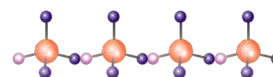




Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

de Química Física



Cálculos Computacionales de Estructuras Moleculares

E. San Fabián

Índice general

1. Fundamentos de la Química Computacional	1
1.1. La Mecánica Cuántica.	2
1.1.1. Determinantes de Slater.	4
1.2. Diversas aproximaciones	4
1.2.1. Métodos variacionales	4
1.2.2. Métodos perturbativos	5
1.2.3. La aproximación de Born-Oppenheimer	8
1.2.4. Hiper-superficies de energía potencial (SEP)	11
1.3. El método Hartree-Fock	13
1.3.1. Método SCF y aproximación L.C.A.O. (C.L.O.A.).	15
1.4. Funciones de base	16
1.4.1. Gaussianas	18
1.4.2. Características de algunas Funciones de Base	21
1.4.3. Pseudo-potenciales	23
1.4.4. Error de superposición de bases (BSSE).	26
1.5. Correlación electrónica	27
1.6. Funciones de onda multideterminantales	28
1.6.1. Interacción de Configuraciones	28
1.6.2. Métodos Perturbativos o perturbacionales	32
1.6.3. Coupled Clusters o Clusters acoplados (CC)	33
1.6.4. Métodos multi-configuracionales	38
1.6.5. Análisis comparativo de los métodos anteriores	42
1.7. Los métodos del Funcional Densidad	44
1.7.1. Funcionales	44
1.7.2. Derivada Funcional	45
1.7.3. Matrices Densidad Reducidas y Densidad Electrónica	45
1.7.4. El Teorema de Hohenberg y Kohn	47
1.7.5. Método de Kohn y Sham	48
1.7.6. Las Ecuaciones de Kohn y Sham	50
1.7.7. Método de Kohn y Sham con Intercambio Exacto	52
1.7.8. Aproximación Perturbativa	53
1.7.9. Los funcionales de intercambio y de correlación	54
1.8. Métodos semi-empíricos	63
1.8.1. Errores medios:	64
1.8.2. Problemas del MNDO:	65
1.8.3. Mejoras y problemas del AM1	65
1.8.4. Método Parametric Method (PM6 y PM7)	66

2. Mecánica Molecular.	69
2.1. Introducción.	69
2.2. Potenciales	69
2.2.1. Ecuación de la energía	70
2.2.2. Otros ...	72
2.3. Amber	73
2.3.1. Introducción.	73
2.3.2. Descripción	74
2.4. Métodos QM/MM	76
3. Aplicaciones de la Química Computacional	77
3.1. Programas de cálculo	77
3.2. Características de los Programas de Cálculo	80
3.2.1. Particularidades	81
3.3. Paquetes Gaussian	84
3.3.1. Tipos y métodos de cálculos	85
3.3.2. Introducción de datos.	92
3.4. Ejemplos:	92
3.4.1. Gaussian09-16:	92
3.4.2. Gamess:	93
3.4.3. NWChem:	93
3.4.4. ORCA:	94
3.4.5. Veamos un mismo cálculo con distintos programas:	94
3.4.6. Análisis de los ficheros de salida	98
4. Herramientas gráficas	109
4.1. Algunos programas de visualización molecular	110
4.1.1. Molden	110
4.1.2. Jmol	111
4.1.3. Mercury	111
4.1.4. Molekel	112
4.1.5. RasMol	112
4.1.6. MGLTools	113
4.1.7. Átomos en Moléculas	113
4.2. Programas de cálculo interactivo	113
4.2.1. Avogadro	114
4.2.2. Gabedit	114
4.2.3. Ghemical	115
4.2.4. Ecce	115
4.2.5. Hulis	116
4.3. Programas para realizar gráficos xy, presentación de resultados	116
4.3.1. Xmgr, Grace	116
4.3.2. gnuplot	117
4.4. Otras direcciones de interés	117
5. Ejercicios prácticos:	119
Bibliografía.	123

A. Funcionales DFT	133
A.1. Funcionales de intercambio	134
A.1.1. Funcionales de intercambio Locales	134
A.1.2. Funcionales de intercambio con correcciones del gradiente	135
A.1.3. No locales meta-GGA	137
A.2. Funcionales de correlación	138
A.2.1. Aproximación Local	138
A.2.2. Correcciones de Auto-correlación	141
A.2.3. Correcciones Dependientes del Gradiente	143
A.2.4. Funcionales Meta-GGA	151
A.2.5. Funcionales de correlación para Densidades multireferenciales	152
A.3. Funcionales híbridos HF-DF	156
A.3.1. Métodos del grupo de Truhlar	159
A.4. References no incluidas:	159
B. Comandos Linux de uso frecuente	161
C. Notas sobre el editor vi, vim o gvim	167
C.1. Comandos "vi"("vim") de uso frecuente:	168
D. Edición de textos científicos y técnicos con L^AT_EX	171
D.1. Introducción:	171
D.2. Contenidos:	171

Capítulo 1

Fundamentos de la Química Computacional

Introducción

Se denomina Química Computacional (o Teórica) a la obtención de información estructural de sistemas químicos por medio de cálculos matemáticos basados en leyes fundamentales de la física.

Ver la página. web: Introduction to Computational Chemistry, en la que David Young[1] nos muestra, entre otros, los siguientes contenidos:

<i>Ab Initio</i>	<i>Molecular Dynamics</i>	<i>Structure-Property Relationships</i>
<i>Semiempirical</i>	<i>Statistical Mechanics</i>	<i>Visualization</i>
<i>Molecular Mechanics</i>	<i>Thermodynamics</i>	

También es muy interesante: Computational-chemistry-links

Como decíamos, estos cálculos matemáticos se sustentan en unos fundamentos teóricos. En la actualidad la única teoría capaz de dar una interpretación a las ecuaciones de movimiento de sistemas del tamaño de las moléculas es la Mecánica Cuántica, lo que no quita para que, con ayuda de ciertos modelos, se utilicen cálculos basados en Mecánica Clásica (ver p.e. *Introduction to Computational Chemistry* de F. Jensen [2], *Modern Quantum Chemistry* de A. Szabo and N. S. Ostlund [3], o *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* de R. M. Martin [4]).

Nos encontramos así con dos grandes líneas en los cálculos de estructuras moleculares, los métodos que parten de una concepción cuántica y los que lo hacen desde los modelos clásicos.

En principio, desde la formulación de la Mecánica Cuántica, se conoce formalmente la manera de obtener de forma exacta la información estructural que queramos de un sistema molecular; pero, como ya dijo Dirac, aunque formalmente conozcamos la teoría, las matemáticas necesarias para desarrollarla aún no están disponibles, y es preciso recurrir a diversas aproximaciones.

Esto hace que sea muy costoso el cálculo mecano-cuántico de los sistemas moleculares, por lo que se simplifica, y esas simplificaciones se pueden hacer dentro del formalismo de la Mecánica Cuántica, (métodos Semi-empíricos) o aún más, podemos aproximar también los modelos y pasar a utilizar la Mecánica Clásica (Mecánica Mo-

lecular).

1.1. La Mecánica Cuántica.

Todos conocéis que la Mecánica Cuántica se basa en un conjunto de postulados, cuyo contenido no vamos a exponer, ni mucho menos analizar, pero si al menos recordar:

- *Para todo sistema aislado existe una función matemática, tal que en dicha función se contiene toda la información significativa del sistema. Se la suele denominar función de estado (funciones de onda) del sistema (Ψ).*

Es una función de las coordenadas de las partículas que componen el sistema, y del tiempo: $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{t})$, y debe cumplir ciertas condiciones, como ser continua, simple-evaluada y de cuadrado integrable.

- *A cada variable dinámica $\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{t})$ se le asocia un **operador lineal hermítico** $A(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{t})$ de modo que las propiedades físicas de α se pueden deducir de las propiedades matemáticas de A .*

Y para obtener los valores de esas propiedades:

- *Si la función que describe al sistema Ψ , es función propia del \hat{A} :*

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \quad (1.1)$$

El valor de la propiedad α es a .

- *En otros casos, si tenemos un sistema descrito por Ψ , y un operador \hat{B} , tal que Ψ no es función propia de \hat{B} , entonces el **valor esperado** del observable asociado a \hat{B} , β , vendrá dado por la expresión:*

$$\beta = \langle \hat{B} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{B} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.2)$$

Por último hay un postulado muy importante que liga la función de onda con el tiempo:

- *La función de estado viene ligada con el tiempo por la relación siguiente:*

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = i\hbar \dot{\Psi} = \hat{H}\Psi \quad \text{o} \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}\Psi \quad (1.3)$$

donde H es el operador Hamiltoniano, que es el asociado con la energía del sistema.

Existen ciertos sistemas en los que \hat{H} **no depende del tiempo**, estos sistemas se llaman **estacionarios**. En estos casos, ya que la energía cinética no depende del t, es en los que el potencial depende tan sólo de las coordenadas, y la función de onda $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{t})$ se puede desdoblar como el producto de una función dependiente de las coordenadas y otra que dependa del tiempo.

$$\Psi(\mathbf{q}, t) = \Psi_0(\mathbf{q})\varphi(t) \quad \hat{H}\Psi = \hat{H}\Psi_0(\mathbf{q})\varphi(t) = \varphi(t)\hat{H}\Psi_0(\mathbf{q}) \quad (1.4)$$

Y se llega a dos ecuaciones:

$$\frac{i\hbar}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = W \quad \Longrightarrow \quad \varphi(t) = C e^{-iWt/\hbar}$$

$$\frac{1}{\Psi_0(\mathbf{q})} \hat{H}\Psi_0(\mathbf{q}) = W \quad \Longrightarrow \quad \hat{H}\Psi_0(\mathbf{q}) = W\Psi_0(\mathbf{q}) = E\Psi_0(\mathbf{q})$$

Esta es la ecuación de autovalores para estados estacionarios.

$$\hat{H}\Psi_0(\mathbf{q}) = E\Psi_0(\mathbf{q}) \quad \Psi = \Psi_0(\mathbf{q})e^{-iEt/\hbar} \quad (1.5)$$

La Química Cuántica trata sobre como resolver esta ecuación para sistemas de interés químico (átomos y moléculas).

Como ya sugeríamos antes, el problema surge porque su resolución es muy complicada y se precisan ciertas aproximaciones.

También es bueno recordar unos principios muy importantes en la Química Cuántica:

- El de incertidumbre

$$\Delta a \cdot \Delta b \geq \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}] \quad \text{ó} \quad \Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{1}{2}\hbar$$

- El de correspondencia de Bohr
- El principio de superposición de estados (a veces éste se presenta como un postulado de la Mecánica Cuántica)

Cualquier función de onda de un sistema admite ser escrita como combinación lineal de un conjunto completo de funciones de onda bien condicionadas.

$$\Phi = \sum_i C_i \Psi_i$$

Un estado *superpuesto* como combinación lineal de otros estados, quiere decir que al hacer una observación de ese estado, la probabilidad de que la medida me dé el valor correspondiente a alguno de los estados combinación Ψ_i , es $C_i^* \cdot C_i$, siendo C_i el coeficiente que multiplica a la función de dicho estado en el desarrollo del estado superpuesto.

$$C_i = \langle \Psi_i | \Phi \rangle$$

Alguna nota más sobre las funciones de onda:, cuando decíamos que depende de las coordenadas (y del tiempo), nos referíamos a todas las coordenadas que pueden tener las partículas que componen el sistemas, las espaciales y las de espín.

Y deben de cumplir el principio de antisimetría de Pauli (Deben ser antisimétricas respecto al intercambio de dos electrones cualesquiera).

1.1.1. Determinantes de Slater.

En general para un sistema de N electrones la función de onda antisimetrizada se escribirá, en término de espín orbitales, de la siguiente forma:

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \left(\frac{1}{n!}\right)^{1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \left(\frac{1}{n!}\right)^{1/2} |\phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_n(n)| \equiv |\phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_n(n)|$$

Cuando tenemos un número par de electrones, puede darse el caso de que todos estén apareados, con lo que puedo describir el sistema con la mitad de funciones espaciales, ya que los espín orbitales se pueden agrupar en dos:

y entonces tendré:

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \left(\frac{1}{n!}\right)^{1/2} \left| \phi_1(1)\overline{\phi_1(2)} \dots \phi_{n/2}(n-1)\overline{\phi_{n/2}(n)} \right|$$

A un sistema así se le denomina de **capa cerrada**.

1.2. Diversas aproximaciones

1.2.1. Métodos variacionales

Se basan en [el principio variacional](#), y pretende llegar a una función lo más próxima posible a la solución exacta del sistema estudiado, partiendo de una función de prueba modificable.

Principio variacional.

El Principio variacional dice que **”dado un sistema cuyo hamiltoniano es \hat{H} , si Ψ es cualquier función normalizada que se comporta bien y satisface las condiciones de contorno, o condiciones límite del problema, entonces:**

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_0$$

siendo E_0 el autovalor más bajo posible de \hat{H} .”

Es decir, esto nos indica que cualquier función normalizada definida bien para un problema, nos va a proporcionar un valor esperado de la energía mayor o igual que el valor exacto de la energía del estado fundamental.

El método variacional, o aplicación de este teorema es simple, en principio. Se toma una función de prueba normalizada Φ que dependa de uno varios parámetros ($\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$). Se obtiene la función **INTEGRAL VARIACIONAL**:

$$W(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

que dependerá de esos mismos parámetros, y se minimiza la función W ($\frac{\partial W}{\partial \lambda_i} = 0$), respecto a los parámetros, con lo que el resultado será el más próximo al más bajo autovalor, y la correspondiente función Φ será una aproximación a la correspondiente autofunción.

1.2.2. Métodos perturbativos

Los métodos perturbativos parten de la solución conocida de un problema simple, y por la consideración de ligeras perturbaciones en el sistema, intentan obtener una solución para su sistema real, como es lógico la principal suposición es que dicha modificación va a ser pequeña comparada con el sistema original, ya que sino, la solución de uno no se parecería nada a la del original sin perturbar.

Supongamos que tenemos un sistema cuya función de onda no conocemos, y tal que la solución de la ecuación $\hat{H}\Psi_n = E\Psi_n$ no se puede resolver.

Pues supongamos que sin embargo, el hamiltoniano de ese sistema \hat{H} es ligeramente diferente del de otro sistema \hat{H}^0 , tal que la solución de la ecuación $\hat{H}^0\Psi_n^0 = E^0\Psi_n^0$ es posible de resolver, y conocemos sus soluciones, que serán un conjunto de funciones que nos definen un conjunto de estados $\{\Psi_n^0\}$ cuya energía viene dada por $\{E_n^0\}$.

A partir de ahora, vamos a llamar a este sistema, **sistema sin perturbar**, y al otro en cuya solución estamos interesados, **sistema perturbado**. Tendremos entonces que

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1$$

siendo \hat{H}^1 la **perturbación** que introducimos o debemos introducir.

Lo que vamos a hacer es intentar obtener un relación entre las funciones propias del sistema perturbado y las del sistema sin perturbar. La forma de hacerlo es simulando que la perturbación se va haciendo paulatinamente, lo cual en lenguaje matemático equivale a multiplicar la perturbación por un parámetro λ y sumarla al hamiltoniano sin perturbar:

Desarrollo perturbativo de Rayleigh-Schrödinger.

El desarrollo que vamos a seguir se conoce como de Rayleigh-Schrödinger, y se aplica a estados no degenerados independientes del tiempo. Consideremos

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}^1$$

como es lógico, para $\lambda = 0$, el sistema será el no-perturbado, y después podemos aumentar el valor de λ hasta $\lambda = 1$, en que tendremos el \hat{H} del sistema perturbado.

Claro está, si el \hat{H} depende de λ , el lógico pensar que la función de onda Ψ_n y los valores propios E_n dependerán también de λ , con lo que los puedo desarrollar en una serie de Taylor de potencias de λ :

$$\Psi_n = \Psi_n |_{\lambda=0} + \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots$$

$$E_n = E_n |_{\lambda=0} + \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \dots$$

Por hipótesis, si $\lambda = 0$

$$\Psi_n = \Psi_n^0 \quad E_n = E_n^0$$

y si tomamos el criterio de denominar :

$$\Psi_n^{(k)} = \frac{\partial^k \Psi_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0} \frac{1}{k!} \quad E_n^{(k)} = \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0} \frac{1}{k!}$$

entonces :

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} \lambda + \Psi_n^{(2)} \lambda^2 + \Psi_n^{(3)} \lambda^3 + \dots$$

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \lambda + E_n^{(2)} \lambda^2 + E_n^{(3)} \lambda^3 + \dots$$

Es decir, la función de onda estará formada por la función de onda sin perturbar, más unas correcciones de primer orden, segundo, tercero, etc, e igualmente ocurre con la energía. Sustituyendo en la ecuación secular:

$$\hat{H} \Psi_n = E \Psi_n$$

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}^1)(\Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} \lambda + \Psi_n^{(2)} \lambda^2 + \Psi_n^{(3)} \lambda^3 + \dots) =$$

$$(E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \lambda + E_n^{(2)} \lambda^2 + E_n^{(3)} \lambda^3 + \dots)(\Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} \lambda + \Psi_n^{(2)} \lambda^2 + \Psi_n^{(3)} \lambda^3 + \dots)$$

$$(\hat{H}^0 \Psi_n^{(0)} + \hat{H}^0 \Psi_n^{(1)} \lambda + \hat{H}^0 \Psi_n^{(2)} \lambda^2 + \dots + \lambda \hat{H}^1 \Psi_n^{(0)} + \hat{H}^1 \Psi_n^{(1)} \lambda^2 + \hat{H}^1 \Psi_n^{(2)} \lambda^3 + \dots) =$$

$$(E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} \lambda + \dots + E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} \lambda + E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} \lambda^2 + \dots + E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} \lambda^2 + \dots)$$

y agrupando por potencias de λ quedará:

$$(\hat{H}^0 \Psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}) + \lambda(\hat{H}^0 \Psi_n^{(1)} + \hat{H}^1 \Psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)})$$

$$+ \lambda^2(\hat{H}^0 \Psi_n^{(2)} + \hat{H}^1 \Psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)} - E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} - E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)}) + \lambda^3(\dots) = 0$$

Como λ es un parámetro arbitrario, los coeficientes de λ deben ser igual a cero por separado y nos queda :

$$\begin{aligned}
\hat{H}^0 \Psi_n^{(0)} &= E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \\
(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(1)} &= (E_n^{(1)} - \hat{H}^1) \Psi_n^{(0)} \\
(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(2)} &= E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{H}^1) \Psi_n^{(1)} \\
\dots &= \dots
\end{aligned}$$

La primera ecuación es la ecuación secular del sistema sin perturbar, cuya solución conocemos.

En la [segunda ecuación](#) ya aparecen las correcciones de primer orden a la función y a la energía, tratemos de ver como son.

Tenemos que \hat{H}^0 es hermítico, y el conjunto de funciones propias del sistema sin perturbar formarán un conjunto completo ortonormal, por lo que podemos desarrollar $\Psi_n^{(1)}$ como una combinación de dichas funciones:

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_j a_j \Psi_j^{(0)}$$

Con lo que tendremos:

$$\begin{aligned}
\sum_j a_j (\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_j^{(0)} &= (E_n^{(1)} - \hat{H}^1) \Psi_n^{(0)} \\
\sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \Psi_j^{(0)} &= (E_n^{(1)} - \hat{H}^1) \Psi_n^{(0)}
\end{aligned}$$

Si [premultiplicamos por \$\Psi_m^{\(0\)*}\$](#) e integramos en todo el espacio:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_m^{(0)} | \sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) | \Psi_j^{(0)} \rangle &= \langle \Psi_m^{(0)} | (E_n^{(1)} - \hat{H}^1) | \Psi_n^{(0)} \rangle \\
\sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_j^{(0)} \rangle &= E_n^{(1)} \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_n^{(0)} \rangle - \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \Psi_n^{(0)} \rangle \\
\sum_j a_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{mj} &= E_n^{(1)} \delta_{mn} - \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \Psi_n^{(0)} \rangle \Rightarrow \\
a_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) &= E_n^{(1)} \delta_{mn} - \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \Psi_n^{(0)} \rangle
\end{aligned}$$

Podemos considerar dos situaciones, una que **m=n**, con lo que :

$$0 = E_n^{(1)} - \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}^1 | \Psi_n^{(0)} \rangle \Rightarrow E_n^{(1)} = H_{nn}^1$$

Antes de seguir necesitamos hablar de (o sólo recordar?) la representación matricial de un operador para una base dada (Un conjunto de funciones).

P.e.: $\{\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3\}$ La representación matricial de un operador, p.e. \hat{H} , será la siguiente:

$$\hat{H} \rightarrow \mathcal{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{32} & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} \end{pmatrix} \quad / H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$$

y continuando, para $\lambda = 1$, en una primera aproximación:

$$E_n \cong E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + H_{nn}^1$$

La otra posible consideración es que $\mathbf{m} \neq \mathbf{n}$, entonces:

$$a_m(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = -H_{mn}^1$$

y como no es degenerada y $\mathbf{m} \neq \mathbf{n}$, $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ y $a_m = \frac{H_{mn}^1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} a_m \Psi_m^{(0)} = \sum_{m \neq n} \frac{H_{mn}^1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}$$

donde el sumatorio se extiende para todo \mathbf{m} distinto de \mathbf{n} , asignando al coeficiente a_n el valor cero, ya que la función $\Psi_n^{(0)}$ ya forma parte de la función del sistema y lo único que haría sería modificarnos el coeficiente, que después habría que recalcular, junto con los otros para normalizar la función total del sistema perturbado. Así pues la distorsión en la función de onda está descrita por la combinación de todos los estados del sistema, excepto de aquel en el que estamos interesados. Nos queda que para $\lambda = 1$:

$$\Psi_n \cong \Psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H_{mn}^1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}$$

Podemos igualmente considerar otras correcciones de orden mayor.

1.2.3. La aproximación de Born-Oppenheimer

Para una molécula, con N núcleos y n electrones, su hamiltoniano sería (en a.u.):

$$H = T + V = T^n + T^e + V^{en} + V^{ee} + V^{nn} \quad (1.6)$$

$$T^n = \sum_A^N \left(-\frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 \right) \quad (1.7)$$

$$T^e = \sum_\mu^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 \right) \quad (1.8)$$

$$V^{en} = \sum_\mu^n \sum_A^N -\frac{Z_A}{r_{\mu A}} \quad (1.9)$$

$$V^{ee} = \sum_{\mu < \nu}' \frac{1}{r_{\mu\nu}} = \sum_\mu^n h_\mu + \sum_{\mu < \nu}' \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (1.10)$$

$$V^{nn} = \sum_{A < B}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (1.11)$$

y la función de onda dependería de las coordenadas de los núcleos y de las de los electrones:

$$\Psi(R_Q, x_q) \quad (1.12)$$

donde en x_q hemos incluido las coordenadas cartesianas y de espín del electrón q .

La resolución de $H\Psi = E\Psi$ es inviable, y hemos de hacer algunas aproximaciones, basadas en modelos físicos que tengan sentido.

El primero de ellos es considerar la gran diferencia entre las masas de los núcleos y la de los electrones (para el hidrógeno, unas 1836 veces) con lo que es de prever un movimiento mucho más lento para los núcleos que para los electrones. Esto es lo que considera la aproximación Born-Oppenheimer, según la cual podemos considerar los núcleos fijos en unas posiciones determinadas y resolver el problema para los electrones.

Con esta aproximación, el V^{nn} es constante, la T^n será nula y se puede escribir la función de onda como:

$$\Psi(R_Q, x_q) = \Phi(R_Q)\Psi_R^e(x_q) \quad (1.13)$$

de forma que ahora puedo resolver:

$$H_R^e\Psi_R^e(x_q) = E_R^e\Psi_R^e(x_q) \quad (1.14)$$

siendo

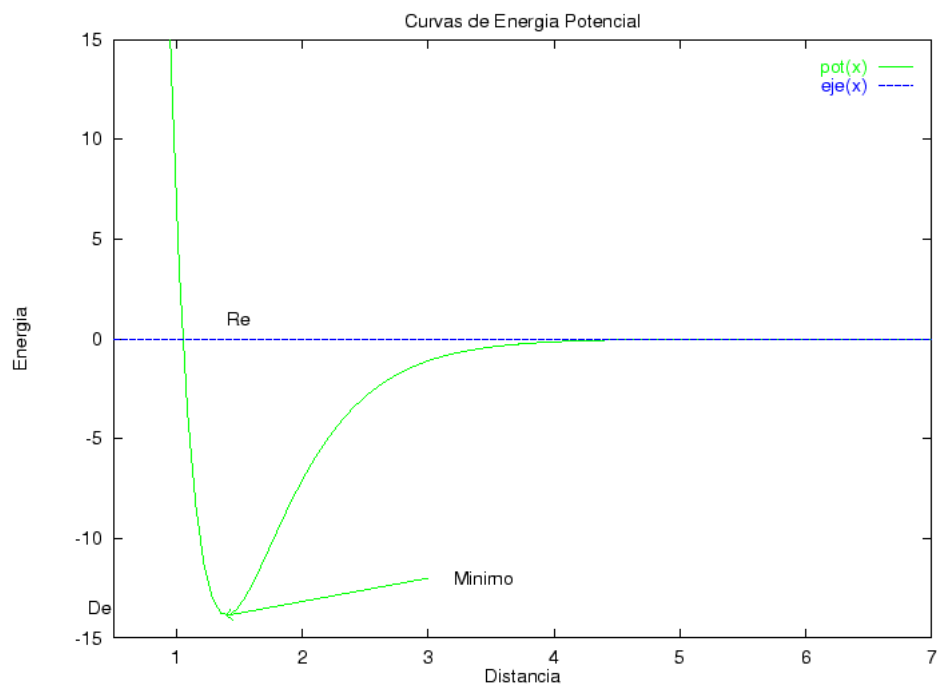
$$H_R^e = T_R^e + V_R^{ee} + V_r^{en} \quad (1.15)$$

Lógicamente la energía total será:

$$E^{BO} = E_R^e + V_R^{nn} \quad (1.16)$$

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

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



En el caso en que los términos de acoplamiento entre las coordenadas nucleares y electrónicas se puedan omitir, tendremos

$$(T_n + E_e(r_n) + V_n(r_n))\phi_n(r_n) = E_n\phi_n(r_n) \quad (1.17)$$

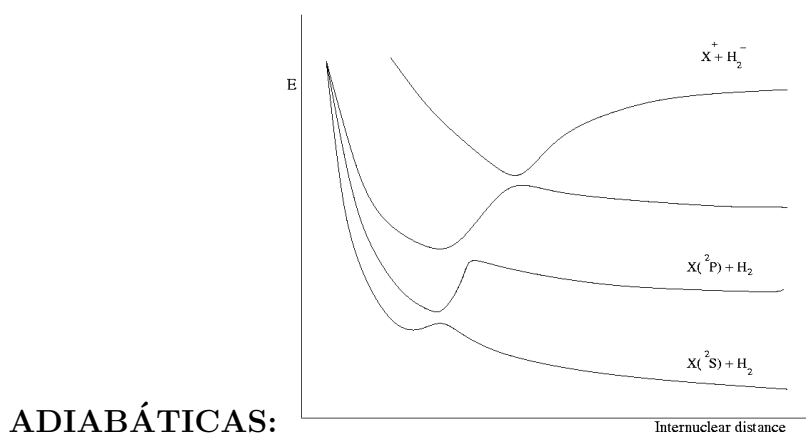
En particular si dos estados electrónicos λ , λ' son similares, es decir tienen una energía electrónica muy próxima para una configuración nuclear dada, entonces los términos de acoplamiento pueden ser grandes.

Las CEP de los estados de la misma simetría, es poco probable que se crucen. (Las de los que tienen distinta simetría, no tienen ningún impedimento para cruzarse).

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

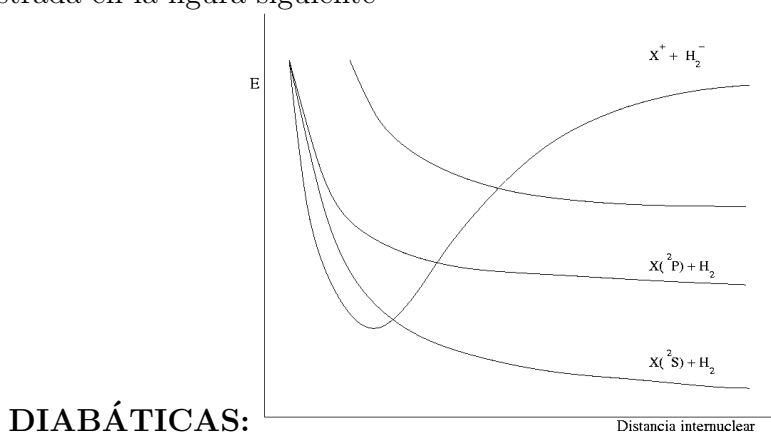
La representación **adiabática** de SEP es la que se obtiene directamente del tratamiento exacto del movimiento nuclear.

Un ejemplo de esto es la superficie $X + H_2$ (X halógeno), cuando X se aproxima en la dirección que forma 60 grados con el eje H_2 (Las siguientes figuras están tomadas de la ref. [5]):



Vemos que las superficies no se cruzan.

Podemos sin embargo considerar la representación en la que las funciones de onda tengan unas energías que se cruzan, dando lugar a la representación **diabática**¹, ilustrada en la figura siguiente



Cuando se trabaja con un determinante (HF o DFT) se obtienen las diabáticas, para obtener las adiabáticas, hay que calcular la interacción entre diversos estados.

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

1.2.4. Hiper-superficies de energía potencial (SEP)

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

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

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

Estas SEP suelen tener hasta la segunda derivada continua para estas coordenadas, salvo en los casos en que se producen intersecciones entre SEP, en que puede que no

¹Que pueden atravesar

sean continuas ni las primeras derivadas.

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

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

$$E(R) = E(R_e) + E'(R_e)(R - R_e) + E''(R_e)\frac{(R - R_e)^2}{2!} + \dots \quad (1.18)$$

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

$$U = U(R_e) + \frac{1}{2}K_e(R - R_e)^2 \quad (1.19)$$

vemos inmediatamente que

$$K_e = E''(R_e) \quad (1.20)$$

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{E''(R_e)}{\mu} \right)^{1/2} \quad (1.21)$$

(Ver ref. [6])

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

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

- Sistema de coordenadas **internas**:

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

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

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

Suelen ser de utilidad en el cálculo de la energía cinética del sistema, pues simplifican formalmente las ecuaciones.

- Coordenadas de **simetría** o coordenadas de los modos normales de vibración: Como su nombre indica son un tipo de coordenadas internas que mantienen algunas propiedades de simetría de las moléculas.

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

1.3. El método Hartree-Fock

(Ver el artículo de Roothaan [7])

Hartree fue el que introdujo un método muy original, que posteriormente modificarían Fock y Slater para introducir los términos de intercambio, o la consideración de las funciones antisimétricas, dando lugar al método Hartree-Fock.

Hartree, en primer lugar, intenta obtener un operador mono-electrónico, ya que parte de funciones que son producto de funciones mono-electrónicas, (Modelo de Partículas Independientes)

$$\Psi = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\dots\phi_n(r_n) \quad (1.22)$$

que no tienen por que ser funciones hidrogenoides (en general son combinaciones de funciones de Slater o gaussianas) e introduce el modelo de "nube de carga" para el orbital atómico (*distribución de carga, densidad de carga*), es decir, para el electrón definido por un orbital ϕ_j , considera que se comporta como si tuviésemos una carga distribuida en el espacio de acuerdo con la probabilidad de encontrar el electrón, que será:

$$dq_j = \phi_j^*(r)\phi_j(r)d\tau \quad (1.23)$$

$$\rho_j = \int \phi_j^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.24)$$

Así, la energía potencial del electrón **i** en el campo del **j** será

$$E_{pi}^j = e \int_V \frac{\phi_j(r_j)\phi_j(r_j)}{r_{ij}} d\tau_j = V_{ij}^{effect} \quad (1.25)$$

y si tenemos el caso de un electrón (i) que se mueve en el campo de muchos electrones, habrá un potencial efectivo:

$$V_i^{effect} = \sum_{j \neq i}^n \int \frac{\phi_j\phi_j}{r_{ij}} d\mathbf{x}_j = \sum_{j \neq i}^n J_j(\vec{r}_i) \quad (1.26)$$

Construyo así un nuevo hamiltoniano H^H :

$$H^H = \sum_{i=1}^n h_i \quad / h_i = h_i^0 + V_i^{effect} = h_i^0 + \sum_{j \neq i}^n J_j(\vec{r}_i) \quad (1.27)$$

$$h_i^0 = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (1.28)$$

que no es el real del sistema, pero tiene la ventaja respecto al no perturbado H^0 de que considera de algún modo las repulsiones inter-electrónicas.

Pero los electrones son partículas indistinguibles y sus funciones tienen que ser antisimétricas. Consideremos la función de onda de Slater, que cumple con estas condiciones.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} | \phi_1 \phi_2 \dots \phi_n | \quad (1.29)$$

siendo los ϕ_i , funciones espín-orbital.

La expresión de la energía para un sistema de capa cerrada, definido por la función:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} | \phi_1(1) \overline{\phi_1(2)} \phi_2(3) \overline{\phi_2(4)} \dots \phi_{n/2}(n-1) \overline{\phi_{n/2}(n)} | \quad (1.30)$$

viene dada por la expresión :

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i^0 + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} 2J_{ij} - K_{ij} = 2 \sum_{i=1}^m \epsilon_i^0 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m 2J_{ij} - K_{ij} \quad (1.31)$$

siendo

$$\epsilon_i^0 = \langle \phi_i(\mu) h_\mu^0 \phi_i(\mu) \rangle \quad (1.32)$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(\mu) \phi_i(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_j(\nu) \phi_j(\nu) \rangle \quad (1.33)$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(\mu) \phi_j(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_j(\nu) \phi_i(\nu) \rangle \quad (1.34)$$

además, se tienen que :

$$0 < K_{ij} \leq J_{ij} \quad (1.35)$$

Aparecen las integrales de Coulomb (J_{ij}) y las de intercambio K_{ij} .

