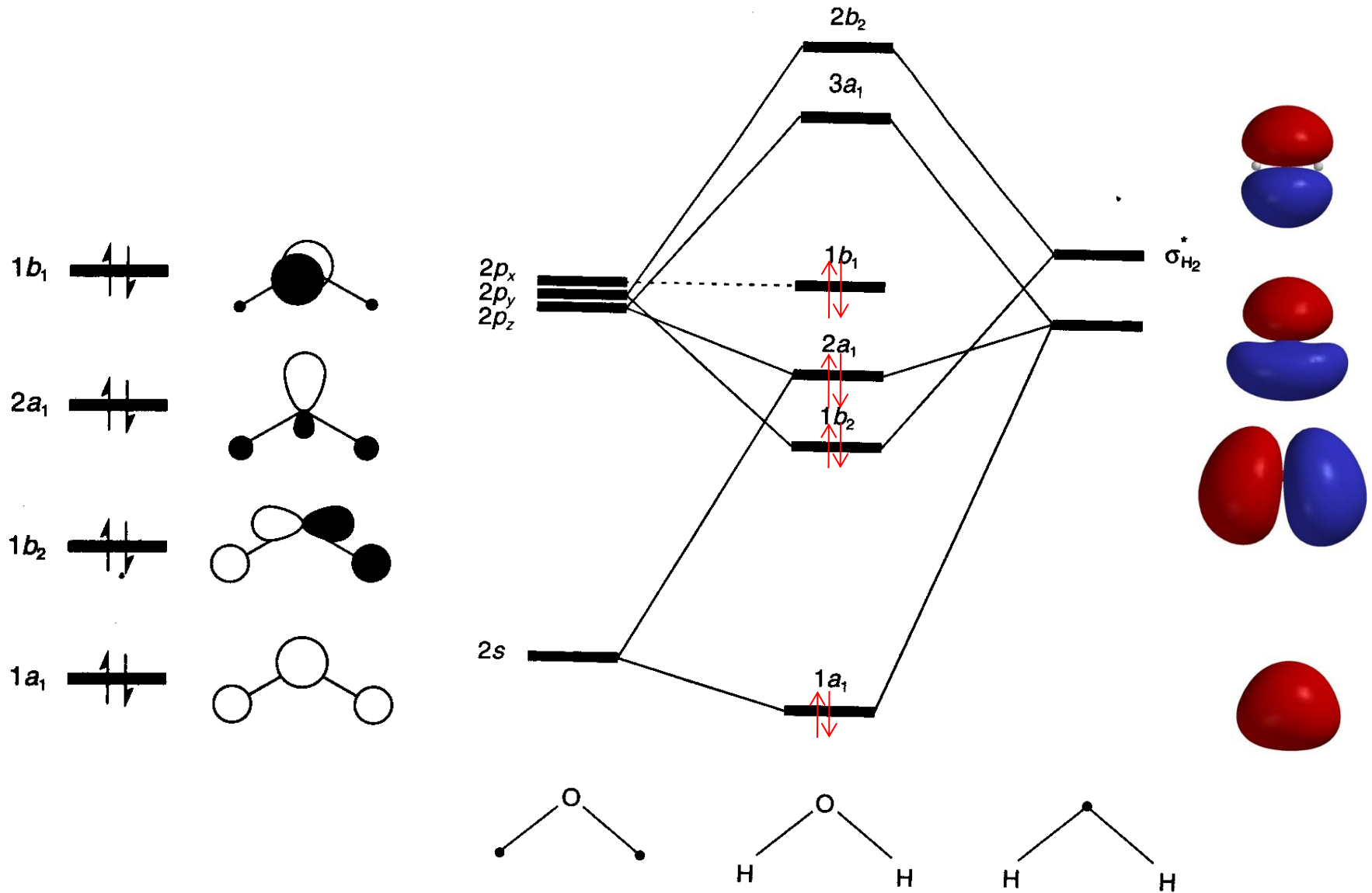
VS



Orbitales moleculares

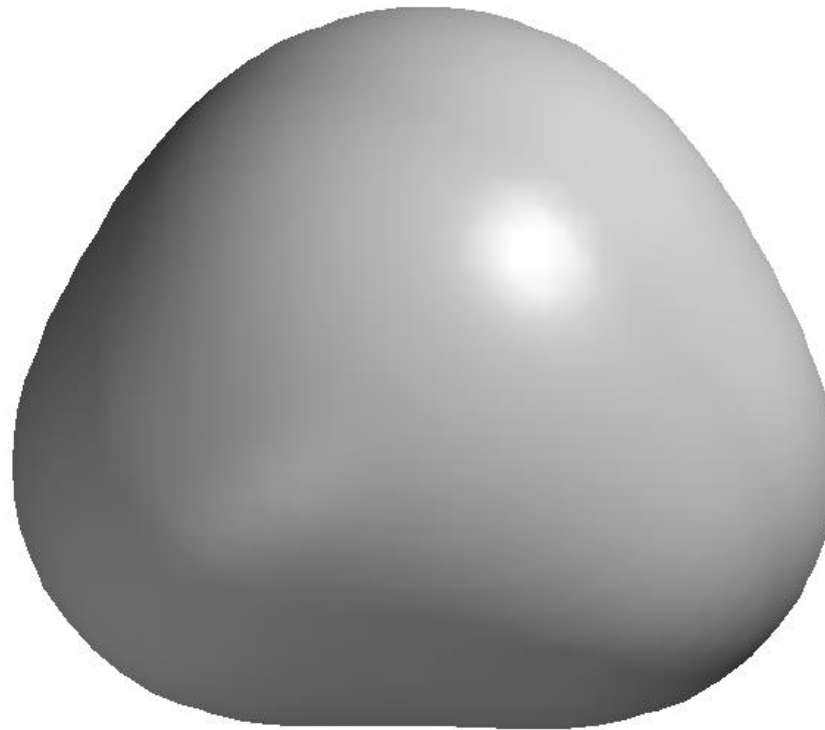


OMs del agua





H₂O: densidad electrónica





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))

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.



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

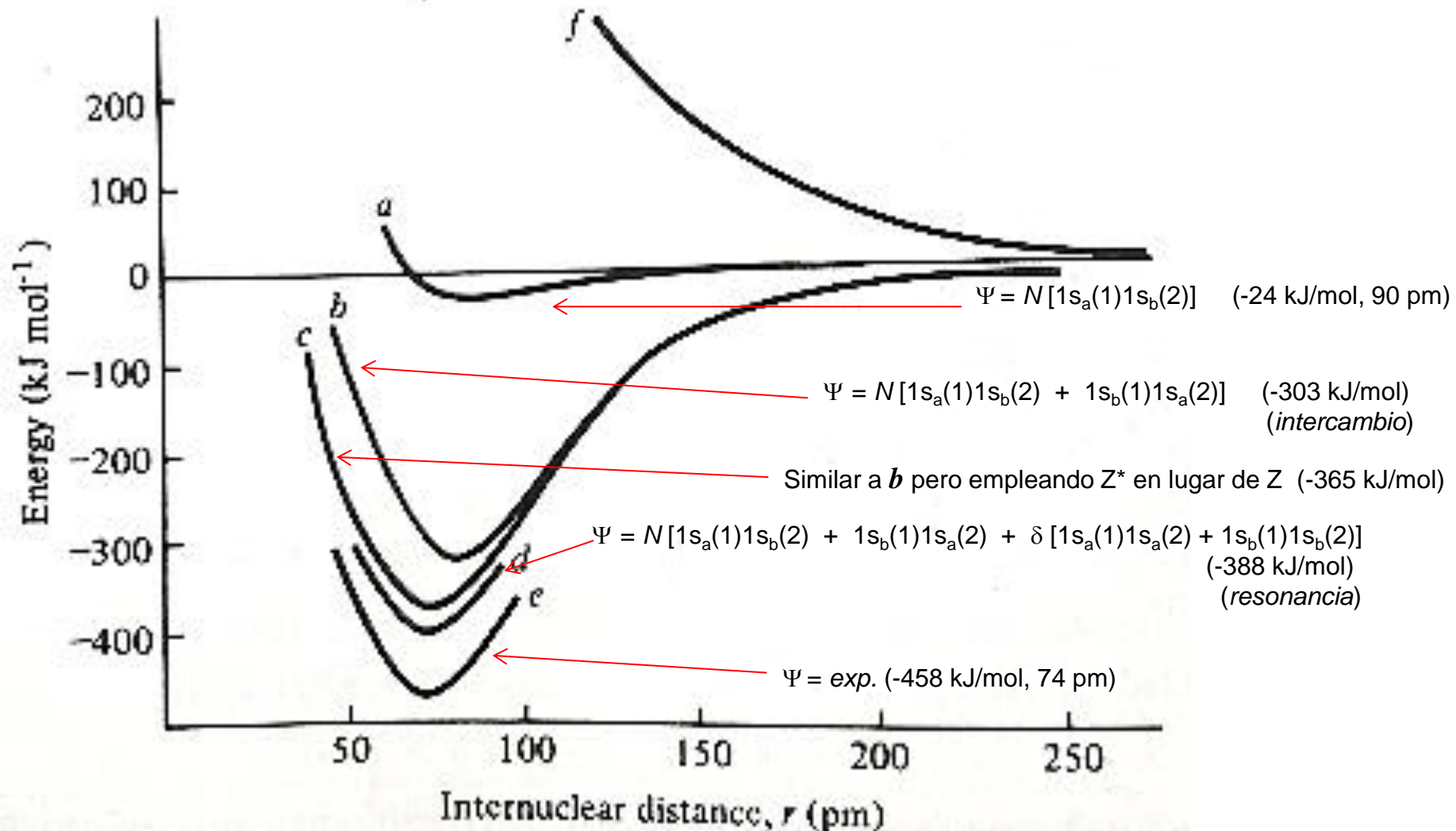
$$\Psi = N [1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) + \delta [1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)]]$$

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

**

Los espines son opuestos, No se incluyen las funciones de espín, por simplicidad se han omitido.

H₂: mejorando la función de onda





Energía y enlace

- El teorema del virial.

$$\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle \quad \langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle$$
$$\langle T \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle + \langle V \rangle = \frac{1}{2} \langle V \rangle$$

- El teorema de Hellman-Feynman.

“La fuerza sobre un núcleo en una molécula es la suma de las fuerzas coulombicas ejercidas por los otros núcleos y por la distribución de densidad electrónica ρ ”

Si quieren leer más sobre energías cinética y potencial en el enlace vean:
J. Phys. Chem. A 2013, 117, 7946–7958; [dx.doi.org/10.1021/jp403284g](https://doi.org/10.1021/jp403284g)



Moléculas: aproximación LCAO

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

Funciones base atómicas

Un caso particular: H₂

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

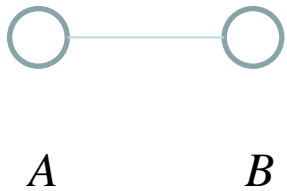
Orbital molecular

Factor de normalización

Funciones base atómicas



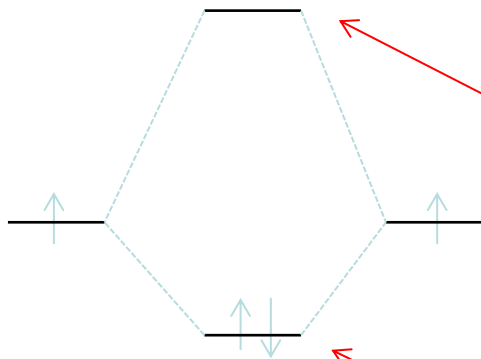
Orbitales moleculares: LCAO



Un caso particular: H₂

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

Funciones base atómicas



$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

$$S_{11} = \int \phi_{\mu}^* \phi_{\nu} \partial r$$

$$H_{11} = \int \phi_{\mu}^* \hat{H} \phi_{\nu} \partial r$$



Funciones base atómicas

- Los cálculos de estructura electrónica emplean combinaciones lineales de funciones gaussianas para formar orbitales atómicos. A cada átomo en una molécula se le asigna un conjunto de funciones para aproximar sus orbitales conocido como *base atómica*.
- A mayor tamaño de estos conjuntos base mejor aproximarán a los orbitales al imponer menos restricciones al movimiento de los electrones.
- Cada función de una base es, a su vez, una combinación lineal de funciones gaussianas. Se les denomina funciones *contraídas*. A las funciones gaussianas que componen una función contraída se les llama gaussianas *primitivas*.
- Si una función base está formada por una sola gaussiana primitiva se le llama función *no contraída*.



Las funciones base

- Orbitales hidrogenoides

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

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

- Orbitales tipo Slater (STOs)

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

- Orbitales Gaussianos (GTOs)

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

- 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 complicada.
- 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.



Slater Type Orbitals, STOs

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

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

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



Gaussian Type Orbitals, GTOs

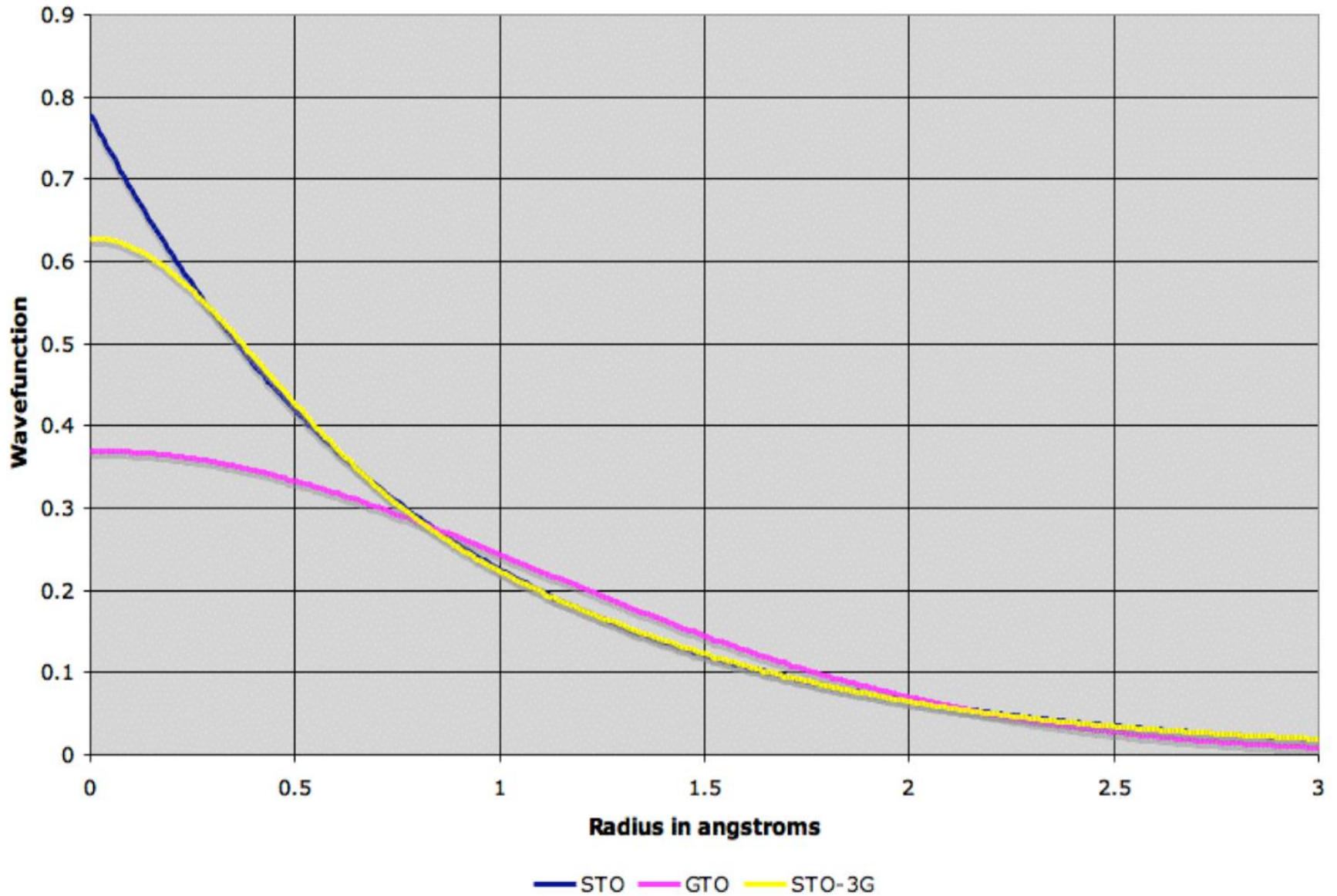
$$\varphi(x, y, z; \alpha, i, j, k) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!} \right]^{1/2} (x^i y^j z^k) e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)}$$

- 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. A pesar de que los STOs son mejores es preferible emplear GTOs ya que son más fáciles de manejar computacionalmente.



Graph of the Wavefunctions of a Single Electron





Bases gaussianas

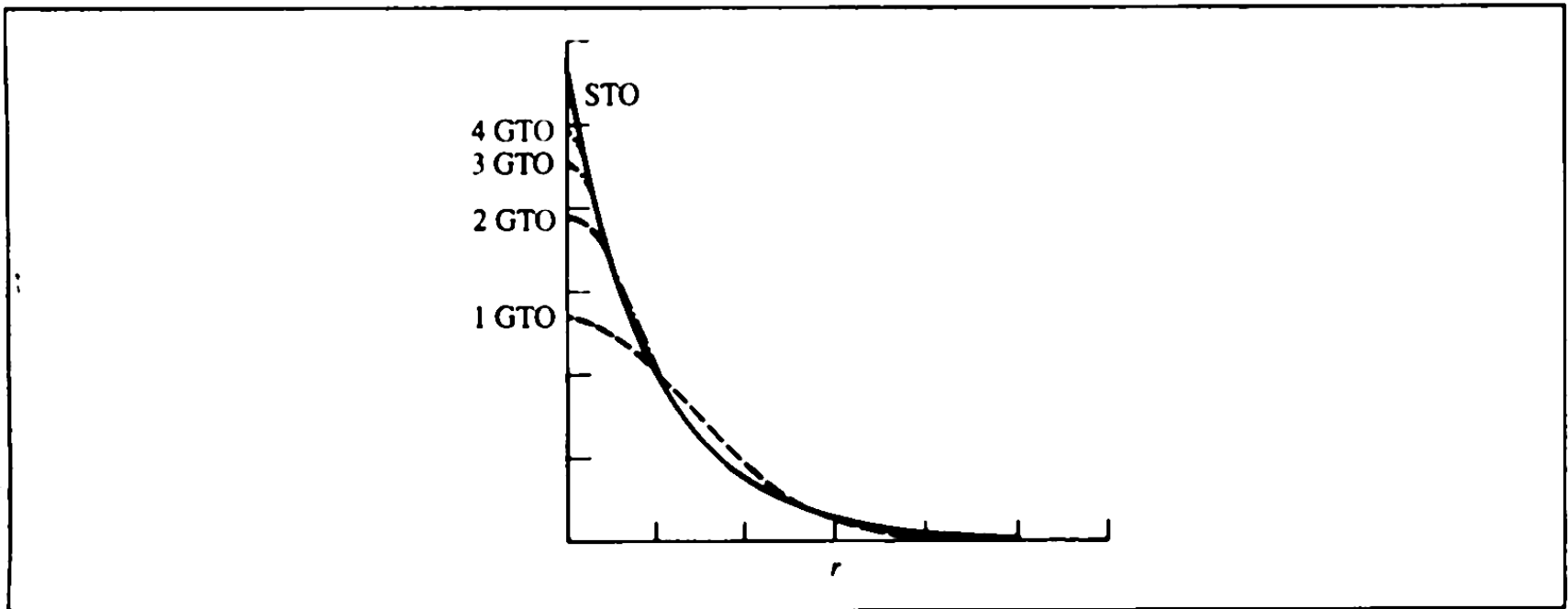


Fig. 2.6: Comparison of 1s Slater type orbital and Gaussian expansions with up to four terms.