Si aplicamos el **método variacional** ($\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \phi_i} = 0$), (Ver el libro de Epstein [8]), se llega a un conjunto de ecuaciones de pseudo-autovalores mono-electrónicas:

$$\{\hat{F}_i \phi_i = \epsilon_i \phi_i\} \quad (1.36)$$

siendo \hat{F}_i el operador de FOCK :

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i^0 + \sum_{j=1}^{n/2} [\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)] \quad (1.37)$$

tal que

$$\hat{h}_i^0 = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (1.38)$$

$$\hat{J}_j(i) \phi_i(\mu) = \phi_i(\mu) \int \frac{\phi_j(1) \phi_j(1)}{r_{\mu 1}} d\mathbf{r}_1 \quad (1.39)$$

$$\hat{K}_j(i) \phi_i(\mu) = \phi_j(\mu) \int \frac{\phi_j(1) \phi_i(1)}{r_{\mu 1}} d\mathbf{r}_1 \quad (1.40)$$

y ϵ_i es la energía *HF* del orbital *i*ésimo, que vale:

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle = \epsilon_i^0 + \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij} - K_{ij}] \quad (1.41)$$

Para sistemas capa abierta, la formulación más utilizada es la UHF de Pople y Nesbet, donde tenemos dos conjuntos de ecuaciones, uno por cada espín:

$$\{F_\alpha \phi_i^\alpha = \epsilon_i^\alpha \phi_i^\alpha\} \quad (1.42)$$

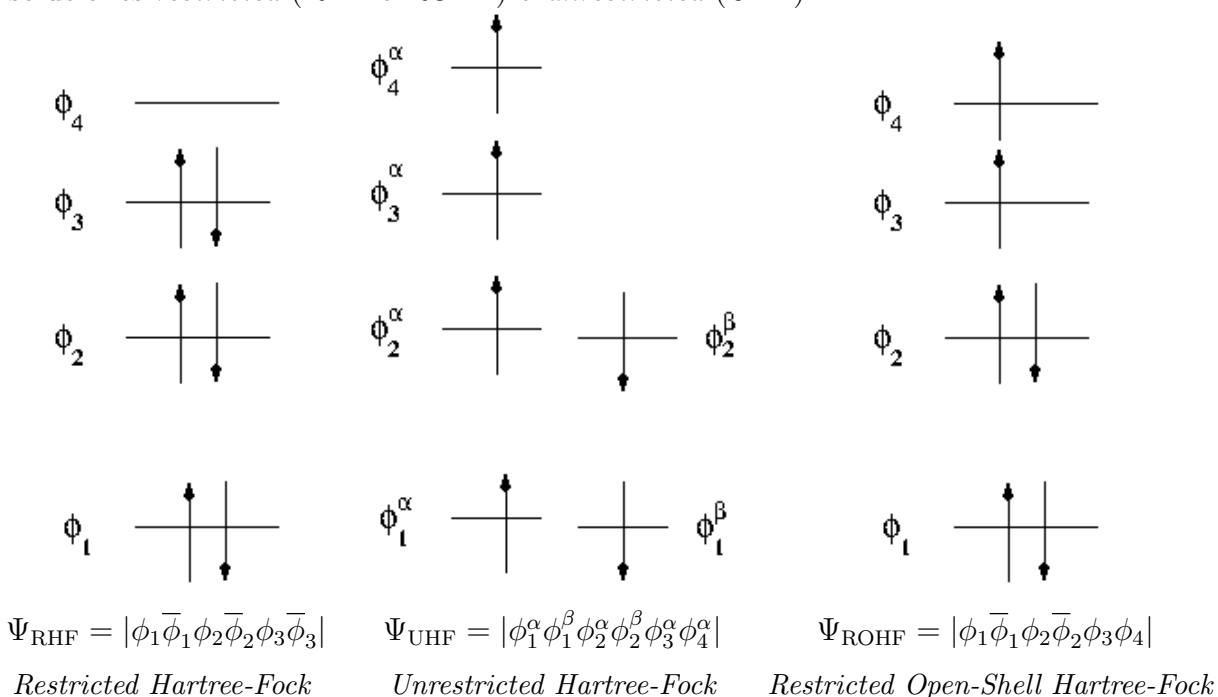
$$\{F_\beta \phi_i^\beta = \epsilon_i^\beta \phi_i^\beta\} \quad (1.43)$$

donde tanto F_α como F_β dependen de los orbitales ocupados α y β .

$$F_\alpha = h + \sum_{i_\alpha}^{N_\alpha} J_{i_\alpha} + \sum_{i_\beta}^{N_\beta} J_{i_\beta} - \sum_{i_\alpha}^{N_\alpha} K_{i_\alpha}$$

$$F_\beta = h + \sum_{i_\alpha}^{N_\alpha} J_{i_\alpha} + \sum_{i_\beta}^{N_\beta} J_{i_\beta} - \sum_{i_\beta}^{N_\beta} K_{i_\beta}$$

Según tratemos el sistema como un sistema de capa cerrada o abierta tendremos soluciones *restricted* (RHF o ROHF) o *unrestricted* (UHF).



1.3.1. Método SCF y aproximación L.C.A.O. (C.L.O.A.).

El problema estriba en que debo conocer la función de onda para tener el \hat{F} definido y resolver la ecuación secular, para obtener ϵ_i y ϕ_i . Aquí es donde emplea el método variacional, con la ayuda de un potente método matemático denominado SCF (Self-consistent-field). Se parte de un conjunto de funciones aleatorias, $\{\phi_i^{(0)}\}$ (generalmente construidas como combinación lineal de un conjunto de funciones de base

$\{\chi_k\} : \phi_i^{(0)} = \sum_k C_{ik}^{(0)} \chi_k$ (Aproximación C.L.O.A. o LCAO), y así construyó unos operadores $J_i^{(0)}$, después $h_i^{(0)}$ y los aplico a una función desconocida ($\phi_i^{(1)} = \sum_k C_{ik}^{(1)} \chi_k$), donde $C_{ik}^{(1)}$ son los parámetros variacionales.

$$\hat{F}_i^{(0)} \phi_i^{(1)} = \epsilon_i^{(1)} \phi_i^{(1)} \quad (1.44)$$

el resultado son los autovalores y las auto-funciones de orden uno, con estas funciones vuelvo a hacer lo mismo que con las de orden cero y llego a otro resultado de orden dos, y así se continua sucesivamente hasta llegar a que :

$$\hat{F}_i^{(n)} \phi_i^{(n+1)} = \epsilon_i^{(n+1)} \phi_i^{(n+1)} \quad \text{en que} \quad (1.45)$$

$$\phi_i^{(n+1)} \cong \phi_i^{(n)} \quad \text{y} \quad \epsilon_i^{(n+1)} = \epsilon_i^{(n)} \quad (1.46)$$

con lo que se ha logrado la auto-consistencia, y tendremos los resultados finales :

$$\{\phi_i^{SCF}\} \{\epsilon_i^{SCF}\} \text{ SELF CONSISTENT FIELD} \quad (1.47)$$

Claro que para que todo esto converja, hemos de buscar un buen punto de partida, $\phi_i^{(0)}$, es decir, ese punto de partida debe estar razonablemente próximo al exacto, es así como surge la hipótesis adicional de Hartree, que es la de suponer que el potencial efectivo tienen simetría esférica, por lo que solo depende de \mathbf{r} (distancia al núcleo), y así empleamos funciones del tipo

$$\phi_{nlm_l} = R_n(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \quad (1.48)$$

Como parte angular podemos tomar los ya conocidos armónicos esféricos, y sólo queda la parte radial (Para la que se puede utilizar cualquier tipo de las funciones de base).

1.4. Funciones de base

(Ver la página web SIMPLIFIED INTRODUCTION TO AB INITIO BASIS SETS, de Jan K. Labanowski.

y el fichero: Basis Sets in Quantum Chemistry) de C. David Sherrill.

1. Funciones de tipo **Slater**:

$$r^{n-1} e^{-\alpha r} \quad (1.49)$$

Donde α es un parámetro que se puede determinar bien por las reglas de Slater, bien de forma variacional. Estas funciones presentan una *convergencia muy rápida*, pero tienen la contrapartida de que *no son ortogonales*.

Fueron las primeras utilizadas por Roothaan y Bagus :

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

donde los STO se escriben como:

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

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

Las hizo muy completas para átomos, Serafín Fraga, y después Clementi y Roetti para los sistemas Litio-Kriptón. McLean la ha ampliado hasta el Radón.

2. Funciones de tipo **Gaussianas**:

$$r^l e^{-\alpha r^2} \tag{1.50}$$

Aquí el parámetro α se determina variacionalmente. Estas funciones si son ortogonales de nuevo, pero no son de tan rápida convergencia como lo son la de Slater. Presentan sin embargo unas características que hacen que su uso sea más simple y ventajoso a la hora de efectuar integrales multicéntricas.

Fueron introducidas por Boys y tienen una propiedad que las hace muy interesantes en los cálculos moleculares: El producto de dos funciones GTO centradas en dos puntos del espacio diferentes (A y B), se puede reducir a una combinación lineal de GTO's centradas en un punto del segmento que une A y B. Esto hace que las integrales moleculares se reduzcan como máximo a integrales de dos centros.

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

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

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

donde

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

En esta página web, Gaussian Basis Set Order Form, tenemos los conjuntos de funciones necesarios para nuestros cálculos.

The screenshot shows the EMSL Basis Set Exchange website in a Mozilla Firefox browser. The page title is "EMSL Basis Set Exchange - Mozilla Firefox". The URL is "https://bse.pnl.gov/bse/portal". The page features the EMSL Office of Science logo and the "BASIS SET EXCHANGE" title. A search bar is visible with "Search Basis Set Name" and a dropdown menu showing various basis sets like "aug-cc-pV5Z-PP_OPTRI", "aug-cc-pV5Z-R1 Diffuse", etc. A periodic table is displayed with elements highlighted in different colors. Below the table, there is a "Format:" dropdown set to "NWChem" and a checked box for "Optimized General Contractions". The main content area displays the "Summary:" for the "aug-cc-pVDZ" basis set, including its description "VDZ2PD Valence Double Zeta + Polarization + Diffuse", primary developer "N/A", last modified date "Mon, 15 Jan 2007 23:46:11 GMT", contributor "Dr. David Feller", and curation status "published". There are links for "More Information..." and "User annotations...". At the bottom, there is a citation for the role of databases in computational chemistry and a reference to the Basis Set Exchange as a community database. Logos for nECS, Scientific Annotation Middleware, and Jetspeed are also present.

Sobre Pseudo-potenciales, ver: Universität Stuttgart, Institut für Theoretische Chemie

The screenshot shows the website for "Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart/Cologne Group". The page title is "Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart/Cologne Group" and it includes the EMSL Basis Set Exchange logo. The text instructs users to "Chose the data format and click an element in the periodic table to get the pseudopotential parameters and corresponding optimized valence basis sets!". Below this, there is a "Data format:" dropdown menu set to "Gaussian". A "Periodic system of elements:" section shows a periodic table with elements highlighted in various colors (yellow, blue, green, red, orange, pink). The table includes elements from Hydrogen (H) to Lutetium (Lu) and Actinium (Ac).

1.4.1. Gaussianas

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

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

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

y²

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

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

En las cartesianas se habla de GTO s, p, d,... según el valor $l + m + n = 0, 1, 2, \dots$ respectivamente. Indicar que las GTO cartesianas del tipo d tienen 6 funciones, que son equivalentes a las 5 GTO's esféricas y una GTO esférica del tipo 3s.

La contracción de funciones consiste en generar nuevas funciones de base (N) a partir de combinaciones lineales adecuadas de un conjunto de funciones de bases primitivas previamente generado (M). Con esto reducimos un conjunto de M funciones a N , y ahora los procesos de construir el operador de Fock y diagonalizarlo, sólo dependerán de (N^4) y (N^3); además, cálculos post-SCF, dependerán de potencias de N mayores de cuatro. Hay dos esquemas de contracción (Ver página 197 de ref. [9]):

- **contracción segmentada**, en el que las primitivas solo están presentes en una contraída.
- **contracción general**, en el que la base contraída es una base mínima en que todas las funciones base son una combinación lineal de todas las primitivas pertenecientes a la misma simetría.

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

Globalmente, y atendiendo a su utilización tendríamos :

- Bases de Pople et al.:

	4-31G	6-31G	6-311G	LP-31G	LP-41G
STO-NG	4-31G*	6-31G*	6-311G*	LP-31G*	LP-41G*
STO-NG*	4-31G**	6-31G**	6-311G**	LP-31G**	LP-41G**
	3-21G	3-21G*	3-21G**		
	3-21+G	3-21+G*	3-21+G**		

- Bases de Dunning y Huzinaga:

D95	D95*	D95**	D95V	D95V*	D95V**
cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	cc-pV6Z	
aug-cc-pVDZ				

- Bases de Jensen:

cc-pc-0	cc-pc-1	cc-pc-2	cc-pc-3	cc-pc-4
aug-cc-pc-0			

²(2n!! = 2.4.6...2n = 2ⁿn!) ((2n - 1)!! = 1.3.5...(2n - 1))

- Bases de Ahlrichs:

Def2-SV(P)	Def2-SVP	Def2-SVPD	
Def2-TZVP	Def2-TZVPP	Def2-TZVPD	Def2-TZVPPD
Def2-QZVP	Def2-QZVPP	Def2-QZVPD	Def2-QZVPPD

- Pseudo-potenciales:

LP-31G	LP-31G*	LP-31G**	
CEP-4G	CEP-31G	CEP-121G	
LANL1MB	LANL1DZ	LANL2MB	LANL2DZ

Pueden llevar además funciones **difusas** (+ ó ++) y diversas funciones de **polarización** (f, 2d, 3d, 2df, 3df para átomos pesados, y d, 2p, 3p, 2pd, 3pd para el hidrógeno), p.e. 6-31+g(d,p) o 6-31++g(2d,p) o 6-311g(df,pd).

Indicar que para la segunda fila de átomos, 6-311g implica el uso de las bases de MacLean-Chandler (12s,9p) \rightarrow (621111,52111). MC-311G se acepta como un sinónimo de 6-311G. SEC y SHC son sinónimos.

Las bases LANL están formadas por ECPS y bases mínima o doble-zeta para Na-Bi (excepto lantanidos). Para H-Ne se usan las bases STO-3G and D95V.

Así mismo existen funciones base especiales para cálculos especiales, como por ejemplo cálculos de interacción espín-espín.

Según el programa que se utilice, se escriben de una u otra forma

Hay programas con unas interfaces muy agradables, como **Ecce-NwChem: ECCE**

1.4.2. Características de algunas Funciones de Base

En general, las bases se ven en el siguiente formato, este es el caso de una base STO-3G para el oxígeno:

```

O  0
S  3  1.00
    130.709320    0.154328970
    23.8088610    0.535328140
    6.44360830    0.444634540
SP 3  1.00
    5.03315130   -0.999672300E-01    0.155916270
    1.16959610    0.399512830    0.607683720
    0.380389000    0.700115470    0.391957390
****

```

Cada base tiene sus propias características, que suele resumirse en el nombre, así las STO son emulaciones de las funciones de Slater, las N-31G hace separación entre la capa de core y la de valencia **V**; la **p** ó ****** indica que incluyen funciones de polarización, **++** ó **aug** es que añade funciones difusas, **cc** indica que son bases *consistentes correladas*.

Otro ejemplo es el conjunto de funciones de base **6-311++G(3df,3pd)** para el oxígeno:

```

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

```

Tabla 1.1: Tabla con cálculos atómicos con distintos conjuntos de funciones de base, para el Oxígeno.

	STO-3G	3-21G	6-311G	cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ
Oxígeno:					
Func. de Base	5	9	13	30	46
Func. Primitivas	15	15	26	55	75
Integr. bi. calcul.	33	213	775	775+11153	2073+60346
E(UHF)	-73.804150	-74.393657	-74.802496	-74.811756	-74.812982
E(UMP2)	-73.804150	-74.443340	-74.861050	-74.954902	-74.959294
E(UMP4)	-73.804150	-74.449435	-74.869170	-74.973102	-74.977907
cpu time ^a en s.		5.4	5.5	8.3	14.3
^a En un PC AMD Athlon XP 2000+ (cpu MHz=1659), bajo linux Red Hat, Release 9 (kernel 2.4.20-31.9)					

Tabla con cálculos atómicos con distintos conjuntos de funciones de base, para el Oxígeno. UHF, MP4(SDTQ) y B3LYP. (t) es el tiempo de cpu, en segundos, en 12 procesadores Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2670 0 2.60GHz.

Oxígeno:						
Base	NºFunc.	E(UHF)	E(MP4)(t)	E_{corr}^{MP4}	E(B3LYP)(t)	E_{corr}^{B3LYP}
STO-3G	5	-73.804150	-73.804150(21)	0.000000	-74.034862(20)	-0.342915
3-21G	9	-74.393657	-74.449436(25)	-0.055779	-74.660294(29)	-0.340766
6-311	13	-74.802496	-74.869170(23)	-0.066674	-75.084251(24)	-0.340633
6-311++G(3df,3pd)	39	-74.809340	-74.970935(44)	-0.161595	-75.090913(40)	-0.339198
def2SVP	14	-74.720101	-74.836896(21)	-0.116795	-75.000759(27)	-0.340071
def2TZVP	31	-74.815625	-74.975805(37)	-0.160180	-75.096275(33)	-0.339481
def2QZVP	57	-74.818629	-74.993089(34)	-0.174460	-75.100390(57)	-0.339291
aug-cc-pVDZ	23	-74.796601	-74.924665(27)	-0.128064	-75.077162(25)	-0.339170
aug-cc-pVTZ	46	-74.812982	-74.977907(51)	-0.164925	-75.094178(32)	-0.339160
aug-cc-pV6Z	189	-74.818961	-75.001552(2884)	-0.182591	-75.100877(1153)	-0.339185

1.4.3. Pseudo-potenciales

Sólo consideran los electrones de valencia moviéndose en el potencial generado por el núcleo y los electrones del core:

Pasan del Hamiltoniano:

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

al de pseudo-potenciales:

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

Hay varias aproximaciones, la más utilizada es la forma **semi-local** (La habitualmente utilizada):

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

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

o, la **no-local**:

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

siendo f_j un conjunto de funciones gaussianas.

Hay-Wadt MB (n+1) ECP (Effective Core Potentials)

Los pseudo-potenciales de Hay-Wadt (n+1) incluyen una capa extra de electrones más allá de lo que tradicionalmente son disponibles en los pseudo-potenciales. Por ejemplo, en el potasio los electrones 3s y 3p no se incluyen en el core, como estarían en otros ECP. Este conjunto se deriva de los exponentes y los coeficientes contraídos dados en el artículo de Hay-Wadt y fueron obtenidos directamente de P. J. Hay.

Los elementos más allá del Kr incluyen las correcciones relativistas de 1-electrón de Darwin y de la masa-velocidad, en sus definiciones.

Hay-Wadt (n+1) ECP VDZ Basis Sets (Pt 78 = 60 core + 18 val.-5s2,5p6,5d9,6s1)

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

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

Effective Core Potentials

PT-ECP 4 60
g potential
5

1	728.93940560	-0.16192680			
2	320.65678000	-1320.28738520	2	36.41187910	343.55111160
2	52.86801740	-298.31781350	2	5.69854080	119.49117860
2	12.02801280	-87.58370650	d-g potential		
2	3.52389130	-8.14932740	5		
s-g potential			0	249.56507630	2.93436780
6			1	126.66785850	59.33065710
0	409.44373580	2.73342180	2	63.14305860	452.44451940
1	274.54192310	59.70243290	2	17.90594700	210.47694790
2	127.56585700	891.45895500	2	4.22393730	58.62541120
2	32.90366310	368.44676560	f-g potential		
2	5.05938800	238.02630900	5		
2	4.15065560	-107.05564540	0	121.81587990	3.95342530
p-g potential			1	60.87570300	53.85551820
4			2	31.47671470	247.43051330
0	466.17288920	1.88785680	2	9.88117510	127.81879760
1	120.78882590	76.01386290	2	2.73198740	15.37720460

LANL2DZ ECP

CRENBL ECP

Estos ECPs se llaman también "consistentes en forma", porque mantienen la forma de los orbitales atómicos en la región de valencia.

CRENBS ECP**Stuttgart Dresden ECP (Martin/Sundermann Stuttgart Relativistic)**

	As 4S	Bi 4S	Se 3P	Pt 3D
CEP-4G ¹ (a-b)	-6.05221935 (8 20 4.4)	-5.32921820 (8 20 4.4)	-9.13476476 (8 20 4.4)	-118.835743507 (34 58 5.2)
CEP-31G ² (a-b)	-6.05221935 (8 20 4.4)	-5.32921820 (8 20 4.4)	-9.13476476 (8 20 4.4)	-118.835743507 (34 58 5.2)
CEP-121G ³ (a-b)	-6.05221935 (8 20 4.4)	-5.32921820 (8 20 4.4)	-9.13476476 (8 20 4.4)	-118.835743507 (34 58 5.2)
lanl1mb (a)	-5.95613420* (4 12 4.3)	-5.30857666* (4 12 4.5)	-9.01032195* (4 12 4.5)	-26.2377433601* (9 30)
lanl2mb ⁴ (a-b)	-5.95613420* (4 12 4.3)	-5.30857666* (4 12 4.5)	-9.01032195* (4 12 4.5)	-118.223636640 (13 44 5.0)
lanl1dz (a)	-5.95614520 (8 12 4.4)	-5.30857716 (8 12 4.3)	-9.01107610 (8 12 4.3)	-26.2381998709 (18 30)
lanl2dz ⁵ (a-b)	-5.95614520 (8 12 4.4)	-5.30857716 (8 12 4.3)	-9.01107610 (8 12 4.3)	-118.226796682 (22 44 5.0)
SDD ⁶ (a-b)	-6.03718011 (8 16 4.3)	-5.26383709 (14 22 4.8)	-9.12848351 (11 19 4.3)	-118.389203850 (39 65 5.4)
HPCRE-4 ⁷ (a)	-6.05226370* (4 12)		-9.14011774* (4 12)	-26.1680308096* (9 36)
HPCRE-9 ⁸ (b)	-111.645120* (9 32 2.6)	-70.6267388* (9 54 2.7)	-131.385395* (9 32 2.6)	-118.727286149 (10 45 2.7)
SBKJC-VDZ ⁹ (a-b)	-6.05221935 (8 20 4.4)	-5.32921820 (8 20 4.4)	-9.13476476 (8 20 4.4)	-118.834887959 (31 58 5.3)
CRENBL-ecp ¹⁰ (b)	-111.645755 (32 36 5.0)	-70.4677339 (32 36 5.0)	-131.3868232 (32 36 5.0)	-118.728908687 (40 44 5.4)
(a)	$4s^2 4p^3 (4\alpha 1\beta)$	$6s^2 6p^3 (4\alpha 1\beta)$	$4s^2 4p^4 (4\alpha 2\beta)$	$5d^9 6s^1 (6\alpha 4\beta)$
(b)	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	$5d^{10} 6s^2 6p^3$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^6 5d^9 6s^1$
(*)	Un sólo ciclo. (Func. Base	Primitivas	time)	

1.4.4. Error de superposición de bases (BSSE).

Un tema importante relacionado con las bases es el error de superposición de bases (BSSE). La exposición del problema y algunos ejemplos, se puede ver en The Basis Set Superposition Error.

Todas las bases **están truncadas**, carecen de la suficiente flexibilidad y no reproducen correctamente la correspondencia entre los cálculos atómicos y los moleculares.

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

Con las bases atómicas $\{\chi_A\}$ y $\{\chi_B\}$, para el cálculo de AB , utilizaremos una base $\{\chi_A + \chi_B\}$, por lo que el sistema AB estará mejor descrito que los sistemas individuales A y B .

La forma más usual de corregir parcialmente este error, o por lo menos de considerarlos es el método de Boys y Bernardy *counterpoise method*, que consiste en realizar los cálculos de los átomos con la base completa de la molécula.

```
# HF/LANL2DZ Counterpoise=2 NoSymm Opt
```

```
HBr + HF, optimization with counterpoise correction using ECP basis
```

```
0 1 0 1 0 1
H(Fragment=1)  0.00000000  0.00000000  0.58022808
Br(Fragment=1) 0.00000000  0.00000000 -0.83659185
F(Fragment=2)  0.00000000  0.00000000  2.77788358
H(Fragment=2)  0.00000000  0.00000000  3.69953441
```

Tabla 1.2: Para un cálculo MP4 del sistema OH-H, con $R_e=0.958 \text{ \AA}$ y $\alpha(\text{HOH})=104.4776^\circ$

Base	Nº F. Base	BSSE (u.a.)
STO-3G	7	0.032823
3-21G	13	0.015743
6-311G	19	0.006293
def2SVP	24	0.008454
def2TZVP	43	0.001652
def2QZVP	117	0.001446
cc-pVTZ	58	0.003803
aug-cc-pVTZ	92	0.001861
cc-pVQZ	115	0.001698
aug-cc-pVQZ	172	0.000889

1.5. Correlación electrónica

Veamos algo más sobre el concepto de energía de correlación. Lowdin la define como la diferencia entre la energía exacta-no relativista y la Hartree-Fock, y Sinanoglu, en 1964, divide la energía de correlación en dinámica y no-dinámica:

La correlación **dinámica** proviene del hecho de sustituir el término interelectrónico

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

del Hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, por un campo promedio. Es decir, está relacionada con la probabilidad de que los electrones se aproximen entre sí, por lo que también se conoce como de **corto rango**. El término

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

genera alrededor de cualquier electrón una región en la cual la probabilidad de encontrar dos electrones simultáneamente es nula (el ya mencionado hueco de Coulomb). Este efecto no es tenido en cuenta por el método Hartree-Fock, si bien al ser la función de onda Hartree-Fock antisimétrica, debido al principio de exclusión de Pauli, tampoco podremos encontrar dos electrones del mismo espín en la misma posición simultáneamente (el hueco de Fermi).

La correlación **no-dinámica**, también conocida como de **largo rango**, tiene su origen en el hecho de que el método Hartree-Fock es un método inherentemente monodeterminantal y, por tanto, resulta inadecuado para describir situaciones en las que hay varias configuraciones que están degeneradas o que tienen energías muy próximas entre sí.

De todos los métodos post-Hartree-Fock que intentan estimar en mayor o menor medida la energía de correlación, el método de interacción de configuraciones (simples y dobles (CISD) es el más utilizado) es el único de tipo variacional y, por tanto, el único para el que conocemos el signo del error que cometemos.

1.6. Funciones de onda multideterminantales

1.6.1. Interacción de Configuraciones

En la mayoría de los casos no es posible expresar la función de onda exacta del sistema como un único determinante de Slater y se puede ver en el caso del estado excitado del Helio singulete (y en general para cualquier singulete de capa abierta), para el cual necesariamente debemos emplear una combinación lineal de dos determinantes con ciertos coeficientes.

La base del método de interacción de configuraciones (CI) es desarrollar la función de onda como una combinación lineal, con coeficientes variables, de un gran número de determinantes de Slater.

¿Cómo se seleccionan estos determinantes de Slater? La respuesta a esta pregunta nos lleva a los conceptos de excitación y configuración electrónica.

Supongamos que nos encontramos ante un sistema de capa cerrada cualquiera con N electrones. Cuando seleccionamos nuestro conjunto de funciones de base, como vimos antes, aún la opción más pequeña (base mínima) usualmente tiene más funciones de base que las que están ocupadas por los electrones (la única excepción sería que usáramos una base mínima para un sistema con configuración de gas noble). Consecuentemente, habrá un cierto número de orbitales moleculares, que surgen de la solución Hartree-Fock, que no estarán ocupados por electrones en el estado fundamental del sistema. Estos orbitales reciben el nombre de orbitales virtuales.

Cada una de las posibles ocupaciones de los N electrones en los M orbitales moleculares ($M > N$) recibe el nombre de configuración electrónica y está representado por un determinante de Slater.

Si ahora, conservando los mismos orbitales moleculares que hemos obtenido del cálculo, promovemos un único electrón desde un orbital ocupado \mathbf{i} a uno desocupado \mathbf{a} . Nótese que el electrón se promueve **conservando su orientación de espín**, de tal manera que el espín total de esta nueva configuración electrónica es el mismo que el de la configuración de partida. Lo que hemos hecho para conseguir esta nueva configuración electrónica es lo que se conoce como una excitación simple.

Evidentemente, para un conjunto de N electrones y M orbitales existe un número finito de tales posibles excitaciones simples. Si la configuración electrónica de capa cerrada es efectivamente el estado fundamental del sistema (lo cual no es siempre necesariamente cierto), entonces la energía de todas las configuraciones simplemente excitadas es siempre mayor que la de la configuración de capa cerrada.

Podemos excitar un segundo electrón del sistema para obtener una configuración doblemente excitada. Los dos electrones excitados pueden ir a diferentes orbitales o al mismo. En este último caso tenemos también una configuración electrónica de capa cerrada, como la de partida, pero de mayor energía, por lo cual representa (en principio) un estado excitado del sistema. Finalmente, nada impide que tengamos también excitaciones triples, cuádruples, etc. El límite superior al tipo de excitaciones posibles estará dado únicamente por el número de electrones y el número de orbitales virtuales.

El método de interacción de configuraciones completo (i.e., **full CI**) se basa en expresar la función de onda del sistema como una combinación lineal de todas las configuraciones electrónicas posibles del sistema, es decir

$$\begin{aligned}
 \Psi_{full-CI} &= C_0 \Psi_0 \quad (\text{configuración de referencia}) \\
 &+ \sum_i^a C_i^a \Psi_i^a \quad (\text{excitaciones simples}) \\
 &+ \sum_{ij}^{ab} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (\text{excitaciones dobles}) \\
 &+ \sum_{ijk}^{abc} C_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} \quad (\text{excitaciones triples}) \\
 &+ \dots \quad (\text{etc})
 \end{aligned} \tag{1.51}$$

Los coeficientes de la combinación lineal se optimizan empleando nuevamente el teorema variacional, de la misma forma que se optimizaban los coeficientes de los orbitales moleculares en el método LCAO.

La solución de $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ me proporcionará todos los estados y sus energías para este sistema. (Ver la fig 7.4, pag 201 de [10] sobre la estructura de una matriz CI)

Normalmente, la matriz $\langle \hat{H} \rangle$ tendrá la característica de contener muchos "ceros", bien por el teorema de Brillouin, bien por las reglas de Slater:

$$\langle \hat{H} \rangle = \begin{pmatrix}
 \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \{0\} & \{ \langle \Psi_0 | \hat{H} | D_{ij}^{ab} \rangle \} & \{0\} & \{0\} & \dots & \{0\} \\
 \{0\} & \{ \langle S_i^a | \hat{H} | S_i^a \rangle \} & \{ \langle S_i^a | \hat{H} | D_{ij}^{ab} \rangle \} & \{ \langle S_i^a | \hat{H} | T_{ijk}^{abc} \rangle \} & \{0\} & \dots & \{0\} \\
 \{ \langle D_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \} & \{ \langle D_{ij}^{ab} | \hat{H} | S_i^a \rangle \} & \{ \langle D_{ij}^{ab} | \hat{H} | D_{ij}^{ab} \rangle \} & \{ \langle D_{ij}^{ab} | \hat{H} | T_{ijk}^{abc} \rangle \} & \{ \langle D_{ij}^{ab} | \hat{H} | Q \rangle \} & \dots & \{0\} \\
 \{0\} & \{ \langle T_{ijk}^{abc} | \hat{H} | S_i^a \rangle \} & \{ \langle T_{ijk}^{abc} | \hat{H} | D_{ij}^{ab} \rangle \} & \{ \langle T_{ijk}^{abc} | \hat{H} | T_{ijk}^{abc} \rangle \} & \{ \langle T_{ijk}^{abc} | \hat{H} | Q \rangle \} & \dots & \dots \\
 \{0\} & \{0\} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots
 \end{pmatrix}$$

La función $\Psi_{full-CI}$ da la solución exacta de la ecuación de Schrödinger electrónica en la base considerada, pero tiene el gran inconveniente de que sólo es practicable para sistemas pequeños (esto es, con pocos electrones y/o pocos orbitales virtuales). Esto es debido al crecimiento combinatorio de la cantidad de términos con el nivel de excitación.

Así, se podría construir y resolver el problema CI para una base pequeña, aunque queda el problema de que al construir la función CI, me aparecen no sólo simples y dobles excitaciones, sino tantas posibles excitaciones como electrones tenga el sistema.

Una forma usual de disminuir el tamaño de la CI es considerar únicamente algunas de todas las posibles excitaciones. Esto es lo que se conoce como CI truncada o limitada, cuyo ejemplo más frecuente es la CI que incluye únicamente excitaciones simples y dobles (**CISD**). En este caso, tenemos simplemente

$$\Psi_{CISD} = \Psi_0 + \sum_{i,a} C_i^a \Psi_i^a + \sum_{ij,a,b} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \tag{1.52}$$

El truncamiento del desarrollo $\Psi_{full-CI}$ en la forma Ψ_{CISD} o cualquier otra forma que no incluya todas las posibles excitaciones (i.e., que no sea full-CI) conduce a un error que, en inglés, se conoce como **size consistency**³ y que podríamos llamar en español

³Size extensivity: Se refiere al correcto escalado lineal de un método con el número de electrones. HF, MBPT, CC y full-CI son size-extensive, CI truncados no. Si es size-extensive, es size-consistent, pero la autoconsistencia tiene el requisito de la correcta fragmentación

consistencia de tamaño. Básicamente, lo que sucede es que la energía CISD (o cualquier CI truncada) de un sistema de N subsistemas idénticos no es igual a la suma de las N energías CISD de cada uno de los subsistemas. En particular, la energía de correlación por monómero calculada usando CISD para un sistema de N monómeros guarda la siguiente relación con la energía de cada monómero individual

$$E_{corr}^{total}(CISD) = \sqrt{N} E_{corr}^{monomero}(CISD)$$

en lugar de la relación lineal que debería tener si el cálculo fuera consistente con el tamaño del sistema. Existen métodos que permiten corregir este problema, entre los cuales el más usado es el método CI cuadrático (QCISD), que se deriva del CISD, incluyendo los términos de mayor orden que incluye el CCSD, aunque no todos. Esto hace que sea de coste similar al CCSD y los resultados también son análogos, por lo que casi es más coherente utilizar CCSD que QCISD.

Los métodos CI en general no son los más utilizados en el cálculo rutinario de la energía de correlación por varias razones. Fundamentalmente, estas razones son:

La falta de consistencia de tamaño.

La convergencia del desarrollo CI es muy lenta, por lo cual la cantidad de energía de correlación que se recupera con los tratamientos más simples es pequeña.

Es un método costoso, porque para el cálculo de la energía (que en el caso CISD se representa como

$$E_{CISD} = E_{HF} + \sum_{i < j} \sum_{a < b} C_{ij}^{ab} [(ij|ab) - (ia|jb)] \quad (1.53)$$

(donde i,j son orbitales ocupados y a,b orbitales virtuales) necesita el cálculo de las integrales moleculares, que a su vez están relacionadas con las integrales sobre funciones de base en la forma

$$(ij|ab) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{i\mu} C_{j\nu} C_{a\lambda} C_{b\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (1.54)$$

Esta transformación (conocida como transformación de cuatro índices) es sumamente costosa en tiempo de computadora, por lo cual todo el método se encarece notablemente.