3 ejemplos de primitivas gaussianas

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

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

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

Las *primitivas* se combinan linealmente para formar una *contracción*, la cual representará a una función base atómica.



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.



Tipos de funciones base

Base mínima: Emplea sólo una función base (contracción) por orbital. 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 **STO-3G**, en la notación de Pople, es de este tipo. Utiliza 3 funciones primitivas gaussianas para emular, tipo Slater, a cada uno de los orbitales del átomo en cuestión.



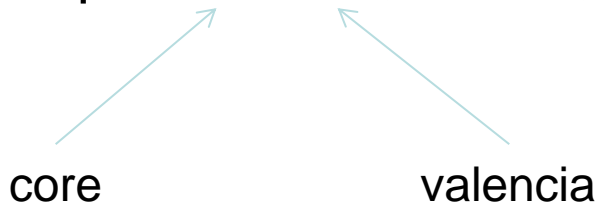
Tipos de funciones base

Funciones base de *valencia dividida*

- Los orbitales del *core* se representan por una contracción.
- Los orbitales de valencia: se dividen, arbitrariamente, en varias contracciones.

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

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





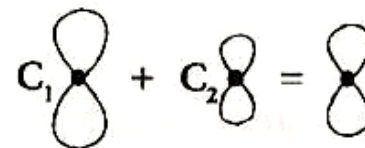
Funciones base: valencia dividida

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

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

para H: 1s, 1s' donde s' es una función s más grande.

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



Triple zeta: emplea tres contracciones para cada OA de valencia, por ejemplo: **6-311G**.

La valencia dividida permite representar a estos orbitales por funciones de la misma forma pero de mayor tamaño.



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 $l+1$.



Bases con polarización

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

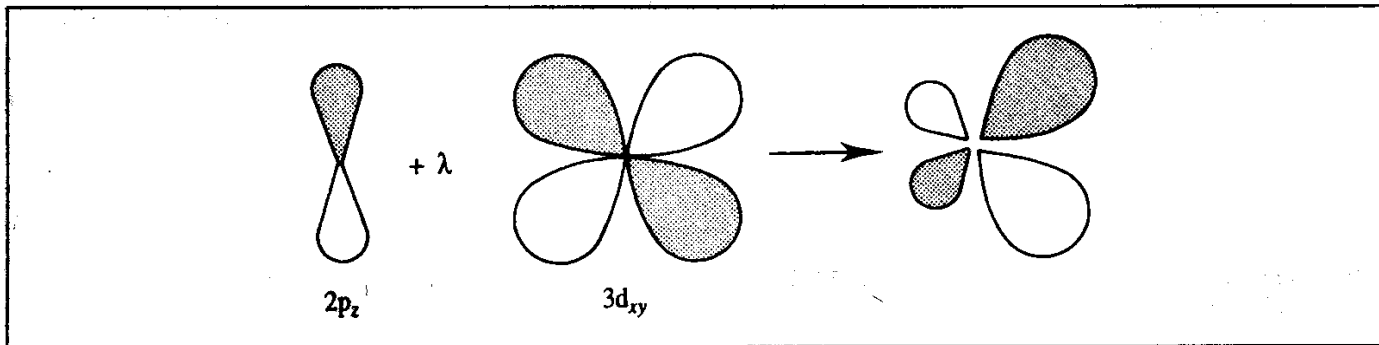
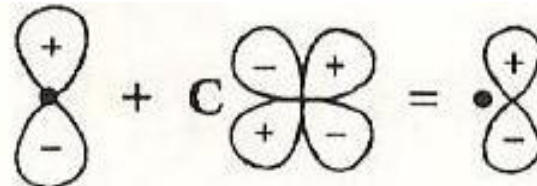


Fig. 2.7: The addition of a $3d_{xy}$ orbital to $2p_z$ gives a distorted orbital. (Figure adapted from Hehre W J, L Radom, P v R Schleyer and J A Hehre 1986. Ab initio Molecular Orbital Theory. New York, Wiley.)



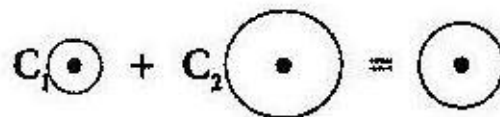
En la notación de Pople la base 6-31G(d) también conocida como 6-31G* indica que se han añadido funciones tipo d a los átomos pesados.

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



Funciones difusas

- A veces es conveniente representar a los átomos por medio de orbitales que ocupen aún 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) pero con funciones difusas añadidas a los átomos pesados.

6-31++G(d) añade funciones difusas a los hidrógenos también.



GTOs: resumen en notación de Pople

Bases mínimas:

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

Tipo Slater por medio de **n** funciones gaussianas

Valencia dividida: doble zeta

3-21G

4-31G

6-31G

6 primitivas gaussianas
para el core.

4 primitivas gaussianas para
la valencia.

triple zeta

6-311G

Bases doble zeta con polarización:

6-31G*

6-31G**

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

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

Hay variaciones en la notación, recordar que 6-31G* es lo mismo que 6-31G(d).
Existen otras notaciones. Ver notación de Huzinaga para bases atómicas.



Notación de Pople en GTOs

Bases mínimas:

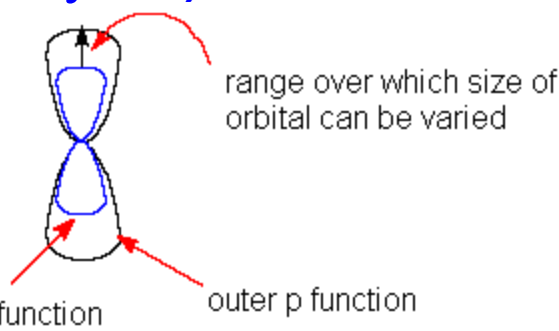
STO-3G STO-6G ... STO-nG

Orbital tipo Salter (**STO**) mediante **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)



Notación de Pople

Pople's basis sets

- A different convention was adopted by Pople and coworkers. The basis set structure is given for the whole molecule, rather than particular a atom. This notation emphasizes also a split valence (SV) nature of these sets. Symbols like n-ijG or n-ijkG can be encoded as: n - number of primitives for the inner shells; ij or ijk - number of primitives for contractions in the valence shell. The ij notations describes sets of valence double zeta quality and ijk sets of valence triple zeta quality. Generally, in basis sets derived by Pople's group, the s and p contractions belonging to the same "electron shell" (i.e. corresponding formally to the same principal quantum number n) are folded into a sp-shell. In this case, number of s-type and p-type primitives is the same, and they have identical exponents. However, the coefficients for s- and p-type contractions are different.
- Now, some examples. The 4-31G basis set for hydrogen (hydrogen has only valence electrons!) is a contraction (31) or (4s) [2s]; for first row atoms (8s,4p) [3s,2p] or (431,31); and for 2nd row atoms the contraction scheme is (12s,8p) [4s,3p] or (4431,431). For water molecule, these contractions could be encoded as (431,31/31). The 6-311G set represents the following contractions for water (6311,311)/(311) or (11s,5p/5s) [4s,3p/3s].
- The Pople's basis sets can also be augmented with d type polarization functions on heavy atoms only (n-ijG* or n-ijkG*) or on all atoms, with p-functions on hydrogens (n-ijG** or n-ijkG**). In methane, the 4-31G* encodes following split (431,31,1)/(31) or (8s,4p,1d/4s) [3s,2p,1d/2s], while 6-311G** for HCN molecule would involve following contractions: (6311,311,1)/(311,1) or (11s,5p,1d/5s,1p) [4s,3p,1d/3s,1p]. Currently, the 6-311G keyword for second row atoms, as implemented in Gaussian90 program, does not actually correspond to the true 6-311G set. It is explicitly mentioned in Gaussian90 manual. For these atoms, 6-311G keyword defaults to MC basis sets (McLean and Chandler, 1980) of the type (12s,9p) [6,5] with contraction scheme (631111,42111). Note, that one of the s-type functions is doubled. The basis sets for P, S and Cl correspond actually to the "anion" basis sets in the original paper since "these were deemed to give better results for neutral molecules as well."



en la notación de Huzinaga

La notación de Pople es general mientras que la notación de Huzinaga describe con mayor detalle las contracciones para cada átomo.

Pople general	Huzinaga oxígeno	Huzinaga aluminio	Huzinaga silicio
6-31G(<i>d</i>)	631/31/1*	6631/631/1*	6631/631/1*
6-311+G(2 <i>d</i> ,2 <i>p</i>)	6311/311/11*	6311111/421111/11*	6311111/421111/11*



Notación de Huzinaga

To denote how contractions were performed, the following notation is frequently used: (12,9,1) [5,4,1] or (12,9,1)/[5,4,1] or (12s,9p,1d) [5s,4p,1d]. This means that 12 s-type primitives were contracted to form 5 s-type contractions, 9 p-primitives were contracted to 4 basis functions and 1 d-primitive was used as a basis function by itself. Note of caution here. The statement "9 p-primitives were contracted to 4 basis functions" actually means that 12 basis functions were created. Each p-type basis functions has 3 variants: , , and which differ in their cartesian part (i.e., angular part). The same is true for d-, f-, and higher angular momentum functions.

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...) 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.

Para saber más: <http://www.ccl.net/cca/documents/basis-sets/basis.html>



GTOs

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

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].



La base 3-21G para hidrógeno

```
! 3-21G EMSL Basis Set Exchange Library 5/9/13 8:48 AM
! Elements                               References
! -----                               -----
! H - Ne: J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc 102
939 (1980)
! Na - Ar: M.S. Gordon, J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Pietro and W.J.
Hehre,
!           J. Am. Chem. Soc. 104, 2797 (1983).
! K - Ca: K.D. Dobbs, W.J. Hehre, J. Comput. Chem. 7, 359 (1986).
! Ga - Kr: K.D. Dobbs, W.J. Hehre, J. Comput. Chem. 7, 359 (1986).
! Sc - Zn: K.D. Dobbs, W.J. Hehre, J. Comput. Chem. 8, 861 (1987).
! Y - Cd: K.D. Dobbs, W.J. Hehre, J. Comput. Chem. 8, 880 (1987).
! Cs      : A 3-21G quality set derived from the Huzinaga MIDI basis
sets.
!           E.D. Glendening and D. Feller, J. Phys. Chem. 99, 3060 (1995)
!
```

```
H      0
S      2      1.00
          5.4471780          0.1562850
          0.8245470          0.9046910
S      1      1.00
          0.1831920          1.0000000
```

<https://bse.pnl.gov/bse/portal>



La base 3-21G para hidrógeno y litio

		exponentes α	coeficientes para s	coeficientes para p

H	0			
S	2	1.00		
		5.4471780	0.1562850	
		0.8245470	0.9046910	
S	1	1.00		
		0.1831920	1.0000000	

Li	0			
S	3	1.00		
		36.8382000	0.0696686	
		5.4817200	0.3813460	
		1.1132700	0.6817020	
SP	2	1.00		
		0.5402050	-0.2631270	0.1615460
		0.1022550	1.1433900	0.9156630
SP	1	1.00		
		0.0285650	1.0000000	1.0000000



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

```
! 3-21G EMSL Basis Set Exchange Library 5/9/13 8:52 AM
! Elements References
! -----
! H - Ne: J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc 102
939 (1980)
! Na - Ar: M.S. Gordon, J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Pietro and W.J.
Hehre,
! J. Am. Chem. Soc. 104, 2797 (1983).
! K - Ca: K.D. Dobbs, W.J. Hehre, J. Comput. Chem. 7, 359 (1986).
! Ga - Kr: K.D. Dobbs, W.J. Hehre, J. Comput. Chem. 7, 359 (1986).
! Sc - Zn: K.D. Dobbs, W.J. Hehre, J. Comput. Chem. 8, 861 (1987).
! Y - Cd: K.D. Dobbs, W.J. Hehre, J. Comput. Chem. 8, 880 (1987).
! Cs : A 3-21G quality set derived from the Huzinaga MIDI basis
sets.
! E.D. Glendening and D. Feller, J. Phys. Chem. 99, 3060 (1995)
!
```

La base 3-21G para litio

	exponentes α	coeficientes para s	coeficientes para p

Li 0			
S 3 1.00	36.8382000	0.0696686	
	5.4817200	0.3813460	
	1.1132700	0.6817020	
SP 2 1.00	0.5402050	-0.2631270	0.1615460
	0.1022550	1.1433900	0.9156630
SP 1 1.00	0.0285650	1.0000000	1.0000000



```
! 6-31++G** EMSL Basis Set Exchange Library 5/9/13 8:32 AM
! Elements References
! -----
! H - He: W.J. Hehre, R. Ditchfield and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 56,
! Li - Ne: 2257 (1972). Note: Li and B come from J.D. Dill and J.A.
! Pople, J. Chem. Phys. 62, 2921 (1975).
! Na - Ar: M.M. Francl, W.J. Petro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S.
Gordon,
! D.J. DeFrees and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 77, 3654 (1982)
! K - Zn: V. Rassolov, J.A. Pople, M. Ratner and T.L. Windus, J. Chem.
Phys.
! 109, 1223 (1998)
! Note: He and Ne are unpublished basis sets taken from the Gaussian
! program
!
```

La base 6-31++G** para carbono

```
! Elements Reference
! -----
! H, Li-Cl: T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.V.R.
Schleyer,
! J. Comp. Chem. 4, 294 (1983).
!
```

```
! Elements References
! -----
! H,Li - Ne: P.C. Hariharan and J.A. Pople, Theoret. Chimica Acta 28,
213 (1973).
! Na - Ar : M.M. Francl, W.J. Petro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S.
Gordon, D.J.
! DeFrees and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 77, 3654 (1982).
! K - Zn: V.A. Rassolov, J.A. Pople, M.A. Ratner, and T.L. Windus
! J. Chem. Phys. 109, 1223 (1998)
! Note: He and Ne are unpublished basis sets taken from
Gaussian.
!
```

exponentes α coeficientes para s coeficientes para p

```
****
C      0
S      6      1.00
      3047.5249000      0.0018347
      457.3695100      0.0140373
      103.9486900      0.0688426
      29.2101550      0.2321844
      9.2866630      0.4679413
      3.1639270      0.3623120
SP     3      1.00
      7.8682724      -0.1193324      0.0689991
      1.8812885      -0.1608542      0.3164240
      0.5442493      1.1434564      0.7443083
SP     1      1.00
      0.1687144      1.0000000      1.0000000
SP     1      1.00
      0.0438000      1.0000000      1.0000000
D      1      1.00
      0.8000000      1.0000000
****
```

<https://bse.pnl.gov/bse/portal>



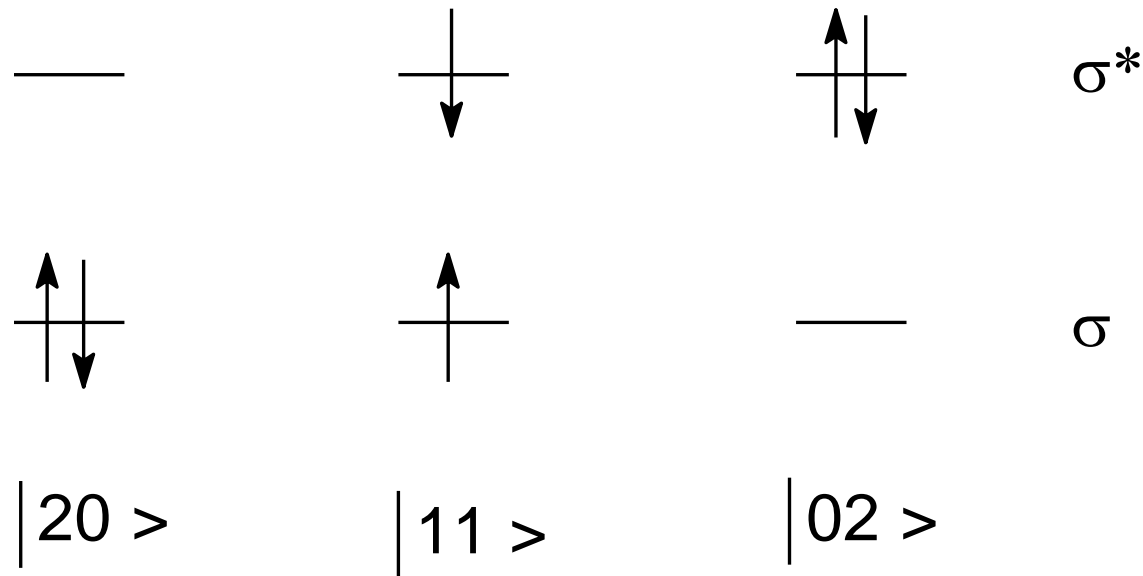
<i>Basis Set</i>	<i>Applies To</i>	<i>Polarization Functions</i>	<i>Diffuse Functions</i>
STO-3G	H-Xe	(d)	
3-21G	H-Xe	(d) or (d,p)	+
6-21G	H-Cl	(d)	
4-31G	H-Ne	(d) or (d,p)	
6-31G	H-Cl	(3df,3pd)	++
6-311G	H-Br	(3df,3pd)	++
D95	H-Cl	(3df,3pd)	++
D95V	H-Cl	(d) or (d,p)	++
SHC	H-Cl	(3df,3pd)	++
CEP-4G	H-Cl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

Las bases en el programa Gaussian®



Multiconfiguraciones

Otra manera de mejorar la descripción del sistema es agregar más determinantes que correspondan a otras configuraciones electrónicas. Con esto se mejora el, así llamado, **nivel de teoría** pues se incorporan más aspectos de la correlación electrónica.