Ver la página de C. David Sherrill del Center for Computational Quantum Chemistry en University of Georgia:

<http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/>

Sobre la corrección de Davidson, que estima el valor de la corrección perturbativa hasta las cuádruples excitaciones (QCISD):

<http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/davidcorr/davidcorr.html>

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

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

No debemos olvidar el método CI que sólo consideran las simple-excitaciones (CIS), que por el teorema de Brillouin no mejorarán la energía del estado fundamental,

Método	H ₂ O	2 H ₂ O a 25 Å	Diferencia
HF	-75.961025	-151.922045	0.00000
MP2	-76.162108	-152.324211	0.00000
MP3	-76.169076	-152.338148	0.00000
MP4	-76.174329	-152.348654	0.00000
CISD	-76.163652	-152.309181	0.01812
CCSD	-76.171715	-152.343426	0.00000
CCSD(T)	-76.174693	-152.349382	0.00000
$\Delta E_{Davidson} = (1 - C_0^2)\Delta E_{CISD} = -0.005061$ (H ₂ O)			
$\Delta E_{Davidson} = (1 - C_0^2)\Delta E_{CISD} = -0.016835$ (2H ₂ O)			
CISDTQ = -152.32 \approx -152.309181 - 0.016835 = -152.326016			

Tabla 1.3: Energías de una y dos moléculas de agua 25 Å, con la geometría: ángulo HOH= 104.5 y R_e=0.957 Å. Base Def2-SVP.

pero que me puede servir para el cálculo de estados excitados.

$$|\Psi_{CIS}\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r|\Psi_a^r\rangle$$

Podemos hacernos una idea de los resultados CI, analizando los resultados que presentan Helgaker et al. (pag 183 de ref. [11]), para el H₂O a dos distintas distancias OH:

	R=R _{ref}		R=2·R _{ref}	
	E-E _{FCI}	W	E-E _{FCI}	W
RHF	0.217822	0.941050	0.363954	0.589664
CISD	0.012024	0.998047	0.072015	0.948757
CISDT	0.009043	0.998548	0.056094	0.959086
CISDTQ	0.000327	0.999964	0.005817	0.998756
CISDTQ5	0.000139	0.999985	0.002234	0.999553
CISDTQ56	0.000003	1.000000	0.000074	0.999993
E _{RHF}	-76.024038		-75.587711	
E _{FCI}	-76.241860		-75.951667	

Tabla 1.4: Diferencias de energía respecto a la FCI, calculadas con la base cc-pVDZ, para el H₂O, a dos geometrías, con ángulo HOH= 110.565 y R_{ref} = 1.84345 a₀. W es el peso de las funciones CI truncadas en la FCI.

1.6.2. Métodos Perturbativos o perturbacionales

El método posiblemente más popular para el cálculo de la energía de correlación, hasta la utilización masiva de los funcionales de la teoría del Funcional de la Densidad, está basado en la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (MBPT) y sus realizaciones concretas. La idea general en la teoría perturbacional es que el Hamiltoniano puede dividirse en dos partes, en la forma

$$H_{exacto} = H_0 + \lambda H_1 \quad (1.55)$$

donde H_0 es el operador de nuestro sistema de referencia, cuya energía es la energía Hartree-Fock y cuya solución es la función de onda Hartree-Fock

$$H_0 \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)} \quad E^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | H_0 | \Psi^{(0)} \rangle \quad (1.56)$$

mientras que el operador H_1 , multiplicado por un cierto parámetro λ que finalmente haremos igual a 1, es la perturbación, que suponemos pequeña respecto al operador de orden cero (y que será, en el caso que consideramos, la correlación electrónica). A continuación entonces podemos expresar tanto la energía como la función de onda del Hamiltoniano exacto (i.e., el que incluye la correlación) como una serie en potencias del parámetro λ

Introduciendo estas expresiones en la ecuación de Schrödinger e igualando término a término los coeficientes de las distintas potencias obtenemos las ecuaciones que nos permiten obtener las correcciones perturbativas pertinentes.

Esto sirve para cualquier perturbación. Cuando H_0 es el operador de Fock, la concreción de la MBPT planteada en las ecuaciones anteriores recibe el nombre de teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MPPT) y es el método más comúnmente empleado para calcular la energía de correlación. En particular, la MPPT de segundo orden, que recibe el nombre de MP2 está programada en forma tal en la mayor parte de los programas de cálculo que su evaluación es hoy en día muy rápida. En el caso de MP2, la energía de correlación toma la forma

$$E_{corr}^{MP2} = \sum_{i,j,a,b} \frac{2\langle ia|jb\rangle - \langle ib|ja\rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \langle ia|jb\rangle = \sum_{i,j,a,b} \frac{2\langle ij|ab\rangle - \langle ij|ba\rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \langle ij|ab\rangle \quad (1.57)$$

donde en el numerador participan las integrales sobre orbitales moleculares mientras que el denominador es una combinación lineal de las energías orbitales.

Los métodos perturbacionales presentan la ventaja sobre la CI de ser consistentes respecto al tamaño del sistema, por lo cual son particularmente útiles para estudiar la energía de correlación en complejos moleculares respecto a sus componentes. Tiene, sin embargo, dos tipos de problemas. Por una parte, los métodos MBPT no son variacionales, por lo cual no convergen monotónicamente hacia la energía real del sistema, sino que puede estar por encima o por debajo de la misma (normalmente puede darse que las correcciones de orden superior tengan signo opuesto a las correcciones de orden inferior). Por otra parte, la convergencia de la serie MBPT puede variar mucho de sistema a sistema, incluso en casos en que los sistemas estén íntimamente relacionados (isómeros, por ejemplo). Esto hace que no necesariamente el porcentaje de la energía

de correlación recuperado a un nivel determinado sea el mismo en distintos sistemas y puede llevar a notorios errores en la predicción de energías relativas.

Usualmente, el método MP2 se emplea para realizar optimizaciones de geometría. Un cálculo mas exacto de la energía de correlación se realiza usualmente a nivel MP3, MP4 o MP5 (es decir a tercer, cuarto o quinto orden en el desarrollo perturbativo). Son mucho más costosas (en tiempo de computadora) que MP2, especialmente si se incluyen todas las excitaciones hasta cuarto orden, de las cuales las triples son las más costosas. A veces se designa como MP4(SDQ) al método en el cual no se incluyen las excitaciones triples y como MP4(SDTQ) al que incluye todas las excitaciones hasta cuarto orden.

Finalmente, nótese que el desarrollo MPPT puede aplicarse tanto a hamiltonianos RHF (en el caso de capa cerrada) como UHF (para capa cerrada o capa abierta por igual). En el caso de cálculos restringidos de capa abierta (ROHF) no existe una elección única del hamiltoniano de referencia (H_0) y por lo tanto existen varias técnicas alternativas para realizar la MBPT a partir de ellos.

(Ver: Leininger M.L., Allen W.D., Schaefer H.F., Sherrill C.D. (2000). "Is Møller-Plesset perturbation theory a convergent ab initio method?". J. Chem. Phys. 112 (21): 9213-9222).

Veamos unos resultados MP paralelos a los ya vistos con CI, para el H₂O:

	cc-pVDZ			aug-cc-pVDZ	
	R=R _{ref}	R=2·R _{ref}	R ₁ =R _{ref} , R ₂ 3·R _{ref}	R=R _{ref}	R=2·R _{ref}
RHF	-76.0240386	-75.5877113	-75.6808813	-76.0389405	-75.6002312
MP2	-76.2264254	-75.8950057	-76.0037391	-76.2595807	-75.9314538
MP3	-76.2333241	-75.8808395	-76.0459271	-76.2641138	-75.9068279
MP4	-76.2387068	-75.9338987	-76.0941739	-76.2732235	-75.9688048
MP5	-76.2392642	-75.9332675	-76.0957760	-76.2719741	-75.9524374
FCI ^a	-76.2397611	-75.9499394	-76.0604790	-76.2733209	-75.9750710

^a Con Psi4, FC y esféricas (unos 400 s)

Tabla 1.5: Energías MPn, calculadas con Gaussian09 (FC, 5d,7f), para el H₂O, a dos geometrías, con ángulo HOH= 110.565 y R_{ref} = 1.84345 a₀.

1.6.3. Coupled Clusters o Clusters acoplados (CC)

Los métodos de clusters acoplados coupled clusters (CC) tienen una filosofía similar a la de los métodos perturbacionales, pero aquí la función a optimizar es exponencial, en lugar de lineal. Así, en lugar de expresar la función de onda como en la ecuación (1.51) lo hacemos en la forma

$$\Psi_{cc} = e^T \Psi_0 = \left(1 + T + \frac{1}{2!} T^2 + \frac{1}{3!} T^3 + \dots \right) \Psi_0 \quad (1.58)$$

donde el operador T es una suma de operadores de cluster

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots \quad (1.59)$$

Cada operador de cluster T_i aplicado a la función de onda de referencia provoca todas las excitaciones de orden i , por lo cual, por ejemplo, la aplicación del operador T_2 genera todas las configuraciones doblemente excitadas, etc.

No se aplica un método variacional, sólo se resuelve:

$$H|\Psi_{CC}\rangle = E_{CC}|\Psi_{CC}\rangle$$

$$e^{-T}He^T|\Psi_{CC}\rangle = e^{-T}E_{CC}|\Psi_{CC}\rangle = E_{CC}e^{-T}|\Psi_{CC}\rangle = E_{CC}|\Psi_{HF}\rangle$$

$$E_{CC} = \langle \Psi_{HF} | e^{-T}He^T | \Psi_{HF} \rangle = \langle \Psi_{HF} | He^T | \Psi_{HF} \rangle$$

Donde ahora se trunca la exponencial

$$(1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \dots)$$

y también

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots$$

De la misma forma que sucedía con la CI, realizar un tratamiento completo del problema es imposible cuando el sistema no es muy pequeño. De la misma forma que la CI, la función de onda CC puede truncarse en cualquier punto (es decir, a un cierto orden máximo de excitación). Por ejemplo, la función de onda CC más frecuente es la que incluye sólo el operador de dobles excitaciones, en la forma

$$T_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} \hat{t}_{ij} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j \quad (1.60)$$

donde

$$\hat{t}_i \equiv \sum_{\alpha} t_i^{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger} a_i \quad (1.61)$$

$$\hat{t}_{ij} \equiv \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \quad (1.62)$$

con

$$a_p^\dagger |\phi_q \cdots \phi_s\rangle = |\phi_p \phi_q \cdots \phi_s\rangle \quad (1.63)$$

$$a_p |\phi_p \phi_q \cdots \phi_s\rangle = |\phi_q \cdots \phi_s\rangle \quad (1.64)$$

(En general:

$$T_n = \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{ij\dots ab\dots} t_{ij\dots}^{ab\dots} a^\dagger b^\dagger \dots a_i a_j \dots \quad (1.65)$$

Nótese que debido a los productos de operadores, la función de onda CCD contiene los mismos términos que la CI del mismo orden, pero también términos adicionales. En efecto, de la ecuación (1.58) obtenemos

$$\Psi_{CCD} = \Psi_0 \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots \right) \quad (1.66)$$

$$\Psi_{CCD} = \Psi_0 + \sum_{i,j,a,b} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{i,j,k,l,a,b,c,d} t_{ijkl}^{abcd} \Psi_{ijkl}^{abcd} + \dots \quad (1.67)$$

donde los dos primeros términos son los mismos que surgen de un tratamiento CI, pero los términos siguientes están presentes sólo en CCD. Estos términos hacen que CCD, a diferencia de CI, sea consistente con el tamaño del sistema, con lo que elimina uno de los problemas de aquélla. Por otra parte, la expresión anterior también difiere de la que se obtendría empleando teoría de perturbaciones, pues en CCD se considera la suma de las dobles excitaciones a orden infinito, incluyendo de hecho cuádruple excitaciones, etc. Consecuentemente, la energía CCD recupera mucha más energía de correlación que la MP2, por ejemplo, y converge mucho más rápidamente que esta serie.

En este caso, las ecuaciones de acoplamiento son:

$$0 = \langle \Phi_i^a | \hat{H} (1 + \hat{T}_2) | \Phi_{HF} \rangle \quad (1.68)$$

$$0 = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \right) | \Phi_{HF} \rangle \quad (1.69)$$

El único defecto grave de CC respecto a MPn es que resulta mucho más costosa de calcular, por lo cual las optimizaciones de geometría usando CCD, por ejemplo, son mucho menos frecuentes en la literatura que las obtenidas usando MP2.

Ver: <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/sahan-cc-2010.pdf> .

Para un cálculo CCSD tendremos sólo el acoplamiento con simples y dobles, y el resto de los términos se anularán, quedándonos dos conjuntos de ecuaciones acopladas y no lineales:

$$0 = \langle \Phi_i^a | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 \right) | \Phi_{HF} \rangle \quad (1.70)$$

$$0 = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 + \frac{1}{4!} \hat{T}_1^4 \right) | \Phi_{HF} \rangle \quad (1.71)$$

Debido al aumento de su complejidad, a partir del nivel CCSD, surgen una gran cantidad de tratamientos aproximados, entre los que destacan los efectuados con las triples excitaciones

CCSDT, CCSD[T], CCSD(T), CCSDT-n Así, el método CCSDT es muy costoso, por lo que suelen utilizar los aproximados:

CCSD(T), como la energía CCSD más una estimación de las triples:

$$\Delta E_{CCSD[T]} = \langle \Psi_{HF} | \hat{T}_2 \hat{V} \hat{T}_3^2 | \Psi_{HF} \rangle$$

$$CCSD(T) = CCSD[T] + \langle \Psi_{HF} | \hat{T}_1 \hat{V} \hat{T}_3^2 | \Psi_{HF} \rangle$$

También es conveniente indicar que existen otros métodos coupled Clusters con más aproximaciones (Menos necesidad de calcular tantas integrales), los CCn.

Método	Energía		tiempo
	$R=R_{ref}$	$R=2 \cdot R_{ref}$	
RHF	-76.0240385	-75.5877113	
CC2	-76.2296059	-75.9145119	0.5 s
CCSD	-76.2381164	-75.9296328	1. s
CC3	-76.2412740	-75.9528090	7.2 s
CCSD(T)	-76.2412018	-75.9554852	1. s
CCSDT	-76.2413670	-75.9530698	12 s
CC4	-76.2418754	-75.9532675	122 s
CCSDT(Q)	-76.2418729	-75.9533325	33 s
CCSDTQ	-76.2418413	-75.9516351	145 s
CCSDTQP	-76.2418575	-75.9516455	5631 s
FCI ^a	-76.2418601	-75.9516669	12062 s

^a Con Psi4, Full y esféricas

Energías CC, calculadas con la base cc-pVDZ, con Cfour-MRCC, full electrons, para el H₂O, a dos geometrías, HOH= 110.565 y $R_{ref} = 1.84345 a_0$.

Etileno, variación con las Bases:

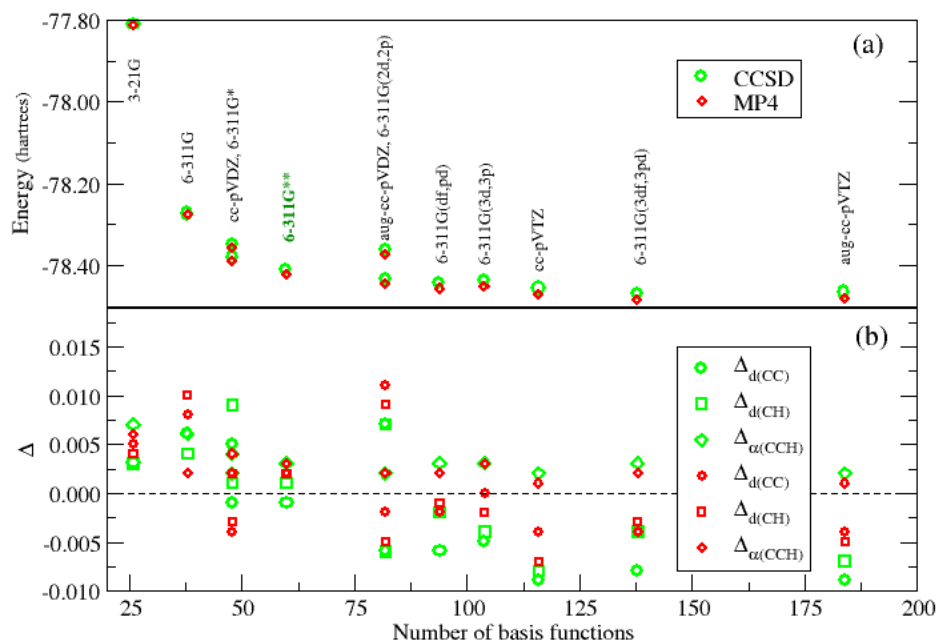


Figura 1.1: a) Energy (in hartrees) and b) Errors in the optimized geometry respect to ex- perimental data[12], for ethylene, versus number of basis functions. Optimized geometry calculations with CCSD and MP4.

Método	Energía (CCn)	Tiempo (CCn)
HF	-78.053914	10''
MP2	-78.381568	35''
MP3	-78.406276	60''
MP4	-78.421513	82''
MP5	-78.421628	70'
CCSD	-78.411101 (-78.384761)	2.2'[13.2'] (6''[16''])
CCSD[T]	-78.423379	
CCSD(T)	-78.423006	2.8'
CCSDT	-78.423471 (-78.423406)	186' (25')
CCSDT[Q]	-78.423649	
CCSDT(Q)	-78.424104	604'
CCSDTQ	-78.424072 (-78.42408)	1500' [8493'] (6000')

Tabla 1.6: Energías del Etileno Base 6-311G**. Geometría optimizada al nivel CCSD. Cálculos en G09, Cfour-MRCC, full y sobre Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2670 0 @ 2.60GHz

1.6.4. Métodos multi-configuracionales

Según Valera Veryazov, Lund University, Sweden

La función Full CI (con una base ilimitada) es exacta, recordad que

$$\Psi_{CI} = \sum_K C_K \phi_k$$

donde ϕ_K una función antisimétrica de N-electrones

Pero ¿cómo es de grande esta suma? Si el numero de orbitales es n , el número de electrones N y el espín es S , el número de configuraciones de funciones de estado (CSF) es

$$K_{n,N,S} = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{\frac{N}{2}-S} + \binom{n+1}{\frac{N}{2}+S+1}$$

Si se hace el cálculo para N electrones en n orbitales, con $N = n$, y con espín 0, aparecen los siguientes números de configuraciones:

2	3
4	20
6	175
8	1764
10	19404
12	226512
14	2760615
16	34763300
18	449141836
20	5924217936
22	79483257308
24	1081724803600
...	
48	81528782754899118132297728
50	1205564663340194413152305152
...	
100	39526543784136344338113583654697013219610000000000000000

Vamos, que es carísimo y se puede optar por otros métodos más intuitivos, más elaborados, y menos costosos.

Los métodos multi-configuracionales implican la optimización simultánea de los orbitales moleculares dentro de las configuraciones electrónicas consideradas en un desarrollo del tipo CI, y de los coeficientes del propio desarrollo.

El caso más conocido de método multi-configuracional es el llamado SCF multiconfiguracional (MCSCF). En este método se seleccionan ciertas configuraciones electrónicas (i.e., determinantes de Slater) formados en base a una cierta configuración de referencia. Usualmente estos determinantes se seleccionan en base a una cierta “intuición química” ya que, obviamente, el tamaño del cálculo a realizar lo hace impracticable más allá de ciertos límites. A continuación, se optimizan, utilizando el teorema variacional, los coeficientes de la combinación lineal de determinantes, pero, simultáneamente, en cada

ciclo se reoptimizan los coeficientes de los orbitales moleculares individuales en lugar de dejarlos fijos a sus valores HF (tal como se hace en la CI).

La función de onda MCSCF es muy útil para eliminar los problemas que surgen de la correlación no dinámica, i.e., problemas de disociación, en general. Una forma popular de elegir los determinantes que participan en la MCSCF es realizar lo que se conoce como SCF completo en el espacio activo (complete-active-space SCF, CASSCF). En este caso los determinantes se eligen de forma que se incluyan todas las excitaciones posibles dentro de un subespacio del número total de orbitales, que se conoce con el nombre de “espacio-activo”. La determinación de los orbitales a incluir dentro de este espacio activo dependerá del problema y la precisión que queramos.

Este método ha sido desarrollado por Roos y colaboradores.

En general, el número de configuraciones que se pueden formar para una distribución de m electrones en n orbitales es:

$$N = \frac{n!(n+1)!}{\left(\frac{m}{2}\right)! \left(\frac{m}{2}+1\right)! \left(n-\frac{m}{2}\right)! \left(n-\frac{m}{2}+1\right)!}$$

(En la página 119 de ref.[2] podéis ver una variante del CASSCF, el denominado RASSCF, que es otra forma de generar las configuraciones en una ventana de OMs activos.)

Lo usual es resolver el problema MCSCF según el esquema de Roos en “dos pasos” (Roos BO (1983) In: Diercksen GHF, Wilson S. eds. *Methods in computational molecular physics*. Reidel, Dordrecht, Holland, pp 161-187). Es decir, se hace por separado la optimización de los coeficientes CI y la de los orbitales.

Los coeficientes CI se obtienen por un CI convencional. Se considera que

$$\Psi^{(n)} = \sum_a C_a^{(n)} \Phi_a$$

donde el superíndice (n) corresponde a la enésima raíz de la ecuación secular:

$$|H_{ab} - E\delta_{ab}| = 0 \quad / \quad H_{ab} = \langle \Phi_a | H | \Phi_b \rangle$$

y Φ_a se puede escribir formalmente como :

$$\Phi_a = \sum_t u_{at} \Phi_t$$

donde Φ_t es un determinante de Slater escrito como:

$$\Phi_t = |n_1^t, n_2^t, \dots, n_m^t \rangle$$

con n_i^t son los números de ocupación (con un valor de 0 ó 1) de los espín-orbitales i y u_{at} son los coeficientes de acoplamiento por simetría, del estado representado por $\Psi^{(n)}$.

La presunción básica de la teoría MCSCF es que si uno sabe escoger la descripción correcta para los orbitales, muchos de los aspectos químicos y físicos importantes de un sistema dado, están representados por una función de onda que consiste en unos pocos términos.

Estos términos, las configuraciones, no sólo mejoran la energía total, sino también la de los procesos físicos y químicos asociados con los cambios de la función de onda.

El criterio para elegir los mejores orbitales es la minimización de la energía, y si consideramos que

$$E_{tot} = \sum_{a,b} C_a^{(n)} C_b^{(n)} E_{ab}$$

la consideración de mínimo, sujeto a las restricciones de ortonormalidad de los orbitales, nos lleva las ecuaciones de Fock:

$$F_i \phi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \phi_j$$

pero este F_i es distinto del operador de Fock que obteníamos cuando utilizábamos una función monodeterminantal (o mono-configuracional), ahora nos aparecen unas expresiones más complejas, que vamos a obviar, y finalmente, se puede mostrar que

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_i \langle i | n_i h + F_i | i \rangle$$

donde

$$n_i = \sum_a n_{ia} C_a^2$$

y n_{ia} es el número de ocupación del orbital i en la configuración Φ_a .

El problema es que las ecuaciones MCSCF (ver p.e. A.C. Wahl and G. Das en *Methods of Electronic Structure Theory*, H.F. Schaefer III (Ed.), Plenum, New York 1911, pag. 51)) es más complejo que el visto para las soluciones SCF del modelo Hartree-Fock.

La solución de la ecuaciones de Fock se suelen resolver en forma iterativa, utilizando un procedimiento de minimización de Newton-Raphson, donde la energía se expande en serie de Taylor, respecto a los parámetros variacionales, y las ecuaciones se resuelven iterativamente. (Hessian(x) $\delta(x) = -\text{gradiente}(x)$)

Cada iteración de MCSCF consiste en los pasos siguientes:

1. Transformación de los integrales en la base de los orbitales atómicos a la base de orbitales moleculares.
2. Generación de la matriz del Hamiltoniano y optimización de los coeficientes CI (diagonalización de H).
3. Generación de las matrices de densidad de primer y segundo orden.
4. Mejora de los orbitales moleculares (formación del gradiente y del hessiano de los orbitales y resolución de las ecuaciones de Newton-Raphson).

La formulación MCSCF permite obtener soluciones tanto del estado fundamental como de estados excitados.

Otra forma de MCSCF es la conocida con el nombre de enlace de valencia generalizado (generalized valence bond, GVB) desarrollado por Goddard y colaboradores.

En este caso el MCSCF es realizado incluyendo un número muy pequeño de configuraciones electrónicas, con el propósito de describir bien un estado electrónico que es inherentemente multiconfiguracional (como un singulete

de capa abierta, por ejemplo) o la disociación homolítica de un enlace. El nombre surge porque usualmente las configuraciones electrónicas a incluir se seleccionan mediante un análisis de enlace de valencia de las distribuciones electrónicas.

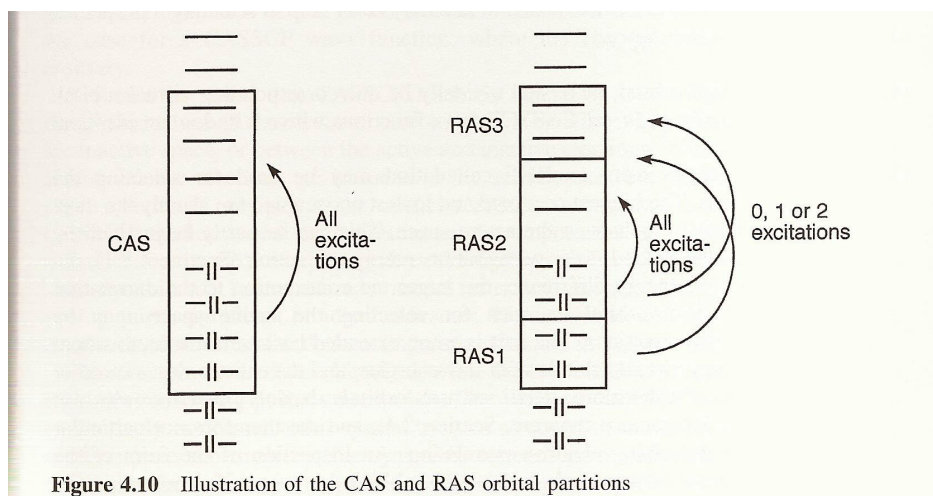
Más común es la utilización de una partición de orbitales que mantenga el sentido físico del problema y minimice los cálculos (aunque se complique un poco el planteamiento). Es la distribución RAS (Espacio Activo Restringido).

Se suele dividir el espacio activo en tres espacios, Ras I, Ras II y Ras III, lógicamente el límite inferior lo marca Ras I y el superior Ras III.

En GAMESS, Al dividir el espacio activo total en múltiples subespacios, y al especificar un conjunto de electrones que ocupan cada subespacio, la mayoría del total de CI efecto puede ser incluido. opción ORMAS genera un full CI en cada subespacio, tomando el producto de cada pequeña full CI para generar la lista determinantes.

El Gaussian la opción RAS=(a,b,c,d), permite hasta a huecos (excitaciones de Ras I a Ras II y Ras III) en b orbitales de Ras I y crear c partículas en d orbitales de Ras III (es decir excitaciones de Ras I o Ras II a Ras III), con lo que el mínimo número de electrones en Ras II es $2b - a$.

Si se hace un CAS, se indica solamente el número de electrones y el de orbitales, en el espacio activo.



Para generar una función MCSCF, debes considerar tu problema en particular, y conocer una primera solución monodeterminantal, para hacer la elección de la ventana apropiada. Muchos programas sugieren la utilización de los orbitales naturales MP2 como punto de partida para un cálculo MCSCF, al menos para cálculos de capa cerrada.

Finalmente debemos mencionar brevemente la existencia de métodos que permiten aplicar una CI no a una única configuración de referencia sino a un conjunto de configuraciones de referencia seleccionadas de tal manera que representen correctamente el proceso químico de interés. Este tipo de procedimiento se conoce con el nombre de CI multireferencia y, usualmente, se concreta en la realización de un cálculo CASSCF o GVB para determinar las configuraciones de referencia importantes en el problema que se estudia, seguido de una CISD incluyendo las configuraciones electrónicas obtenidas de excitar electrones a partir de todas las configuraciones de referencia. Sin necesidad

de meditarlo mucho se advierte que este procedimiento es extremadamente costoso en comparación con los mencionados anteriormente.

1.6.5. Análisis comparativo de los métodos anteriores

En principio, hay que distinguir entre los métodos variacionales, las versiones útiles de Interacción de Configuraciones (CIS, CISD) y los no variacionales, como los perturbativos y Coupled Clusters (MP2, MP3, MP4, MP5, CCSD, CCSD(T)), pero estos últimos si autoconsistentes en tamaño (o quasi lo son), mientras que los primeros no lo son.

También, en principio, los métodos CISD y MP no son iterativos, aunque la diagonalización necesaria en CIs, a veces se resuelva de forma iterativa. En la tabla 4.5 de [2] (pag. 145), se indican las escalas formales respecto al número de funciones de base, que en la práctica suelen mejorar, ya que o bien se han mejorado los algoritmos, o esa dependencia es de una fase del cálculo.

Escala	Métodos CI	Métodos MP	Métodos CC	Nº Átomos \approx
N ⁴	HF	HF	HF	100-500
N ⁵		MP2	CC2	50-100
N ⁶	CISD, QCISD	MP3, MP4(SDQ)	CCSD	20-30
N ⁷		MP4	CCSD(T) CC3	20
N ⁸	CISDT	MP5	CCSDT	3-6
N ⁹		MP6		2-5
N ¹⁰	CISDTQ	MP7	CCSDTQ	2-5

Si bien HF es formalmente M⁴ dependiente, en la práctica prácticamente se lineariza a M¹. MP2 tan sólo es de orden M⁵ en la fase de transformación de integrales atómicas a moleculares, y así sucesivamente. Como resumen reescribo la siguiente escala de complejidad:

$$HF \ll MP2 < CISD < MP4(SDQ) \sim CCSD < MP4(SDTQ) < CCSD(T)$$

Los métodos multireferenciales no son fáciles de clasificar en este orden, ya que su convergencia puede hacer que sean relativamente rápidos, o penosamente lentos.

Un gráfico comparativo de los resultados para el cálculo de la energía de disociación con los métodos MP2, CCSD y CCSD(T) lo tenéis en la fig 9.1, pag. 227 de [13].

Método	Tiempo (s)
HF	0.6
B3LYP	0.7
MP2	0.8
MP3	4
MP4	12
MP5	140
MP6	477
MP7	448
CISD	1.0
QCISD	1.1
CISDTQP	19
CCSD	1.1
CCSD(T)	1.2
CCSDT	3.9
CCSDTQ	89.2
CCSDTQP	4170

Tiempo de cálculo en un ordenador con procesador Intel(R) Xeon(R) Gold 6150 CPU @ 2.70GHz, (sólo un procesador para el Gaussian09 y Psi4). H₂O base cc-pVDZ. Geometría, la de siempre.

1.7. Los métodos del Funcional Densidad

En vez de intentar conocer la función de onda de un sistema, y a partir de ella obtener toda la información posible sobre su estructura, ya desde los comienzos de la Química Cuántica se pensó en utilizar la densidad electrónica, algo que se puede detectar experimentalmente, para con ella obtener esa información estructural de mi sistema, con la ventaja de que la densidad depende únicamente de las tres coordenadas del espacio, mientras que la función de onda depende de las coordenadas de cada una de las N partículas que componen mi sistema.

A pesar de ser un planteamiento antiguo, sólo en los últimos años se ha generalizado su utilización, fundamentada en el teorema de Hohenberg-Kohn y desarrollada a partir de las ecuaciones de Kohn-Sham.

Una buena referencia para ponerse al día es el reciente libro de W. Koch y M.C. Holtthausen [14] y los fundamentos se encuentran muy claramente desarrollados en la tesis de José María Pérez Jordá, Univ. Alicante 1992. En la red podéis ver la dirección <http://www.ccl.net/cca/documents/DFT/dft-overview/dft.html.shtml>, escrita por Jan K. Labanowski, aunque es tal la evolución de los métodos, que está un tanto obsoleta. <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/dft-parrish-2010.pdf> de Rob Parrish.

La idea es que si consideramos que un *sistema* es un *conjunto de N electrones* sujeto a la influencia de su repulsión mutua y a la de un *potencial mono-electrónico* $v(\mathbf{r})$. El operador Hamiltoniano de este sistema será

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (1.72)$$

El potencial $v(\mathbf{r})$ se suele denominar *potencial externo* (externo a los electrones), e incluye el potencial producido por los núcleos de una molécula o cristal. Es evidente que el operador Hamiltoniano (es decir, el sistema de N electrones) queda unívocamente determinado especificando, el número de electrones N , y el operador mono-electrónico $v(\mathbf{r})$.

En primer lugar veamos algunos conceptos previos.

1.7.1. Funcionales

Un funcional es similar a una función, que relaciona una variable x con un valor y , pero donde la cantidad y , en vez de depender de la coordenada x , depende de una (o, en general, más de una) función $\phi(x)$. Más coloquialmente, un funcional es una función cuya variable es otra función. El conjunto de funciones admisibles \mathcal{F} constituye el *dominio* del funcional $F[\phi]$.

De acuerdo con lo anterior, *la energía de un sistema es un funcional de la función de onda*,

$$E = E[\Psi] = \int \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{H} \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (1.73)$$

El dominio del funcional $E[\Psi]$ es el espacio de Hilbert de funciones antisimétricas con cuadrado integrable.

La minimización del funcional $E[\Psi]$ sobre todo el espacio de Hilbert permite obtener la energía del estado fundamental E_0 y su función de onda Ψ_0 ,

$$E_0 = E[\Psi_0] \leq E[\Psi] \quad (1.74)$$

(Ver http://www.ccl.net/cca/documents/DFT/dft-overview/previous-version/dft_fof.shtml para aclarar las diferencias y similitudes entre Funciones, Operadores y Funcionales)

1.7.2. Derivada Funcional

Supongamos que el orbital ϕ_i minimiza al funcional $E[\phi_1, \dots, \phi_i, \dots, \{\bar{\phi}_i\}]$, dado por la ecuación (1.73). Supongamos que tenemos una función arbitraria $\delta\phi(\mathbf{r})$, pero con las restricciones de que ella y su primera derivada se anulen en el límite del sistema, y que además tenga derivadas primeras y segundas continuas en todo su dominio. Entonces, dado un número ϵ , la expresión

$$E[\phi_1, \dots, \phi_i + \epsilon\delta\phi, \dots, \{\bar{\phi}_i\}] \quad (1.75)$$

es una función de ϵ que presenta un *mínimo* para $\epsilon = 0$,

$$\left(\frac{d}{d\epsilon} E[\phi_1, \dots, \phi_i + \epsilon\delta\phi, \dots, \{\bar{\phi}_i\}] \right)_{\epsilon=0} = 0. \quad (1.76)$$

Pues bien, de esta relación se obtiene la ecuación diferencial o integro-diferencial que debe cumplir el orbital ϕ_i para minimizar $E[\{\phi_i\}, \{\bar{\phi}_i\}]$.