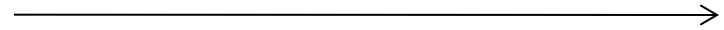
$$\Psi_{HF} = A | \dots (\sigma)^2 \dots (\sigma^*)^0 \dots | \equiv |20\rangle$$



Nivel de teoría-base atómica

correlación

tamaño de la base

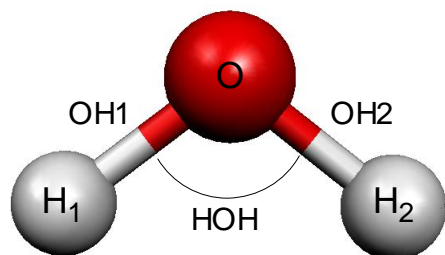


	STO-3G	3-21-G	6-31G*	...	∞
HF	HF/STO-3G	HF/3-21-G	HF/6-31-G*		límite HF
CISD					
CISDT					
...					
Full CI					sol. exacta



La matriz Z

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



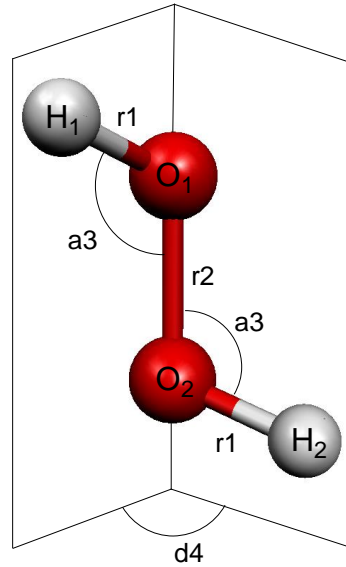
	conectividad	distancia	conectividad	ángulo
O				
H1	1	OH1		
H2	1	OH2	2	HOH
variables				
OH1	0.95			
OH2	0.95			
HOH	104.0			

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	r1				
O	2	r2	1	a3		
H	3	r1	2	a3	1	d4
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.



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 supuso que cada átomo tiene sus funciones base centradas en ese átomo lo cual no siempre es cierto.
- Mülliken repartió 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:

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

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

Ventajas:

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

- Existen otros análisis de población como el de Löwdin, el de Wiberg, el de Bader, el “natural” NBO, etc.



Potencial electrostático molecular $\phi(r)$ (MEP)

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

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

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

A diferencia de los análisis de población anteriores el MEP sí es observable.



HSAB Ó ABDB

Table 8.1 Hard and Soft Acids and Bases

																		Most often seen as Lewis bases															
H																																	He
2.2																																	Ne
Li	Be	Hard acids														B	Borderline bases		N	Hard bases													
0.98	1.57															2.04	C	2.55	N	3.04	O	3.44	F	3.98									
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl													
0.93	1.31															1.61	1.90	2.19	2.58	3.16													
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe(+3)	Co(+3)	Ni	Cu(+1)	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br																	
0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83(+2)	1.88(+2)	1.91	2.0	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96																	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In(+3)	Sn(+4)	Sb	Te	I																	
0.82	0.95	1.22	1.33	1.6	2.16?	1.9?	2.2	(+3) 2.28 (+1)	2.20	1.93	1.69	1.78(+1)	1.96(+2)	2.05	2.1	2.66																	
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi																			
0.79	0.89	1.27	1.3	1.5	2.36?	1.9?	2.2	(+3) 2.2 (+1)	2.28	2.54	2.0	(+1)1.60 (+3)2.04	(+2)1.87 (+4)2.33	2.02																			
Fr	Ra															Soft acids																	
0.7	0.9															Borderline acids																	
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb																			
	1.10	1.12	1.13	1.14		1.17		1.20		1.22	1.25	1.24	1.25																				
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No																			
	1.1	1.3	1.5	1.38	1.36	1.28	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3																			
																Hard acids																	

Notes: Numbers in parentheses are oxidation numbers. The number below each atomic symbol is the Pauling electronegativity of that element.

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.

Lee, Yang, Parr, *J. of Mol. Struct. (Theochem)*, 163 (1988) 305-313

blandura



Durezas y blanduras globales

J. Am. Chem. Soc. **1983**, *105*, 7512–7516

Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity

Robert G. Parr^{*†} and Ralph G. Pearson[‡]

Contribution from the Institute for Theoretical Physics and the Department of Chemistry, University of California, Santa Barbara, California 93106, and the Department of Chemistry, University of North Carolina, Chapel Hill, North Carolina 27514. Received May 4, 1983

Abstract: For neutral and charged species, atomic and molecular, a property called absolute hardness η is defined. Let $E(N)$ be a ground-state electronic energy as a function of the number of electrons N . As is well-known, the derivative of $E(N)$ with respect to N , keeping nuclear charges Z fixed, is the chemical potential μ or the negative of the absolute electronegativity χ : $\mu = (\partial E/\partial N)_Z = -\chi$. The corresponding second derivative is hardness: $2\eta = (\partial\mu/\partial N)_Z = -(\partial\chi/\partial N)_Z = (\partial^2 E/\partial N^2)_Z$. Operational definitions of χ and η are provided by the finite difference formulas (the first due to Mulliken) $\chi = 1/2(I + A)$, $\eta = 1/2(I - A)$, where I and A are the ionization potential and electron affinity of the species in question. **Softness is the opposite of hardness: a low value of η means high softness.** The principle of hard and soft acids and bases is derived theoretically by making use of the hypothesis that extra stability attends bonding of A to B when the ionization potentials of A and B in the molecule (after charge transfer) are the same. For bases B, hardness is identified as the hardness of the species B^+ . Tables of absolute hardness are given for a number of free atoms, Lewis acids, and Lewis bases, and the values are found to agree well with chemical facts.



Durezas y blanduras globales

where S is the global softness, defined as

$$S = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(\mathbf{r})} = \frac{1}{2\eta} \quad (5)$$

Note that the factor 1/2 appears in eqn. (5), but not in eqn. (7) of the original paper [9], because there η was taken as $(\partial \mu / \partial N)_{v(\mathbf{r})}$, without the factor 1/2 as in eqn. (2) above.



Índices de reactividad

Dureza

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

Aproximación de
Koopmans

$$I_i = -E_i$$

Electronegatividad de Mulliken

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

Recordar que:

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

Electrofilicidad

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

Mide la tendencia de una especie a bajar su energía cuando acepta electrones.

En general, una máxima dureza correlaciona con una mínima electrofilicidad y, por ende, con mínima reactividad.

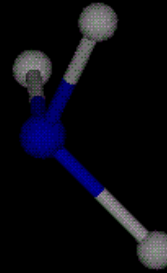
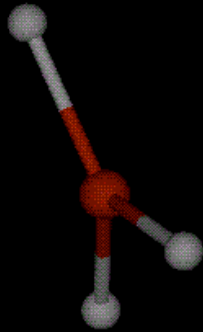


Campos escalares moleculares

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.

Cambios Estructurales



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

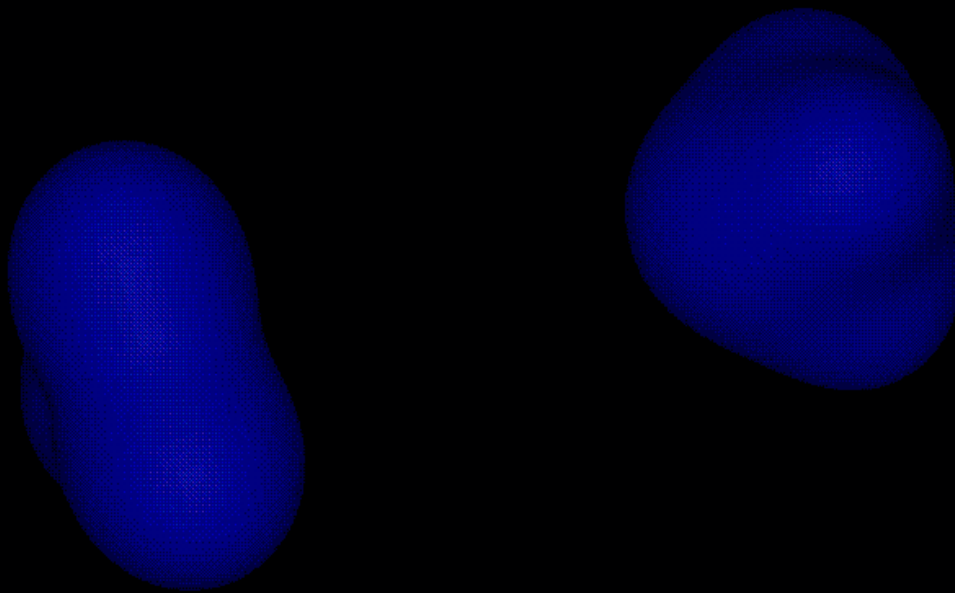
$$r_{\text{B-H}} = 1.201 \text{ \AA}$$

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

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

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

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

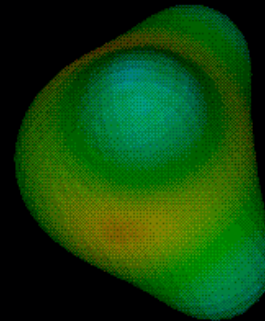
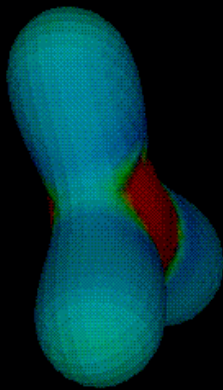


$$r_{\text{N-B}} = 4.9 \text{ \AA}$$

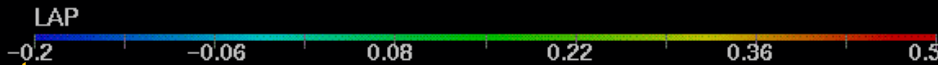
Valor de la Isosuperficie de $\rho(\mathbf{r}) = 0.02 \text{ u.a}$

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

VU



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

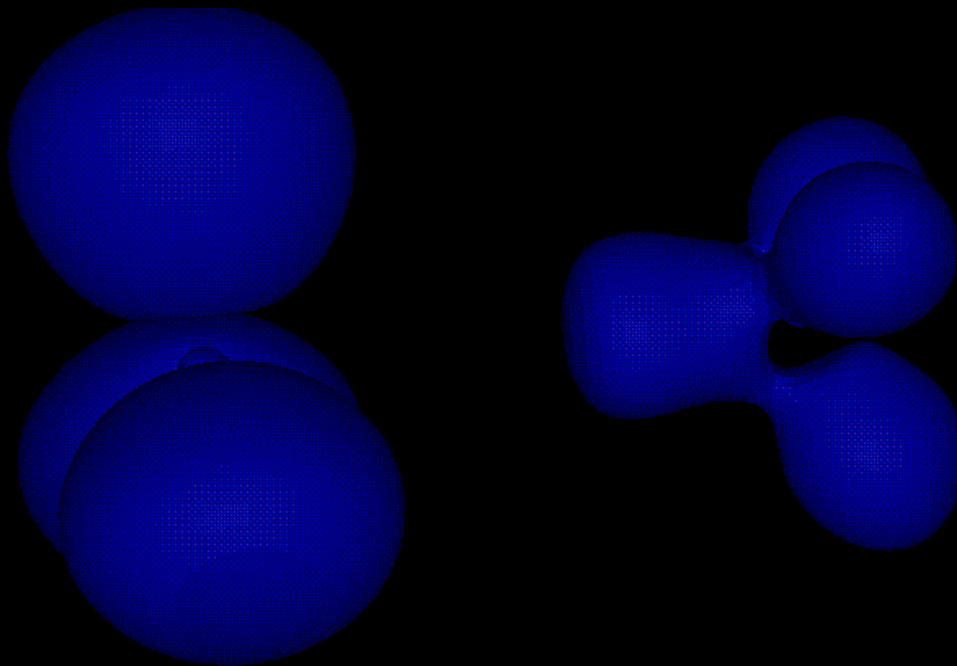


campo localmente
concentrado

campo localmente
disperso

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

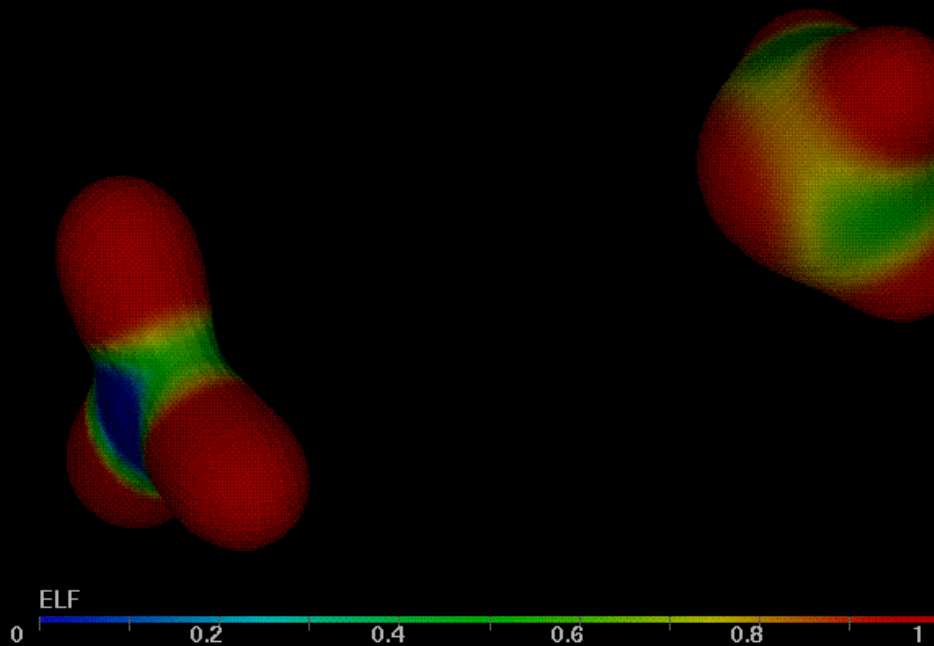
ELF(r): Función de Localización Electrónica



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

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

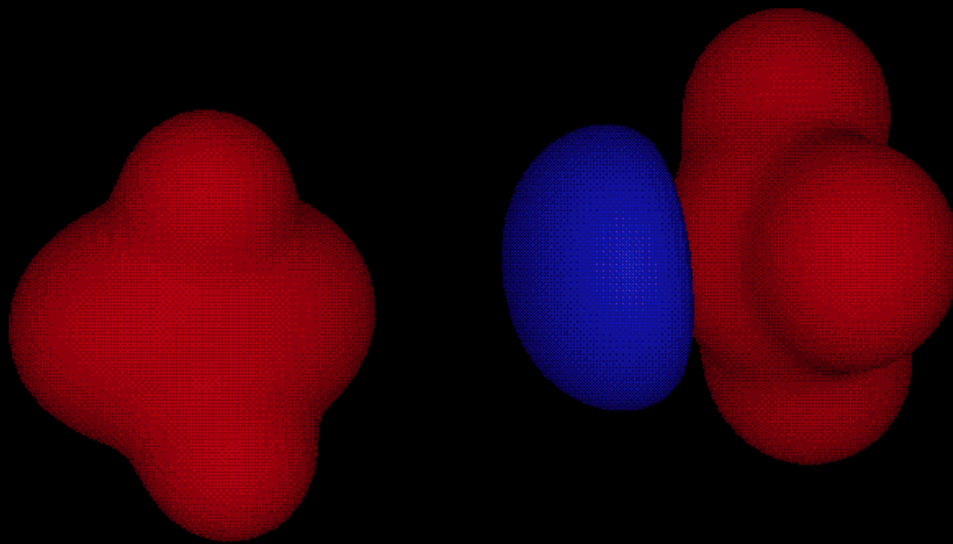
ELF(r) soportado sobre $\rho(\mathbf{r})$



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

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

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

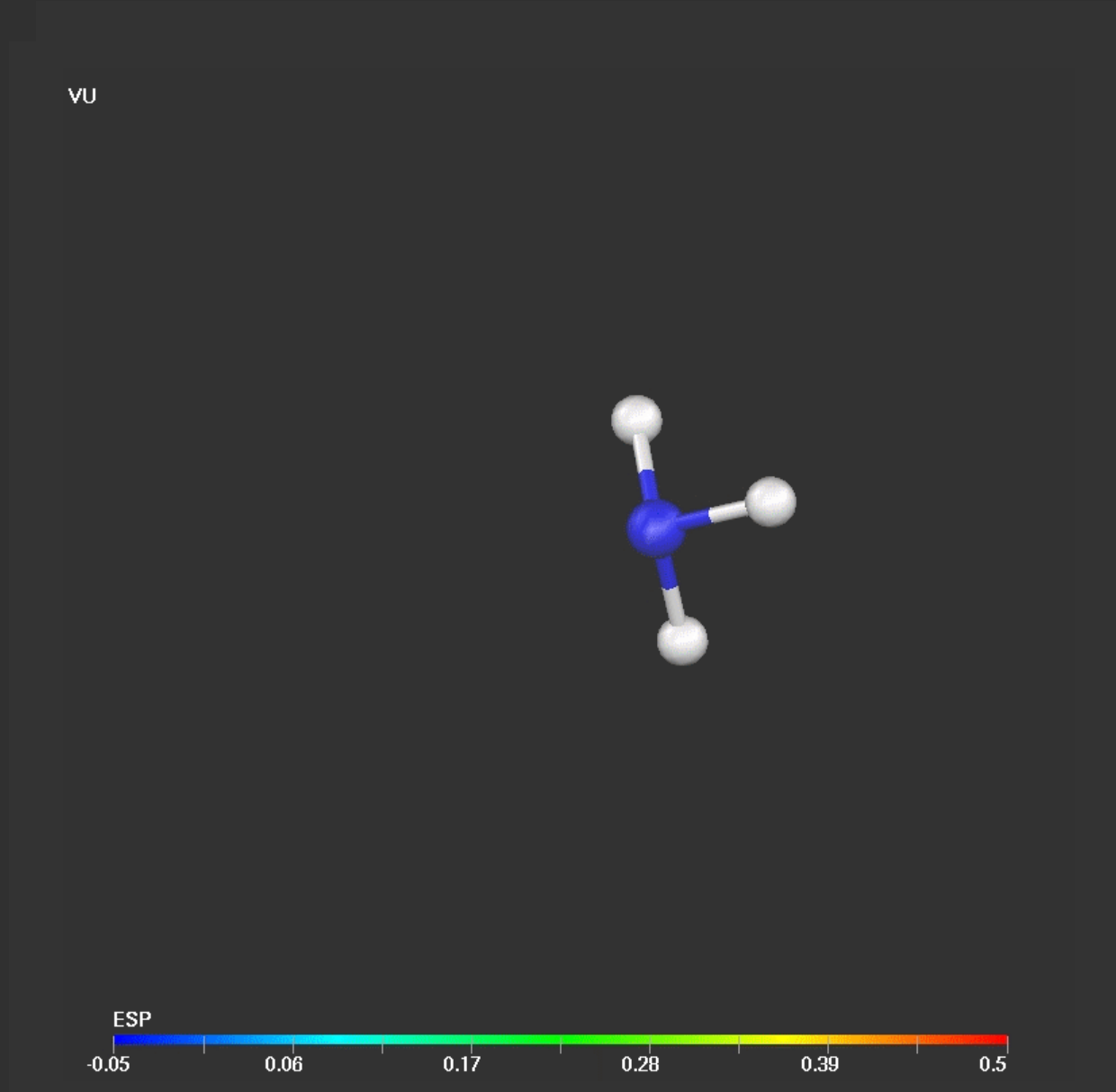


$$r_{\text{N-B}} = 4.9 \text{ \AA}$$

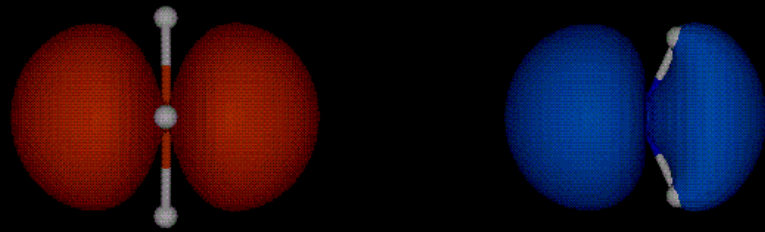
Valor de la Isosuperficie de $\varphi(\mathbf{r}) = 0.02 \text{ u.a}$