El primer paso es poner la anterior derivada en la forma

$$\left(\frac{d}{d\epsilon} E[\phi_1, \dots, \phi_i + \epsilon\delta\phi, \dots, \{\bar{\phi}_i\}] \right)_{\epsilon=0} = \int \frac{\delta E}{\delta\phi_i(\mathbf{r})} \delta\phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \quad (1.77)$$

La cantidad $\frac{\delta E}{\delta\phi_i(\mathbf{r})}$ es la *derivada funcional de E con respecto a ϕ_i* en el punto \mathbf{r} , y, en general, para cada valor de \mathbf{r} , puede ser a su vez un funcional de ϕ_i . Si la derivada funcional existe se dice que el funcional es diferenciable. Courant y Hilbert han descrito como poner la derivada (1.76) en la forma (1.77) para los tipos más frecuentes de funcionales.

El segundo paso es consecuencia del *lema fundamental del cálculo de variaciones*: si la función $\delta\phi(\mathbf{r})$ se anula en el límite del sistema, y tiene derivadas primeras y segundas continuas, entonces de la relación (1.77) se deduce necesariamente que

$$\frac{\delta E}{\delta\phi_i(\mathbf{r})} = 0. \quad (1.78)$$

Esta última relación es conocida como la *ecuación de Euler-Lagrange*.

1.7.3. Matrices Densidad Reducidas y Densidad Electrónica

El operador matriz densidad Γ^N se define como el cuadrado de la función de un sistema de N electrones,

$$\Gamma^N = \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (1.79)$$

En general, sólo nos interesarán matrices densidad reducidas de segundo y primer orden, que se definen como:

La *matriz densidad reducida de segundo orden*, $\Gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$, se obtiene a partir de Γ^N por *reducción*

$$\Gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \Gamma^N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (1.80)$$

Existen varios criterios de normalización (por ejemplo, a $\frac{N(N-1)}{2}$, utilizado por Löwdin, a $N(N-1)$, utilizado por McWeeny) y hay que saber cual se utiliza.

La *matriz densidad reducida de primer orden* se puede obtener por *reducción* de la de segundo orden,

$$\gamma(\mathbf{x}'; \mathbf{x}) = \frac{1}{N-1} \int \Gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \quad (1.81)$$

Las *densidades electrónica de espín α y β* , y la *densidad electrónica total* del sistema se pueden definir respectivamente como

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \gamma(\mathbf{r}\alpha, \mathbf{r}\alpha) \quad (1.82)$$

$$\rho_\beta(\mathbf{r}) = \gamma(\mathbf{r}\beta, \mathbf{r}\beta) \quad (1.83)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r}) \quad (1.84)$$

Específicamente, la densidad ρ asociada con una función de onda Ψ viene dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\sigma_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (1.85)$$

y el valor promedio del potencial externo $v(\mathbf{r})$ por

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.86)$$

La importancia de las matrices de densidad reducida en Química Cuántica radica en el hecho de que si se conoce la matriz de segundo orden Γ (lo cual implica que se conoce también γ y ρ), entonces se puede calcular la energía total del sistema E . Expresado con otras palabras, *la energía es un funcional de la matriz reducida de segundo orden*:

$$E = E[\Gamma] = -\frac{1}{2} \int [\nabla^2 \gamma(\mathbf{x}'; \mathbf{x})]_{\mathbf{x}'=\mathbf{x}} d\mathbf{x} + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\Gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (1.87)$$

Para el cálculo de la energía cinética se ha adoptado la convención usual de que, antes de la integración, un operador actúa sólo sobre \mathbf{x} , pero no sobre \mathbf{x}' , y, una vez que ∇^2 ha actuado sobre γ , se iguala \mathbf{x}' a \mathbf{x} y se integra.

1.7.4. El Teorema de Hohenberg y Kohn

Pierre Hohenberg y Walter Kohn [15] nos dice que la energía de un sistema de N electrones es un funcional de su densidad electrónica.

$$E_0 = E_v(\rho_0) = \int \rho_0(r)v(r)dr + F[\rho_0]$$

donde el funcional $F[\rho_0]$:

$$F[\rho_0] = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$$

es independiente del potencial externo, y además es el gran desconocido...

En primer lugar demuestran que *si tenemos dos estados no degenerados de dos sistemas de N electrones cuyos potenciales externos difieren en más de una constante, sus funciones deben ser distintas.*

Cabe preguntarse ahora si sus respectivas densidades electrónicas pueden ser iguales. La respuesta a esta pregunta es negativa, y viene dada por el llamado *primer teorema de Hohenberg y Kohn.*

Dos sistemas de N electrones descritos por operadores Hamiltonianos cuyos respectivos potenciales externos difieren en más de una constante no pueden tener estados fundamentales con la misma densidad electrónica. En otras palabras, salvo una constante aditiva, *el potencial externo queda determinado por la densidad electrónica del estado fundamental.*

Se ha dicho antes que un sistema queda determinado si se especifica su número de electrones N y su potencial externo $v(\mathbf{r})$. Como el número de electrones queda determinado por la densidad del estado fundamental ($N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$), el anterior enunciado del primer teorema de Hohenberg y Kohn implica que *no puede haber dos sistemas diferentes con la misma densidad electrónica en su estado fundamental.* Aquí, “diferentes” significa que difieren en más de una constante.

La forma habitual de expresar lo anterior es como antes se ha dicho, para estados fundamentales, *la energía es un funcional de la densidad electrónica,*

$$E = E[\rho] \equiv \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (1.88)$$

A continuación definimos el funcional de la densidad $F[\rho]$ como *la suma de la energía cinética y de repulsión bielectrónica del estado fundamental de un sistema con densidad ρ , es decir,*

$$F[\rho] = E[\rho] - \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.89)$$

El principio variacional nos dice que, para la función de onda del estado fundamental Ψ'_0 de cualquier sistema con Hamiltoniano \hat{H}' , se cumple que

$$\langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (1.90)$$

La igualdad se cumple únicamente cuando $\Psi'_0 = \Psi_0$, es decir, cuando $\hat{H}' = \hat{H}$. Ahora, podemos reemplazar el operador \hat{H} por $\hat{H}' - \sum_{i=1}^N [v'(\mathbf{r}_i) - v(\mathbf{r}_i)]$, con lo que obtenemos

$$\langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle - \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle, \quad (1.91)$$

y, recordando que la energía es un funcional de la densidad, tenemos

$$E[\rho'] - \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E[\rho] \quad (1.92)$$

Finalmente, utilizando la definición de $F[\rho]$ obtenemos

$$F[\rho'] + \int v(\mathbf{r}) \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E[\rho] \quad (1.93)$$

Esta desigualdad es conocida como el *segundo teorema de Hohenberg y Kohn*, y establece que *el mínimo del funcional $F[\rho] + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ se obtiene cuando ρ es la densidad del estado fundamental asociada al potencial externo $v(\mathbf{r})$.*

Finalmente, queremos resaltar un detalle importante: el primer teorema de Hohenberg y Kohn prohíbe que dos sistemas diferentes tengan la misma densidad, pero *no garantiza que*, dada una densidad ρ , *exista* al menos un sistema con esa densidad. En tal caso, tanto el funcional $E[\rho]$ como el $F[\rho]$ quedarían indefinidos.

Ver Teoría del Funcional Densidad en la Tesis de J.M. Pérez Jordá

1.7.5. Método de Kohn y Sham

El método de Kohn y Sham[16] constituye sin lugar a dudas el más utilizado en cálculos prácticos dentro de la teoría del funcional de la densidad.

La entidad central del método de Kohn y Sham lo constituye el funcional de intercambio y correlación, que se estudia a continuación.

El Funcional de Intercambio y Correlación

Sistemas No Interactuantes

Un sistema con N electrones descrito por un Hamiltoniano de la siguiente forma:

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (1.94)$$

se dice que es un sistema *no interactuante*, porque no existe ninguna interacción entre pares de electrones. A los sistemas con interacción bielectrónica, los denominaremos a partir de ahora como *sistemas interactuantes*. Los teoremas de Hohenberg y Kohn también son aplicables a sistemas no interactuantes, de manera que la densidad ρ determina el potencial externo v y la función de onda del estado fundamental, Φ_0 , que en este caso es un determinante de Slater.

Una densidad ρ es *no interactuante v -representable* si existe un sistema no interactuante cuyo estado fundamental Φ_0 tenga densidad ρ .

El Funcional $T_s[\rho]$

Como consecuencia del primer teorema de Hohenberg y Kohn aplicado a sistemas no interactuantes, la energía cinética de este sistema es un funcional de la densidad, que representaremos por $T_s[\rho]$,

$$T_s[\rho] = \left\langle \Phi_0 \left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 \right| \Phi_0 \right\rangle. \quad (1.95)$$

Esta definición sólo sirve si la densidad es no interactuante v-representable. En caso contrario, $T_s[\rho]$ no está definido.

Podemos extender a sistemas no interactuantes la variación restringida de Levy y Lieb, definiendo a $T_s[\rho]$ como

$$T_s[\rho] = \min \left\langle \Phi_\rho \left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 \right| \Phi_\rho \right\rangle. \quad (1.96)$$

$T_s[\rho]$ representa la energía cinética de un sistema de N electrones sin interacción entre ellos, pero *no es la energía cinética de nuestro sistema interactuante*, sino un límite inferior a ella. Respecto a la evaluación del funcional $T_s[\rho]$, podemos considerar dos aspectos

- No se conoce una expresión explícita de $T_s[\rho]$ en términos, *únicamente*, de la densidad ρ , aunque existen varias expresiones aproximadas.
- Es muy sencillo escribir una expresión *exacta* para $T_s[\rho]$ en términos de un conjunto de N *orbitales* $\{\phi_i\}$ restringidos a

- Ser ortonormales,

$$\int \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (1.97)$$

- Dar lugar a la densidad ρ ,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.98)$$

Por ejemplo, si la densidad que buscamos es la que corresponde al estado fundamental de un sistema no interactuante con potencial externo $v(\mathbf{r})$, el problema se reduce a calcular el estado fundamental Φ_0 , y luego aplicar la definición (1.95), ambas cosas sencillas debido a la ausencia de términos bielectrónicos en el Hamiltoniano.

En el Gaussian y en otros trabajos nuestros, se procede de la segunda forma, escribiendo la energía cinética de un sistema no interactuante como un funcional *conocido* de un conjunto de N orbitales. El primer teorema de Hohenberg y Kohn establece que estos orbitales quedan determinados por la densidad ρ , de manera que, aunque $T_s[\rho]$ este escrito explícitamente en términos de N orbitales, es, implícitamente, un funcional de la densidad.

El Funcional de Intercambio y Correlación

Kohn y Sham definieron el funcional de intercambio y correlación como

$$E_{\text{xc}}[\rho] = Q[\rho] - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T[\rho] - T_s[\rho]. \quad (1.99)$$

El término que sigue a $Q[\rho]$ (El hipotético funcional Universal de la densidad) es la repulsión Culombiana clásica. Como tanto $Q[\rho]$, como la repulsión Culombiana clásica, como $T_s[\rho]$ son funcionales de la densidad, también lo es $E_{\text{xc}}[\rho]$.

Queremos hacer algunas observaciones sobre el funcional de intercambio y correlación:

- En la definición de $E_{\text{xc}}[\rho]$ intervienen dos sistemas, un *sistema interactuante* para el cálculo de $Q[\rho]$, y un *sistema no interactuante* para el cálculo de $T_s[\rho]$. Ambos sistemas tienen la misma densidad ρ
- Como el funcional $Q[\rho]$ es desconocido, también lo es $E_{\text{xc}}[\rho]$. Hay que recurrir a aproximaciones.
- Si se conociera la forma explícita de $E_{\text{xc}}[\rho]$, se podría obtener la energía y densidad de cualquier sistema interactuante por minimización del funcional

$$E[\rho] \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]. \quad (1.100)$$

A continuación veremos el procedimiento para minimizar esta última expresión, que da lugar a las conocidas ecuaciones de Kohn y Sham.

1.7.6. Las Ecuaciones de Kohn y Sham

En esta sección vamos a derivar las ecuaciones de Kohn y Sham para un funcional de intercambio y correlación que dependa explícitamente de las densidades de espín α y β .

Supongamos que estamos estudiando un sistema con N_α electrones α y N_β electrones β . Tendremos un conjunto de N_α orbitales α , $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$, y otro conjunto de N_β orbitales β , $\{\bar{\phi}_i(\mathbf{r})\}$ (para distinguir los orbitales α de los β utilizaremos la barra encima del símbolo del orbital). Las restricciones a que están sometidos estos dos conjuntos de orbitales son las siguientes (aparte, por supuesto, de las condiciones de contorno impuestas al problema):

$$\int \phi_i(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (1.101)$$

$$\int \bar{\phi}_i(\mathbf{r})\bar{\phi}_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (1.102)$$

Las densidades de espín α y β , representadas respectivamente por ρ_α y ρ_β , se expresan en función de estos orbitales,

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.103)$$

$$\rho_\beta(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\beta} |\bar{\phi}_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.104)$$

y sumadas dan la densidad total, $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$.

Utilizando estos dos conjuntos de orbitales podemos reescribir el funcional energía de Kohn y Sham como

$$\begin{aligned}
E[\rho] \equiv E[\{\phi_i\}, \{\bar{\phi}_i\}] &= \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \\
&- \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \int \phi_i^*(\mathbf{r})\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\beta} \int \bar{\phi}_i^*(\mathbf{r})\nabla^2\bar{\phi}_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&- \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \epsilon_{ij} \left[\int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right] \\
&- \sum_{i=1}^{N_\beta} \sum_{j=1}^{N_\beta} \bar{\epsilon}_{ij} \left[\int \bar{\phi}_i^*(\mathbf{r})\bar{\phi}_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right]. \tag{1.105}
\end{aligned}$$

Obsérvese el uso de multiplicadores de Lagrange para preservar la ortonormalidad de los orbitales.

Para encontrar la ecuación diferencial que debe cumplir cada orbital es útil el concepto de *derivada funcional*, que se expone a continuación.

Ecuaciones de Kohn y Sham y Potencial de Intercambio y Correlación

La ecuación de Euler-Lagrange nos dice que para obtener la ecuación que debe cumplir el orbital ϕ_i hay que igualar la derivada funcional de $E[\{\phi_i\}, \{\bar{\phi}_i\}]$ con respecto a ϕ_i a cero. De esta igualación surgen las ecuaciones de Kohn y Sham,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) + \mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \tag{1.106}$$

para orbitales α , y

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) + \bar{\mu}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \bar{\psi}_i(\mathbf{r}) = \bar{\epsilon}_i \bar{\psi}_i(\mathbf{r}), \tag{1.107}$$

para orbitales β . En estas ecuaciones⁴, $\varphi(\mathbf{r})$ es el potencial de Coulomb,

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}' \tag{1.108}$$

Finalmente, vemos que hay un término que depende del espín. Es el potencial de intercambio y correlación, que se define, para electrones α , como la *derivada funcional* de $E_{\text{xc}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ con respecto a ρ_α ,

$$\mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho_\alpha(\mathbf{r})}, \tag{1.109}$$

⁴Obsérvese que no aparecen multiplicadores de Lagrange del tipo ϵ_{ij} y $\bar{\epsilon}_{ij}$, como en (1.105). Ello es debido a que las ecuaciones de Kohn y Sham (como ocurre en el caso Hartree-Fock) son invariantes bajo una transformación unitaria de los orbitales, y siempre es posible poner la matriz de multiplicadores de Lagrange en forma diagonal.

y, análogamente, para electrones β ,

$$\bar{\mu}_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho_{\beta}(\mathbf{r})}. \quad (1.110)$$

Disponiendo de una expresión aproximada para $E_{\text{XC}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]$, existen reglas para obtener su derivada funcional con respecto a ρ_{α} o ρ_{β} . Aquí expondremos un caso general que cubre muchas de las aproximaciones propuestas para el funcional de intercambio y correlación. Supongamos que $E_{\text{XC}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]$ tiene la forma

$$E_{\text{XC}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{XC}}(\mathbf{r}; \rho_{\alpha}, \rho_{\beta}, \rho_{\alpha,x}, \rho_{\beta,x}, \rho_{\alpha,y}, \rho_{\beta,y}, \rho_{\alpha,z}, \rho_{\beta,z},) d\mathbf{r}, \quad (1.111)$$

donde la función ϵ_{XC} depende paraméricamente de ρ_{α} , ρ_{β} , $\rho_{\alpha,x}$, $\rho_{\beta,x}$, $\rho_{\alpha,y}$, $\rho_{\beta,y}$, $\rho_{\alpha,z}$ y $\rho_{\beta,z}$. Las últimas seis cantidades son derivadas parciales de la densidad. Así,

$$\rho_{\alpha,x} \equiv \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial x}. \quad (1.112)$$

Las otras cinco cantidades se definen análogamente.

El potencial de intercambio y correlación correspondiente a este funcional aproximado viene dado por

$$\mu_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial(\rho \epsilon_{\text{XC}})}{\partial \rho_{\alpha}} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial(\rho \epsilon_{\text{XC}})}{\partial \rho_{\alpha,x}} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial(\rho \epsilon_{\text{XC}})}{\partial \rho_{\alpha,y}} - \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial(\rho \epsilon_{\text{XC}})}{\partial \rho_{\alpha,z}}, \quad (1.113)$$

con una expresión análoga para $\bar{\mu}_{\text{XC}}(\mathbf{r})$.

El procedimiento habitual es la separación del potencial de intercambio-correlación en dos, uno de intercambio y otro de correlación, así han surgido innumerables funcionales, tanto de intercambio, como de correlación, unos ligados entre sí, y a menudo utilizados indistintamente. En el apéndice A se muestra una lista, siempre sin actualizar, de un conjunto de funcionales, tanto de intercambio, como de correlación.

1.7.7. Método de Kohn y Sham con Intercambio Exacto

El funcional de intercambio y correlación, $E_{\text{XC}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]$, puede separarse en dos partes: un *funcional de intercambio* $E_{\text{X}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]$ y un *funcional de correlación* $E_{\text{C}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]$,

$$E_{\text{XC}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = E_{\text{X}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] + E_{\text{C}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]. \quad (1.114)$$

$E_{\text{X}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]$ se define usualmente como la energía de intercambio de un sistema Hartree-Fock con densidades de espín ρ_{α} y ρ_{β} . La parte restante, $E_{\text{C}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]$, la llamaremos funcional de energía de correlación Hartree-Fock. Es obvio, por su origen como una partición del funcional de intercambio y correlación, que $E_{\text{C}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]$ es un funcional desconocido.

Usualmente, cuando se resuelven las ecuaciones de Kohn y Sham para un sistema dado, se aproxima tanto el funcional de intercambio como el funcional de correlación. Otra alternativa es aproximar sólo $E_{\text{C}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]$, mientras que $E_{\text{X}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]$ es tratado exactamente utilizando la definición previa. El potencial de intercambio y correlación se divide en dos componentes:

$$\mu_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{X}}}{\delta \rho_{\alpha}} + \frac{\delta E_{\text{C}}}{\delta \rho_{\alpha}} \quad (1.115)$$

(con una expresión análoga para el componente β). Al término $\frac{\delta E_C}{\delta \rho_\alpha}$ se le denomina *potencial de correlación* y se le representa por $\mu_C(\mathbf{r})$. Resulta que la derivada funcional de $E_x[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ con respecto a ρ_α no es otra cosa que el operador de intercambio $\hat{\mathcal{K}}_\alpha$ de la teoría Hartree-Fock (la demostración es inmediata como consecuencia de la definición dada a $E_x[\rho_\alpha, \rho_\beta]$). Esto nos permite escribir las ecuaciones de Kohn y Sham (1.106) como

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) + \hat{\mathcal{K}}_\alpha + \mu_C(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.116)$$

y recordando la definición del operador de Fock $\hat{\mathcal{F}}_\alpha$ obtenemos:

$$\left[\hat{\mathcal{F}}_\alpha + \mu_C(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.117)$$

o, con otras palabras, cuando se utiliza el funcional de intercambio exacto, las ecuaciones de Kohn y Sham toman la misma forma que las ecuaciones de Hartree-Fock, pero con un término perturbativo debido a la energía de correlación (para electrones β , las ecuaciones son análogas). Estas ecuaciones se denominan las *ecuaciones de Kohn y Sham con intercambio exacto*⁵. También llamadas por Parr ecuaciones de Hartree-Fock-Kohn-Sham.

1.7.8. Aproximación Perturbativa

Para obtener la energía total usaremos una aproximación simple, pero precisa, debida a Stoll, Pavlidou y Preuss. Estos autores supusieron que el potencial de correlación $\mu_C(\mathbf{r})$ presente en (1.117) es lo suficientemente pequeño como para tener muy poco efecto sobre el operador de Fock, de manera que los orbitales de Kohn y Sham serán casi iguales a los orbitales Hartree-Fock. Como consecuencia, si ρ_{KS} y ρ_{HF} son respectivamente las densidades Kohn y Sham y Hartree-Fock, tendremos que

$$\rho_{KS}(\mathbf{r}) \approx \rho_{HF}(\mathbf{r}), \quad (1.118)$$

de manera que los funcionales de energía total y de energía de correlación pueden aproximarse por

$$E_{KS}[\rho_{KS}] \approx E_{KS}[\rho_{HF}] = E_{HF} + E_C[\rho_{HF}] \quad (1.119)$$

$$E_C[\rho_{KS}] \approx E_C[\rho_{HF}], \quad (1.120)$$

donde E_{HF} es la energía total Hartree-Fock.

La aproximación (1.118) ha sido testada para átomos y moléculas pequeñas y se cumple bastante exactamente para varios funcionales usados corrientemente. Puesto que la energía total Kohn y Sham se calcula variacionalmente, el error introducido al utilizar la aproximación (1.119) será muy pequeño, porque este error es de segundo orden con respecto al error en la densidad. Esto ha sido confirmado para varios sistemas y funcionales con errores siempre menores que unos pocos mHartrees (por arriba). Un error similar se ha encontrado para la aproximación (1.120), y, además, se ha visto

⁵En este contexto, *exacto* no significa que obtendremos un valor *idéntico al experimental*, sino que obtendremos el valor Hartree-Fock exacto. Por eso hay casos en que un funcional de intercambio aproximado da resultados más parecidos a los experimentales que el funcional de intercambio exacto.

que los funcionales utilizados son bastante insensibles a cambios en la densidad (con mejora del conjunto de base, o el uso de la densidad exacta o de una densidad de mayor calidad en vez de la densidad Hartree-Fock).

Otra característica del método Kohn y Sham con intercambio exacto es que si tratamos el intercambio exactamente, podemos estudiar la calidad de las diversas aproximaciones existentes para la correlación en forma “pura”, sin contaminación procedente de un intercambio aproximado. Aproximar a la vez el intercambio y la correlación puede dar una impresión errónea sobre sus respectivas cualidades, porque, por ejemplo, en la aproximación local, el intercambio está infravalorado, mientras que la correlación es sobrevalorada, lo que resulta en una cancelación accidental de los errores de ambos.

1.7.9. Los funcionales de intercambio y de correlación

Como ya se ha indicado, podemos tener un funcional de intercambio-correlación completo, y de hecho ya han surgido un gran conjunto de ellos, aunque en general, se han formulado separadamente ambos funcionales, por lo que nos encontramos con tres grandes grupos de funcionales.

A su vez, en cada uno de estos tres conjuntos, nos encontramos con distintas aproximaciones y desarrollos para su formulación:

LD y LSD: Funcionales que sólo dependen de la densidad (ρ) (Local Density) o de la densidad de espín (ρ_α, ρ_β) (Local Spin Density).

GGA: Funcionales que además, hacen uso de del gradiente de la densidad ($\nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta$) (Generalized Gradient Approximation).

Meta-GGA: Funcionales que junto a la densidad y el gradiente de la densidad, utilizan términos relacionados con la energía cinética ($\nabla^2\rho$)

Híbridos, Hyper-GGA: Que incluyen una parte del intercambio exacto.

LC-, CAM-, ω -: Incluyen una corrección de largo-rango en el funcional de intercambio. En este esquema, el operador de dos electrones $\frac{1}{r_{12}}$ se separa en las partes de corto-rango y largo-rango, con un peso (ω).

Con Dispersión: Que incluyen términos de dispersión de largo rango, tipo van der Waals. (GD2, D3, GD3BJ)

Pair Density Functional Theory Considerando la matriz de densidad de segundo orden, para métodos multiconfiguracionales.

Esquema de los funcionales, pag. 102 de *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*, T. Tsuneda, Springer, Japan 2014.

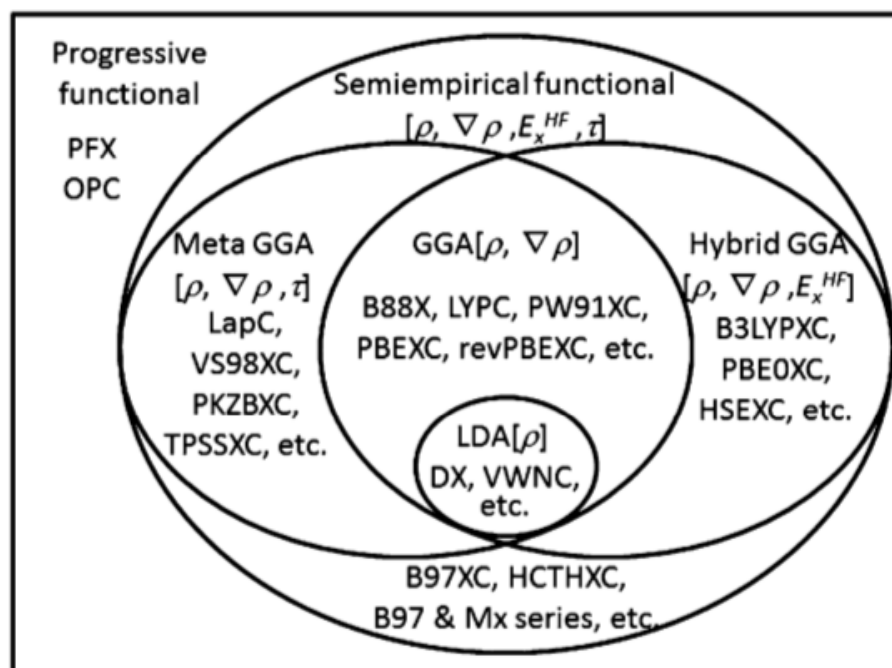


Fig. 5.1 Classification of major exchange-correlation functionals. The suffix “X” and “C” indicate exchange and correlation functionals, respectively

En la siguiente tabla se resumen la mayoría de los métodos que están utilizables en la actualidad (Las siglas son las que utiliza el Gaussian, pero se han popularizado en general), aunque para ver la lista actual, ver la página web:

Formas Combinadas		Funcionales en sí		
Intercambio	Correlation	DFT "puro"	Híbridos	híbridos con Rango-separado
S	VWN			
XA	VWN5			
	PL			
B	LYP	VSXC	X3LYP	HSEH1PBE
PW91	PW91	HCTH	B3LYP	OHSE2PBE
mPW	P86	HCTH93	B3P86	OHSE1PBE
PBE	PBE	HCTH147	B3PW91	wB97XD
G96		HCTH407	B1B95	wB97
O		tHCTH	B1LYP	wB97X
	VP86	M06L	BHandH	LC-wPBE
	V5LYP	B97D	BHandHLYP	CAM-B3LYP
		B97D3	PBE1PBE	HISSbPBE
TPSS	TPSS	M11L	O3LYP	M11
BRx	BRC	N12	B98	N12SX
PKZB	KCIS	MN12L	B971	MN12SX
wPBEh	PKZB		B972	
PBEh	B95		mPW1PW91	
			mPW1LYP	
			mPW1PBE	
			mPW3PBE	
			BMK	
			M06	
			M06HF	
			M062X	
			tHCTHhyb	
			APFD	
			APF	
			SOGGA11X	
			PBEh1PBE	
			TPSSh	
			Penúltimo	Penúltimo

Corrección de rango-separado: LC-

Para que hacerse una idea de la fecha y sus constructores:

Los de intercambio:

- S: Slater, 74.
- XA: $X\alpha$ (Slater)
- B : Becke, 86.
- PW91:Perdew y Want, 91.
- mPW: PW modificado por Adamo and Barone en 98.
- G96: Gill, 96.

- PBE: Perdew, Burke and Ernzerhof, 96.
- O: Handy, 01.
- TPSS: Tao, Perdew, Staroverov, and Scuseria, 03.
- BRx : Becke, 89.
- PKZB : Perdew, Kurth, Zupan and Blaha, 99.
- wPBEh (HSE): Heyd, Scuseria and Ernzerhof, 09.
- PBEh: revisión Ernzerhof, 98.

Los de correlación:

- VWN, VWN5: Vosko Wilk Nusair, 80.
- PL : Perdew Local, 81.
- LYP : Lee, Yang, and Parr, 88.
- P86 : Perdew, 86.
- B95 : Becke con corrección del gradiente τ -, 95.
- BRC : Krieger-Chen-Iafrate-Savin, 98.
- KCIS : Becke-Roussel, 89.
- PKZB : Perdew, Kurth, Zupan and Blaha, 99.

Funcionales híbridos:

- B3LYP : Becke Three Parameter Hybrid Functional, la han liado con poner mal LYP, es decir sumar una contribución local y la LYP , que la transforman en
- LYP-local, 93.
- PBE1PBE (PBE0): El híbrido de PBE, 99.
- X3LYP : Xu y Goddard, 04.
- O3LYP : Híbrido de Cohen y Handy, 01.
- B98 : Híbrido del B97, 98.
- B971 , B972: híbrido de Tozer et al. sobre B97, 98, 01.
- mPW1PW91, mPW1LYP , mPW1PBE ,mPW3PBE : Variaciones sobre el mismo tema, 98.
- BMK : Boese and Martin, funcional híbrido τ --dependiente, 04.
- M06 , M06HF, M062X, M11: Híbridos de Truhlar and Zhao, 06, 08, 11.

- τ HCTHhyb : Híbrido de τ HCTH, Handy... 02.
- APF, APFD : Austin-Frisch-Petersson, sin y con dispersión, 12.
- SOGGA11X: Truhlar, 11.
- PBEh1PBE : híbrido de PBE, 98.
- TPSSh : híbrido de TPSS, 03.

Otros funcionales :

- HSEH1PBE(HSE06) ,OHSE2PBE (HSE03), OHSE1PBE : Heyd-Scuseria-Ernzerhof, 06.
- wB97 , wB97X, wB97XD: Head-Gordon et al., 08.
- LC-wPBE : Corrección de Hirao et al (01) a wPBE, 06.
- CAM-B3LYP : Yanai, Tew y Handy, 04.
- HISSbPBE : Híbrido de HISS, 08.
- M11 ,M11L M12SX , MN12SX : Nuevos híbridos del grupo de Truhlar, 11, 12.
- Funcionales para funciones multiconfiguracionales, utilizando la densidad de pares de electrones (MC-PDFT), del grupo de Truhlar.

Tabla 1.7: Energías de la molécula N₂ a la distancia de equilibrio (1.0975136 Å)

NFB	3-21G		6-31G		6-311G	
	18		18		26	
	E_{total}	E_{correl}	E_{total}	E_{correl}	E_{total}	E_{correl}
HF	-108.300282		-108.867773		-108.894177	
PBEPBE	-108.772242	-0.454271	-109.353709	-0.453408	-109.385080	-0.451120
B3LYP	-108.891873	-0.623420	-109.469843	-0.623120	-109.501951	-0.623544
M06-2X	-108.844706	-0.520501	-109.426798	-0.515701	-109.458263	-0.515197
MP2	-108.536686	-0.236403	-109.106414	-0.238641	-109.179528	-0.285351
MP2-FC	-108.533219	-0.232937	-109.104153	-0.236379	-109.146318	-0.252141
CCSDTQ	-108.536138	-0.235856	-109.104694	-0.236920	-109.180163	-0.285985
CCSDTQ-FC	-108.532951	-0.232668	-109.102684	-0.234910	-109.145539	-0.251362
FCI	-108.536292	-0.236010	-109.104899	-0.237125		
FCI-FC	-108.533104	-0.232822	-109.102889	-0.235115	-109.145716	-0.251539
NFB	6-31G*		cc-pVDZ		6-311G*	
	28		28		36	
	E_{total}	E_{correl}	E_{total}	E_{correl}	E_{total}	E_{correl}
HF	-108.941893		-108.954153		-108.969460	
PBEPBE	-109.404272	-0.455116	-109.413334	-0.456488	-109.435011	-0.452823
B3LYP	-109.523943	-0.623908	-109.533236	-0.624199	-109.555918	-0.624324
M06-2X	-109.487407	-0.516670	-109.502524	-0.517598	-109.487407	-0.516670
MP2	-109.251212	-0.309319			-109.332952	-0.363491
MP2-FC	-109.247118	-0.305224	-109.260394	-0.306240	-109.295824	-0.326363
CCSDTQ	-109.267196	-0.325303			-109.349567	-0.380107
CCSDTQ-FC	-109.263500	-0.321606	-109.276760	-0.322607	-109.311435	-0.341975
FCI						
FCI-FC	-109.263700	-0.321806	-109.276957	-0.322804		

Veamos una tabla final con un resumen de los métodos utilizados:

R=R _{ref}							
RHF	-76.024039						
CISD	-76.230237	MP2	-76.226425	CC2	-76.229606	PBEPBE	-76.332323
CISDT	-76.232818	MP3	-76.233324	CCSD	-76.238116	B3LYP	-76.418951
CISDTQ	-76.240534	MP4	-76.238707	CC3	-76.241274	M062X	-76.387050
CISDTQ5	-76.241722	MP5	-76.239264	CCSD(T)	-76.241202	HCTH407	-76.409733
CISDTQ56	-76.241858			CCSDT	-76.241367		
				CC4	-76.241875	CASSCF(4,4)	-76.076027
				CCSDTQ	-76.241841	CASSCF(6,5)	-76.076568
FulCI	-76.241861			CCSDTQP	-76.241858	MC(6,5)-PDFT	-76.306737
R=2·R _{ref}							
RHF	-75.587711						
CISD	-75.879650	MP2	-75.895006	CC2	-75.914512	PBEPBE	-76.018813
CISDT	-75.895571	MP3	-75.880840	CCSD	-75.929633	B3LYP	-76.080167
CISDTQ	-75.945848	MP4	-75.933899	CC3	-75.952809	M062X	-76.013207
CISDTQ5	-75.949431	MP5	-75.933268	CCSD(T)	-75.955485	HCTH407	-76.087846
CISDTQ56	-75.951591			CCSDT	-75.953070		
				CC4	-75.953268	CASSCF(4,4)	-75.816825
				CCSDTQ	-75.951635	CASSCF(6,5)	-75.817066
FulCI	-75.951665			CCSDTQP	-75.951646	MC(6,5)-PDFT	-76.011964

Tabla 1.8: Energías, calculadas con la base cc-pVDZ, para el H₂O, a dos geometrías, con ángulo HOH= 110.565 y R_{ref} = 1.84345 a₀.