Las isosuperficies del MEP



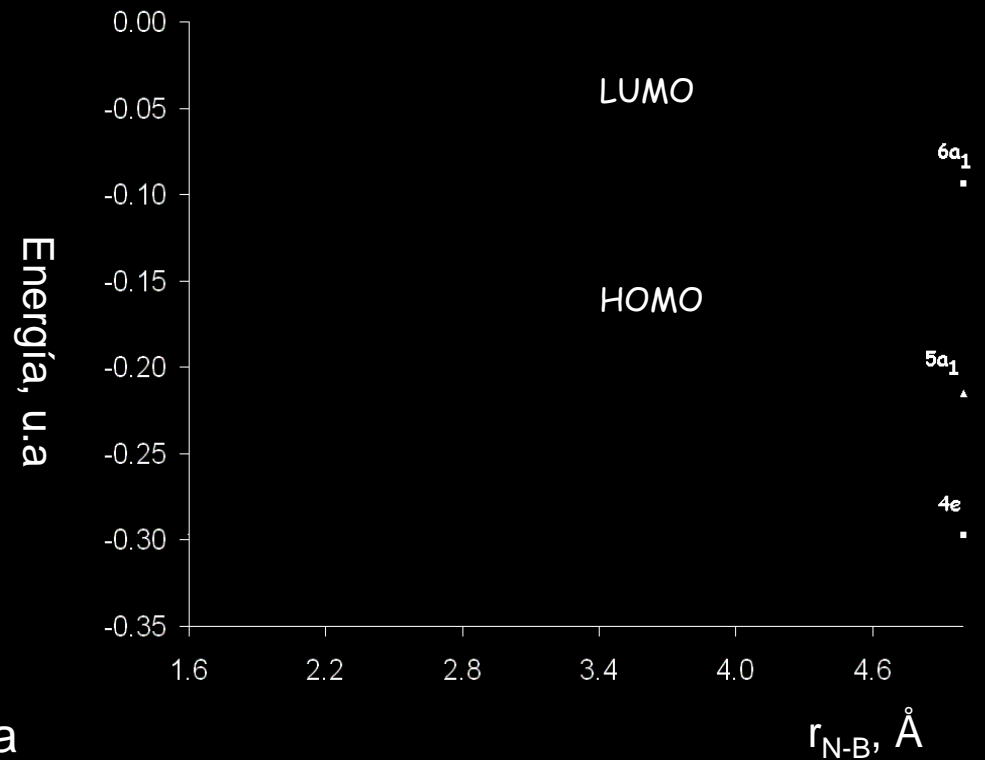
Densidad orbital $5a_1$ y $6a_1$



- Orbital $5a_1$
- Orbital $6a_1$

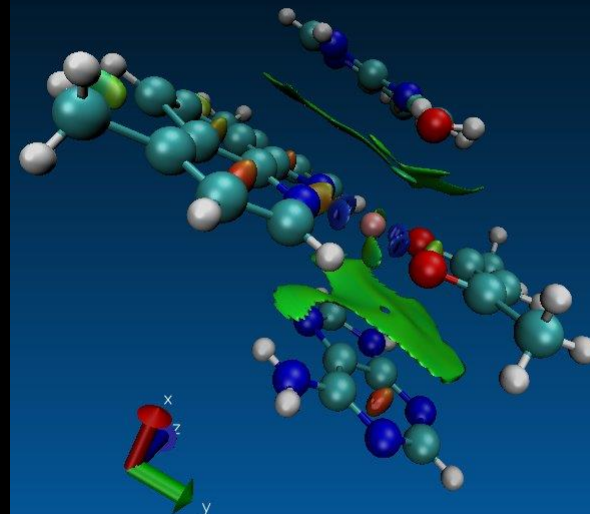
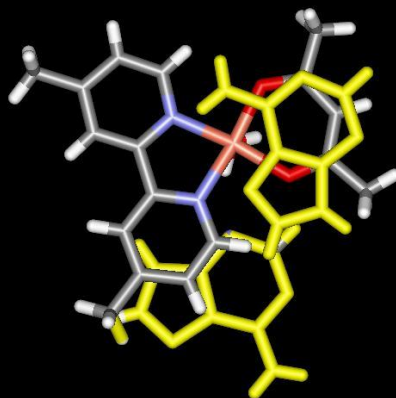
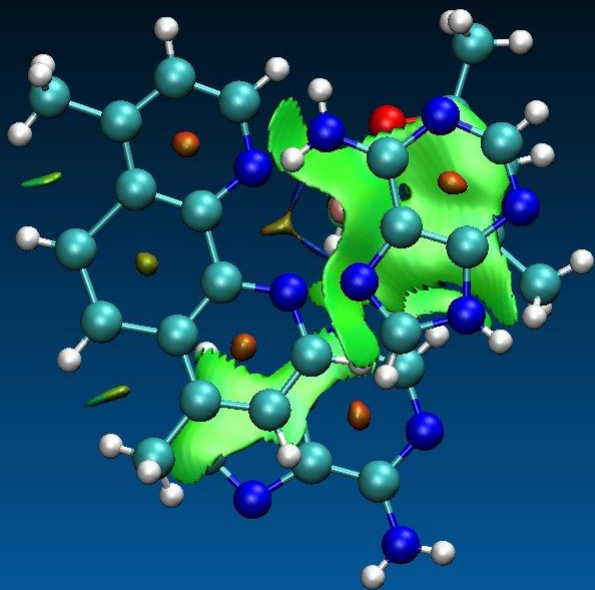
Valor de las Isosuperficies, 0.005 u.a

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



Gradiente adimensional: NCI

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{4/3}}$$





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:

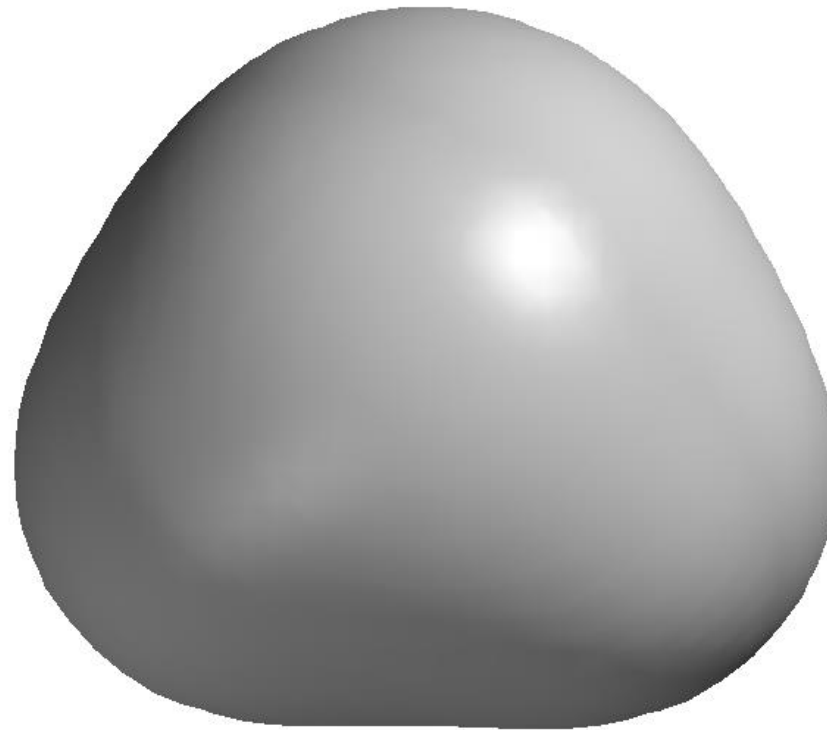
$$N = \sum_{\mu=1}^K P_{\mu\mu} + 2 \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=\mu+1}^K P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu} \phi_{\nu} dr$$

Integral de traslape



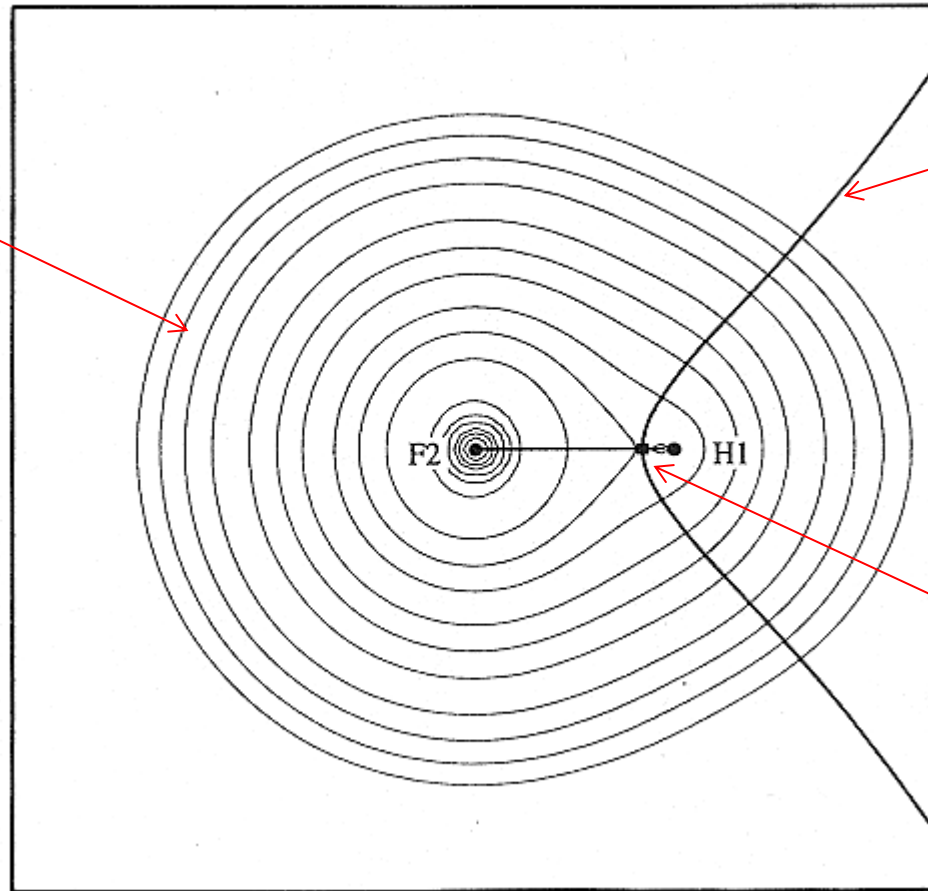
H₂O: densidad electrónica





Átomos en moléculas

contornos de
densidad electrónica



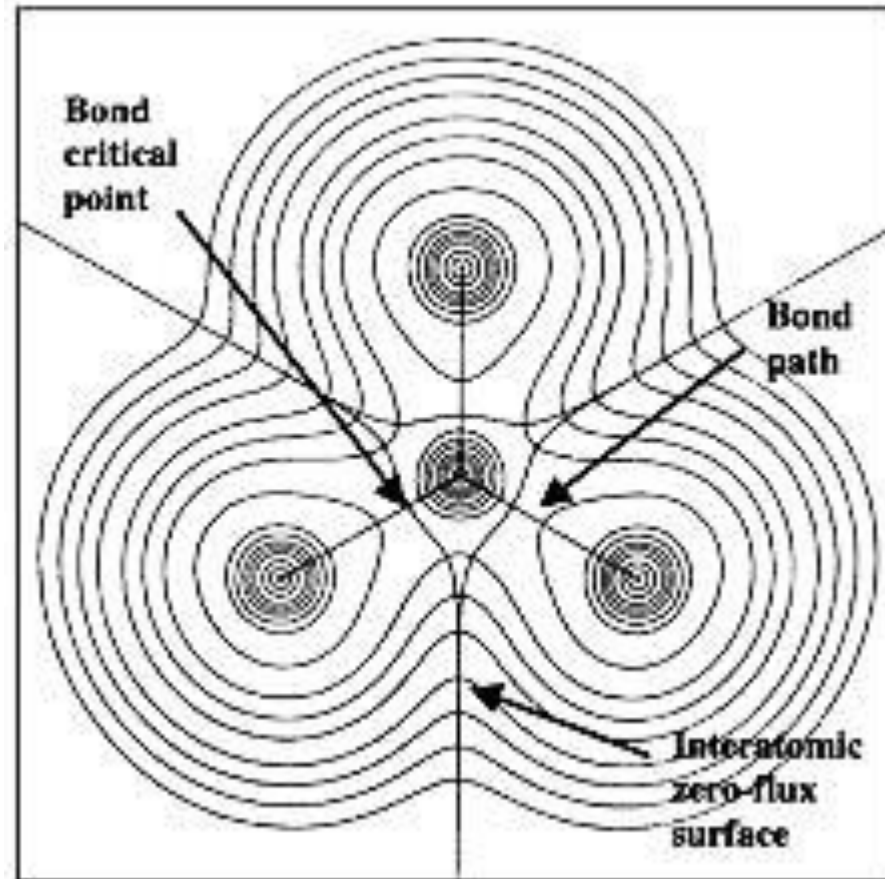
Línea de gradiente de
densidad electrónica.
Sólo se muestran las
que empiezan en el
punto crítico.
Hay muchas más.

punto crítico

Ácido fluorhídrico

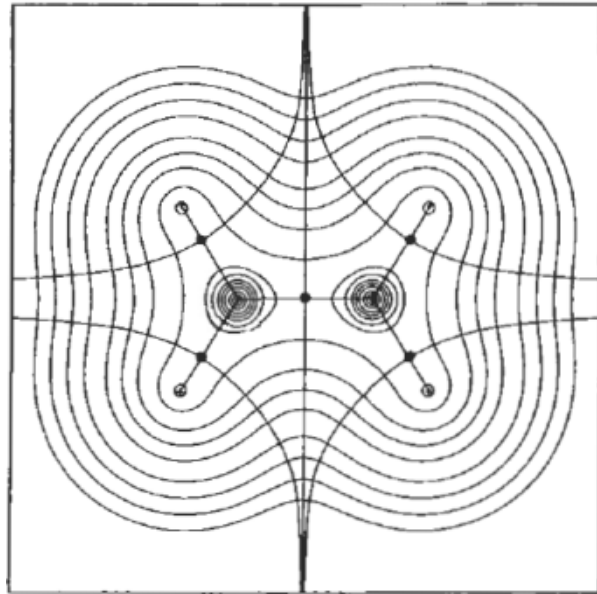


Átomos en moléculas

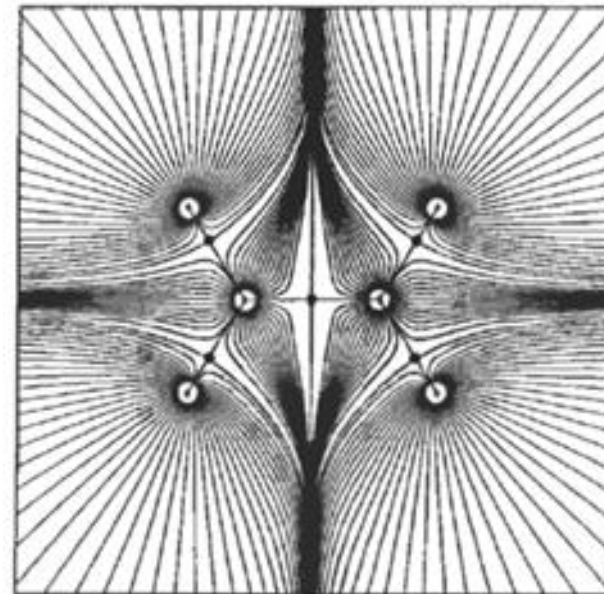




La molécula de eteno



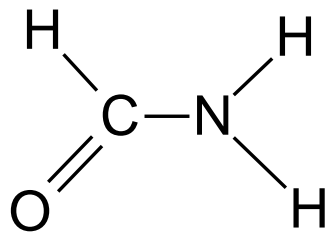
Contornos de densidad electrónica y líneas de flujo cero.



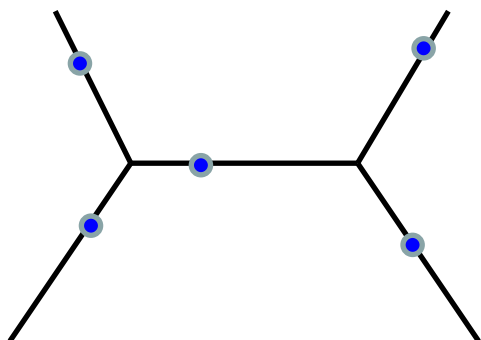
Líneas del campo vectorial gradiente asociado a la densidad electrónica.