RHF	0.436328						
CISD	0.350587	MP2	0.331419	CC2	0.315094	PBEPBE	0.313510
CISDT	0.337247	MP3	0.352484	CCSD	0.308483	B3LYP	0.338784
CISDTQ	0.294686	MP4	0.304808	CC3	0.288465	M062X	0.373843
CISDTQ5	0.292291	MP5	0.305996	CCSD(T)	0.285717	HCTH407	0.321887
CISDTQ56	0.290267			CCSDT	0.288297		
				CC4	0.288607	CASSCF(4,4)	0.259202
				CCSDTQ	0.290206	CASSCF(6,5)	0.259502
FulCI	0.290196			CCSDTQP	0.290212	MC(6,5)-PDFT	0.294773

Tabla 1.9: Diferencia de energías entre dos geometrías del H₂O ($2R_{ref}$ y R_{ref}), calculadas con la base cc-pVDZ, con HOH= 110.565 y $R_{ref} = 1.84345 a_0$.

1.8. Métodos semi-empíricos

Existen grandes dificultades para utilizar métodos *ab initio* en el estudio de moléculas o sistemas de tamaño mediano y grande, por lo que se desarrollaron otros métodos aproximados, los semi-empíricos y los de Mecánica Molecular para tratar estos grandes sistemas.

De todos es conocido el popular y sencillo método de Hückel, o el del Orbital Molecular del Electrón Libre (FE MO) cuyos fundamentos podéis encontrar en cualquier libro de texto (p.e. ver el I.N. Levine [17]), pero aquí nos ceñiremos a los que surgieron a partir del método de Pariser-Parr-Pople (PPP) que tienen en común la aproximación ZDO (Zero Differential Overlap- Solapamiento nulo), y que son aplicables a cualquier sistema molecular, y no sólo las moléculas conjugadas planas, como es el caso de los anteriores. Una clara revisión es el artículo de Stewart [18] y el anterior libro [17].

También podéis recurrir a otras referencias en la Web:

Semiempirical methods, por Prof. Hendrik Zipse, en "Computational Chemistry 1"

Programas para utilizar estos métodos, los podéis ver en :

Computational Chemistry links

- Todos los métodos utilizan parten de la aproximación ZDO (*Zero Differential Overlap* o *solapamiento diferencial nulo*) entre orbitales atómicos situados en diferentes centros o átomos, con lo que las integrales tri- y tetra-céntricas son nulas y las integrales bielectrónicas quedan muy simplificadas.
- En general utilizan el conjunto de funciones de base mínima (s, p_x, p_y, p_z).
- Respecto a las integrales bielectrónicas de un centro, en MNDO y AM1 la mayoría se derivan de datos experimentales de átomos aislados y otras pocas se ajustan a propiedades moleculares. En PM3 sólo se utiliza esta segunda aproximación.
- Las integrales bielectrónicas de dos centros (de las que en base mínima existen 22 tipos) se aproximan por interacciones entre cargas puntuales (monopolos, dipolos, cuadrupolos lineales, cuadrupolos cuadrados) para MNDO, AM1 y PM3, mientras que en MINDO/3 se ajustan a parámetros atómicos:

$$\langle s_A s_A | s_B s_B \rangle = \langle s_A s_A | p_B p_B \rangle = \langle p_A p_A | p_B p_B \rangle = \langle AA | BB \rangle \quad (1.121)$$

- Integrales mono-electrónicas monocéntricas:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B \langle \mu\mu | BB \rangle \quad (1.122)$$

En MNDO, AM1 y PM3:

$$Z_B \langle \mu\mu | BB \rangle = Z_B \langle \mu\mu | ss \rangle \quad (1.123)$$

En MINDO/3:

$$Z_B \langle \mu\mu | BB \rangle = Z_B \langle AA | BB \rangle \quad (1.124)$$

- Integrales mono-electrónicas bicéntricas: $H_{\mu\nu}$ (Integral de resonancia de Huckel). Se utiliza $S_{\mu\nu}$ y se cargan la ZDO, por eso se llaman *Modified*

MNDO, AM1 y PM3 :

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \frac{1}{2} (\beta_\mu + \beta_\nu) \quad (1.125)$$

MINDO/3:

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \beta_{AB} (I_\mu - I_\nu) \quad (1.126)$$

Es una de las principales diferencias.

- Integral de repulsión core-core.

MINDO/3:

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \left[\langle AA|BB \rangle + \left(\frac{1}{R_{AB}} - \langle AA|BB \rangle \right) e^{-\alpha_{AB} R_{AB}} \right] \quad (1.127)$$

En MNDO es similar:

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle [1 + e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}] \quad (1.128)$$

Y en AM1 y PM3 Le añaden unos términos relacionados con las atracciones de van der Waals.

Tabla 1.10: Errores promedios sin el signo. Aplicado a unos 7600 sistemas. Accuracy of PM6

Propiedad	AM1	PM3	PM6
δH_f (kcal/mol)	22.86	18.20	8.01
Distancias enlace (Å)	0.130	0.104	0.091
Ángulos	8.77	8.50	7.86
μ (D)	0.67	0.72	0.85
P.I. (eV)	0.63	0.68	0.50

Otros datos más escasos y bien condicionados:
Ver tablas 7 y 14 del artículo de Steward [18]

1.8.1. Errores medios:

	MNDO	AM1	PM3
μ (D)	0.45	0.35	0.38
P.I. (Kcal/mol)	± 0.78	0.61	0.57
δH_f (Kcal/mol)	$\pm 11.$	$\pm 8.$	$\pm 8.$
Distancias (Å)	0.07	0.005	0.006
Ángulos	5.	4.	4.
Ángulos diedros	17.		

1.8.2. Problemas del MNDO:

- Muy inestables las moléculas muy saturadas. (neopentano).
- Muy estables los anillos de cuatro miembros.
- No existen los enlaces de hidrógeno (H_2O)₂
- Muy estables ciertos compuestos hipervalentes (H_2SO_4)
- Barreras de activación muy altas.
- Saca fuera del plano los sustituyentes oxigenados en anillos aromáticos.
- El enlace peróxido es muy corto.
- El ángulo C-O-C en éteres es muy grande.
- No considera la atracción van der Waals.
- P.I del S Cl y B muy altos.

1.8.3. Mejoras y problemas del AM1

El AM1 Mejora:

- Fortaleza de los enlaces de hidrógeno.
- Barreras de activación.
- Compuestos hipervalentes del P.

Problemas del AM1:

- Problemas en algunos compuestos del P.
- Error sistemático en el calor de formación de los grupos alquílicos por el fragmento CH_2 . Se favorecen unas 2 Kcal/mol.
- Los compuestos del N mejoran, pero no mucho.
- Enlace peróxido muy corto.
- Calor de hidrogenación bajos.
- Interacciones conjugadas bajas.

1.8.4. Método Parametric Method (PM6 y PM7)

En el PM6, se ha reparametrizado el PM3 utilizando datos teóricos y experimentales de unos 9000 compuestos.

(para el MNDO, sólo se usaron 39, unos 200 para el AM1 y en torno a 500 para el PM3) (Ver <http://openmopac.net> [19])

Indican que da mejores calores de formación, mejores geometrías, describe mejor el enlace de hidrógeno y está parametrizado para los siguientes átomos:

PM6: (69): H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Lu, Hf, Ta, W, Rh, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Th, Pb, Bi

mientras que PM3 estaba parametrizado sólo para :

PM3: (32): H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Hg, Tl, Pb, Bi.

y el AM1:

AM1: (18): H, B, C, N, O, F, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, Sn, I, Hg

(El RM1 es una reparametrización del AM1 para H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, I)

Actualmente, el programa MOPAC2009 tiene parámetros para:

PM3: (42): H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, Hg, Th, Pb, Bi

AM1: (42): H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Mo, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, Hg, Th, Pb, Bi, + 15 lanthanide sparkles4

MNDO: (17): H, B, C, N, O, F, Na, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Br, Cd, I, Hg

PM6: Requests a semi-empirical calculation using the PM6 Hamiltonian (J. J. P. Stewart, "Optimization of parameters for semiempirical methods. V. Modification of NDDO approximations and application to 70 elements", J. Mol. Model., 13 (2007) 1173-213.). The PDDG variation is also available .

Ver la pag.: Methods: Parameters & Basis Sets, que contiene una información útil y comparativa entre muy diversos métodos.

Tabla 1.11: Cálculos realizados para la molécula H₂O con distintos métodos. Error (ϵ). Base aug-cc-pVTZ.

Método (tiempo)	Energy	R_{O-H} (Å)	ϵ	α_{HOH} (°)	ϵ	μ (Debye)	ϵ	IE (eV)	ϵ	EA (eV)
MINDO3 (1)	-0.085457	0.949	-0.009	103.72	-0.756	0.831	-1.025	12.375	-0.246	5.317
AM1 (1.3)	-0.094384	0.961	0.003	103.54	-0.933	1.861	0.006	12.010	-0.611	5.977
PM6 (1.3)	-0.086406	0.949	-0.009	107.61	3.128	2.068	0.213	11.661	-0.960	5.986
HF (4.5)	-76.061203	0.941	-0.017	106.37	1.895	1.939	0.084	11.046	-1.575	0.799
B3LYP (5.1)	-76.466197	0.962	0.004	105.10	0.621	1.847	-0.008	12.783	0.162	0.446
M062X (5.6)	-76.430092	0.959	0.001	105.32	0.847	1.895	0.040	12.789	0.168	0.637
MP2 (8.2)	-76.328992	0.961	0.003	104.10	-0.373	1.860	0.005	12.859	0.238	0.639
MP4 (19.2)	-76.343678	0.963	0.005	103.98	-0.495			12.727	0.106	0.616
CISD (15.4)	-76.322396	0.955	-0.003	104.64	0.164	1.877	0.022	12.442	-0.179	0.671
CCSD (22.7)	-76.333670	0.959	0.001	104.50	0.025	1.734	-0.121	12.576	-0.045	0.634
CCSD(T) (31.9)	-76.342326	0.962	0.004	104.13	-0.352			12.668	0.047	0.608
Exp		0.958		104.48		1.855		12.621		

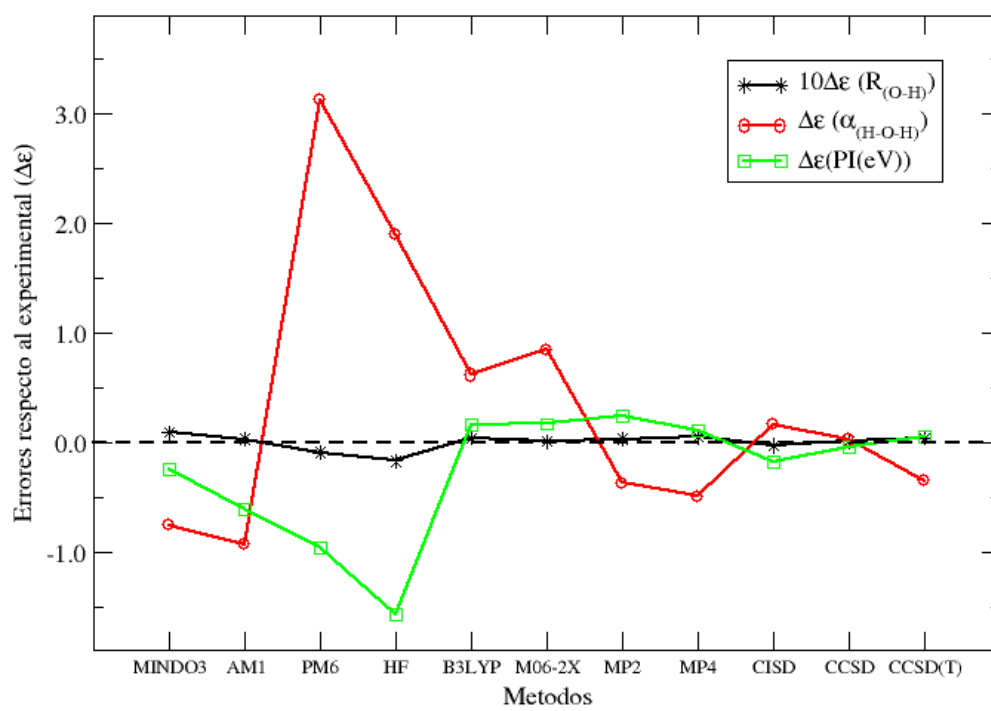


Figura 1.2: Errores en la geometría optimizada, respecto a la experimental, según los datos anteriores del agua.

Capítulo 2

Mecánica Molecular.

2.1. Introducción.

Los cálculos de mecánica molecular o campo de fuerza están basados en modelos simples de mecánica clásica de estructura molecular. La mecánica molecular nunca puede ser considerada como una aproximación exacta a la estructura química de una molécula.

La mecánica molecular trata las moléculas como una matriz de átomos gobernados por un grupo de funciones de potencial de mecánica clásica. (Ver la página web: Molecular Mechanics Methods)

Se basan fundamentalmente en la consideración del oscilador, armónico o anarmónico, para la descripción del enlace molecular, aplicándolo a la distancia de enlace, al ángulo de enlace e incluso a los ángulos diedros. Esto se puede complementar con algún tratamiento de interacciones electrostáticas o de dipolo entre las cargas puntuales de los átomos que forman el enlace.

(Ver Cap.2 de ref.[2] y Cap. 2 de ref.[10])

Avogadro, Amber y CHARMM, son programas que utilizan los métodos de mecánica molecular.

Los problemas que plantea son los propios de un método cuyo modelo es muy aproximado, y depende de muchos parámetros, no sabiendo a priori si son los correctos para nuestro problema. Otro problema es el ajustar las interacciones electrostáticas a los de Mecánica Molecular, (sólo el AMBER lo hace más o menos bien), y la consieración de la anarmonicidad es muy importante.

2.2. Potenciales

Entre los más conocidos y que mejor funcionan están los MM2, MM3 y MMX. Todos ellos usan términos anarmónicos para la distancia y el ángulo de enlace. Otro método que proporciona resultados similares o mejores es el MMFF94, (Merch Molecular Force Field), que está parametrizado a partir de cálculos *ab initio*, y aunque es análogo al MM3, está más dirigido al cálculo de proteínas y sistemas de interés biológico. El AMBER es tiene su propio método de mecánica molecular, pero sólo con términos armónicos y diagonales, es decir sin términos cruzados ángulo-distancia, que sí tienen los MM anteriores. Sin embargo presenta la mejora de los parámetros de car-

gas atómicas. Este programa se diseñó para el cálculo de biomoléculas y modela bien los enlaces de hidrógeno. Por último, el CHARMM de Karplus, está parametrizado con datos experimentales.

2.2.1. Ecuación de la energía

El potencial de energía de la molécula es la suma de los siguientes términos:

$$E = E_{\text{str}} + E_{\text{ang}} + E_{\text{tor}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{oop}} + E_{\text{ele}} \quad (2.1)$$

donde todas las E representan los valores de energía correspondiente a cada uno de los tipos de interacciones (en Kcal/mol)

str= estiramiento del enlace (bond stretching)

ang= ángulo de enlace (angle bending)

tor = deformación de torsión (torsion deformation)

vdw= interacciones de van der Waals (van der Waals interactions)

oop=fuera el plano (out-of-plane bending)

ele=interacciones electrostáticas (electrostatic interactions)

Energía de tensión de enlace (Bond stretching)

La energía potencial entre los átomos A y B que forman un enlace, considerando el origen en el mínimo, se puede desarrollar en serie de Taylor alrededor de R_e , la distancia de equilibrio:

Si se trunca al primer término el desarrollo de Taylor de la energía potencial a que están sometidos los núcleos, respecto a la distancia internuclear de equilibrio:

$$U(R) = U(R_e) + \overbrace{U'(R_e)}^{=0 \text{ (min.)}} (R - R_e) + \frac{1}{2}U''(R_e)(R - R_e)^2 + \frac{1}{3!}U'''(R_e)(R - R_e)^3 + \dots$$

El primer y segundo término son cero, uno por elegirlo así , el otro por ser un mínimo, y si se trunca al primer orden no nulo, nos queda la muy simple expresión de la energía potencial vibracional entre los átomos A y B:

$$U(R_{AB}) = \frac{1}{2}K_{AB}(R_{AB} - R_{AB_e})^2$$

Esta ecuación sólo es útil para distancias próximas a las distancias de equilibrio, si se quiere utilizar a distancias mayores, se emplean truncamientos a tercer orden o incluso cuarto orden:

$$U(R_{AB}) = \frac{1}{2}[K_{AB} + K_{AB}^{(3)}(R_{AB} - R_{AB_e}) + K_{AB}^{(4)}(R_{AB} - R_{AB_e})^2](R_{AB} - R_{AB_e})^2$$

También se puede considerar la expresión de la ecuación de Moorse:

$$U(R_{AB}) = D_{AB} [1 - e^{\alpha_{AB}(R_{AB}-R_{AB_e})}]^2$$

donde D_{AB} es la energía de disociación y α_{AB} es una constante ajustable al caso AB.

Esta expresión exponencial se puede desarrollar como una serie infinita, y considerar hasta los términos cuadráticos:

$$U(R_{AB}) = D_{AB} \left[\alpha_{AB}^2 - \alpha_{AB}^3 (R_{AB} - R_{AB_e}) + \frac{7}{12} \alpha_{AB}^4 (R_{AB} - R_{AB_e})^2 \right] (R_{AB} - R_{AB_e})^2$$

que es análoga a la anterior. De datos experimentales es fácil determinar los parámetros α_{AB} y D_{AB}

Finalmente,

$$E_{str} = \sum_{i=1}^{N_{bonds}} U(R_i)$$

Energía del ángulo de enlace (angle bending)

A partir de los datos de espectroscopía vibracional, se puede observar las variaciones en la energía para deformaciones angulares, lo que da lugar a potenciales de tipo análogos a los de la tensión de enlace:

$$U(\theta_{ABC}) = \frac{1}{2} [K_{ABC} + K_{ABC}^{(3)} (\theta_{ABC} - \theta_{ABC_e}) + K_{ABC}^{(4)} (\theta_{ABC} - \theta_{ABC_e})^2] (\theta_{ABC} - \theta_{ABC_e})^2$$

donde:

θ_{ABC} = ángulo entre dos enlaces adyacentes AB y BC.

K_{ABC} = constante de fuerza del ángulo de enlace ABC.

$$E_{ang} = \sum_{i=1}^{N_{angles}} U(\theta_i)$$

Energía torsional (ángulo de torsión) (torsional energy)

El ángulo de torsión entre ABCD (ω_{ABCD}) es el ángulo entre los enlaces AB y CD cuando se proyectan en un plano que biseca en enlace BC.

La energía de torsión es periódica y se puede modelar como una expansión de una función periódica, la expresión general será:

$$U(\omega_{ABCD}) = \frac{1}{2} \sum_{\{j\}_{ABCD}} V_{j_{ABCD}} [1 + (-1)^{j+1} \cos(j\omega_{ABCD} + \phi_{j_{ABCD}})]$$

$$E_{tor} = \sum_{i=1}^{N_{tors}} U(\omega_i)$$

con:

ω_i = ángulo de torsión

$\{j\}$ es el conjunto de periodicidades.

ϕ_i es ángulo de fase.

Energía de van der Waals.

Se formula como la suma de una energía de dispersión y otra de repulsión:

$$U(R_{AB}) = \frac{a_{AB}}{R_{AB}^{12}} - \frac{b_{AB}}{R_{AB}^6}$$

donde a y b son constantes específicas de los átomos A y B.

$$E_{vdw} = \sum_{i=1}^{N_{atoms}} \sum_{j=i+1}^{N_{atoms}} U_{ij}$$

Normalmente, se adopta la forma del potencial de Lennard-Jones,

$$U(R_{AB}) = 4\varepsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{R_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{R_{AB}} \right)^6 \right]$$

donde a y b se cambian por el parámetro de Lennard-Jones ε_{AB} y σ_{AB} , relacionado directamente con el radio de van der Waals de los átomos A y B.

Energía de enlace fuera del plano. (out-of-plane bending energy)

$$E_{oop} = \sum_{i=1}^{N_{oop}} \frac{k_i^\delta}{2} * d_i^2$$

siendo:

k_i^δ = constante de enlace fuera del plano para el átomo i del tipo δ ($(kcal/mol^2)$.)

Para enlaces fuera del plano de átomos trigonales (ej. átomos sp^2 y aromáticos), d_i es la altura del átomo central sobre el plano de los sustituyentes.

Energía electrostática

$$U_{AB} = \frac{q_A q_B}{\varepsilon_{AB} R_{AB}}$$

donde q_A es la carga neta sobre el átomo A, y ε_{AB} es un parámetro relacionado con la constante dieléctrica.

$$E_{ele} = \sum_{i=1}^{N_{atoms}} \sum_{j=i+1}^{N_{atoms}} U_{ij}$$

2.2.2. Otros ...

Lógicamente, las distancia, ángulos y -ángulos de torsión no se encuentran aislados, se acoplan entre ellos y así se puede complicar aún más considerando ciertos términos de acoplamiento.

Los más usuales a considerar son los de distancia-ángulo y distancia-torsión.

Al final, un campo de fuerza en Mecánica molecular no es más que un conjunto de formas funcionales dependientes de las distancias, ángulos y ángulos de torsión

(también de las cargas netas) , junto con sus constantes asociadas, para el conjunto de átomos que forman nuestro sistema.

De su resolución, podemos esperar resultados de su estructura, su energía, y a veces, del momento eléctrico molecular.

Hay muchos campos de fuerza, y cada programa utiliza el suyo propio, incluso a veces no están muy bien definidos, lo que puede ser un problema para su reproducibilidad.

Algunos de los más conocidos son AMBER, MM2, MM3, MM4, MMFF, DREIDING, CHARMM. En la tabla 2.1 de ref.[10], podéis ver una amplia gama de los existentes, así como de algunos programas que los soportan.

2.3. Amber

2.3.1. Introducción.

El Amber es el nombre colectivo para un conjunto de programas que permiten que los usuarios realicen simulaciones de dinámica molecular, particularmente sobre biomoléculas. Ningunos de los programas individuales llevan este nombre, pero las varias piezas trabajan razonablemente bien juntas, y proporcionan un marco de gran alcance para muchos cálculos comunes. El término Amber también se utiliza a veces para referirse al campo de fuerzas empírico que se ha implementado aquí. Sin embargo, varios otros paquetes de software utilizan este mismo modelo de campos de fuerzas. Además, el campo de la fuerza es de dominio publico, mientras que los códigos se distribuyen según los términos de un acuerdo de licencia.

Aquí disponemos del Amber 16 (2016). Ver <http://ambermd.org> para los cambios más importantes (Pero ya esta el Amber22 y el AmberTools22).

Y se divide en dos partes, AmberToolsxx y Amberxx

AmberTools es a su vez, un conjunto de programas para la simulación y análisis biomolecular.

Ver: AMBER User Manual (También hay tutoriales)

2.3.2. Descripción

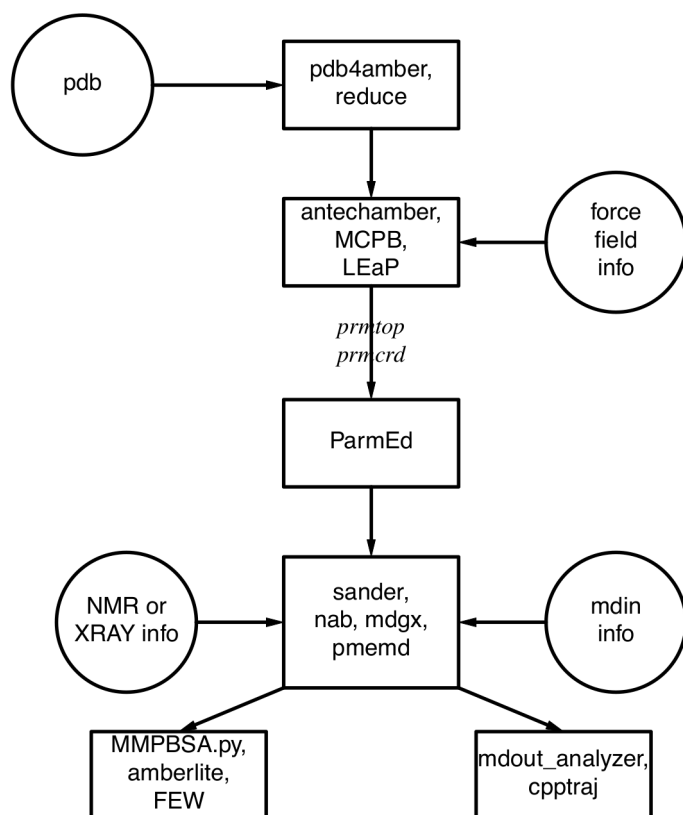


Figure 1.1.: Basic information flow in Amber

Lo primero es conocer la información necesaria para los programas de simulación del Amber (sander, pmemd, mdgx or nab).

1. Las coordenadas cartesianas de los átomos del sistema.
2. Topología: Conectividad, nombre, tipo, residuos y cargas.
3. Campo de Fuerza a utilizar: Los parámetros de los enlaces, ángulos diedros y su dependencia con el tipo de átomos.
4. Comandos: El procedimiento deseado, las posibles opciones y las modificaciones de los parámetros.

Programas preparatorios:

- **LEaP** es el programa para crear y/o modificar un sistema en Amber.
- **ParmEd** ayuda a obtener información sobre los parámetros definidos en un fichero propio de dichos parámetros.
- **antechamber** es el programa principal para desarrollar campos de fuerza para moléculas tipo drogas o aminoácidos modificados, usando el GAFF (Campo de Fuerza del Amber gneral).

- **MCPB** proporciona un medio para construir y validar modelos de MM para metaloproteínas.
- **paramfit** genera parámetros de campo de fuerza de enlace para cualquier molécula, por ajuste a datos cuánticos.

Programas de simulación:

- **sander** (ahora es parte del AmberTools) es el programa básico de minimizar la energía de una molécula y de cálculos de dinámica molecular.
- **pmemd** (parte del Amber) es una versión del sander optimizada para cálculos más rápidos y en paralelo.
- **mdgx** es un programa de dinámica molecular con características de sander y pmemd.
- **NAB** (Nucleic Acid Builder) es un lenguaje que puede utilizarse para escribir programas que realizan simulaciones no-periódicas.

Programas de análisis:

- **mdout_analyzer.py** es un 'script' de Python que nos da información de los ficheros de salida de sander o pmemd.
- **cpptraj** es un programa escrito en C++ para el análisis de las trayectoria, dándonos las superposiciones, coordenadas valores de enlaces/ángulos/diedros funciones de correlación, análisis de los enlaces de hidrógenos, ...
- **pbsa** es un programa de análisis para biomoléculas solvatadas.
- **MMPBSA.py** es un 'script' de python que automatiza el análisis energético de simulaciones de dinámica molecular, usando modelos del solvente continuo.
- **FEW** (Free energy workflow) automatiza el cálculo de la energía libre de enlaces ligando-proteína, usando cálculos del tipo TI, MM/PBSA, o LIE.
- **amberlite** es un pequeño conjunto de programas NAB y 'scripts' de python para el análisis de interacciones ligando-proteínas.
- **XtalAnalyze** son utilidades para el análisis de trayectorias de simulaciones en cristales.

CHAMBER (CHarmm ↔ AMBER) permite el uso de campos de fuerza CHRAMM con los programas del Amber.

2.4. Métodos QM/MM

El más general es aquel que utiliza varios niveles de cálculo de mecánica cuántica (*Ab initio* y Semi-empíricos) con otros de Mecánica Molecular, pero a veces se utilizan sólo dos de ellos, (*Ab initio*/Semi-empíricos , Semi-empíricos/Mecánica Molecular)

En Gaussian se utiliza:

```
# ONIOM(HF/6-31G(d):PM6:UFF)
```

Especificando las capas en la descripción molecular:

```
átomo [freeze-code] coordenada - capa [átomo de unión [enlazado a [fac-escala1 [fac-escala2 [fac-escal3]]]]]
```

Lo siguiente es un ejemplo del manual del Gaussian09

```
# ONIOM(B3LYP/6-31G(d,p):UFF) Opt
```

```
2-layer ONIOM optimization
```

```
0 1 0 1 0 1
F      -1.041506214819      0.000000000000      -2.126109488809 M
F      -2.033681935634     -1.142892069126     -0.412218766901 M
F      -2.033681935634      1.142892069126     -0.412218766901 M
C      -1.299038105677      0.000000000000     -0.750000000000 M H 5
C       0.000000000000      0.000000000000      0.000000000000 H
H       0.000000000000      0.000000000000      1.100000000000 H
O       1.125833024920      0.000000000000     -0.650000000000 H
```

Tenemos las capas Alta (H) y Media (M), la H la constituyen los tres últimos átomos, y el resto forman la M, y se define un átomo de unión, que es el primer átomo de carbono.

Como decíamos, hay dos capas en este cálculo, usando el B3LYP para la capa H y el campo de fuerza UFF del Amber, para la capa M.

Capítulo 3

Aplicaciones de la Química Computacional

3.1. Programas de cálculo

Existen un gran cantidad de programas de calculo de estructuras moleculares, ver por ejemplo las páginas 550, 551 y 585 del Levine [17], o en las páginas 533 y 637 en *Química Cuántica* del mismo autor [20]. Mejor es ver todo el capítulo 15.

En Computational Chemistry List (CCL) y Wiki , se pueden ver listas de software.

De entre todos ellos, me gusta hacer hincapié en los siguientes programas de cálculo:

▪ GAUSSIAN

Es un paquete de programas que surgió en los 70, (Gaussian70) y se encuentra en la versión del 2016 (Gaussian16). Aquí trabajaremos y utilizaremos la versión Gaussian09 y/o Gaussian16.

Contiene métodos muy variados:

Mecánica molecular (Amber, UFF, Dreiding)

Métodos Semi-empíricos: AM1, PM3, PM6, CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO

Métodos monodeterminantales *ab initio*: RHF, UHF, ROHF

Métodos monodeterminantales del funcional de la densidad: LSD, GGA, MetaGGA e híbridos.

Métodos tipo capas, con hasta tres capas : ONIOM

Métodos Multiconfiguracionales: CAS-SCF

Métodos de Coupled Clusters: CCD, CCSD, CCSD(T)

Métodos de Interacción de configuraciones: CIS, CISD

Métodos perturbativos: MP2,.. MP5

Métodos que combinan varios cálculos para obtener una buena precisión en los resultados: G1,G2, G3, CBS..., W1.

Estados excitados con TD para HF y DFT, y EOM en CC

Correcciones relativistas...NO

- **GAMESS y firefly:**(General Atomic and Molecular Electronic Structure System).

Comenzó a crearse en los 80, y se actualiza sin cambiar el nombre. Las últimas versiones se han hecho para adaptarse al cálculo con GPUs.

Realiza la mayoría de los tipos de cálculo que hemos visto con Gaussian, y se caracteriza por utilizar mas y mejor la simetría.

Es muy útil para realizar cálculos multiconfiguracionales.

Ver: <https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>

- **ORCA**

ORCA es un flexible, eficiente y fácil de usar herramienta general para química cuántica con énfasis específico en propiedades espectroscópicas de moléculas de capa abierta.

Está constituido por un conjunto de programas controlados desde un driver principal.

Es muy interesante para el cálculo de estados excitados y el uso de funciones multireferenciales.

Es muy útil leerse sus "consejos y trucos" (Some Tips and Tricks) de su manual.

- **DALTON**, The Dalton Quantum Chemistry Program:

También surge en los años 80, y presenta dos códigos, uno de ellos con escaldado lineal (para DFT). Creo que ha dejado de actualizarse últimamente.

Junto a los métodos ya mencionados, es de resaltar su Full CI, y varias tipos de CC (CCS, CC2,CC3,CCSD, CCSD(T). Métodos R12-MP2 y R12-CC. Así mismo, se caracteriza por el cálculo de muy diversas propiedades magnéticas y espectroscópicas.

NMR properties (nuclear shieldings and all contributions to nuclear spin-spin coupling constants)

Magnetizabilites

Relativistic corrections to nuclear shielding constants

EPR properties (electronic g-tensor, hyperfine coupling tensor and zero-field splitting tensor)

Circular dichroism properties (ECD, VCD, ROA)

Static exchange (STEX) for X-ray spectroscopy

- **PSI4**

Es un programa *ab initio* de química cuántica, diseñado para ser muy eficiente y proporcionar propiedades moleculares. Tiene la opción de utilizar una interface Python

Este paquete incluye la posibilidad de cálculos Hartree-Fock, perturbativos (MP2, ... MP(n), coupled cluster (CC2,... CC3), interacción de configuraciones (CISD, QCISD(T), CI(n), FCI), complete-active-space self-consistent-field, y multi-reference

configuration interaction, estados excitados (EOM-CC3), Symmetry-Adapted Perturbation Theory (SAPT, DF-SAPT0, APT2+(CCD), SAPT2+(3)(CCD), and SAPT2+3(CCD, F/I-SAPT),

Ver: <http://sirius.chem.vt.edu/psi4manual/latest/introduction.html#capabilities>

■ **NWChem**

Está pensado para trabajar con cualquier tipo de sistema, desde moléculas en fase gas, a sólidos o sistemas biológicos. Puede utilizar tanto funciones gaussianas, como ondas planas. Y está muy implementado para utilizarlo con GPUs

Ver sus capacidades: <https://github.com/nwchemgit/nwchem/wiki>

■ **VASP**, Vienna Ab initio Simulation Package:

Métodos HF, DFT , funciones de Green y MP2.

- Funcionales: LDA, GGAs, metaGGAs, Hartree-Fock, Hartree-Fock/DFT híbridos
- Dinámica y relajación
Dinámica molecular de Born-Oppenheimer. Relajación usando gradiente conjugado, Quasi-Newton o la dinámica molecular amortiguada,
- Magnetismo
- Linear response to electric fields
- Respuesta lineal a desplazamientos iónicos.
- Propiedades ópticas
- Green's function methods

No es sencillo de usar, utiliza mucho ficheros, tanto de entrada como de salida.

Ver el manual <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>

Programas un poco más específicos:

■ **CFOUR-MRCC**

Programas muy rápidos, y que se usan para realizar cálculos CC.

■ **THE COLUMBUS**, Quantum chemistry programs

The programs are designed primarily for extended multi-reference (MR).

■ Programas de SCHÖDINGER (Jaguar y MacroModel, entre otros).

■ **ABINIT**.

Como los anteriores, calcula estructuras electrónicas de sistemas moleculares y de sólidos dentro de la teoría del funcional de la densidad, usando pseudopotenciales, y ondas planas.

- **AMBER , Molecular Dynamics Program**

Amber es un conjunto de programas de simulación biomolecular. Surge en los 70 y se encuentra en la versión 18.

Consta de dos grupos de paquetes: Amber18 y AmbetTools18.

Es uno de los mejores adaptados a la utilización de GPUs.

Tiene unos tutoriales excelentes en: <http://ambermd.org/tutorials/>

- Existen otros muchos: **SIESTA, Molcas, Ab init, ACES, Q-Chem, Quantum expresso, qccp, Turbomole....**

Programas que calculan interactivamente:

- **Ghemical** (<http://www.xplora.org/downloads/Knoppix/gchemical/gchemical-gms.shtml.html>)

Programas de MM y semi-empíricos:

- **MOPAC, Semi-Empirical Electronic Structure**

- **Avogadro**

Para construir y optimizar con MM estructuras moleculares.