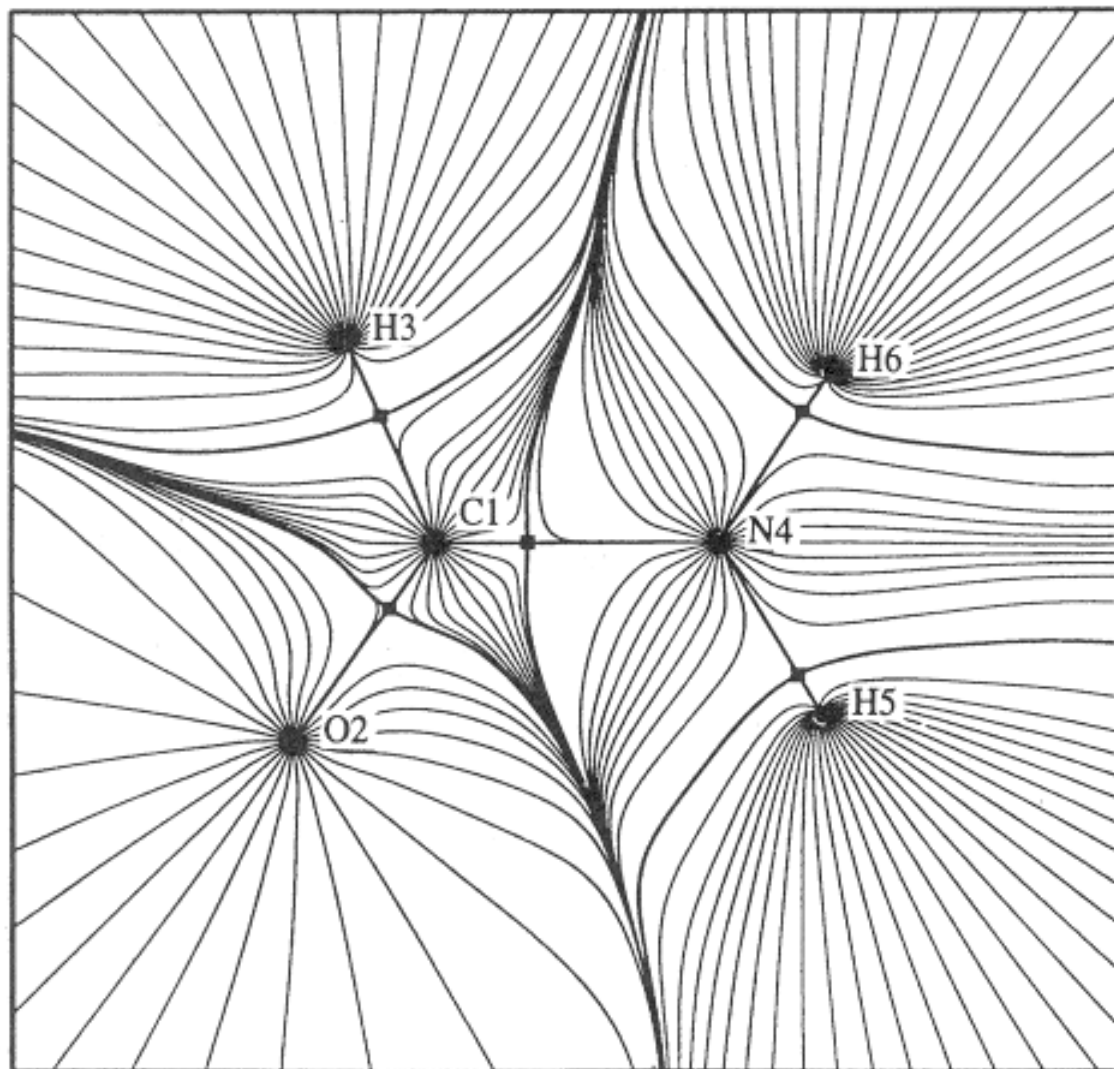
Líneas de gradiente en formamida. Teoría AIM



Fórmula desarrollada

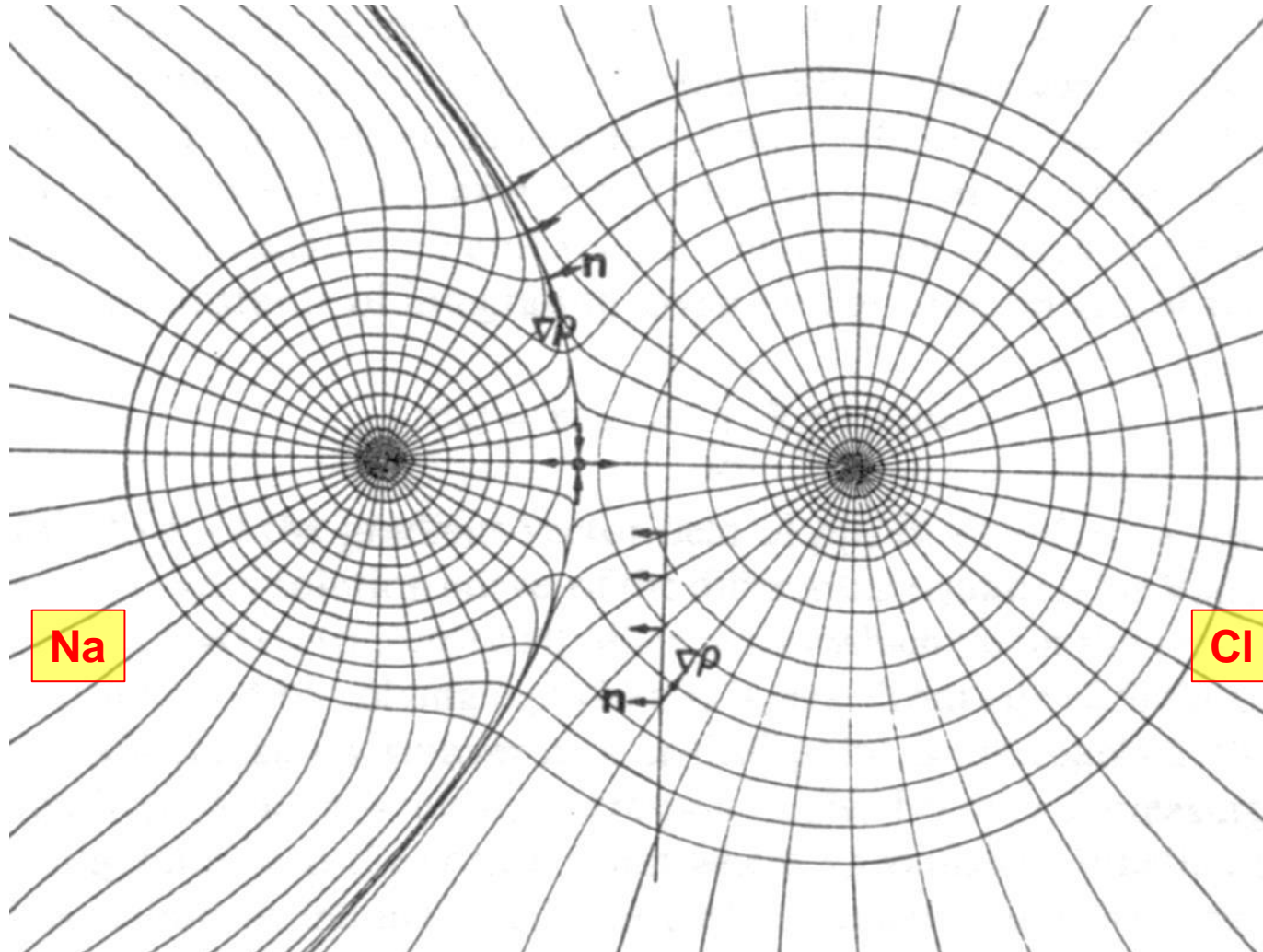


Gráfica molecular





Trayectorias de gradiente de la densidad electrónica en NaCl





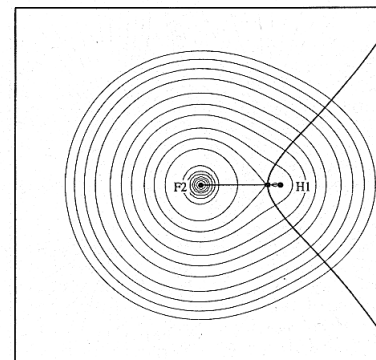
Los puntos críticos

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.



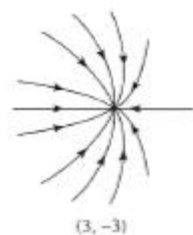
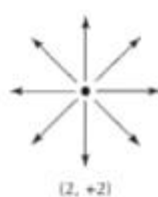
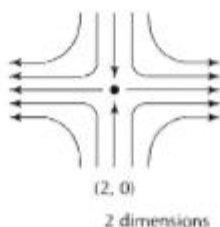
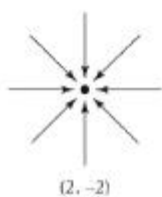
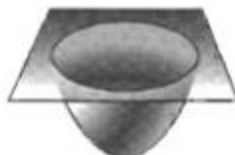
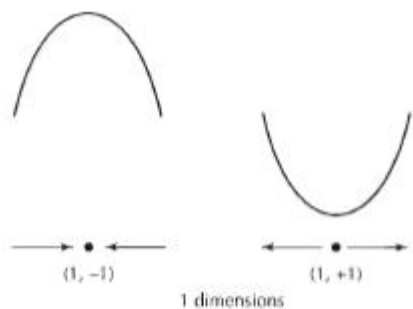
Las trayectorias de gradiente, en general, se extienden infinitamente excepto aquellas que empiezan y terminan en un **atractor** (un núcleo).

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.



Clasificación de los PCs



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				
Saddle point	—	—	+	(3, -1)
Bond critical point				
Saddle point	—	+	+	(3, +1)
Ring critical point				
Minimum	+	+	+	(3, +3)
Cage critical point				



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) ●

El MEP no presenta máximos excepto en los núcleos.

El número de eigenvalores 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.

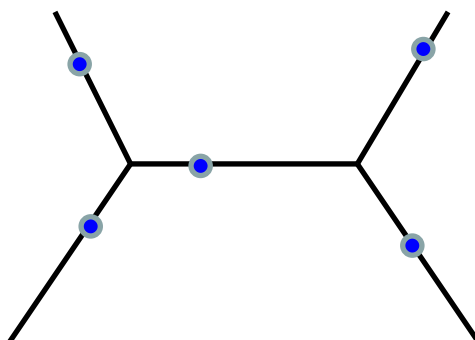


La relación de Poincaré-Hopf en la densidad electrónica.

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

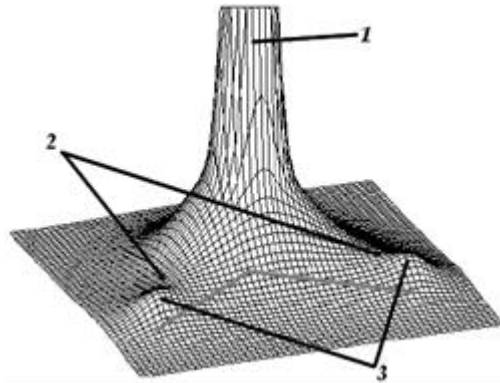
Ejemplo: la formamida

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

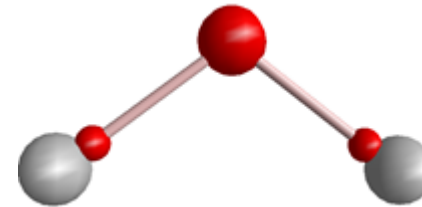




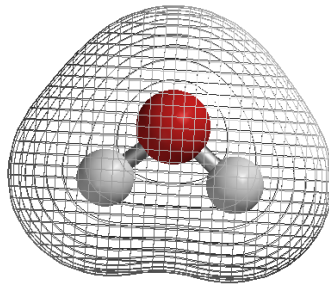
Topología de la molécula del agua



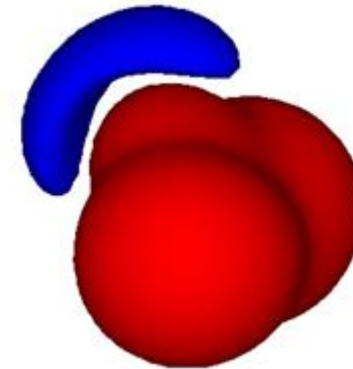
Proyección de la densidad ρ en el plano molecular



Gráfica molecular para ρ



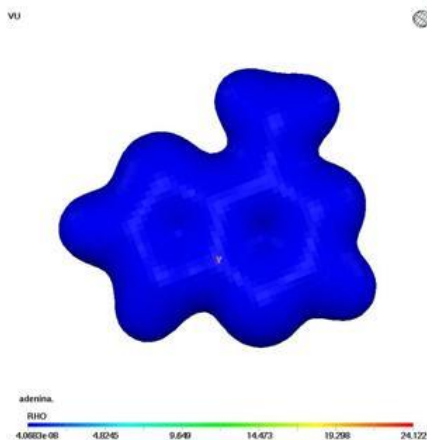
Mapa de contornos de la densidad electrónica ρ



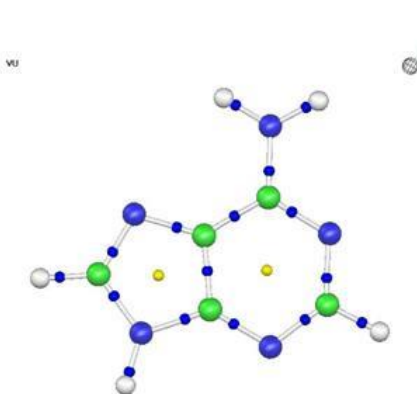
Isosuperficies del MEP



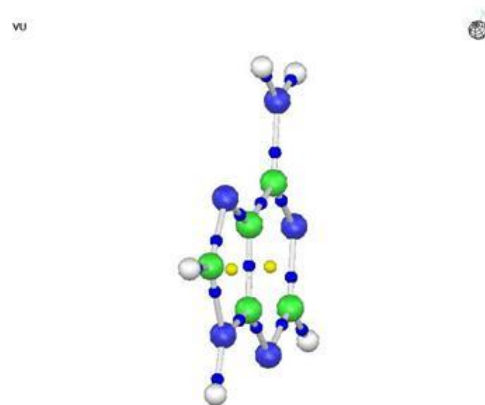
Topología de la densidad electrónica y del potencial electrostático molecular en adenina.



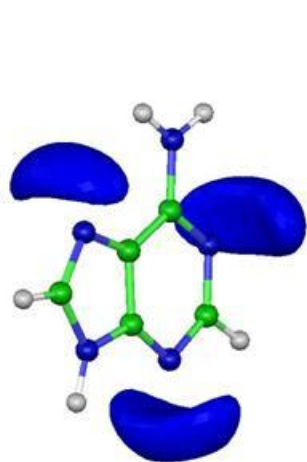
Densidad electrónica



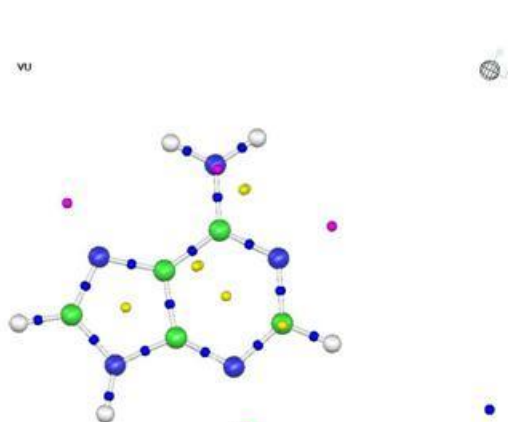
top view



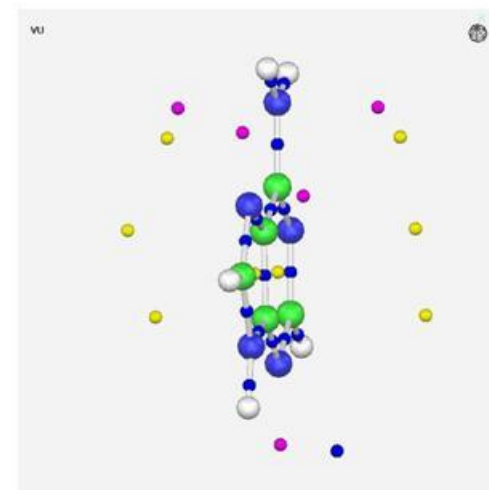
side view



Potencial electrostático



top view



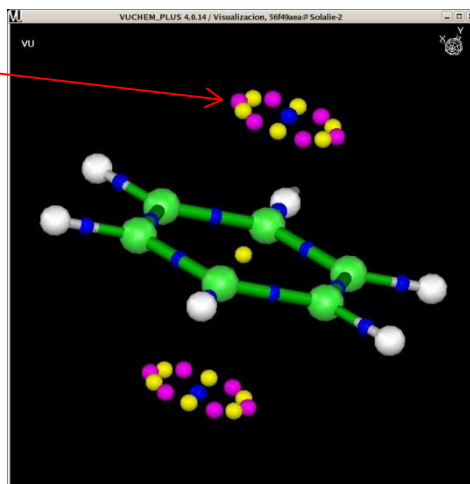
side view



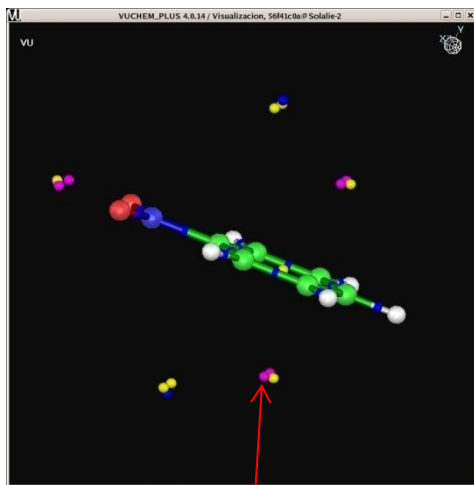
Ejemplo: los CPs del MEP en anillos bencénicos

benceno

MEP= -0.03038

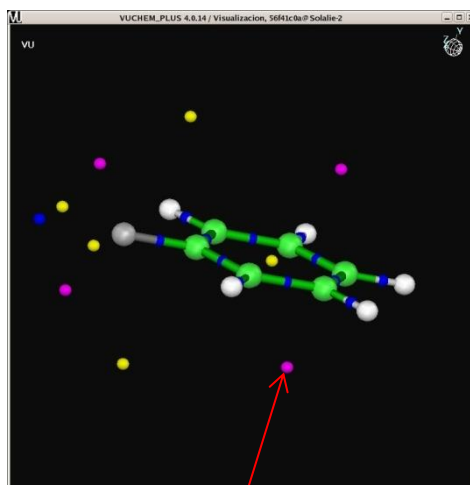


nitrobenceno



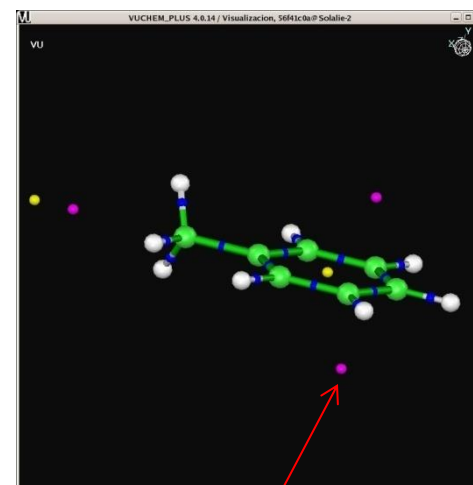
MEP= -0.00438

fluorobenceno



MEP= -0.02297

tolueno



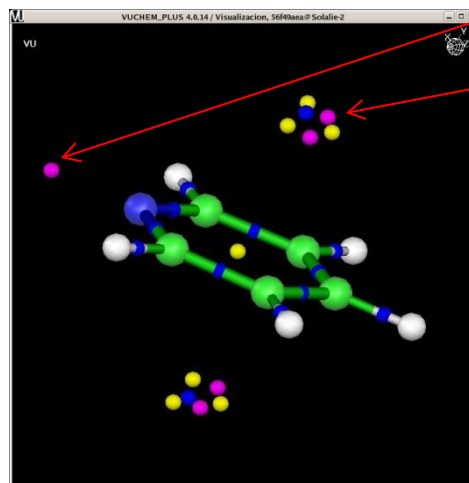
MEP= -0.03374

El grupo nitro (desactivante) y el flúor parecen extraer densidad de carga del anillo mientras que el metilo la incrementa. 166