- **Hulis**

Es muy útil para realizar cálculos preliminares de sistemas π -electrónicos

Otros programas que ayudan ha hacer cálculos:

- **GABEDIT**

Interfaz gráfica para los paquetes ed química computacional: Firefly, Gamess-US, Gauss, MOLCAS, Molpro, OpenMopac, Orca, MPQC, NWChem y Q-Chem.

- **ECCE**: Extensible Computational Chemistry Environment (<https://github.com/FriendsofECCE/>)

3.2. Características de los Programas de Cálculo

Todos los programas de cálculo de la estructura molecular tienen un esquema similar:

1. Preparación del cálculo:

- Ruta o pasos que debe dar en el cálculo.
- Preparación de la geometría del sistema a estudiar.
- Características de dicho sistema: Carga, Multiplicidad.
- Si es necesario, Funciones de Base a utilizar.

2. Realización de los cálculos de integrales necesarios.

3. Preparación de una densidad inicial (Guess).
4. Cálculo SCF.
5. Resto de los cálculos:
 - Cálculos Post-SCF
 - Búsqueda de puntos estacionarios en la configuración geométrica.
6. Cálculo de propiedades.

3.2.1. Particularidades

Cada uno de estos pasos puede utilizar diversos algoritmos, que es en lo que varían los programas, desde la paralelización o no del proceso, diferentes métodos en el uso de la convergencia del proceso SCF, diferentes métodos de integración numérica, cuando es preciso. También tienen más o menos facilidades para utilizar ciertos conjuntos de funciones de base, y por último, pueden o no incluir condiciones periódicas del sistema.

- Un aspecto importante en que difieren los programas es en la consideración y utilización de las propiedades de simetría del sistema, no sólo para su construcción, sino para la realización del cálculo.
- Suelen tener sus propios conjuntos de funciones de base, que, en general, son comunes, y permiten la utilización de cualquier tipo de función de base, con las limitaciones en el número cuántico angular propias de cada programa (hoy en día es posible llegar a utilizar funciones h , aunque su uso no sea habitual). Dentro de esto se encuentra la utilización de pseudo-potenciales, pudiendo en algunos utilizar, además de las comúnmente utilizadas Funciones Gaussianas, las funciones de Slater o funciones de ondas planas para sistemas periódicos.

Algunos incorporan de forma automática los cálculos de counterpoise.

- La elección de la densidad de partida, también es algo que puede ser característico de cada programa, aunque suelen tener varios en común. En este apartado se suelen englobar los métodos semi-empíricos que te permita utilizar un programa, que suelen ser, desde Hückel, hasta el PM6, pasando por INDO/S, MINDO3, NDDO/1, MNDO, AM1, PM3, PM6...
- Hay programas que te permiten utilizar, junto a los cuánticos, métodos de Mecánica Molecular: Amber, Dreiden, UFF.
- Cálculos SCF
 - El esquema RHF es único, suelen tener el UHF de Pople et al, pero respecto al ROHF, hay diversidad de posibilidades de escribir la matrices de Fock, ver por ejemplo en GAMESS: Guest and Saunders, Roothaan, Davidson/1988, Binkley, Pople and Dobosh, McWeeny and Dierksen, Faegri and Manne. Y esto implica un proceso de convergencia diferente, aunque si convergen, la solución final sea la misma.

- Otro cálculo SCF muy común es el DFT. Dado el Babel que existe (Habría que dejar de hablar de la "Escalera de Jacob" para empezar a hablar de "la Torre de Babel"), así, se están incorporando continuamente métodos nuevos, lo que te exige utilizar la última versión de cada programa si los necesitas o quieres probarlos. Pero incluso con los funcionales más utilizados y comunes puede haber diferencias, sobre todo en los procedimientos estándares para su integración numérica, e incluso en la definición de alguno de los más populares funcionales (B3LYP).

Otra diferencia es la implementación de los funcionales más modernos.

- MR-SCF: Para acabar con los procesos SCF, la programación de los métodos multireferenciales y sus esquemas, pueden variar de unos programas a otros, en general utilizan determinantes, pero otros pueden utilizar funciones de configuración de estado (CSF) que ya son funciones propias de S^2 . Así mismo, pueden permitir o no utilizar distintas particiones de los OMs, (CASSCF, RASSCF).
- Junto a estos está el muy utilizado GVB, existiendo un programa (VB2000), específico de este tipo de cálculos.

■ Post-SCF

Entramos en el apartado más amplio y donde cada programa es un mundo, los procesos post-SCF.

- MPn: Comenzaremos por los más sencillos, los perturbativos, los habituales son los perturbativos tipo Møller Pesset, comenzando con el MP2 y llegando al MP4, MP5 en los programas habituales, al MP(n) que parece que tiene el Psi. También hay diferencias en cuanto a que los tengan programados para distintas funciones SCF (RHF, UHF, ROHF, CASSCF-MP2, MR-MP2, CCSD-MP2...)
- CI: Respecto a los CI, comienzan en el CIS, llegando en algunos casos al FullCI (Dalton, y aunque el CCSD sea común a la mayoría, otros como QCISD(TQ) son más propios de ciertos programas.
- CC: Otro gran grupo son los CCs, de nuevo son comunes los CCSD, pero hay programas más específicos que llegan a CCSDTQP, y la serie CC2,...,CC5, CC(n), como el CFOUR-MRCC. (Unos usan la descomposición de Cholesky, ..) (Ver J Chem. Theor. Comput.-9-2687)
- El estudio de estados excitados se puede llevar a cabo con los métodos MR-SCF, los CI y con EOM-CC, pero además son muy actuales los TD-DFT,
- Indicar que se pueden realizar cálculos de los denominados "Procedimientos para la obtención de energía con gran precisión", como G1, G2, G3, G4 , ..., CBS-4, CBS-q, CBS-QB3, ROCBS-QB3, CBS-Q, CBS-APNO, y W1U, W1BD, W1RO (todos ellos en el Gussian).
- Solvatación con diferentes métodos (PCM, EFP, SCRF,...)
- QM/MM, con dos o tres capas. (ONION)
- Correcciones relativistas (ZORA)

- Búsqueda de puntos críticos en la conformación nuclear.

Prácticamente todos los programas incluyen procedimientos más o menos rápidos y variados para la optimización de la energía, así como para la búsqueda de estados de transición y el cálculo de caminos de reacción.

- Propiedades moleculares
 - Análisis de Población, con diversos métodos (Mulliken, Löwdin, Mayer, Hirschfeld, CM5 ...)
 - Análisis de orbitales y orden de enlace naturales (NA, NBO)
 - Análisis de contribuciones energéticas (electrostática, dispersión, ...) con SAPT (Symmetry Adapted Perturbation Theory) (Ver Psi).
 - Frecuencias vibracionales y rotacionales, con o sin anarmonicidades, y/o acoplamientos entre ellos. Espectros IR y Raman.
 - Componentes del espectro hiperfino (RMN, ESR, constantes nucleares de espín-rotación, tensores rotacionales g, tensores electrónicos g, ...)
 - Mössbauer-parameters
 - Polarizabilidades e hiperpolarizabilidades

Como se ve hay muchos programas que permiten hacer cálculos moleculares mecano-cuánticos, aunque a lo largo de este curso usaremos con más asiduidad sólo algunos de ellos: Gaussian[21, 22, 23, 24, 25], Gamess[26] NWChem[27] y ORCA[28]

Todos ellos nos permiten hacer cálculos de estructuras moleculares con métodos *ab initio* y semi-empíricos. En general nos referiremos al Gaussian, aunque en general las ideas son validas para el resto:

En todos ellos podéis ver sus capacidades, por ejemplo, el Gamess, tiene este cuadro:

	SCFTYP=	RHF	ROHF	UHF	GVB	MCSCF
SCF energy		CDFpEP	CDFpEP	CD-pEP	CD-pEP	CDFpEP
SCF analytic gradient		CDFpEP	CD-pEP	CD-pEP	CD-pEP	CDFpEP
SCF analytic Hessian		CD-p-	CD-p-	—	CD-p-	-D-p-
MP2 energy		CDFpEP	CDFpEP	CD-pEP	—	CD-pEP
MP2 gradient		CDFpEP	-D-pEP	CD-pEP	—	—
CI energy		CDFp-	CD-p-	—	CD-p-	CD-p-
CI gradient		CD—	—	—	—	—
CC energy		CDFp-	CDF—	—	—	—
EOMCC excitations		CD—	—	—	—	—
DFT energy		CDFpEP	CD-pEP	CD-pEP	n/a	n/a
DFT gradient		CDFpEP	CD-pEP	CD-pEP	n/a	n/a
TD-DFT energy		CDFpEP	—	CD-p-	n/a	n/a
TD-DFT gradient		CDFpEP	—	—	n/a	n/a
MOPAC energy		yes	yes	yes	yes	n/a
MOPAC gradient		yes	yes	yes	no	n/a

C= conventional storage of AO integrals on disk
D= direct evaluation of AO integrals whenever neededo
F= Fragment Molecular Orbital methodology is enabled,
'F' pertains to the gas phase; f or FMO with PCM or EFP see manual.
p= parallel execution
E= Effective Fragment Potential discrete solvation
P= Polarizable Continuum Model continuum solvation

Y respecto al Gaussian, uno de los más utilizados, lo desglosaremos con un poco más de detalle:

3.3. Paquetes Gaussian

The Absolute Beginners Guide to Gaussian

Los comandos podéis verlos en: *Gaussian 09 y 16 Online Manual*:

<http://gaussian.com/>

Contiene programas que hacen el cálculo de las integrales mono- y bi-electrónicas usando un conjunto de funciones gaussianas de tipo s, p, d, f, g, h e i. Permite hacer obtener funciones de onda *closed-shell Hartree-Fock (RHF)*, *open-shell unrestricted Hartree-Fock (UHF)*, *open-shell restricted Hartree-Fock (ROHF)*, and *Generalized Valence Bond-Perfect pairing (GVB-PP)* y *Multireferenciales (CASSCF)*.

Calcula analíticamente las primeras derivadas de todas las anteriores energías, cuyo calculo se utiliza para optimizar geometrías, determinación de constantes de fuerza y polarizabilidades. Para RHF y UHF se pueden hacer cálculos analíticos de la segunda derivada de su energía y las derivadas de la polarizabilidad. Todo esto se puede utilizar para obtener las frecuencias vibracionales. También puede calcular análisis de población, momentos multipolares eléctricos, y propiedades electrostáticas como el potencial, el campo eléctrico y sus gradientes.

Como cálculos post-SCF incluye los de configuration interaction (CI) basado en un función de onda monodeterminantal con simples y/o dobles excitaciones (CID or

CISD), y los perturbativos Moller-Plesset (MP2, MP3 y MP4, MP5). Calcula gradientes analíticos para las energías MP2, MP3, MP4DQ, MP4SDQ, CID, CISD, CCD y CCSD.

Dentro de los semi-empíricos tenemos los modelos CNDO, INDO, MINDO3, MNDO, ZINDO/S AM1 y PM3. Los cuatro últimos usan el conjunto modificado de parámetros del MOPAC. Con MINDO, MNDO, AM1, y PM3 se pueden hacer CIs limitadas. Otro método clásico es el Hückel y extended-Hückel con diversos parámetros.

También dispone de cálculos de Mecánica Molecular, con varios métodos: AMBER, DREIDING y UFF.

3.3.1. Tipos y métodos de cálculos

Los tipos de cálculos que podemos realizar son, desde un simple cálculo puntual **SP**, a un barrido de su superficie de energía potencial **SCAN**, pasando por seguir un camino de reacción **IRC**, la optimización de la geometría **OPT** o el cálculo de las frecuencias y propiedades termoquímicas **FREQ**.

Cada uno de estos tipos de cálculo lo podemos realizar usando diferentes procedimientos, que son del tipo *clásico*, del tipo *funcional densidad* o *semi-empíricos*, incluso siguiendo procedimientos un tanto especiales como los *G1*, *G2 CBS-** (*Complete Basis Set*), aunque estos usualmente sólo se utilizan para SP.

Tenemos también los habituales 'onion', la inclusión de efectos de solvatación (SRCF), (Modelo de Onsager, Polarizable Continuum Model (PCM), autoconsistente iso-densidad PCM (SCI-PCM)), así como el cálculo de estados excitados.

Métodos cuánticos clásicos

Denomino así a los muy conocidos en Química Cuántica, y que vamos a desglosar a continuación:

- Métodos autoconsistentes (SCF):

HF Consiste en un cálculo tipo Hartree-Fock. Puede ser capa cerrada (RHF), capa abierta no restringido (UHF) o restringido (ROHF).

GVB Implica un cálculo de varios determinantes, empleando el procedimiento *General Valence Bond*

CASSCF Cálculo **multideterminantal** (MC-SCF) utilizando el espacio activo completo que se defina. Se optimizan los coeficientes de los determinantes y los coeficientes de los orbitales (los determinantes).

- Métodos post-SCF:

MP2, MP3, MP4, MP5. Cálculos perturbativos tipo Moller-Plesset, con perturbaciones de segundo (MP2), tercero (MP3), cuarto (MP4) y quinto orden (MP5). El MP4 se puede realizar considerando las SDQ o las SDTQ excitaciones.

CI Método de Interacción de Configuraciones, con SD, que puede ampliarse a SDT o SDTQ excitaciones.

CCD Método de "coupled clusters", que puede ser con dobles excitaciones, o considerar las simples también (CCSD). (CCSD(T))

Métodos del Funcional Densidad

Se engloban aquí los métodos SCF que se basan en la teoría del funcional densidad, estos programas incluyen los siguientes métodos de intercambio y de correlación que se pueden combinar entre sí:

- Funcionales de Intercambio Locales:

HFS, S Método de Slater para el intercambio (LD).

XALPHA, XA Es el conocido método $X\alpha$ de Slater.

- Funcionales de Intercambio Con Correcciones del Gradiente:

HFB, B Usa el intercambio de A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).

PW91 Usa el intercambio de J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Phys. Rev. B 54, 16533 (1996) (Ver K. Burke, J. P. Perdew, and Y. Wang, in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Ed. J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das (Plenum, 1998).)

MPW Modificación del PW91 por C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys. 108, 664 (1998).

G96 Funcional de intercambio de P. M. W. Gill, Mol. Phys. 89, 433 (1996) (Ver C. Adamo and V. Barone, J. Comp. Chem. 19, 419 (1998)).

PBE Funcional de J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

O Funcional modificado de Becke, por Handy (OPTX) (N. C. Handy and A. J. Cohen, Mol. Phys. 99, 403 (2001)).

- Funcionales de correlación locales:

VWN Funcional de Vosko, Wilk y Nusair. (funcional III en S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980)).

VWN5 Funcional V de Vosko, Wilk y Nusair. (es el bueno....)

PL Perdew 1981 (J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)).

- Funcionales de correlación con correcciones del gradiente:

LYP Lee, Yang y Parr (C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988), ver también B. Mihlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, Chem. Phys. Lett. 157, 200 (1989)).

P86 Correcciones a su funcional local, por Perdew 1986 (J. P. Perdew, Phys. Rev. B 33, 8822 (1986)).

PW91 Perdew 1991 (Ver el de intercambio)

B95 Definido como parte de su funcional híbrido parametrizado, con correcciones 'time-dependent' (A. D. Becke, J. Chem. Phys. 104, 1040 (1996)).

PBE El funcional con corrección de gradientes de Perdew, Burke and Ernzerhof.

- Funcionales híbridos:

B3LYP Es el más popular

B3P86

B1B95

B1LYP

MPW1PW91

B98

B97x

PBE1PBE

BHandH

BHandHLYP

- Tiene la peculiaridad de poder hacer cualquier combinación que se te ocurra, aunque hay que cerciorarse de lo que está haciendo, sobre todo en cálculos consecutivos, como optimización y cálculo de frecuencias vibracionales.

Estudio de estados excitados

- CI-Singles para estados excitados en general.
- Ecuaciones de movimiento con CC. (EOM-CC)
- Time-dependent (TD-HF y TD-DFT).

En wikipedia tenéis una buena información del procedimiento Time-dependent density functional theory

- También se podrían pedir otros autovalores a las diagonalizaciones CISD, y respecto a los CC, es habitual utilizar la metodología EOM-CC (ecuaciones de movimiento).

Los procedimientos G1 y G2 (G3 y G4) [29, 30, 31]

(Y ya los G2MP2, G3B3, G4MP2, G3MP2B3)

Son procedimientos ya estándar en los nuevo Gaussian, cuyo objetivo es obtener buenas *geometrías de equilibrio*, *energías electrónicas* o más bien *calores de formación* y *frecuencias vibracionales*.

El G1 consta de los siguientes pasos:

1. Búsqueda de la geometría óptima con la base 6-31G* a nivel HF.
2. A partir de la anterior geometría, se vuelve a optimizar a nivel MP2(Full)/6-31G*.
3. Calculo energético MP4SDTQ(FC)/6-311G**//MP2/6-31G* (E_A)

4. Consideración de defecto de la base por funciones difusas:

$$\Delta E(+) = E_{MP4SDTQ(FC)/6-311G+**} - E_A$$

5. Consideración de defecto de la base por funciones de polarización:

$$\Delta(2df) = E_{MP4SDTQ(FC)/6-311G(2df)**} - E_A$$

6. Corrección de interacción de configuraciones:

$$\Delta(QCI) = E_{QCISD(T)/6-311G**} - E_A$$

Cálculo de la energía combinada:

$$E_{combinada} = E_A + \Delta(+) + \Delta(2df) + \Delta(QCI)$$

7. Adición de las correcciones necesarias para el átomo de hidrógeno y la molécula H_2 :

0.00019 hartrees por cada electrón de valencia desapareado.

0.00307 hartrees por cada electrón de valencia apareado.

Esto proporciona el denominado $\Delta(Higer Level Correction) = -0.19n_\alpha - 5.95n_\beta$ donde n_α y n_β son los electrones α y β de valencia.

$$E_e = E_{combinada} + \Delta(HLC)$$

8. Cálculo de la frecuencia de vibración y del "Zero Point Energy" (ZPE) al nivel HF/631G* , escalándolo por un factor 0.8929.

Todo esto va encaminado a obtener energías de reacción con una precisión del orden de las Kcal/mol. Así, llegan a ≈ 2 Kcal/mol para los sistemas de la primera fila y de unas 3 Kcal/mol para los de la segunda fila.

Tiene problemas conocidos - y otros desconocidos-, tales como:

- Problemas para el Li y el Be.
- La dependencia en los electrones apareados, presenta discontinuidades en las SEP.
- Es inadecuado para tripletes.
- Problemas con el SO_2 , SiO_2 .

Surge así el **G2**, que es un G1 mejorado:

$$E(G2) = E(G1) + \Delta_1 + \Delta_2 + 1.14n_{pares}$$

$$\Delta_1 = \Delta(+2df) - \Delta(+)-\Delta(2df)$$

$$\Delta_2 = \Delta(3df, 2p) = E_{MP2/6-311+G(3df,2p)} - E_{MP2/6-311+G(2df,p)}$$

Implica un único cálculo nuevo, $E_{MP2/6-311+G(3df,2p)}$

Mejora sensiblemente, pero continúan los problemas para tripletes con O_2 , S_2 y para el SO_2 .

Actualmente están los métodos G1, G2, G2MP2, G3, G3MP2, G3B3, G3MP2B3, G4, G4MP2.

Para hacerse una idea, en J.Chem.Phys (2007),126,084108 los autores del G4 dicen:

Este procedimiento teórico es el cuarto de la serie Gaussian-n de métodos de química cuántica basados en una secuencia de cálculos de energía puntuales. La teoría G4 modifica la teoría Gaussian-3 G3 en cinco aspectos. En primer lugar, se utiliza un procedimiento de extrapolación para obtener el límite de Hartree-Fock para su inclusión en el cálculo de la energía total. En segundo lugar, los conjuntos de polarización d se aumentan a 3d en los átomos de la primera fila y a 4d en los átomos de la segunda fila, con reoptimización de los exponentes para estos últimos. Tercero, el método QCISDT se sustituye por el método CCSDT para el nivel más alto del tratamiento de la correlación. En cuarto lugar, se obtienen geometrías optimizadas y energías de punto cero con el funcional de densidad B3LYP. En quinto lugar, se añaden dos nuevas correcciones de nivel superior para compensar las deficiencias en los cálculos de la energía. La desviación absoluta media con respecto al experimento muestra una mejora significativa de 1,13 kcal/mol del G3 a 0,83 kcal/mol del G4. La mayor mejora se encuentra para 79 sistemas sin hidrógeno: 2,10 kcal/mol para G3 frente a 1,13 kcal/mol para G4.

Los procedimientos CBS-4M, CBS-Lq, CBS-Q, CBS-QB3, CBS-APNO y W1U, W1BD, W1RO

Son los métodos de Petersson y colaboradores para el cálculo con mucha precisión de la energía, y se denominan CBS (Complete Basis Set) (Ver G. A. Petersson, T. G. Tensfeldt, and J. A. Montgomery Jr., J. Chem. Phys. 94, 6091 (1991). y J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, J. Chem. Phys. 112, 6532 (2000))

Además, están lo de Martin, (W1U, W1BD, W1RO). El método de Martin es más costoso y más preciso que CBS-QB3 y G3. Recomiendan utilizar W1BD si precisas de energías muy precisas.

BSE , CBS y BSIE

Siempre estamos interesados en los resultados que se obtendrían con un Conjunto Completo de Funciones de Base (Complete Basis Set - CBS), y el Error de Incompletud por el conjunto de funciones de base utilizado (Basis Set Incompleteness Error - BSIE).

Para un sistema con dos electrones, el conjunto de bases se puede saturar hasta un momento dado ($l=L$), pudiéndose demostrar que la energía total calculada del sistema converge al límite CBS con L .

Aunque en el caso de moléculas la saturación completa de la base en el momento angular espacial no se puede alcanzar, los conjuntos de bases consistentes correlación (cc) se han diseñado para dar el el mismo error debido al incompletud del momento angular y el espacio radial.

Por lo tanto se espera (Feller, 1992[32]) que el cálculo de la energía total converge sistemáticamente al límite del CBS con el número cardinal (X) de el sistema de la base del CC ([aug]-cc-p[C]VXZ). Y se ajustan los resultados obtenidos a una función de dos parámetros:

$$E^{HF,X} = E^{HFCBS} + Ae^{(-\alpha X)}$$

donde α se puede considerar constante (1.0).

Hay varias fórmulas analíticas para extrapolar al límite CBS. Por ejemplo, la fórmula sugerida por Halkier et al.:

$$E^{corr,X} = E^{corrCBS} + cX^{-3}$$

La de Peterson y Woon[33, 34], con tres parámetros lineales:

$$E^X = E^{CBS} + Ae^{-(X-1)} + Be^{-(X-1)^2}$$

Ver: Complete Basis Set Limit Extrapolation Calculator

Métodos Semi-empíricos

Los métodos que permite calcular son:

HUCKEL

CNDO, INDO, MINDO3, MNDO

ZINDO/S

AM1

PM3

PM6

Otros tipos de cálculos

- Incorpora métodos de dinámica molecular, como BOMD - (Born-Oppenheimer Molecular Dynamics) o ADMP (Atom-Centered Density Matrix Propagation).
- Se pueden incorporar condiciones de contorno periódicas: PBC (Periodic Boundary Conditions).
- Efectos de solvente:
 - Modelo de Onsager para las energías¹, grads. y freqs. (HF y DFT)
 - Modelo continuo polarizado (PCM) para las energías y gradientes (HF y DFT)
 - Superficies de Isodensidades PCM (I-PCM) energías*
 - "Self-Consistent Isodensity Surface" modelo continuo polarizado (SCI-PCM) energías y gradientes (HF DFT)

¹Disponible para HF, DFT, MP2, MP3, MP4, CI, CCD y QCI(SDQ), CI, CID, CISD, CCD y QCISD.

Propiedades Moleculares

- Frecuencias vibracionales y modos normales
- Intensidades infrarrojas (HF, DFT y MP2)
- Intensidades de Raman (HF, DFT y MP2)
- Frecuencias proyectadas perpendiculares a un camino de la reacción
- Tensores de apantallamiento NMR y susceptibilidades magnéticas (HF, DFT y MP2)
- Dicroísmo vibracional circular (VCD) y constantes rotacionales (HF y DFT)
- Momentos multipolares hasta hexadecapole
- Potenciales electrostáticos (Help, CHelpG, Merz-Kollman-Singh)
- Potencial electrostático, densidad electrónica, gradiente de densidad y Laplacian en una rejilla automáticamente generada
- Átomos en Moléculas, órdenes en enlace y otras propiedades
- Energía electrostática y Términos de contacto de Fermi
- Análisis orbitales naturales
- Análisis del enlace en orbitales naturales (NBO)
- Polarizabilidades e hyperpolarizabilidades
- Análisis de población
- Densidades de espín
- Acoplamiento Aproximado espín-orbita entre estados (CASSCF)
- Constantes de acoplamiento spin-espín.
- Tensores g y otros tensores del espectro hiper-fino.
- Acoplamiento armónico vibración-rotación. Vibración anarmónica
- Espectro Raman
- Propiedades ópticas: Optical Rotations/Optical Rotary Dispersion. Electronic Circular Dichroism (ECD).
- Termoquímica en Gaussian

3.3.2. Introducción de datos.

Ruta. Una ruta o camino debe ser especificado para que funcione el programa. Es una o varias líneas que empieza con el carácter # y contiene unos comandos específicos. Estos comandos nos indican:

- El tipo de cálculo (SINGLE POINT, OPTIMIZATION, etc.).
- Procedimiento para el cálculo de la energía (HARTREE-FOCK, MP2, etc.)
- El conjunto de funciones de base (STO-3G, 4-31G, etc.).
- Diversas opciones (FROZEN CORE, por ejemplo).

Estas ordenes deben estar separados por espacios, por comas o por uno de los caracteres ['/' y '-'], que se incluyen para permitir cierta notación estándar ('CISD-FC/6-31G', por ejemplo).

Hay dos formas para introducir opciones a esas ordenes:

```
ORDEN=OPTION [GUESS=READ, por ejemplo.]
ORDEN(OPTION,OPTION,...) [OPT(TS,CALCF)]
ORDEN=(OPTION,OPTION,...) [OPT=(TS,CALCF)]
```

Puedes ver si tu ruta es correcta con ayuda del **testrt**, que lee la línea de ordenes y te indica la ruta resultante.

Conjuntos de funciones de base. Por defecto se selecciona la base STO-3G.

Los comandos de RUTA 5D, 6D, 7F, y 10F mandan sobre los valores por defecto.
(Ver la sección de Bases 1.4)

Configuración electrónica. Carga y multiplicidad

Configuración nuclear. Átomos y su geometría, para el sistema a estudiar. (Coordenadas cartesianas, generalizadas, matriz-Z.)

Otros datos necesarios P.e. el guess,.....

3.4. Ejemplos:

Veamos un ejemplo concreto, un cálculo de optimización de geometría de la molécula de agua, con una base cc-PVDZ, mediante un cálculo híbrido DFT como el B3LYP:

3.4.1. Gaussian09-16:

```
%mem=1Gb
%nproc=3
%Chk=h2o.chk
#P rB3LYP/cc-pvdz 6D 10F Opt=() SCF=() iop(5/33=1) Pop=(Full)

h2o-G03

0 1 ! charge and multiplicity
```

```

O      0.00000      0.00000      0.00000
H      0.922641     0.652406     0.00000
H     -0.922641     0.652406     0.00000

```

3.4.2. Gamess:

```
123456789 123456789 123456789 123456789 123456789 123456789 123456789 123456789
```

```

$contrl scftyp=rhf  DFTTYP=B3LYP  runtyp=optimize  icharg=0  nzvar=3  $end
$system mwords=5  timlim=30  $end
$basis  gbasis=accd  $end
$guess  guess=huckel  $end
$data
Molecula h2o.  Base  3-21G
C1
O  8  0.00000      0.00000      0.00000
H  1  0.922641     0.652406     0.00000
H  1 -0.922641     0.652406     0.00000
$end
$zmat  izmat(1)=1,1,2, 1,1,3, 2,1,2,3  $end

```

3.4.3. NWChem:

```

scratch_dir /home/scr
permanent_dir /home/sanfa/h2o-NWC
Title "h2o-NWC"

Start h2o-NWC

echo

charge 0

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

ecce_print /home/sanfa/h2o-NWC/ecce.out

basis "ao basis" cartesian print
  H library "cc-pVDZ"
  O library "cc-pVDZ"
END

```

```

dft
  mult 1
  XC b3lyp
  grid fine
  mulliken
end

driver
  default
end

task dft optimize

```

3.4.4. ORCA:

```

! B3LYP cc-pvDZ
% pal nprocs 8
end

* xyz 0 1
O      0.00000      0.00000      0.00000
H      0.922641     0.652406     0.00000
H     -0.922641     0.652406     0.00000
*

```

3.4.5. Veamos un mismo cálculo con distintos programas:

G09 o G16: Fichero F2.g16.com

```

%mem=1200MW
%nproc=3
# B3lyp/aug-cc-pVDZ opt pop=regular gfprint

title "Molecula F2 optimizacion" en Gaussian (09-16)

0 1
F 0.0 0.0 0.0
F 0.0 0.0 0.7

end_file

```

GAMESS: Fichero F2-gam.inp

```
$CONTRL SCFTYP=rhf mult=1 runtyp=optimize maxit=200 coord=unique
  nprint=8 DFTTYP=b3lyp ISPHER=1 $END
$STATPT nstep=50 nprt=-2 npun=0 hess=guess $END
$SYSTEM MWORDS=10 MEMDDI=200 $END
$SCF dirscf=.true. diis=.true. ethrsh=2.0 swdiis=0.0 npunch=2
  maxdii=30 $END
$BASIS GBASIS=ACCD $END
$DATA
# Molecula de Fluor calculada en GAMESS
C1
F 9 0.00000 0.00000 0.00000
F 9 0.00000 0.00000 0.70000
$END
```

NwChem: Fichero F2-nwc.nw

```
scratch_dir /home/scr
permanent_dir /home/sanfa/pru-pro
Title "Molecula F2 optimizacion"

start f2_opt

charge 0

geometry units angstroms
F 0.0 0.0 0.0
F 0.0 0.0 0.7
end

#ecce_print /home/sanfa/pru-prog/F2-nwc.log

basis "ao basis" cartesian print
F library aug-cc-pvdz
end

dft
  mult 1
# iterations 50
# print kinetic_energy
  xc b3lyp
# mulliken
# decomp
end

task dft optimize
```

Psi4: Fichero F2_opt.inp

```
# Example Optimization energy for F2 with Psi4

memory 750 mb

molecule F2 {
  0 1
  F
  F 1 0.7
}

set basis aug-cc-pVDZ

optimize ('scf')
```

Orca: . Fichero F2_opt.inp-orca o F2-orc.inp

```
#
# Molecula de Fluor calculada con Orca
#
! B3LYP Opt SmallPrint
%basis basis "aug-cc-pVDZ"
  end
* xyz 0 1
  F    0.00000    0.00000    0.00000
  F    0.00000    0.00000    0.70000
*
```

Cfour, MRCC: Ficheros F2_opt.inp y F2-cfour_mrcc.inp

```
Molecula de Fluor calculada con Cfour --- CCSD(T)
F
F 1 R*

R=0.70000

*ACES2(CALC=CCSD(T),BASIS=AUG-PVDZ
GEO_CONV=10
```

```
CC_CONV=12
LINEQ_CONV=12
SCF_CONV=12
MEMORY=600000000)
```

```
# Molecula F2
basis=aug-cc-pVDZ
calc=CC4
mem=100GB
gopt=full
core=frozen
optalg=simplex
```

```
geom
F
F 1 R
```

```
R = 0.7
```

Dalton: Ficheros F2-DZ.dal y F2-DZ.mol

```
BASIS
aug-cc-pVDZ
F2 molecule. Basis: aug-cc-pVDZ.
Geometria equilibrio
Atomtypes=1 Generators=1 Y X Angstrom
Charge=9.0 Atoms=2
F      0.000000      0.000000      0.000000
F      0.000000      0.000000      0.700000

**DALTON INPUT
.OPTIMIZE
**WAVE FUNCTION
.HF
*END OF INPUT
```

Quantum ESPRESSO: Fichero F2.in

```
&control
      calculation = 'scf' ,
      tstress = .false.
```

```

/
&system
 ibrav = 1,
celldm(1) = 12.0,
nat = 2,
ntyp = 1,
ecutwfc = 80,
ecutfock=160,
input_dft = 'B3LYP'
                    nspin = 1
exxdiv_treatment = 'gygi-baldereschi'
x_gamma_extrapolation = .TRUE.
/
&electrons
                    conv_thr = 1.0d-7
/
ATOMIC_SPECIES
F 9.00d0 F.blyp.hgh.UPF
ATOMIC_POSITIONS (bohr)
  F    0.0000    0.0000    0.0000
  F    0.0000    0.0000    1.33823
K_POINTS gamma

```

3.4.6. Análisis de los ficheros de salida

```

Entering Gaussian System, Link 0=g16
Input=F2.g16.com
Output=F2.g16.log
Initial command:
/usr/local/prog/g16/l1.exe "/scratch/sanfa/Gau-25337.inp" -scrdir="/scratch/sanfa/"
Entering Link 1 = /usr/local/prog/g16/l1.exe PID=      25339.

```

.....

```

*****
Gaussian 16: ES64L-G16RevC.01 3-Jul-2019
              7-May-2021
*****
%nproc=3

```

```

-----
# B3lyp/aug-cc-pVDZ opt pop=regular gfprint
-----

```

```

1/18=20,19=15,26=3,38=1/1,3;
2/9=110,12=2,17=6,18=5,40=1/2;
3/5=16,7=10,11=2,24=100,25=1,30=1,71=1,74=-5/1,2,3;
4//1;

```



```

5/5=2,38=5/2;
6/28=1/1;
7//1,2,3,16;
1/18=20,19=15,26=3/3(2);
2/9=110/2;
99//99;
2/9=110/2;
3/5=16,7=10,11=2,25=1,30=1,71=1,74=-5/1,2,3;
4/5=5,16=3,69=1/1;
5/5=2,38=5/2;
7//1,2,3,16;
1/18=20,19=15,26=3/3(-5);
2/9=110/2;
6/19=2,28=1/1;
99/9=1/99;

```

```

-----
title "Molecula F2 optimizacion"
-----

```

Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

F	0.	0.	0.
F	0.	0.	0.7

```

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Berny optimization.
Initialization pass.