Los CPs del MEP en anillos piridínicos

piridina

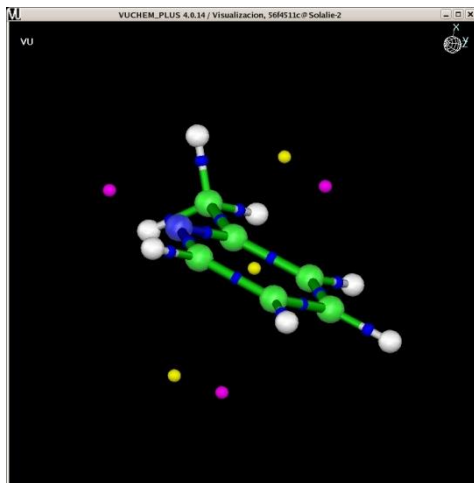


MEP= -0.09735

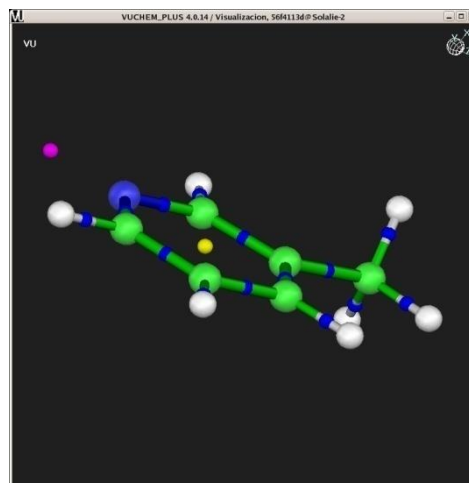
MEP= -0.01509

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

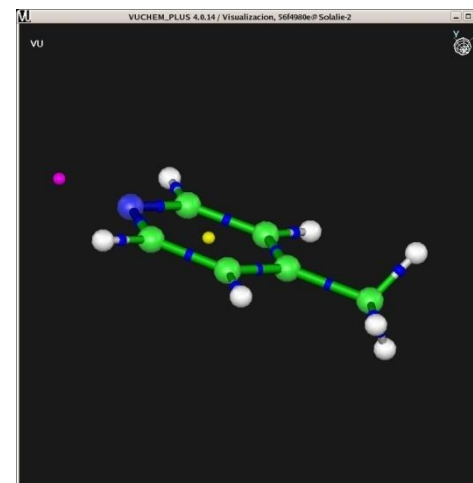
o-metil piridina



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.

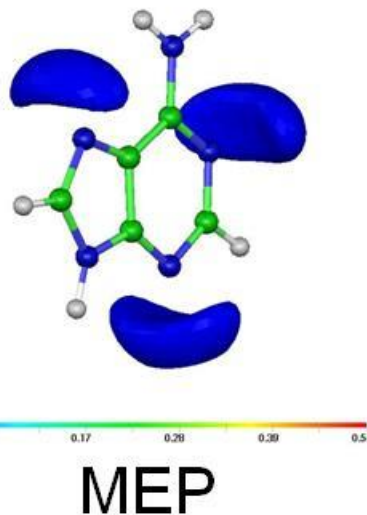
$$n_{+3} - n_{+1} + n_{-1} - n_{-3} = -1$$

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



Los puntos críticos (CPs) del potencial electrostático molecular

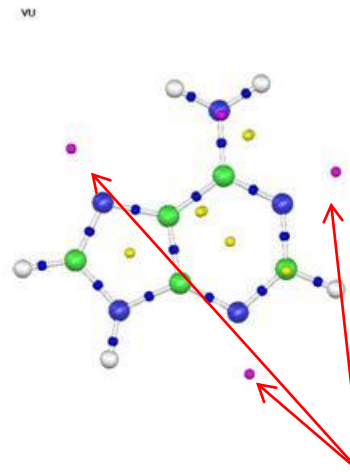
MEP $\Phi(r)$



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

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

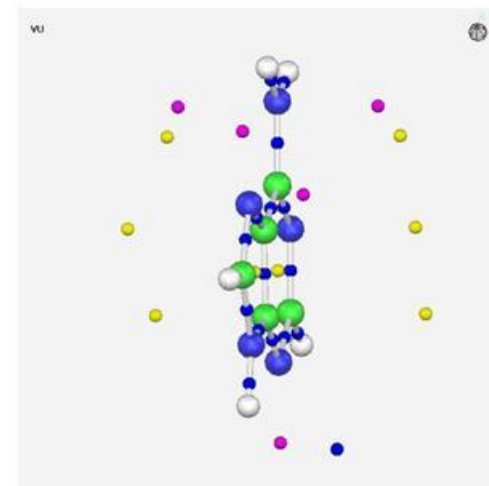
$$\phi(r) = \phi_{nucl}(r) + \phi_{elec}(r)$$



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.

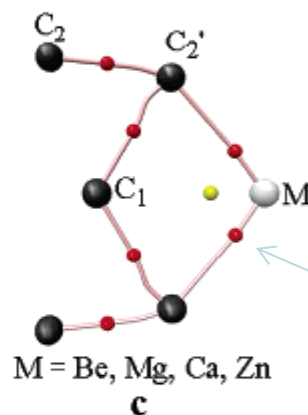
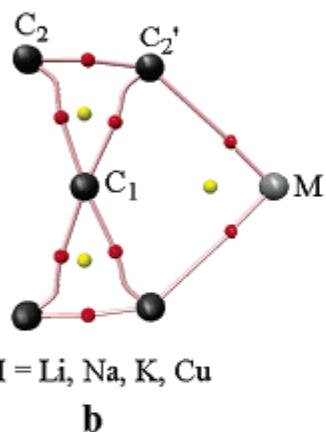
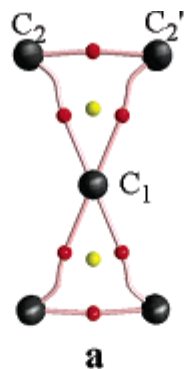


El MEP no presenta máximos excepto en los núcleos.

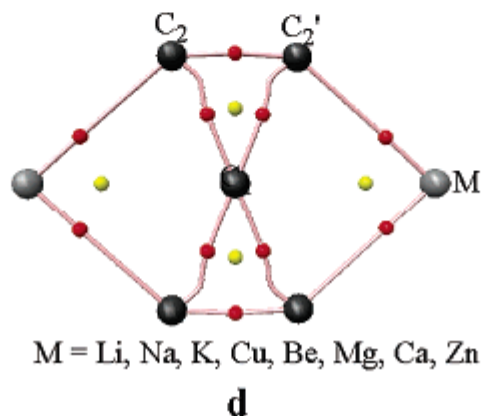


Gráficas moleculares

Son el conjunto de todas las trayectorias de enlace.



Puntos críticos de la
densidad electrónica.



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



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

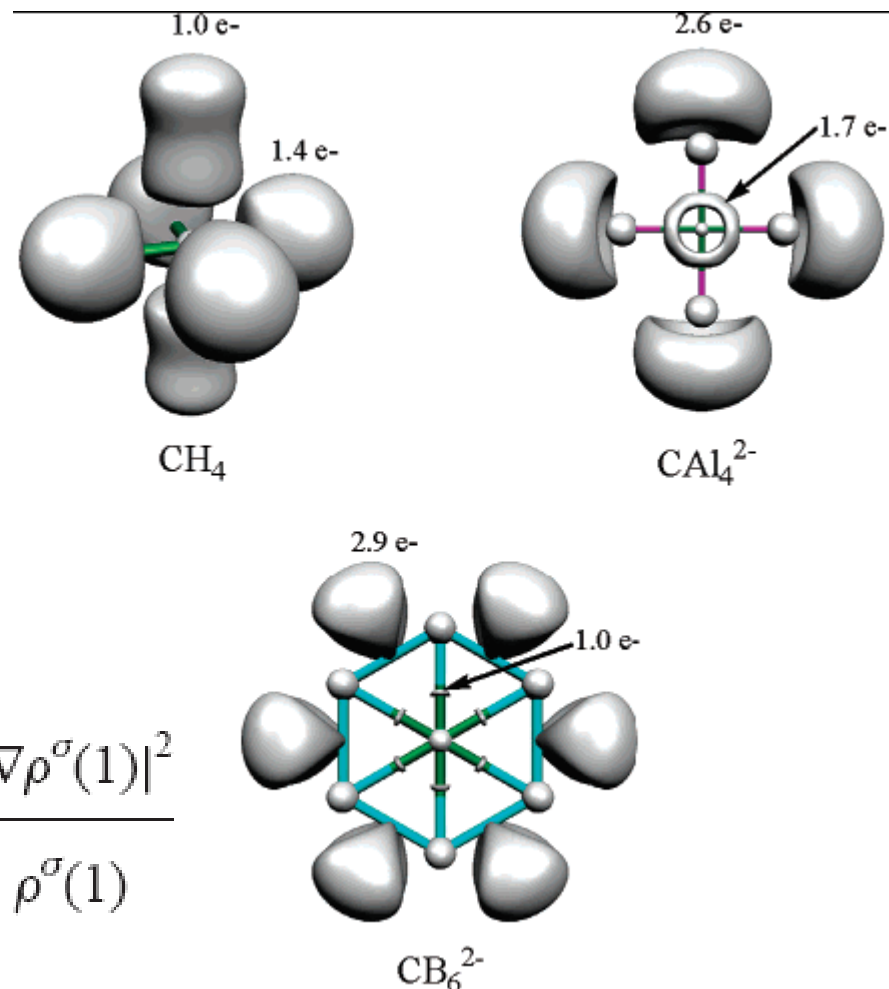
La función de localización electrónica ELF toma valores grandes en regiones en donde los pares de electrones se encuentran localizados (enlaces y pares libres o cercanos al núcleo).

Su valor está normalizado entre 0 y 1.

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

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

Proporciona una medida del efecto local del principio de exclusión de Pauli.



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

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



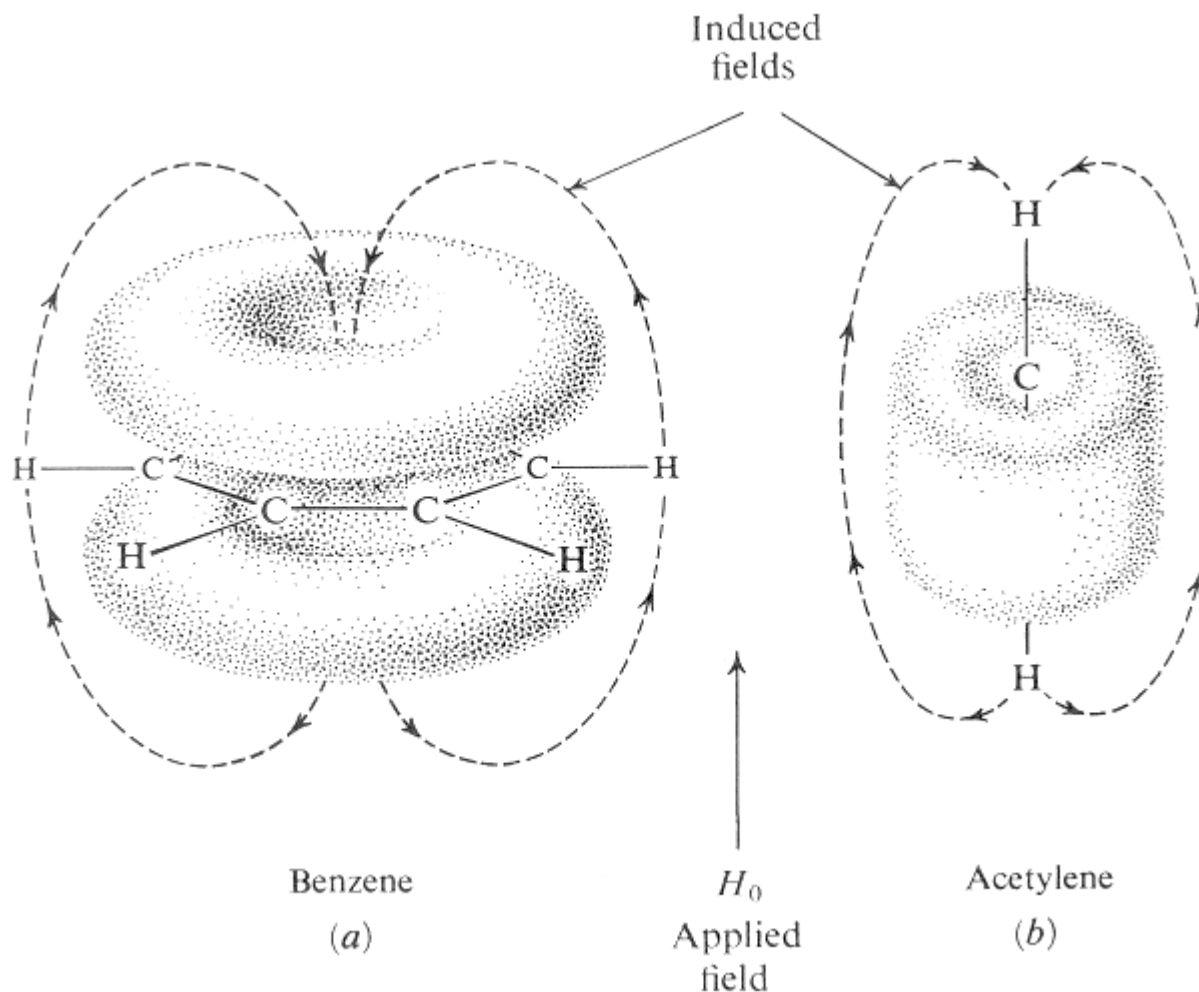
Diatropismo y paratropismo

- En 1996, Schleyer *et al* propusieron un nuevo criterio magnético para la aromaticidad local*: el NICS (**N**ucleus **I**ndependent **C**hemical **S**hift), que 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...



El campo magnético inducido refuerza el campo aplicado en los protones aromáticos



AMyD

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

sigfrido@unam.mx



AMyD

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

sigfrido@unam.mx



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

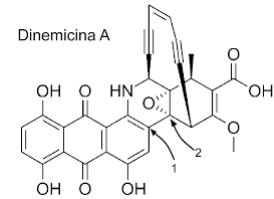
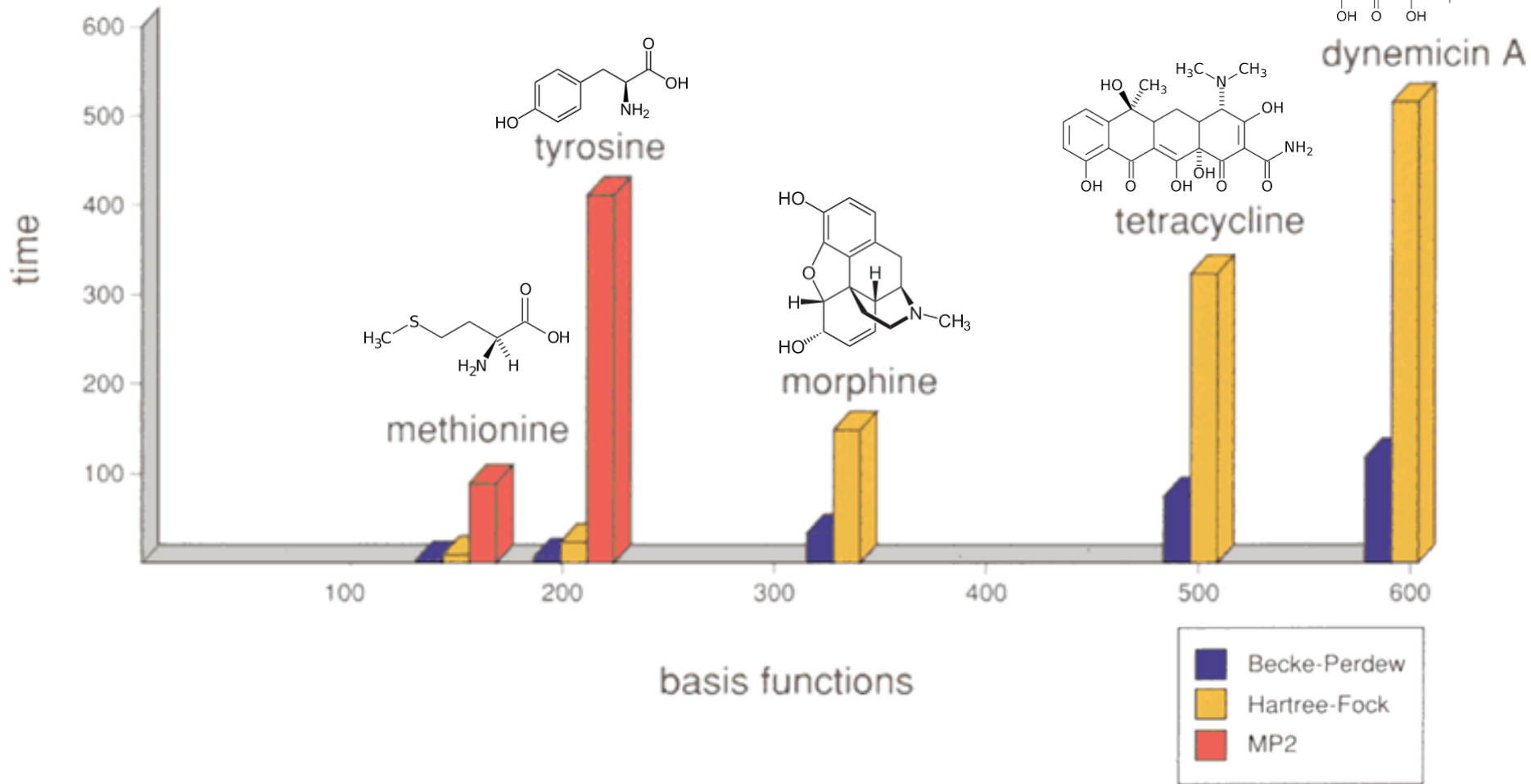
$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + \mathcal{V} \right\} \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

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

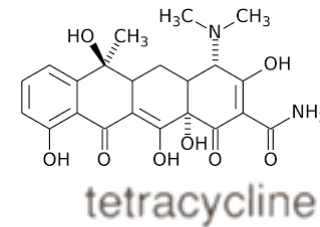


Desempeño de DFT

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



dynamycin A





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



Computadoras de alto rendimiento: cúmulos

3480 cores (CPUs)
27 Tera FLOPS de velocidad
7200 Gb de memoria RAM
67 Tb de disco

3-7 DE JUNIO, 2013



Xiuhcóatl, CINVESTAV, México

Aitzaloa, UAM-X, México

miZtli, UNAM, México 2014
5320 cores (CPUs), 16 GPUs
118 Tera FLOPS de velocidad
23 Tb de memoria RAM
750 Tb de disco





AMyD

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

sigfrido@unam.mx

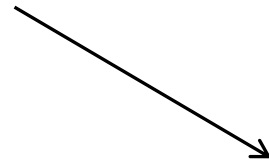


¿En dónde está la ciencia?