```

```

-----
!      Initial Parameters      !
! (Angstroms and Degrees)    !
-----

```

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!
! R1	R(1,2)	0.7	estimate D2E/DX2	!

```

Number of steps in this run=      20 maximum allowed number of steps=      100.
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

```

Input orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	9	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	9	0	0.000000	0.000000	0.700000

 Stoichiometry F2

Framework group D*H[C*(F.F)]

Deg. of freedom 1

Full point group D*H NOp 8

Largest Abelian subgroup D2H NOp 8

Largest concise Abelian subgroup C2 NOp 2

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	9	0	0.000000	0.000000	0.350000
2	9	0	0.000000	0.000000	-0.350000

Rotational constants (GHZ): 0.0000000 108.5760439 108.5760439

Standard basis: Aug-CC-pVDZ (5D, 7F)

AO basis set (Overlap normalization):

Atom F1	Shell 1	S	7	bf	1 - 1	0.0000000	0.0000000	0.661404143598
						0.1471000000D+05	0.7229535153D-03	
						0.2207000000D+04	0.5569055564D-02	
						0.5028000000D+03	0.2834429748D-01	
						0.1426000000D+03	0.1067956983D+00	
						0.4647000000D+02	0.2878097307D+00	
						0.1670000000D+02	0.4517054881D+00	
						0.6356000000D+01	0.2668829077D+00	
Atom F1	Shell 2	S	7	bf	2 - 2	0.0000000	0.0000000	0.661404143598
						0.1471000000D+05	0.9329717475D-05	
						0.5028000000D+03	0.3153039638D-03	
						0.1426000000D+03	-0.3125687006D-02	
						0.4647000000D+02	-0.1184270573D-01	
						0.1670000000D+02	-0.1257376908D+00	
						0.6356000000D+01	-0.9650219096D-01	
						0.1316000000D+01	0.1094036315D+01	
Atom F1	Shell 3	S	1	bf	3 - 3	0.0000000	0.0000000	0.661404143598
						0.3897000000D+00	0.1000000000D+01	
Atom F1	Shell 4	S	1	bf	4 - 4	0.0000000	0.0000000	0.661404143598
						0.9863000000D-01	0.1000000000D+01	
Atom F1	Shell 5	P	3	bf	5 - 7	0.0000000	0.0000000	0.661404143598
						0.2267000000D+02	0.6483402149D-01	
						0.4977000000D+01	0.3405353598D+00	
						0.1347000000D+01	0.7346464068D+00	
Atom F1	Shell 6	P	1	bf	8 - 10	0.0000000	0.0000000	0.661404143598
						0.3471000000D+00	0.1000000000D+01	
Atom F1	Shell 7	P	1	bf	11 - 13	0.0000000	0.0000000	0.661404143598
						0.8502000000D-01	0.1000000000D+01	
Atom F1	Shell 8	D	1	bf	14 - 18	0.0000000	0.0000000	0.661404143598

```

0.1640000000D+01 0.1000000000D+01
Atom F1 Shell 9 D 1 bf 19 - 23 0.0000000 0.0000000 0.661404143598
0.4640000000D+00 0.1000000000D+01

```

.....

```

46 basis functions,      86 primitive gaussians,      50 cartesian basis functions
 9 alpha electrons      9 beta electrons
nuclear repulsion energy      61.2333629779 Hartrees.

```

Harris functional with IExCor= 402 and IRadAn= 5 diagonalized for initial guess

Initial guess orbital symmetries:

```

Occupied (SGG) (SGU) (SGG) (PIU) (PIU) (SGU) (SGG) (PIG)
          (PIG)
Virtual  (SGG) (SGU) (PIU) (PIU) (SGG) (PIG) (PIG) (SGU)

```

The electronic state of the initial guess is 1-SGG.

```

SCF Done: E(RB3LYP) = -197.315525651      A.U. after 11 cycles
          NFock= 11 Conv=0.28D-08      -V/T= 1.9576

```

Population analysis using the SCF Density.

Orbital symmetries:

```

Occupied (SGG) (SGU) (SGG) (PIU) (PIU) (SGU) (SGG) (PIG)
          (PIG)
Virtual  (SGU) (SGG) (PIU) (PIU) (SGG) (PIG) (PIG) (SGU)
          (DLTG) (DLTG) (SGG) (PIU) (PIU) (SGU) (PIG) (PIG)
          (SGG) (SGU) (DLTU) (DLTU) (PIU) (PIU) (PIG) (PIG)
          (SGU) (SGG) (SGU) (DLTG) (DLTG) (PIU) (PIU) (DLTU)
          (DLTU) (SGG) (PIG) (PIG) (SGU)

```

The electronic state is 1-SGG.

```

Alpha occ. eigenvalues -- -24.93431 -24.91790 -2.42203 -1.11794 -1.11794
Alpha occ. eigenvalues -- -0.91677 -0.85952 -0.12829 -0.12829
Alpha virt. eigenvalues -- 0.07746 0.08506 0.09337 0.09337 0.19954
Alpha virt. eigenvalues -- 0.21531 0.21531 0.39058 0.83710 0.83710
Alpha virt. eigenvalues -- 0.94045 0.99334 0.99334 1.05717 1.21137
Alpha virt. eigenvalues -- 1.21137 1.22955 1.39192 1.43247 1.43247
Alpha virt. eigenvalues -- 1.49810 1.49810 2.22510 2.22510 2.54377
Alpha virt. eigenvalues -- 3.51417 3.53130 3.72238 3.72238 3.83991
Alpha virt. eigenvalues -- 3.83991 4.70666 4.70666 4.89030 6.06714
Alpha virt. eigenvalues -- 6.06714 7.16568

```

Molecular Orbital Coefficients:

			5	6	7	8	9
			(PIU)--0	(SGU)--0	(SGG)--0	(PIG)--0	(PIG)--0
Eigenvalues	--		-1.11794	-0.91677	-0.85952	-0.12829	-0.12829
1	1	F 1S	0.00000	-0.14854	-0.06422	0.00000	0.00000
2		2S	0.00000	0.31617	0.12979	0.00000	0.00000
3		3S	0.00000	0.56906	0.28864	0.00000	0.00000
4		4S	0.00000	0.25250	0.06133	0.00000	0.00000
5		5PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.54613	0.00000
6		5PY	0.50085	0.00000	0.00000	0.00000	0.54613
7		5PZ	0.00000	0.25289	0.45380	0.00000	0.00000
8		6PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.54287	0.00000
9		6PY	0.15460	0.00000	0.00000	0.00000	0.54287
10		6PZ	0.00000	0.02610	0.09119	0.00000	0.00000
11		7PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.45936	0.00000
12		7PY	-0.00172	0.00000	0.00000	0.00000	0.45936
13		7PZ	0.00000	-0.02861	-0.01135	0.00000	0.00000
14		8D 0	0.00000	-0.02121	-0.03706	0.00000	0.00000
15		8D+1	0.00000	0.00000	0.00000	0.01177	0.00000
16		8D-1	-0.05127	0.00000	0.00000	0.00000	0.01177
17		8D+2	0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
18		8D-2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
19		9D 0	0.00000	-0.00119	0.02094	0.00000	0.00000
20		9D+1	0.00000	0.00000	0.00000	0.01142	0.00000
21		9D-1	-0.00875	0.00000	0.00000	0.00000	0.01142
22		9D+2	0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
23		9D-2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
24	2	F 1S	0.00000	0.14854	-0.06422	0.00000	0.00000
25		2S	0.00000	-0.31617	0.12979	0.00000	0.00000
26		3S	0.00000	-0.56906	0.28864	0.00000	0.00000
27		4S	0.00000	-0.25250	0.06133	0.00000	0.00000
28		5PX	0.00000	0.00000	0.00000	-0.54613	0.00000
29		5PY	0.50085	0.00000	0.00000	0.00000	-0.54613
30		5PZ	0.00000	0.25289	-0.45380	0.00000	0.00000
31		6PX	0.00000	0.00000	0.00000	-0.54287	0.00000
32		6PY	0.15460	0.00000	0.00000	0.00000	-0.54287
33		6PZ	0.00000	0.02610	-0.09119	0.00000	0.00000
34		7PX	0.00000	0.00000	0.00000	-0.45936	0.00000
35		7PY	-0.00172	0.00000	0.00000	0.00000	-0.45936
36		7PZ	0.00000	-0.02861	0.01135	0.00000	0.00000
37		8D 0	0.00000	0.02121	-0.03706	0.00000	0.00000
38		8D+1	0.00000	0.00000	0.00000	0.01177	0.00000
39		8D-1	0.05127	0.00000	0.00000	0.00000	0.01177
40		8D+2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
41		8D-2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
42		9D 0	0.00000	0.00119	0.02094	0.00000	0.00000
43		9D+1	0.00000	0.00000	0.00000	0.01142	0.00000

44	9D-1	0.00875	0.00000	0.00000	0.00000	0.01142
45	9D+2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
46	9D-2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

.....

Density Matrix:

Full Mulliken population analysis:

Gross orbital populations:

Condensed to atoms (all electrons):

		1	2
1	F	12.763656	-3.763656
2	F	-3.763656	12.763656

Mulliken charges:

		1
1	F	-0.000000
2	F	-0.000000

Sum of Mulliken charges = -0.00000

Mulliken charges with hydrogens summed into heavy atoms:

		1
1	F	-0.000000
2	F	-0.000000

Electronic spatial extent (au): <R**2>= 30.9115

Charge= -0.0000 electrons

Dipole moment (field-independent basis, Debye):

X= -0.0000 Y= 0.0000 Z= 0.0000 Tot= 0.0000

Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):

XX=	-9.5639	YY=	-9.5639	ZZ=	-11.8582
XY=	0.0000	XZ=	0.0000	YZ=	0.0000

N-N= 6.123336297789D+01 E-N=-5.975023442470D+02 KE= 2.060426688280D+02

Orbital energies and kinetic energies (alpha):

***** Axes restored to original set *****

Center Number	Atomic Number	Forces (Hartrees/Bohr)		
		X	Y	Z
1	9	-0.000000000	0.000000000	-7.731867899
2	9	0.000000000	-0.000000000	7.731867899

Cartesian Forces: Max 7.731867899 RMS 4.463996013

Grad
 Berny optimization.

FormGI is forming the generalized inverse of G from B-inverse, IUseBI=4.

Internal Forces: Max 7.731867899 RMS 7.731867899

Search for a local minimum.

Step number 1 out of a maximum of 20

All quantities printed in internal units (Hartrees-Bohrs-Radians)

Mixed Optimization -- RFO/linear search

Second derivative matrix not updated -- first step.

The second derivative matrix:

```

              R1
            R1      17.34000
  
```

ITU= 0

Eigenvalues --- 17.34000

RFO step: Lambda=-2.94682750D+00 EMin= 1.73400000D+01

Linear search not attempted -- first point.

Maximum step size (0.300) exceeded in Quadratic search.

-- Step size scaled by 0.787

Iteration 1 RMS(Cart)= 0.14142136 RMS(Int)= 0.10000000

Iteration 2 RMS(Cart)= 0.07071068 RMS(Int)= 0.00000000

Iteration 3 RMS(Cart)= 0.00000000 RMS(Int)= 0.00000000

Clncor: largest displacement from symmetrization is 5.63D-17 for atom 1.

Variable	Old X	-DE/DX	Delta X (Linear)	Delta X (Quad)	Delta X (Total)	New X
R1	1.32281	7.73187	0.00000	0.30000	0.30000	1.62281

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	7.731868	0.000450	NO
RMS Force	7.731868	0.000300	NO
Maximum Displacement	0.150000	0.001800	NO
RMS Displacement	0.212132	0.001200	NO

Predicted change in Energy=-1.539260D+00

Grad

SCF Done: E(RB3LYP) = -198.766939340 A.U. after 10 cycles
 NFock= 10 Conv=0.54D-08 -V/T= 1.9829

.....

Step number 6 out of a maximum of 20

.....

SCF Done: E(RB3LYP) = -199.535365153 A.U. after 6 cycles
 NFock= 6 Conv=0.41D-09 -V/T= 2.0052

***** Axes restored to original set *****

Center Number	Atomic Number	Forces (Hartrees/Bohr)		
		X	Y	Z

```
-----
      1      9      0.000000000      0.000000000      -0.000008754
      2      9     -0.000000000     -0.000000000      0.000008754
-----
```

Cartesian Forces: Max 0.000008754 RMS 0.000005054

Grad
Berny optimization.

Using GEDIIS/GDIIS optimizer.

Internal Forces: Max 0.000008754 RMS 0.000008754

Search for a local minimum.

Step number 6 out of a maximum of 20

All quantities printed in internal units (Hartrees-Bohrs-Radians)

Mixed Optimization -- En-DIIS/RFO-DIIS

Swapping is turned off.

Update second derivatives using D2CorX and points 5 6

DE= -3.12D-07 DEPred=-4.34D-07 R= 7.18D-01

Trust test= 7.18D-01 RLast= 1.31D-03 DXMaxT set to 4.24D-01

The second derivative matrix:

```

              R1
            R1      0.37695

```

ITU= 0 1

Eigenvalues --- 0.37695

En-DIIS/RFO-DIIS/Sim-DIIS IScMMF= -3 using points: 6 5

RFO step: Lambda=-2.03310341D-10.

DidBck=F Rises=F RFO-DIIS coefs: 0.98225 0.01775

Iteration 1 RMS(Cart)= 0.00001642 RMS(Int)= 0.00000000

Iteration 2 RMS(Cart)= 0.00000000 RMS(Int)= 0.00000000

Clncor: largest displacement from symmetrization is 7.11D-22 for atom 2.

Variable	Old X	-DE/DX	Delta X (Linear)	Delta X (Quad)	Delta X (Total)	New X
R1	2.65087	0.00001	0.00002	0.00000	0.00002	2.65090

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000009	0.000450	YES
RMS Force	0.000009	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.000012	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000016	0.001200	YES

Predicted change in Energy=-1.016552D-10

Optimization completed.

-- Stationary point found.

```
-----
! Optimized Parameters !
! (Angstroms and Degrees) !
-----
```

! Name	Definition	Value	Derivative	Info.
! R1	R(1,2)	1.4028	-DE/DX =	0.0

 Grad

Input orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	9	0	0.000000	0.000000	-0.351391
2	9	0	0.000000	0.000000	1.051391

 Stoichiometry F2
 Framework group D*H[C*(F.F)]
 Deg. of freedom 1
 Full point group D*H NOp 8
 Largest Abelian subgroup D2H NOp 8
 Largest concise Abelian subgroup C2 NOp 2

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	9	0	0.000000	0.000000	0.701391
2	9	0	0.000000	0.000000	-0.701391

Rotational constants (GHZ): 0.0000000 27.0364328

27.0364

Population analysis using the SCF Density.

.....
 1\1\GINC-CUANT5\F0pt\RB3LYP\Aug-CC-pVDZ\F2\SANFA\07-May-2021\0\#\# B3ly
 p/aug-cc-pVDZ opt pop=regular gfprint\title "Molecula F2 optimizacion"
 "\0,1\F,0.,0.,-0.3513912699\F,0.,0.,1.0513912699\Version=ES64L-G16Re
 vC.01\State=1-SG\HF=-199.5353652\RMSD=4.143e-10\RMSF=5.054e-06\Dipole
 =0.,0.,0.\Quadrupole=-0.2348554,-0.2348554,0.4697109,0.,0.,0.\PG=D*H [
 C*(F1.F1)]\@

The archive entry for this job was punched.

TO DETECT ERRORS, THE PROGRAMMER MUST HAVE A CONNIVING MIND,
 ONE THAT DELIGHTS IN UNCOVERING FLAWS WHERE BEAUTY AND
 PERFECTION WERE ONCE THOUGHT TO LIE.

-- THE PSYCHOLOGY OF COMPUTER PROGRAMMING

GERALD M. WEINBERG

Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 39.0 seconds.

Elapsed time: 0 days 0 hours 0 minutes 24.6 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 6 Int= 0 D2E= 0 Chk= 1 Scr=

Normal termination of Gaussian 16 at Fri May 7 12:28:15 2021.

Capítulo 4

Herramientas gráficas

No son fundamentales para el análisis de los resultados, pero lo hace más agradable, y además estamos en el tiempo de las imágenes.

Ayudan a ver la geometría del sistema, su evolución en una optimización o un camino de reacción, la forma de su densidad electrónica, su *volumen*, los orbitales moleculares y, si se han calculado, los potenciales electrostáticos y modos vibracionales.

En las páginas web

Molecular Graphics Applications in the CSB y Universal Molecular Modeling Software List, tenemos una lista bastante amplia del software gráfico (y otros) que existe.

Otro ejemplo de página es: <http://www.ch.ic.ac.uk/> (Department of Chemistry del Imperial College London.)

A veces interesa hacer una "película", puedes tomar diversas imágenes y juntarlas con utilidades como mencoder:

En Linux con un simple grupo de comandos desde la consola puedes crear archivos de vídeo a partir de imágenes jpg que se encuentren en un determinado directorio.

- mencoder Programa en línea para hacer o modificar vídeos, p.e.
mencoder "mf://*.jpg" -mf fps=10 -o test.avi -ovc lavc -lavcopts vcodec=mpeg4:vbitrate=
mencoder -vf rotate=2 -oac pcm -ovc lavc videoOriginal.mp4 -o videoRotado.mp4
- *gifsicle* -d 10 -loop files... *whirlgif*
- *png2swf* Fichero .swf (Flash) que se ve en internet. Convierte archivos de imagen png en una animación SWF
- Algo con el Transfig y fig2dev, relacionados con Xfig., y con la transformación de ficheros Fig a otros formatos gráficos.

Y hay innumerables programas, en muchos sistemas operativos, como por ejemplo:

- *OpenShot* Crea videos a partir de fotos y videos
- *kdenlive* Crea vídeos a partir de fotos y vídeos
- *Photofilmstrip* Crea vídeos a partir de fotos.
- *OBS Studio* Para crear vídeos con muchos medios distintos.

Existen muchos paquetes gráficos, para la visualización de moléculas. Una lista de algunos de ellos puede ser esta:

Avogadro Chemical Molgen	Chimera Jmol RasMol	Coot MGLTools Raster3D	Gabedit Molden WebMO PyMOL	Gdis Molekel wxMacMolPlt
--------------------------------	---------------------------	------------------------------	----------------------------------	--------------------------------

La mayoría tiene versiones para Windows y Linux, y para algunos hay que comprar la licencia de uso.

También se pueden incluir aquí otros paquetes ya vistos, con *interfaces* gráficas, como Ecce.

4.1. Algunos programas de visualización molecular

Veamos un poco más de detenidamente algunos de ellos:

4.1.1. Molden

El nombre del programa gráfico Molden[35] significa Densidad Molecular, y es para representar dicha densidad.

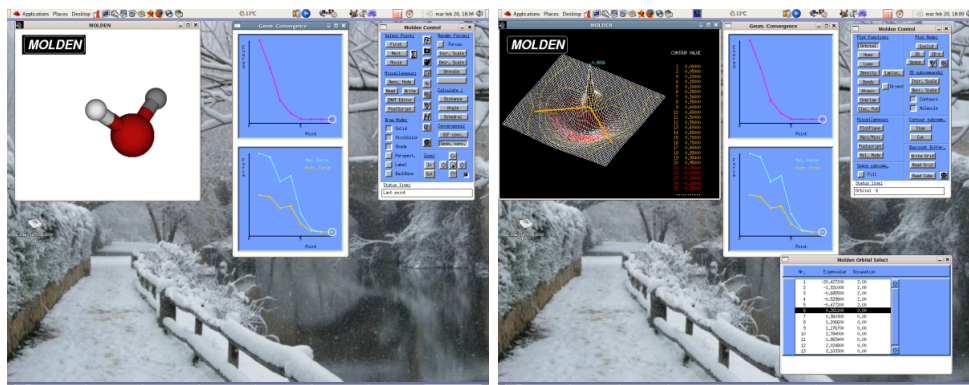
Representa muy fácilmente los resultados de un cálculo Gaussian, (Hay que poner en la Ruta las palabras "GFINPUT" para que escriba la base, y luego, para que escriba los orbitales moleculares "IOP(6/7=1)" para Gaussian anteriores al 94 o bien "IOP(6/7=3)" para las últimas versiones.

También se usa para cálculos con GAMESS (Firefly), Orca.

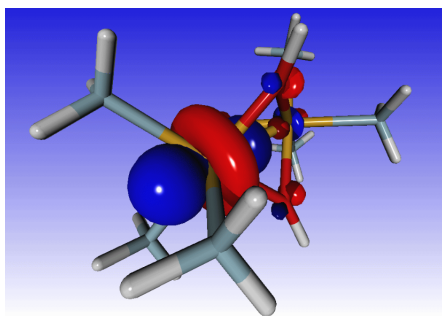
No lee Dalton, Psi, Cfour,

Para su utilización simplemente escribir:

```
molden inputfile > outputfile &
```



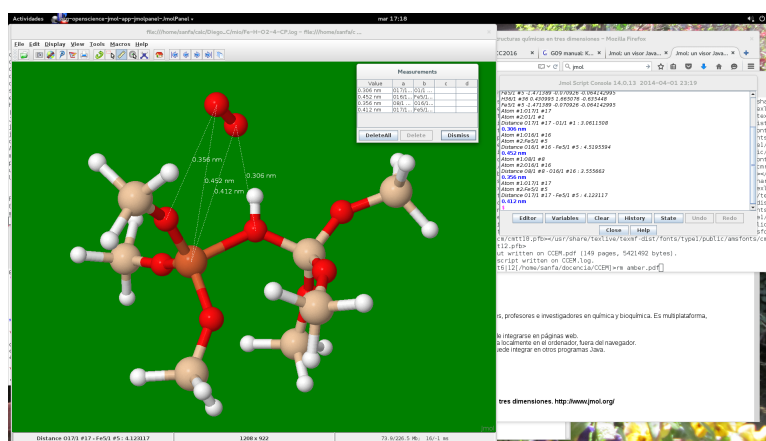
Con OpenGL o VRML se obtienen gráficos más vistosos:



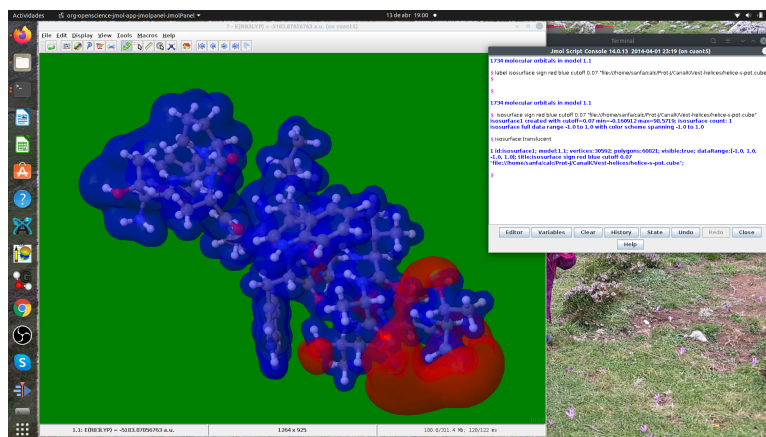
4.1.2. Jmol

Como su página web dice: Un visor Java de código abierto para estructuras químicas en tres dimensiones. con prestaciones para compuestos químicos, cristales, materiales y biomoléculas.

Lee fácilmente de Gaussian, GAMESS, NWChem, Amber y VASP. Las densidades y Orbitales Moleculares se representan fácilmente

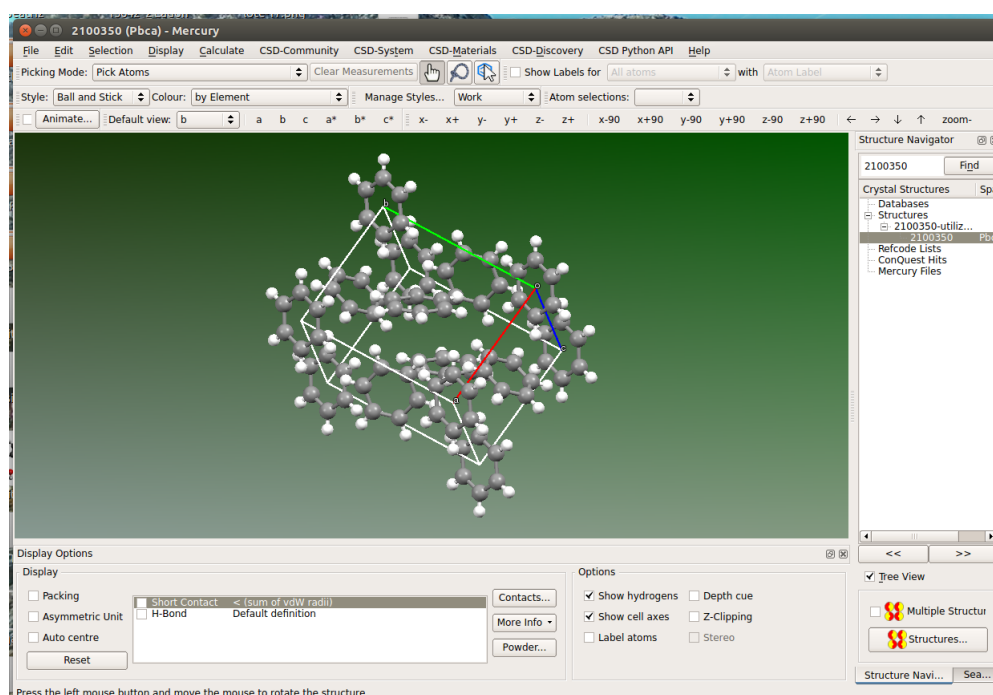


Para sacarle rendimiento hay que aprender su utilización con comandos.



4.1.3. Mercury

The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), muy agradable y potente, sobre todo para estructuras cristalinas.



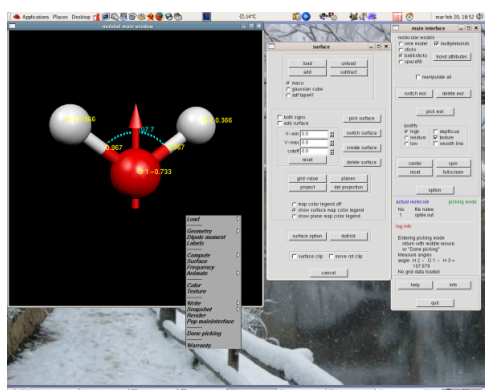
4.1.4. Molekel

Paquete gráfico molecular para la visualización de resultados de estructura atómica y molecular obtenidos con GAUSSIAN, GAMESS-US, ADF y otros programas.

Muy sencillo de instalar en Linux, y con versión para Windows.

Con el Gaussian03, tenía un problema, que se resuelve simplemente con editar el fichero de salida del Gaussian y cambiar *Gaussian 03* por *Gaussian 98*.

Con manual-tutorial incluido.



4.1.5. RasMol

Este visor de estructuras moleculares lee ficheros tipo "pdb" y "xyz".

Y toda la información sobre él la podéis encontrar en :

RasMol Home Page Contents

Manual

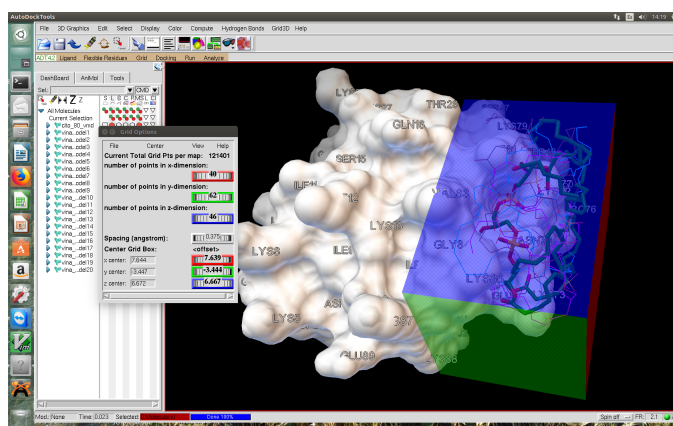
Es el origen de Jmol y Chime.

4.1.6. MGLTools

Este paquete contiene varios programas, por ejemplo:

- pmv: Python Molecular Viewer
- adt: AutoDock Tools.
- vision

Es muy útil para los bioquímicos.



4.1.7. Átomos en Moléculas

Bader estudió las relaciones existentes entre la función densidad, su topología y las propiedades moleculares tales como zonas del espacio asignables a cada átomo de una molécula, las líneas de enlace, la posición de los núcleos,... Toda esta información la puede obtener a partir del estudio de la densidad electrónica de una molécula,

Hay una muy buena referencia y un curso sobre sus ideas y aplicaciones, tanto en el libro:

Richard F.W. Bader.”Theoretical Investigations of Molecular Structure and Reactivity” R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.

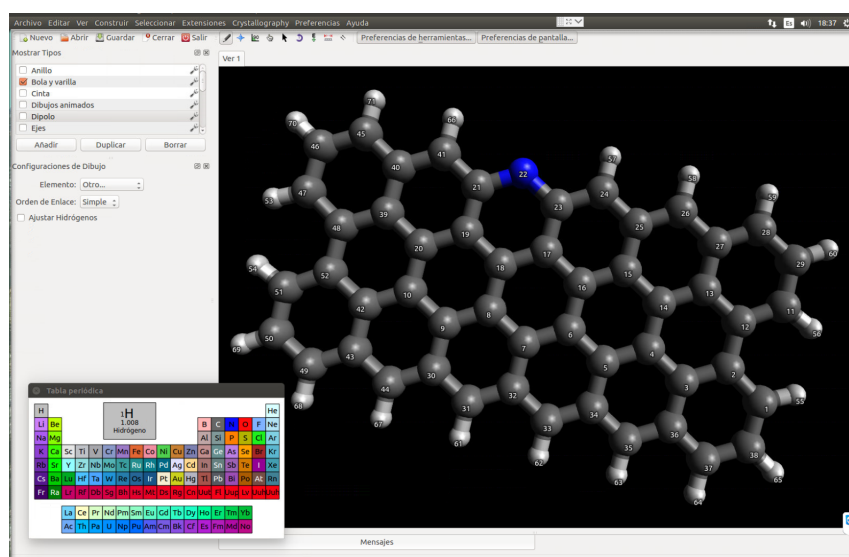
Ver: AIM200

Los métodos AIM están incorporados en el Gaussian .

4.2. Programas de cálculo interactivo

Entre ellos están los ya vistos de Gabedit, Ghemical o Avogadro, sólo queda por incluir alguno distinto, como uno ya visto y que fue de los primeros intentos de centralizar el trabajo, (Ecce) y alguno más para realizar cálculos tipo Hückel.

4.2.1. Avogadro



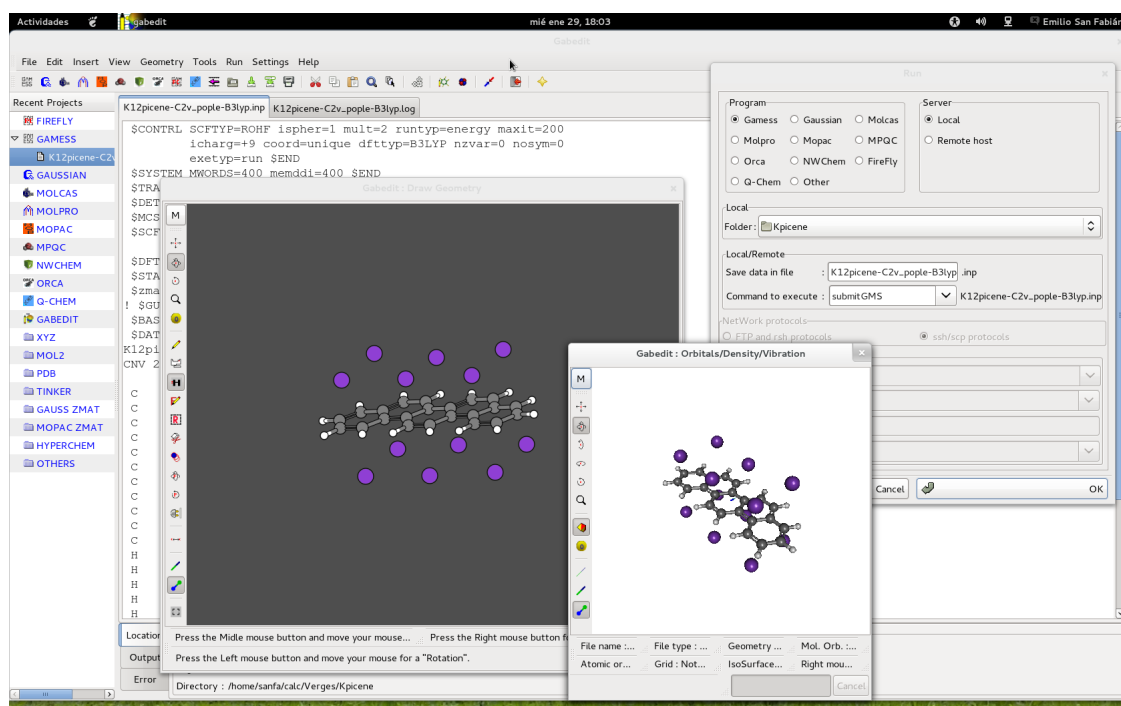
Es un programa de muy cómodo e intuitivo funcionamiento, que es muy útil para construir sistemas moleculares, buscar la geometría óptima con métodos de mecánica molecular y exportar el fichero para realizar un calculo con otros programas ab initio.

Su manual se encuentra en su misma página web. <https://avogadro.cc/docs/>

4.2.2. Gabedit

Es un paquete gráfico, que actualmente viene incluido y mantenido por la comunidad Linux, y actúa como interface para ejecutar los programas Gaussian, Games, Orca, Molcas, Molpro, Mopac, MPQC, PCGameess, Tinker.

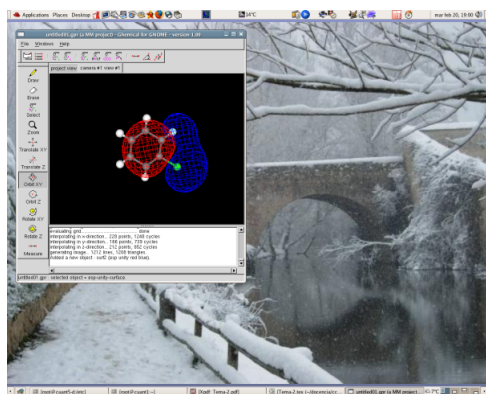
Ver el manual.



4.2.3. Ghemical

El *ghemical* es otro paquete gráfico, que construye moléculas y hace cálculos de mecánica molecular y semi-empíricos (y, en teoría, cuánticos más sofisticados con "mpqc") directamente. Como ya se sugiere, está muy ligado al paquete **mpqc** (The Massively Parallel Quantum Chemistry Program) y al **mopac7**.

The ghemical development



4.2.4. Ecce

The screenshot displays the ECCE software interface, which is used for computational chemistry calculations. It is divided into several main windows:

- ECCE Basis Set Tool:** Shows the chemical formula H2O and a table of basis functions. The table includes columns for Orbital, Auxiliary, ECP, and DFT, with rows for various basis sets like cc-pVXZ, aug-cc-pVXZ, etc. There are also sections for Basis Set Selections and Contracted Editor.
- ECCE Machine Browser:** Lists available machines with columns for Machine, Location, Price, Queue, Shells, Available Codes, and Description. Machines listed include csmat5, chisank, and frankin.
- ECCE Launcher:** A window for configuring the job, including Machine (csmat5), Processors (1-1), Remote Machine Access (saifa), Remote Shell (ssh), and Remote Directory (/home/saifa/cubo/ccc).
- ECCE Viewer:** Displays the results of the calculation, including a 3D ball-and-stick model of the water molecule and a table of energies and molecular properties.