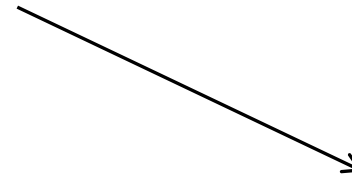




Compuestos covalentes
(la realidad)



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



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



Modelos heurísticos y modelos de primeros principios

- Sin conocer la naturaleza de los átomos y las moléculas y las fuerzas que actúan entre éstos, los químicos desarrollaron un conjunto de hipótesis de trabajo y descripciones experimentales que les permitieron manejar el mundo material.
- Guiados por la intuición y la experiencia sugirieron modelos químicos *heurísticos* para explicar las observaciones experimentales, entre ellos el concepto de **enlace químico**.
- Con la aparición de la física cuántica surgieron nuevos conceptos asociados al enlace químico.
- ¿Pero, qué es el enlace químico?



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

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

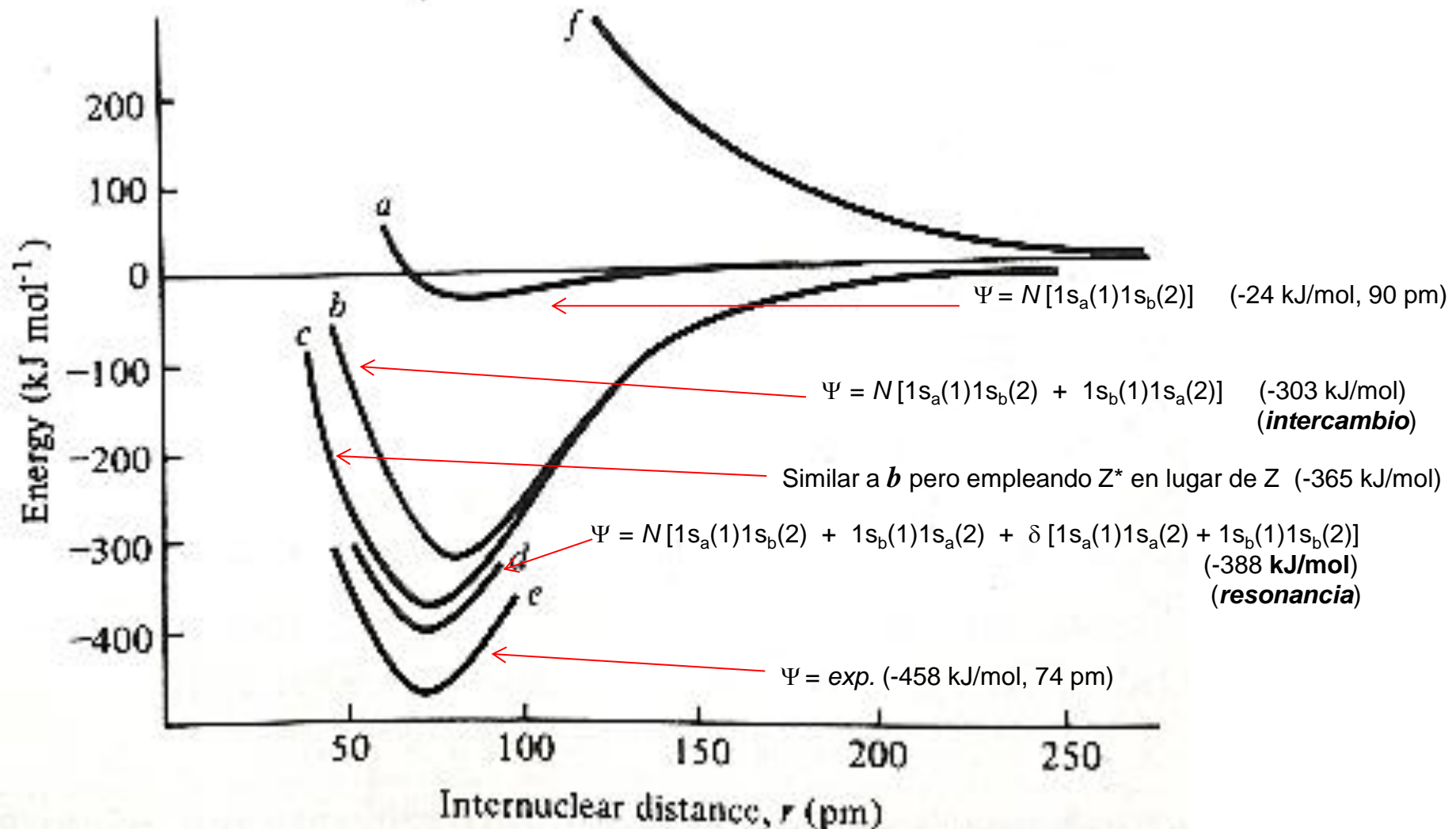
VB-Heitler-London mejorado

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

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

** Los espines son opuestos. Por simplicidad se han omitido las funciones de espín,.

H₂: mejorando la función de onda



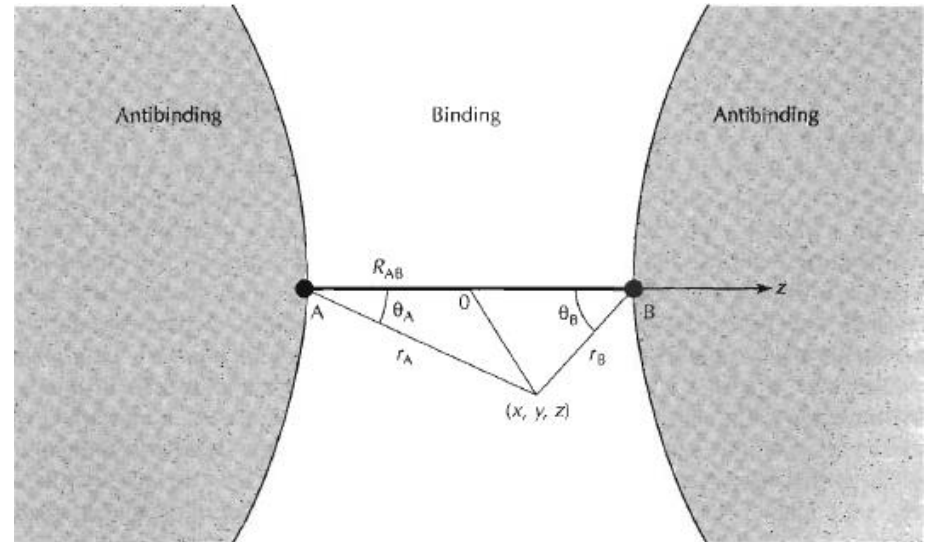


Energía y enlace

- El teorema de Hellman-Feynman.

“La fuerza sobre un núcleo en una molécula es la suma de las fuerzas coulombicas ejercidas por los otros núcleos y por la distribución de densidad electrónica ρ ”

$$F_{z,A} = Z_A e^2 \int d\tau \rho(\mathbf{r}) \frac{\cos \theta_A}{r_A^2} - \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}^2}$$



Muchos libros de texto dicen que el enlace químico es el resultado de una acumulación de densidad de carga en la región del enlace.

Pero la densidad de carga ρ es el resultado más no el origen de la formación del enlace. Es insuficiente porque deja la impresión de que basta con conocer la carga de la especies interactuantes para entender el enlace.



¿Qué origina un enlace?

- El enlace covalente proviene de una disminución de la energía cinética (T) asociado con la deslocalización de los electrones de valencia entre los átomos enlazados covalentemente. *Hellman* (1933).
- El enlace covalente proviene de una disminución de la energía potencial (V) en una molécula respecto de la de sus átomos constituyentes, a pesar del aumento en su energía cinética. Esto es posible debido al incremento de densidad electrónica en la región internuclear que provoca un campo atractivo hacia los dos núcleos. *Slater* (1933).

¿Por fin? Pónganse de acuerdo.

Ruedenberg en 1962 propone que:

- a) Covalencia implica compartir un par electrónico y eso implica deslocalización. Deslocalización implica disminución de T .
- b) Compartir electrones implica contracción orbital. Esto aumenta T y disminuye la energía potencial (V) lo que baja la energía total.

¿entienden algo?



Energía y enlace

- El teorema del virial.

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle$$

$$\langle E \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle + \langle V \rangle = \frac{1}{2} \langle V \rangle$$

- El papel paradójico de la energía cinética.

De acuerdo con el teorema del virial parecería lógico que la disminución de energía que ocurre cuando se forma un enlace covalente provenga de una disminución de la energía potencial y un incremento de la energía cinética.

- Sin embargo Rudenberg mostró que ...



Electrostático vs dinámico

- Slater y Bader, entre otros, afirman que el enlace covalente es completamente explicable por medio de la densidad electrónica.

$$\frac{dE}{dR} = -\frac{2T + V}{R} \quad (6)$$

and the Hellmann–Feynman (HF) (electrostatic) theorem^{4,6}

$$\frac{dE}{dR} = \langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial R} | \psi \rangle = -F_z(a) = F_z(b) \quad (7)$$

- Sin embargo otros como Rudenberg y Kutzelnig sostienen que un enfoque puramente electrostático es insuficiente para comprender el enlace. Pues hay factores como:

deslocalización electrónica, contracción orbital y polarización que contribuyen de manera importante también.



Energía cinética en el enlace H_2 y H_2^+

$$E = V = -2T$$

Disminución de la
energía cinética T
=
Acumulación de carga
en la región de enlace

Incremento de T
=
Compresión
intraatómica en el
estado final de la
formación del enlace

Para la molécula H_2^+ el operador de energía es:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$$

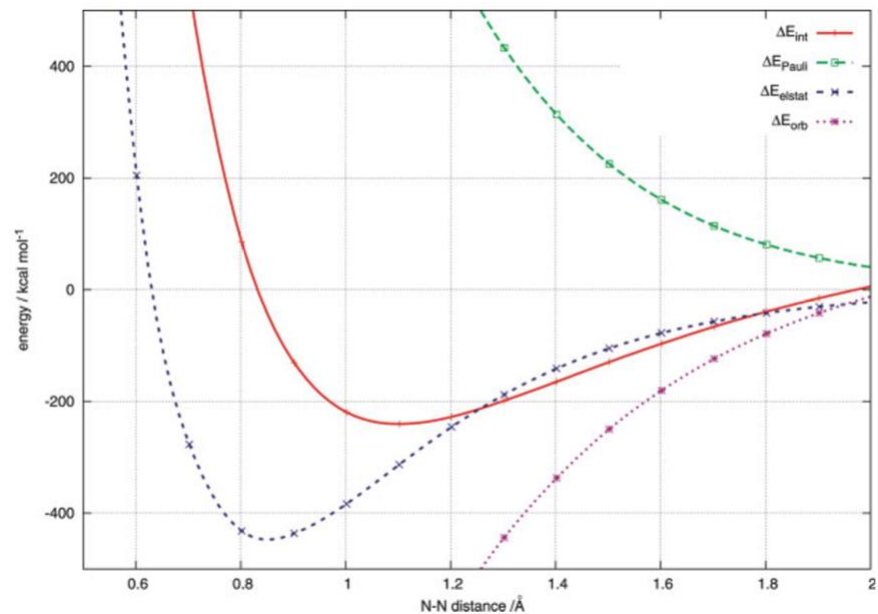
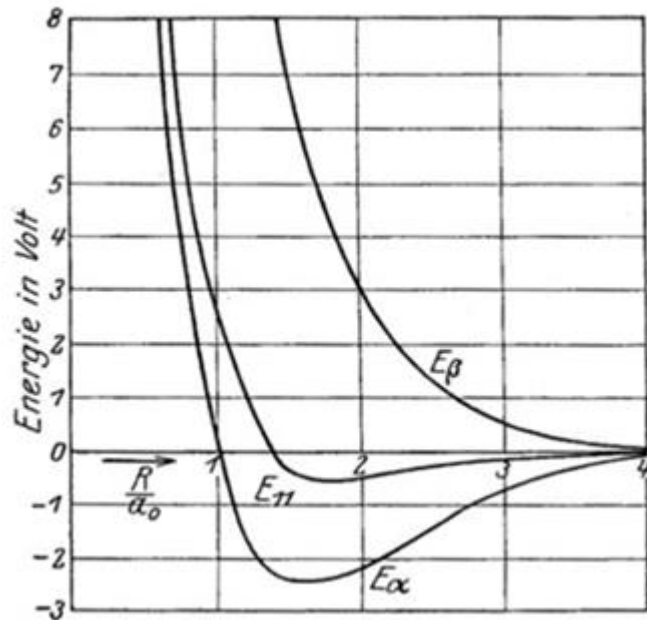
Operador de energía cinética del electrón

Interacción electrostática electrón-núcleos

Repulsión nuclear

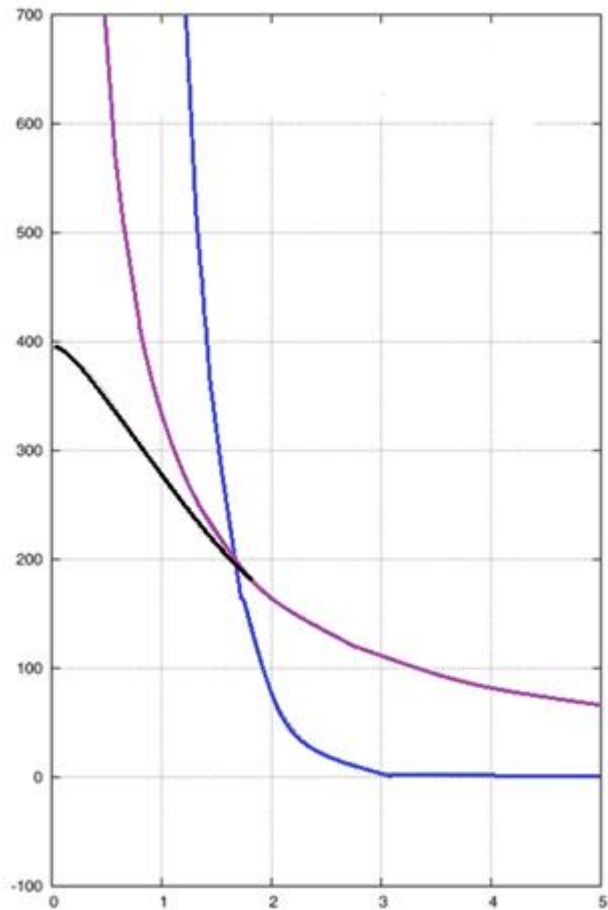


Modelos heurísticos y modelos de primeros principios





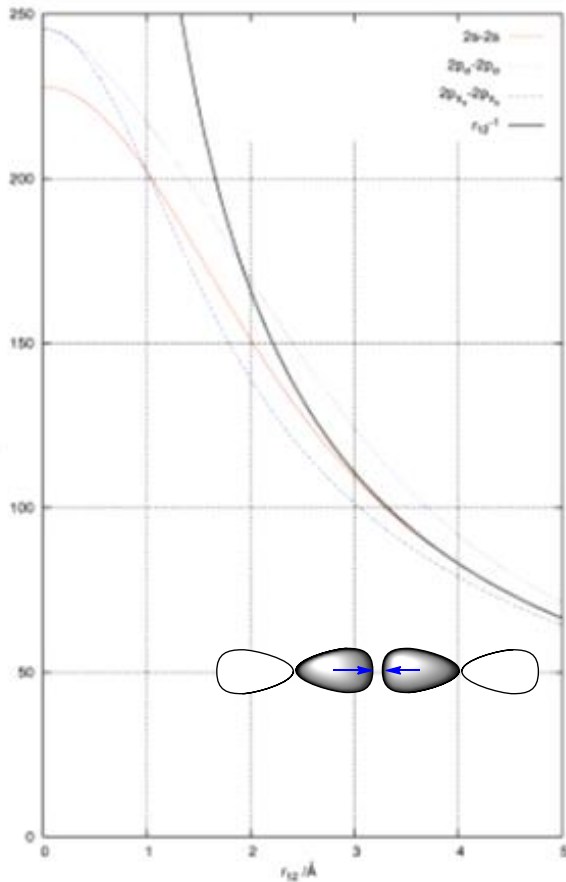
Modelos heurísticos y modelos de primeros principios



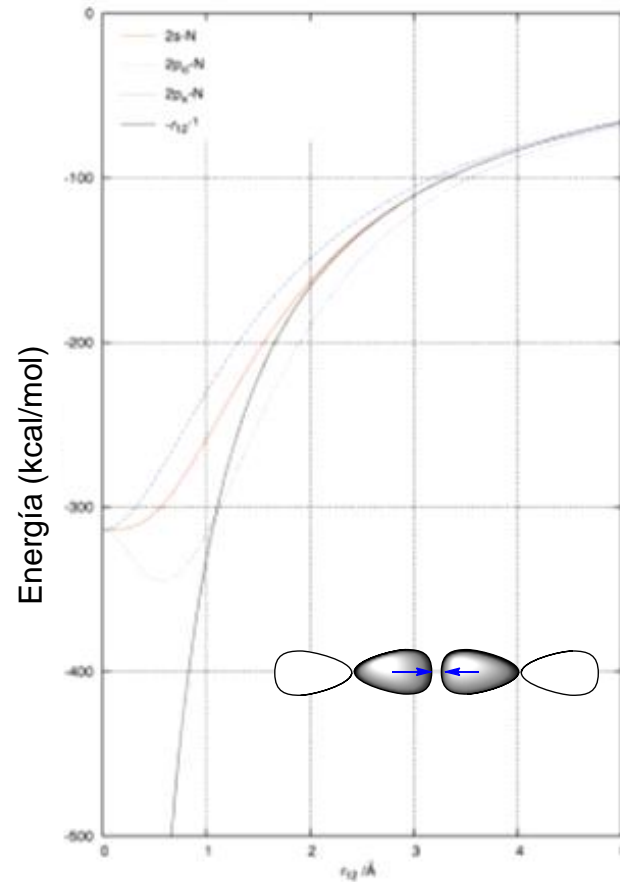


Atracciones y repulsiones entre dos especies cargadas en un electrón en orbital 2s y 2p.

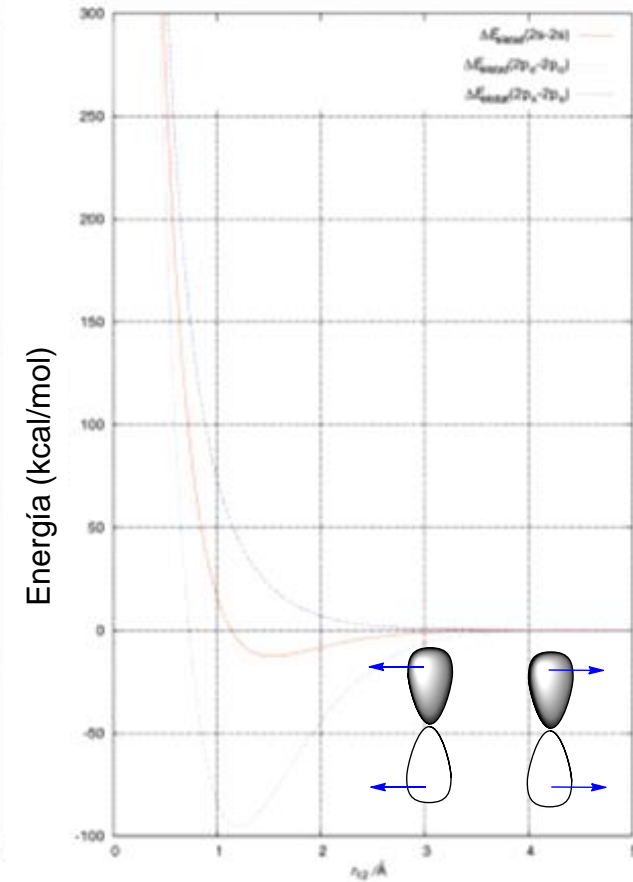
Repulsión e-e



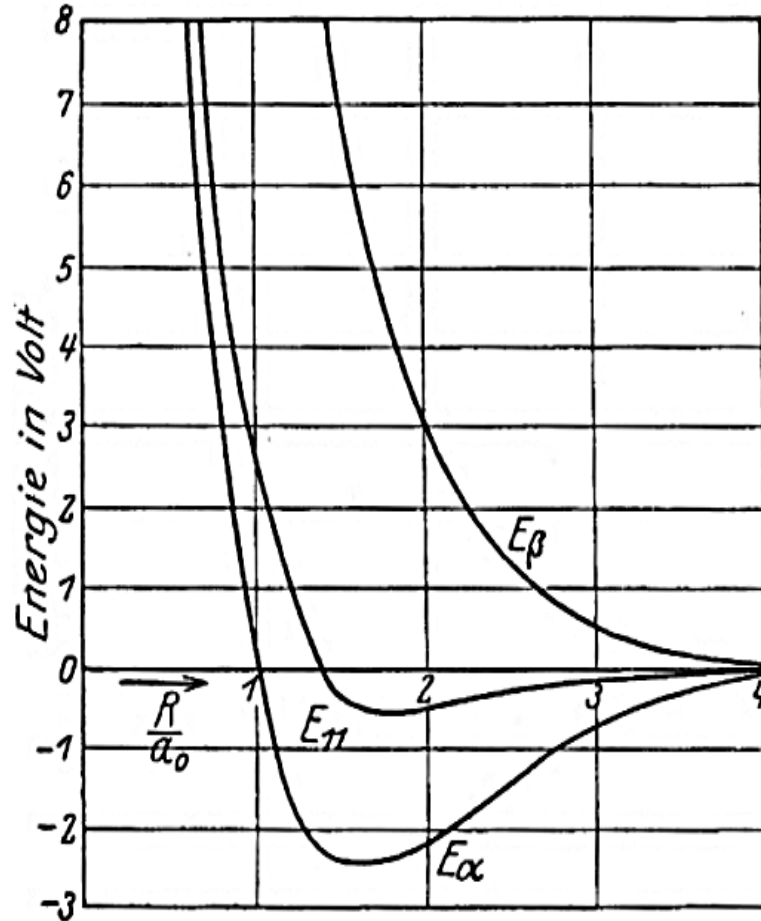
Repulsión N-e



Suma de repulsiones



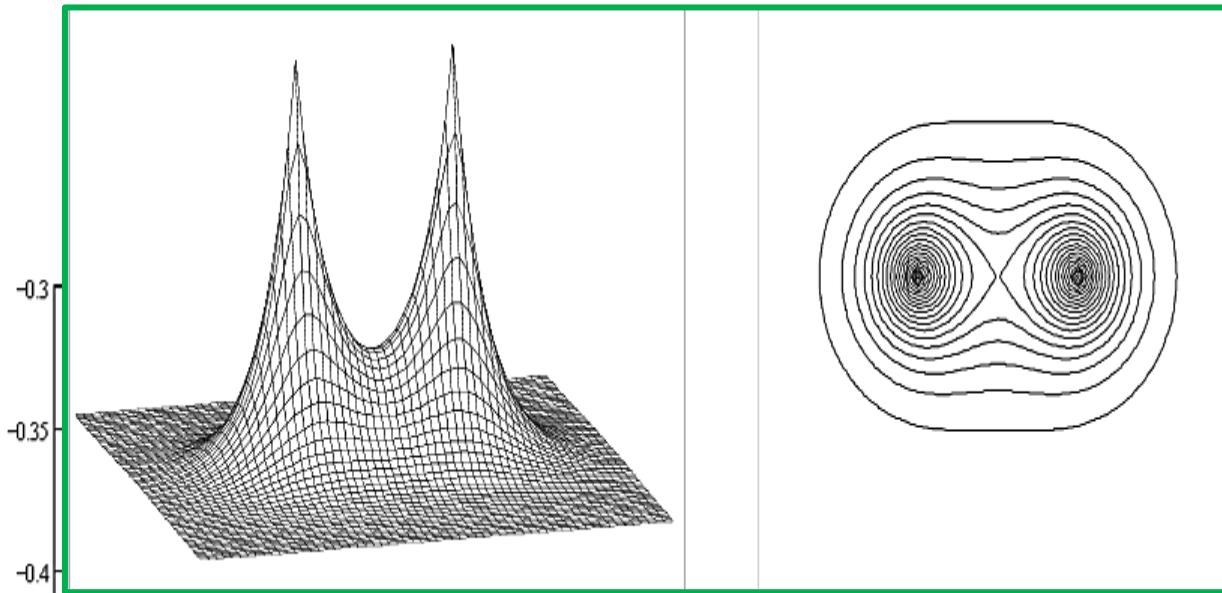
Repulsión eléctrica: (——); **Repulsión cuasioclásica** (—); 2p(σ)-2p(σ) (·····), 2p(π)-2p(π) (- - - -)



Enlace
covalente

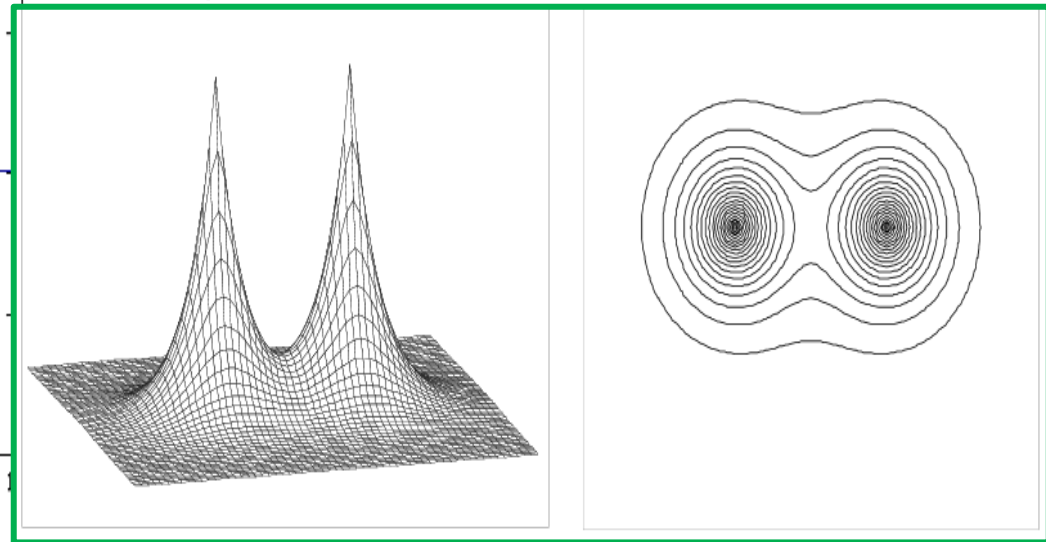
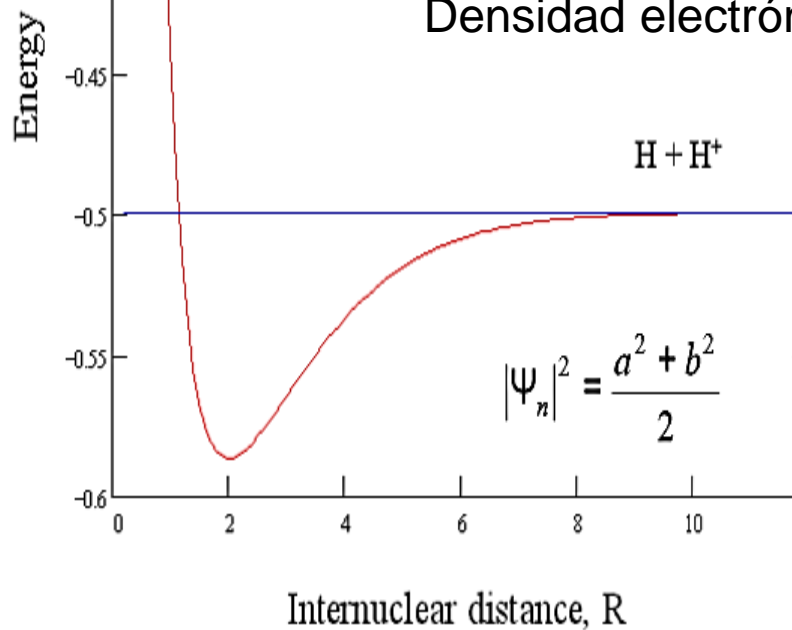
Relación con el
término
“interferencia” o
“resonancia” de la
función de onda

Acumulación de
densidad
electrónica



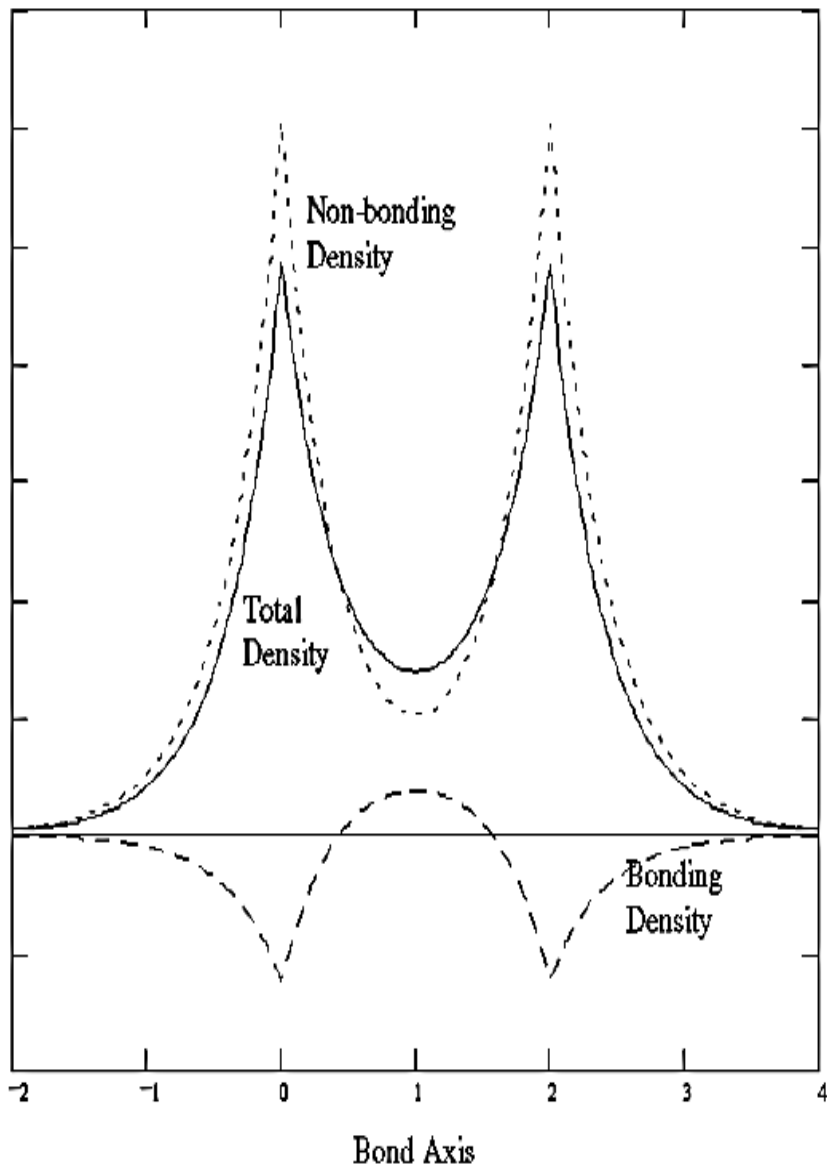
$$|\psi^2| = \frac{a^2 + b^2 + 2ab}{2 + 2S}$$

Densidad electrónica total $|\psi|^2$



Densidad electrónica de antienlace $|\psi_n|^2$

Curva de energía potencial molecular de H_2^+



TOTAL ELECTRON DENSITY, $|\Psi(x)|^2$;
 NONBONDING ELECTRON DENSITY, $|\Psi_n(x)|^2$;
 AND BONDING
 ELECTRON DENSITY, $|\Psi_b(x)|^2$, ALONG THE
 BOND AXIS

Enlace covalente:
 efecto de la
 deslocalización de
 cargas y contracción
 de orbitales

El traslape de orbitales
 provoca la
 transferencia de carga
 de áreas de antienlace
 a la región internuclear

La deslocalización
 de la densidad
 electrónica
 disminuye la
 energía cinética
 más que
 incrementar la
 energía potencial

**PROCESO DE
 ENLACE
 (EXOTÉRMICO)**

La reducción de la
 densidad
 electrónica en el
 núcleo influye en la
 disminución de la
 energía potencial y
 el aumento de la
 energía cinética

**PROCESO DE
 ANTENLACE
 (ENDOTÉRMICO)**



EDA

- ¿Qué es?
- ¿Para qué sirve?
- ¿Cómo se logra?
- ¿Qué limitaciones tiene?



$$\langle P \rangle = \int \Psi^* \hat{P} \Psi \, dx \, dy \, dz = \sum_n P_n \quad (1)$$

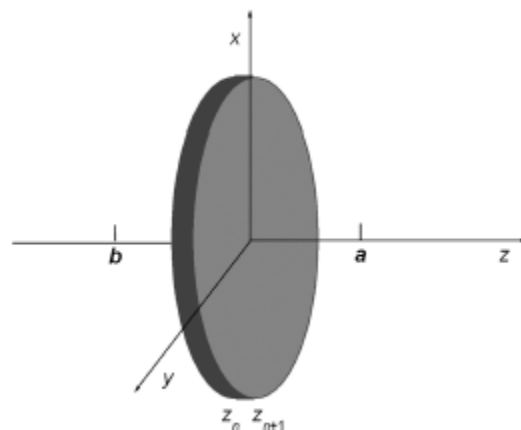


Figure 1. Coordinate system and typical volume element v_n used in the spatial analysis of H_2^+ properties, where a and b indicate the locations of the nuclei.

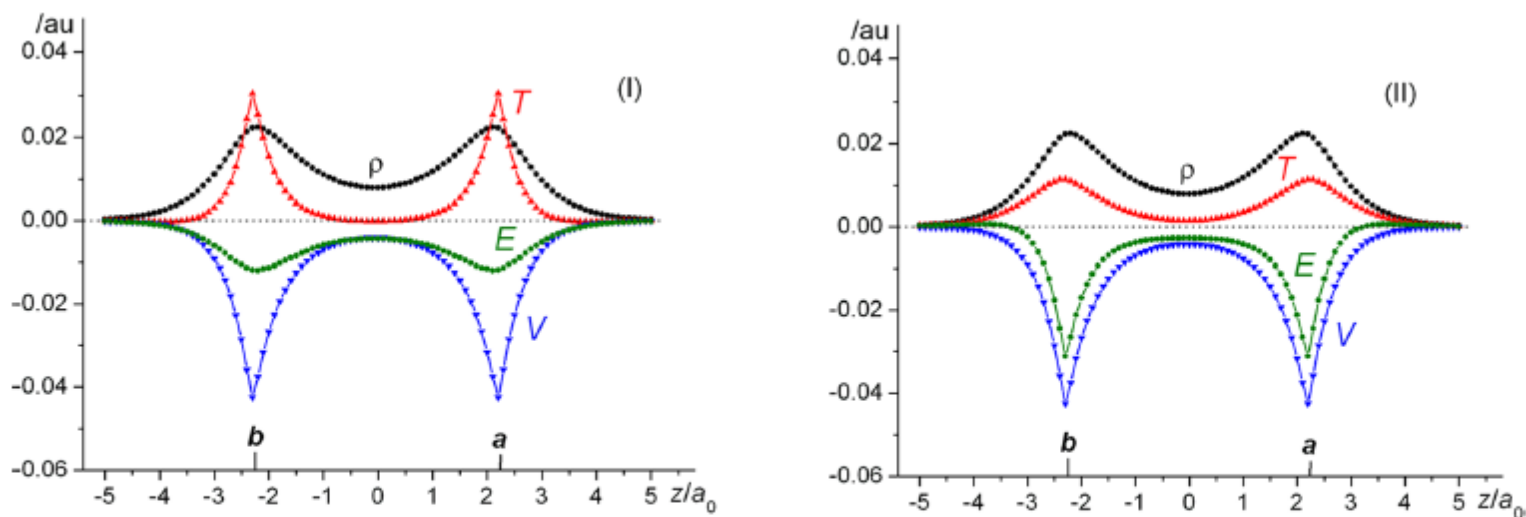


Figure 2. Spatial contributions to the total integrated electron density (ρ) and kinetic (T), potential (V), and total energies (E) in H_2^+ at $R = 4.5 a_0$ calculated with the AVQZ basis. Panel (I): Laplacian form of local T . Panel (II): Positive-definite form of local T .



Corolario

- ¿Qué hemos aprendido?
- ¿Qué nuevas herramientas tenemos ahora?
- ¿Qué es el enlace químico?
-
- ¿Cuál es a definición de la IUPAC?



Algunos de sus autores



Richard Bader



Gabriel Merino



Gilbert N. Lewis



Más mexicanos

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@unam.mx