4.2.5. Hulis

Es muy útil para realizar cálculos preliminares de sistemas π -electrónicos.

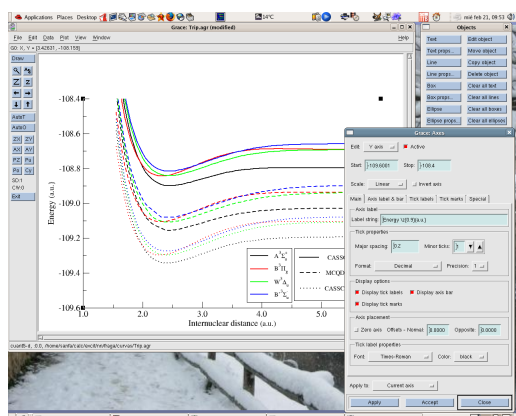
The screenshot displays the Hulis software interface, which is used for mesoscopy calculations. It is divided into several main windows:

- Huckel:** Shows a molecular structure diagram and a plot of energy levels versus orbital index. The plot shows several energy levels, with the highest being at approximately -1.0 eV.
- Lewis Mesoscopy:** Shows the results of the mesoscopy calculation, including the number of Lewis structures (33) and active Lewis structures (1). It also displays the configuration interaction results and the NBO string for the gaussian.
- Hulis - Results for mesoscopy:** Shows the results of the mesoscopy calculation, including the number of Lewis structures (33) and active Lewis structures (1). It also displays the configuration interaction results and the NBO string for the gaussian.
- Hulis - Results for Huckel:** Shows the results of the Huckel calculation, including the number of atoms (20) and the total charge (0). It also displays the Huckel matrix and the results of the Huckel calculation.

4.3. Programas para realizar gráficos xy, presentación de resultados

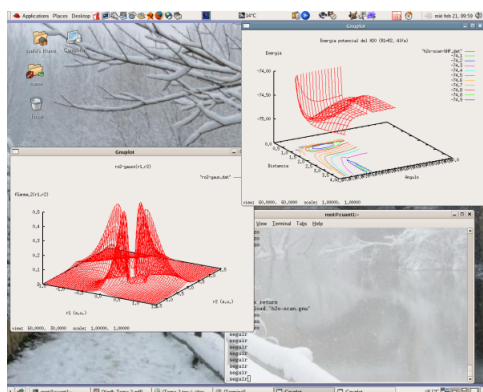
4.3.1. Xmgr, Grace

Programas muy útiles para representaciones bidimensionales. Trabajan en Unix (linux), con X11 y en Windows.



4.3.2. gnuplot

Programa para representaciones bi- y tri-dimensionales.
Suele venir con las distribuciones de linux.
Y tiene buena documentación.



4.4. Otras direcciones de interés

Para acabar, existen muchos sitios para localizar los sistemas en que estemos interesados:

- CCCBDB - Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database
- NIST Chemistry WebBook
- Chemical Book
- Protein Data Bank
- PubChem

Capítulo 5

Ejercicios prácticos:

Realizar los siguientes cálculos con el programa *Gaussian16*[25]:

```
rg16
```

```
g16 file.com &
```

(El resultado en file.log)

1. Análisis del efecto de las bases.

Cálculos B3LYP y CCSD sobre el **átomo de flúor** utilizando conjuntos de funciones de base de muy diferente calidad. (3-21G, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ)Gaussian Basis Set.

Fichero.com :

```
%mem=1GB
%nproc=3
#P B3LYP/3-21G SCF=Tight
ginput iop(5/33=1,6/7=3)
```

Calculo del atomo de Fluor tipo B3LYP/3-21G

Carga Multiplicidad

F

--link1--

Otro calculo

Con los resultados utilizar los algoritmos:

Extrapolación exponencial y **Tres parametros con exponentes enteros**, de la página Complete Basis Set Limit Extrapolation Calculator[36] para obtener una estimación del resultado "Complete Basis Set" (CBS) (con los dos conjuntos de base: cc-pVXZ y aug-cc-pVXZ y para las energías HF, B3LYP y CCSD)

Mostrar todos los resultados en una tabla como Tabla 5.1 y comentarlos.

Base / Método:	HF	B3LYP	CCSD
3-21G	xx.xxxx	xx.xxxx	xx.xxxx
cc-pVTZ			
cc-pVQZ			
cc-pV5Z			
<hr/>			
CBS ^{EE} _{cc-pVXZ}			
<hr/>			
CBS ^{TP} _{cc-pVXZ}			
<hr/>			
aug-cc-pVDZ			
aug-cc-pVTZ			
aug-cc-pVQZ			
<hr/>			
CBS ^{EE} _{aug-cc-pVXZ}			
<hr/>			
CBS ^{TP} _{aug-cc-pVXZ}	xx.xxxx	xx.xxxx	xx.xxxx

Tabla 5.1: Energías (E) en hartrees para el **átomo de Fluor**, con distintos conjuntos de funciones de base y extrapolados: **Extrapolación exponencial (EE)** y **Tres parámetros con exponentes enteros (TP)**

2. Estudio de la energía de correlación obtenida con diversos métodos (CISD, MP4, CCSD, BLYP-HFB).

Realizar los cálculos para el mismo **átomo de Flúor** y una buena base de las utilizada previamente, como aug-cc-pVTZ.

Mostrar los resultados en una tabla y comentarlos.

3. Ver la convergencia de la energía total hacia la energía "exacta" y análisis de las energía de correlación calculadas con diferentes métodos.

El sistema a estudiar es la **molécula de H_2O** .

Datos:

- Se estima que la energía experimental del H_2O es -76.480 hartrees y la contribución de los efectos relativistas es -0.042 hartrees, por lo que la energía "experimental" no-relativista es de 76.438 hartrees.
- La geometría experimental es: $R_{OH} = 0.958 \text{ \AA}$, $\alpha_{HOH} = 104.4776$ [37]
- La energía HF límite (es decir la HF con un conjunto de funciones base "infinito") se puede estimar en -76.0675 hartrees. (Comparar con el cálculo de la E_{HF}^{CBS} con las bases aug-cc-pVXZ, X=2,3,4)
- El cálculo full-CI, con la base cc-pVDZ y la geometría experimental, nos proporciona una energía de -76.24186 hartrees.
- Ese mismo cálculo con una base cc-pVTZ proporciona una energía full-CI: -76.34 hartrees.

Cálculos:

- Realiza cuatro cálculos, utilizando el conjunto de funciones de base cc-pVDZ, con la siguiente ruta:

```
#P method=(FULL)/cc-pVDZ
```

donde "method" es uno de estos: MP5, CISD o CCSD(T), y

```
#P method/cc-pVDZ ginput iop(5/33=1,6/7=3)
```

para BLYP, HFB y B3LYP.

Un cálculo MP5 automáticamente da las energías MP2, MP3 y MP4; el CCSD(T) también nos muestra la energía CCSD y podemos considerar la diferencia entre la energía BLYP y la HFB como la energía proporcionada por el funcional de correlación LYP. (Ver en el listado la $E_{\text{correlacion}}$)

- Repite estos cálculos con la base cc-pVTZ.

Cuestiones:

- Calcula la energía de correlación "experimental", la energía de correlación que considera un calculo full-CI con los dos conjuntos de funciones de base utilizados.
- Escribe en una tabla los resultados, para cada uno de los dos conjuntos de funciones de base:

Método	E (hartree)	E_{corr}	% $E_{\text{corr}}^{\text{full-CI}}$	% $E_{\text{corr}}^{\text{"exper."}}$
HF	xxxx.xxxxx	x.xxxxx	xx.x	xx.x
MP2				
MP3				
MP4				
MP5				
CCSD				
CCSD(T)				
BLYP				
B3LYP				

Tabla 5.2: Energías (E), energía de correlación calculada (E_{corr}) y porcentajes de la energía de correlación recuperada por los diferentes métodos respecto a la full-CI ($E_{\text{corr}}^{\text{full-CI}}$) y a la "experimental" $E_{\text{corr}}^{\text{"exper."}}$

- Analiza los resultados y coméntalos.

4. Curvas de Energía Potencial (CEP) de la molécula F_2 :

- Con la base **cc-pVTZ**. Calcularla a nivel CISD, UCISD, B3LYP y UB3LYP.¹

```
%mem=1GB
%nproc=3
# b3lyp/cc-pVTZ scan guess=(mix)

molecula de fluor B3LYP/cc-pVTZ scan de 5.0 a 0.9

0 1
F
F 1 r
variables:
r=0.9      41      -0.1

end_file
```

- Representar gráficamente los resultados. (Utilizando xmgrace) y analizarlos.

5. Optimización de geometrías y obtención de frecuencias vibracionales (HF, B3LYP, CISD y CCSD).

- Para la molécula F_2 con la base anterior.
Presentar los resultados, analizarlos y calcular la energía de disociación. Compáralos con los experimentales.
- Para la molécula de H_2O , con una base cc-pVDZ.
Presentar los resultados, analizarlos y compáralos con los experimentales.
- Utiliza "Gabedit" para obtener los espectros IR.
- Análisis gráfico de las vibraciones con el programa "molden".

Buscar datos experimentales en : <https://cccbdb.nist.gov/alldata1.asp>

Prácticas avanzadas:

- a) Con ayuda del programa "Gabedit" y utilizando el programa **Gaussian**[24, 25] o el **Orca**[28] (porque esto es de un tutorial suyo) , realizar la siguiente práctica:

¹Realizar un barrido desde 0.9 Å hasta 5.0 Å, para los cuatro tipos de cálculo, y al revés, desde 5.0 hasta 0.9, para los cálculos "unrestricted".

- Obtener la configuración nuclear óptima de **una** de las siguientes moléculas:
 C_2H_4 (Etileno) , C_2H_4O (Acetaldehído), $C_2H_4O_2$ (Acid. acético) o $C_2H_2Cl_2$ (Etileno 1,2 dicloro - cis - trans).
 Hacerlos a nivel CCSD/6-31+G* y M06-2X/6-31+G*².
- Para dicha configuración de equilibrio:
 - Obtener el espectro IR y compararlo con el experimental (gas de mayor resolución)
 - Representar gráficamente los OMs HOMO y LUMO).
 - Compara los resultados con los obtenidos en el curso de DFT.

NIST-chemistry:<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

- b) Para la molécula elegida previamente, calcular el potencial de ionización vertical.

Para ello utilizar diversos métodos: MPn (n=2,...5)³. Para el catión realizar los cálculos 'unrestricted' y utilizar el programa Gaussian.

- c) Formar un dímero del sistema elegido, y analizar la energía de interacción, considerando el error de superposición de bases, y utilizando los métodos: RHF, MP2, CISD, CCSD.

Realizarlo con el programa NwChem[38]. Y si funciona, con Ecce.

Se puede hacer un análisis de las interacciones débiles tipo NCI (Noncovalent Interactions). (Ver Tutorial nci-analysis).

- d) Seguir un tutorial del Amber.

Por ejemplo: *An Introduction to Molecular Dynamics Simulations using AMBER*, o *Simulating a DNA polyA-polyT Decamer*.

- e) **Práctica con algún sistema de interés para el alumno:**

- De un aminoácido, como la alanina($CH_3 - CH(NH_2)COOH$) a nivel RHF, con la base 3-21G y con los métodos semiempíricos AM1 y PM6. La geometría inicial se puede obtener con "gchemical"
- Para el sistema cuya geometría inicial se ha construido con "gchemical" o "gabedit". Primero con un método semi-empírico (AM1, PM3, PM6), y después a nivel HF y B3LYP con la base 3-21G.
- Cálculo de algún sistema en que estéis interesados, a un nivel aceptable para su tamaño.

²Asegurarse de que considera la simetría del sistema

³Basta con realizar el cálculo MP5

Bibliografía

- [1] D. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems* (Wiley-Interscience, New York, 2001).
- [2] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (John Wiley & Sons, West Sussex, 2002).
- [3] A. Szabo y N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Dover, New York, 1996).
- [4] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, 2005).
- [5] P. Mezey, *Potential Energy Hypersurfaces*, Vol. 53 de *Studies in Physical and Theoretical Chemistry* (Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1987).
- [6] I. N. Levine, *Espectroscopía Molecular* (Editorial AC, Madrid, 1980).
- [7] C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.* **19**, 1445 (1951).
- [8] S. Epstein, en *The Variational Method in Quantum Chemistry*, editado por E. Loebl (Academic-Press, Inc, London, 1974).
- [9] S. Fraga, *Química Teórica. Estructura, Interacciones y Reactividad* (C.S.I.C., Madrid, 1987).
- [10] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models* (John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England, 2002).
- [11] T. Helgaker, P. Jørgensen, y J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (John Wiley & Sons Inc., Chichester, 2004).
- [12] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (D. Van Nostrand, Princeton, 1966).
- [13] C. Trindle y D. Shillady, *Electronic structure modeling: connections between theory and software* (CRC Press, Boca Raton, 2008).
- [14] W. Koch y M. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Wiley-VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany, 2000).
- [15] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [16] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).

- [17] I. N. Levine, *Quantum Chemistry* (Prentice-Hall, Upper Saddle River, 2000).
- [18] J. Stewart, *J. of Computer-Aided Molecular Design* **4**, 1 (1990).
- [19] J. Stewart, *Journal of Molecular Modeling* **13**, 1173 (2007).
- [20] I. N. Levine, *Química Cuántica*, 5^a edición^a ed. (Pearson Educación, , 2001).
- [21] M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian94, Revision D.4* (Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1995).
- [22] M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian98, Revision A.7* (Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998).
- [23] M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [24] M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 09 Revision D.01*, gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [25] M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 16 Revision C.01*, 2016, gaussian Inc. Wallingford CT.
- [26] M.W.Schmidt *et al.*, *J.Comput.Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [27] E. J. Bylaska *et al.*, *NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers*, Version 5.0, 2006.
- [28] F. Neese, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2**, 73 (2012).
- [29] J. A. Pople *et al.*, *J. Chem. Phys.* **90**, 5622 (1989).
- [30] L. Curtiss *et al.*, *J. Chem. Phys.* **109**, 7764 (1998).
- [31] L. Curtiss, K. Raghavachari, P. Redfern, y J. Pople, *J. Chem. Phys.* **112**, 1125 (2000).
- [32] D. Feller, *The Journal of Chemical Physics* **96**, 6104 (1992).
- [33] K. A. Peterson, D. E. Woon, y T. H. D. Jr., *The Journal of Chemical Physics* **100**, 7410 (1994).
- [34] D. E. Woon y T. H. Dunning, *The Journal of Chemical Physics* **101**, 8877 (1994).
- [35] G. Schaftenaar y J. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* **14**, 123 (2000).
- [36] V. Vasilyev, *Computational and Theoretical Chemistry* **1115**, 1 (2017).
- [37] A. Hoy y P. Bunker, *Journal of Molecular Spectroscopy* **74**, 1 (1979).
- [38] M. Valiev *et al.*, *Computer Physics Communications* **181**, 1477 (2010).
- [39] O. Gunnarsson, M. Jonson, y B. I. Lundqvist, *Phys. Lett. A* **59**, 177 (1976).

- [40] O. Gunnarsson, M. Jonson, y B. I. Lundqvist, *Solid State Commun.* **24**, 765 (1977).
- [41] J. A. Alonso y L. A. Girifalco, *Solid State Commun.* **24**, 135 (1977).
- [42] J. A. Alonso y L. A. Girifalco, *Phys. Rev. B* **17**, 3735 (1978).
- [43] O. Gunnarsson y R. O. Jones, *Phys. Scripta* **21**, 394 (1980).
- [44] R. G. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [45] U. von Barth y L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- [46] R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* **3**, 263 (1954).
- [47] B. Y. Tong y L. J. Sham, *Phys. Rev.* **144**, 1 (1966).
- [48] P. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [49] P. S. Svendsen y U. von Barth, *Physical Review B (Condensed Matter)* **54**, 17402 (1996).
- [50] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [51] J. P. Perdew *et al.*, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [52] J. P. Perdew *et al.*, *Phys. Rev. B* **48**, 4978 (1993).
- [53] J. P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [54] J. P. Perdew, K. Burke, y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
- [55] C. Adamo y V. Barone, *J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
- [56] C. Adamo y V. Barone, *J. Chem. Phys.* **116**, 5933 (2002).
- [57] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, y G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [58] A. D. Boese y N. C. Handy, *The Journal of Chemical Physics* **114**, 5497 (2001).
- [59] M. Gell-Mann y K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **106**, 364 (1957).
- [60] W. J. Carr, Jr y A. A. Maradudin, *Phys. Rev. A* **133**, 371 (1964).
- [61] W. J. Carr, Jr, *Phys. Rev.* **122**, 1437 (1961).
- [62] W. J. Carr, Jr, R. A. Coldwell-Horsfall, y A. E. Fein, *Phys. Rev.* **124**, 747 (1961).
- [63] E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 678 (1938).
- [64] P. Gombas, *Die Statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen* (Springer Verlag, Viena, 1949).

- [65] P. Gombas, *Pseudopotentials* (Springer-Verlag, New York, 1967).
- [66] L. Hedin y B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [67] J. F. Janak, V. L. Moruzzi, y A. R. Williams, *Phys. Rev. B* **12**, 1257 (1975).
- [68] O. Gunnarsson y B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [69] D. M. Ceperley y B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [70] S. H. Vosko, L. Wilk, y M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [71] J. P. Perdew y A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [72] L. Wilk y S. H. Vosko, *J. Phys. C* **15**, 2139 (1982).
- [73] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [74] Y. S. Kim y R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **60**, 1842 (1974).
- [75] H. Stoll, C. M. E. Pavlidou, y H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **49**, 143 (1978).
- [76] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 1053 (1988).
- [77] H. Stoll, E. Golka, y H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **55**, 29 (1980).
- [78] A. Savin, H. Stoll, y H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **70**, 407 (1986).
- [79] J. P. Perdew, *Chem. Phys. Lett.* **64**, 127 (1979).
- [80] I. Lindgren, *Int. J. Quantum Chem.* **5**, 411 (1971).
- [81] J. B. Krieger y Y. Li, *Phys. Rev. A* **39**, 6052 (1989).
- [82] J. P. Perdew, *Adv. Quantum Chem.* **21**, 113 (1990).
- [83] J. G. Harrison, R. A. Heaton, y C. C. Lin, *J. Phys. B* **16**, 2079 (1983).
- [84] M. R. Pederson, R. A. Heaton, y C. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **80**, 1972 (1984).
- [85] J. P. Perdew, E. R. McMullen, y A. Zunger, *Phys. Rev. A* **23**, 2785 (1981).
- [86] S. K. Ma y K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **165**, 18 (1968).
- [87] L. Kleinman y T. Tamura, *Phys. Rev. B* **40**, 4191 (1989).
- [88] D. C. Langreth y S. H. Vosko, *Adv. Quantum Chem.* **21**, 175 (1990).
- [89] D. C. Langreth y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **15**, 2884 (1977).
- [90] D. C. Langreth y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **21**, 5469 (1980).
- [91] D. C. Langreth y M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **28**, 1809 (1983).
- [92] C. D. Hu y D. C. Langreth, *Phys. Scripta* **32**, 391 (1985).

- [93] C. D. Hu y D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* **33**, 943 (1986).
- [94] M. Levy y J. P. Perdew, *Phys. Rev. A* **32**, 2010 (1985).
- [95] H. Ou-Yang y M. Levy, *Phys. Rev. A* **42**, 155 (1990).
- [96] M. Levy y H. Ou-Yang, *Phys. Rev. A* **42**, 651 (1990).
- [97] M. Levy, en *Perspectives in Quantum Chemistry*, editado por J. Jortner y B. Pullman (Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1989), pp. 1–17.
- [98] M. Levy, *Adv. Quantum Chem.* **21**, 69 (1990).
- [99] M. Levy, en *Density Functional Methods in Chemistry*, editado por J. K. Labanowski y J. W. Andzelm (Springer-Verlag, New York, 1991), pp. 175–191.
- [100] L. C. Wilson y M. Levy, *Phys. Rev. B* **41**, 12930 (1990).
- [101] J. B. Lagowski y S. H. Vosko, *J. Phys. B* **21**, 203 (1988).
- [102] R. McWeeny y B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (Academic Press, London, 1969).
- [103] V. Shani, J. Gruenebaum, y J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **26**, 4371 (1982).
- [104] P. W. Payne, *J. Chem. Phys.* **71**, 490 (1979).
- [105] Y. Li y J. B. Krieger, *Phys. Rev. A* **39**, 992 (1989).
- [106] R. Pack y W. B. Brown, *J. Chem. Phys.* **45**, 556 (1966).
- [107] A. D. Becke, *Int. J. Quantum Chem.* **23**, 1915 (1983).
- [108] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, y H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200 (1989).
- [109] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **85**, 7184 (1986).
- [110] C. Lee, W. Yang, y R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [111] X. Xu y W. A. G. III, *J. Chem. Phys.* **121**, 4068 (2004).
- [112] F. W. Bobrowicz y W. A. Goddard III, en *Methods of Electronic Structure Theory*, editado por H. F. Schaefer, III (Plenum, New York, 1977), pp. 79–127.
- [113] F. Moscardó y E. San-Fabián, *Phys. Rev. A* **44**, 1549 (1991).
- [114] G. C. Lie y E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **60**, 1275 (1974).
- [115] G. C. Lie y E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **60**, 1288 (1974).
- [116] A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp.* **22**, 59 (1988).
- [117] A. Savin, *J. Chim. Phys.* **86**, 757 (1989).
- [118] R. Colle y O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta* **37**, 329 (1975).

- [119] R. Colle y O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta* **53**, 55 (1979).
- [120] O. V. Gritsenko, A. A. Bagaturyants, y G. M. Zhidomirov, *Int. J. Quantum Chem.* **30**, 791 (1986).
- [121] O. V. Gritsenko y G. M. Zhidomirov, *Chem. Phys.* **116**, 21 (1987).
- [122] F. Moscardó y E. San-Fabián, *Int. J. Quantum Chem.* **40**, 23 (1991).
- [123] A. Savin, en *Density Functional Methods in Chemistry*, editado por J. K. Labanowski y J. W. Andzelm (Springer-Verlag, New York, 1991), pp. 213–230.
- [124] E. San-Fabián y F. Moscardó, *J. Chem. Phys.* **81**, 4008 (1984).
- [125] F. Moscardó, J. M. Pérez-Jordá, y E. San-Fabián, *J. Chim. Phys.* **86**, 853 (1989).
- [126] J. M. Pérez-Jordá, E. San-Fabián, y F. Moscardó, *Phys. Rev. A* **45**, 4407 (1992).
- [127] E. San-Fabián, tesis doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, 1984.
- [128] R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 335 (1960).
- [129] R. Colle, F. Moscardó, P. Riani, y O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta* **44**, 1 (1977).
- [130] R. Colle, R. Montagnani, P. Riani, y O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta* **49**, 37 (1978).
- [131] F. Moscardó, M. Paniagua, y E. San-Fabián, *Theor. Chim. Acta* **53**, 377 (1979).
- [132] F. Moscardó, M. Paniagua, y E. San-Fabián, *Theor. Chim. Acta* **54**, 53 (1979).
- [133] F. Moscardó y G. Delgado-Barrio, *Int. J. Quantum Chem.* **19**, 1 (1981).
- [134] O. A. V. Amaral y R. McWeeny, *Theor. Chim. Acta* **64**, 171 (1983).
- [135] R. McWeeny, en *The New World of Quantum Chemistry*, editado por B. Pullman y R. G. Parr (Reidel, Dordrecht, 1977), pp. 3–31.
- [136] M. Causa *et al.*, *Phys. Rev. B* **36**, 891 (1987).
- [137] M. Causa *et al.*, *Phys. Scripta* **38**, 194 (1988).
- [138] E. San-Fabián, J. M. Pérez-Jordá, y F. Moscardó, *Theor. Chim. Acta* **77**, 207 (1990).
- [139] P. Fantucci, S. Polezzo, V. Bonacic-Koutecky, y J. Koutecky, *J. Chem. Phys.* **92**, 6645 (1990).
- [140] V. Carravetta y E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **81**, 2646 (1984).
- [141] E. Clementi y S. J. Chakravorty, *J. Chem. Phys.* **93**, 2591 (1990).
- [142] R. Colle y O. Salvetti, *J. Chem. Phys.* **93**, 534 (1990).

- [143] F. Moscardó y E. San-Fabián, en *COMPUTATIONAL CHEMISTRY: Structure, Interactions and Reactivity*, editado por S. Fraga (Elsevier, , 1992).
- [144] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [145] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, y M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [146] C. Adamo y V. Barone, *The Journal of Chemical Physics* **110**, 6158 (1999).
- [147] S. Grimme, *The Journal of Chemical Physics* **124**, 034108 (2006).
- [148] T. Schwabe y S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3397 (2007).
- [149] J.-D. Chai y M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6615 (2008).
- [150] J.-D. Chai y M. Head-Gordon, *The Journal of Chemical Physics* **128**, 084106 (2008).
- [151] Y. Zhao y D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **120**, 215 (2008).

Apéndice A

Funcionales DFT

El problema de la teoría del Funcional densidad es que para obtener las energías y densidades del estado fundamental, precisamos conocer el funcional de intercambio-correlación exacto.

Dado que no se conoce, se han de introducir aproximaciones, y se formulan funcionales aproximados, que, históricamente, se han desglosado en funcionales de intercambio junto a otros funcionales de correlación.

$$E_X[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad E_C[\rho_\alpha, \rho_\beta]$$

Entre los funcionales de intercambio vamos a diferenciar los locales y aquellos otros que incluyen correcciones del gradiente de la densidad.

Para los funcionales de energía de correlación, distinguiremos a su vez los *locales*, con sin *corrección de auto-correlación*, aquellos que incluyen *corrección de gradiente*, y por último los funcionales que además de depender de la densidad, dependen de las matrices densidad reducidas de primer o de segundo orden¹. Se dice que una aproximación al funcional de energía de intercambio-correlación es *local* cuando viene dado por una expresión de la forma

$$E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\mathbf{r}, \quad (\text{A.1})$$

donde $\epsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta)$, que es la *energía de intercambio-correlación por electrón*, es una función que depende únicamente de las densidades de espín, pero no de sus gradientes, o de otras magnitudes como los orbitales.

El potencial de intercambio-correlación, $\mu_{XC}(\mathbf{r})$, asociado con un funcional local es simplemente

$$\mu_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\partial(\rho \epsilon_{XC})}{\partial \rho_\alpha}, \quad (\text{A.2})$$

para electrones α , y

$$\bar{\mu}_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\partial(\rho \epsilon_{XC})}{\partial \rho_\beta}, \quad (\text{A.3})$$

¹No todos los funcionales pueden clasificarse dentro de este esquema. Como ejemplo, tenemos los funcionales deducidos a partir del concepto de *hueco de intercambio y correlación*, como la “average-density approximation” de Gunnarsson, Jonson y Lundqvist [39], el “weighted-density method” de Gunnarsson, Jonson y Lundqvist [40], y de Alonso y Girifalco [41, 42], o el “modified weighted-density scheme” de Gunnarsson y Jones [43]. Para una revisión sobre el tema ver [44, sección 8.5].

para electrones β .

Un caso particular muy importante de aproximación local es la *aproximación local gas de electrones* [16, 45], caso en que la función $\epsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta)$ es la *energía de intercambio-correlación por electrón de un gas de electrones uniforme con densidades de espín ρ_α y ρ_β* . Es la popular aproximación *Local Spin Density* o *LSD*.

La aproximación local gas de electrones (tanto para el intercambio como para la correlación) fue, históricamente, la primera que se utilizó [46, 16, 47, 45], y continua siendo una de las más empleadas actualmente.

A.1. Funcionales de intercambio

Thomas-Fermi-Dirac

La aproximación a la energía total más simple de todas, fue sugerida por Thomas-Fermi (Fermi, 1928; Thomas, 1927) para el término de energía cinética, y por Dirac (1930)² para el término de intercambio. El correspondiente funcional se denomina energía de Thomas-Fermi-Dirac. Esta teoría de Thomas-Fermi no predice los enlaces químicos.

La energía de un átomo es :

$$E_{TF}[\rho(r)] = T_{TF}[\rho(r)] - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr$$

A.1.1. Funcionales de intercambio Locales

Dirac, 1993

En 1930 Dirac [48] propuso un funcional de intercambio:

$$E_x^{\text{Dirac}}[\rho] = E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (\text{A.4})$$

where $C_x = (3/4) (3/\pi)^{1/3} \simeq 0.7386$.

Slater 1951, X_α (S, XA)

El precursor de las aproximaciones al intercambio químico moderno fue el popular método X_α ,³ formulado por Slater en 1951 (Slater, 1951 & 1974, para una revisión ver: Johnson 1973 & 1975). Se desarrolló como una aproximación a la solución de las ecuaciones HF, a partir del radio de Wigner-Seitz

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho^{-1/3}(r)$$

²En la actualidad, se considera que fue Bloch (1929) el primero, pero popularmente se achaca a Dirac.

³ α es debido a un parámetro α utilizado en su parametrización, es por esto que en vez de electrones con espín α o β , utilizaremos \uparrow y \downarrow .

que es la distancia media entre un par de electrones, dice que el potencial es proporcional a $\frac{1}{r_s}$ (Toma el modelo de una esfera de radio r_s cargada uniformemente), o lo que es lo mismo, proporcional a $\rho^{1/3}(r)$ y el intercambio se describe como:

$$E_x[\rho(r)] \simeq C_x \int \rho(r) \rho^{1/3}(r) dr$$

Notese el valor local de dicho intercambio en relaccin al no local:

$$E_x = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

Si se optimiza C_x , se obtiene la ecuación del método X_α , que aplicado a las densidades de espín:

$$E_{X_\alpha}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho_\uparrow^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) + \rho_\downarrow^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{A.5})$$

La energía de intercambio viene en función de las densidades de spín y de un parámetro ajustables α . Este parámetro fue empíricamente optimizado para cada átomo del sistema periódico (ver Slater, 1974, Schwartz, 1972 & 1974) y se encontró un valor óptimo entre 0.7–0.8 para átomos. Para el caso de un gas de electrones homogéneo, su valor es exactamente de $\frac{2}{3}$ (Gáspár, 1954).

A.1.2. Funcionales de intercambio con correcciones del gradiente

La aproximacin GEA ("gradient-expansion approximations") consiste en la utilizacin de expansiones en términos del gradiente hasta 4^o orden (ver Ref. [49] sus citas). La expresin que engloba este tipo de funcionales es:

$$\begin{aligned} E_x^{\text{GEA4}}[\rho] &= E_x^{\text{LDA}}[\rho] - \frac{5}{216\pi (3\pi^2)^{1/3}} \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} d^3r - \frac{73}{64800\pi^3} \int \frac{(\nabla^2\rho(\mathbf{r}))^2}{\rho^2(\mathbf{r})} d^3r \\ &+ \frac{1}{54\pi^3} \left(\frac{73}{1200} - L'_4\right) \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2 \nabla^2\rho(\mathbf{r})}{\rho^3(\mathbf{r})} d^3r, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

where $L'_4 = -0.091 \pm 0.03$.

A continuacin presentamos un conjunto de funcionales que se engloban en entre los denominados GGA ("generalized-gradient approximations"):

Becke 1988, (B88, B)

La mayoría de los funcionales de intercambio se ha ido creando buscando mejoras al anterior funcional local, bien incluyendo correcciones locales, con correcciones del gradiente de la densidad, o como Becke, incorporando el concepto de hueco de correlación para su formulación, considerando la correcta conducta asintótica que debe tener. Tiene diversos funcionales, pero el más utilizado es su expresión del año 1988 [50].

$$E_X = E_X^{\text{LDA}} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} d\mathbf{r} \quad (\text{A.7})$$

donde σ indica spín α o β y:

$$E_X^{LDA} = -C_X \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} d\mathbf{r} \quad (\text{A.8})$$

$$C_X = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{A.9})$$

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (\text{A.10})$$

y la constante β se ha ajustado empíricamente a un valor de 0.0042 u.a.

Perdew y Wang 1991, (PW91)

Este funcional[51, 52] se engloba dentro de los que surgen como corrección con gradientes de la densidad al funcional de intercambio-correlación local, intentando, de alguna forma, simular los efectos de no-localidad del funcional exacto.

El funcional de intercambio, en unidades atómicas es :

$$E_X^{PW91}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} E_X^{PW91}[\rho_{\sigma}] \quad (\text{A.11})$$

donde

$$E_X^{PW91}[\rho] = \int \rho \varepsilon_x(r_s, 0) F(s) d\mathbf{r} \quad (\text{A.12})$$

$$\varepsilon_x(r_s, 0) = -\frac{3}{4\pi} k_F \quad s = \frac{|\nabla \rho|}{2k_F \rho} \quad (\text{A.13})$$

$k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$, y

$$F(s) = \frac{1 + 0.19645s \cdot \sinh^{-1}(7.7956s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})s^2}{1 + 0.19645s \cdot \sinh^{-1}(7.7956s) + 0.004s^4} \quad (\text{A.14})$$

Gill 1996, (G96)

Es similar al de B88, pero mas

Perdew, Burke y Ernzerhof 1997, (PBE)

Su expresión [53, 54] es la siguiente:

$$E_X^{PBE}[\rho] = \int \rho \varepsilon_x(r_s, 0) F(s) d\mathbf{r} \quad (\text{A.15})$$

$$F(s) = 1 + 0.804 - \frac{0.804}{1 + \frac{0.21951}{0.804} s^2} \quad (\text{A.16})$$

donde $s = |\nabla \rho| / (2\rho k_F)$, con $k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$.

Perdew y Wang de 1991 modificado por Adamo y Barone. (MPW)

En su referencia [55] nos presentan:

$$E_X^{mPW}[\rho] = \int \rho \varepsilon_x(r_s, 0) F(s) d\mathbf{r} \quad (\text{A.17})$$

$$F^{mPW}(s) = \frac{1 + 0.21516s \operatorname{arcsinh}(7.7956s) + (0.30042 - 0.17696e^{-100s^2}) s^2}{1 + 0.21516s \operatorname{arcsinh}(7.7956s) + 0.00228s^{3.73}}. \quad (\text{A.18})$$

PBE modificado por Adamo y Barone. (mPBE)

En su referencia [56] nos presentan:

$$E_X^{mPBE}[\rho] = \int \rho \varepsilon_x(r_s, 0) F(s) d\mathbf{r} \quad (\text{A.19})$$

$$F(s) = 1 + 0.21951 \frac{s^2}{1 + 0.157s^2} - 0.015 \left(\frac{s^2}{1 + 0.157s^2} \right)^2. \quad (\text{A.20})$$

Funcional de Gill (G96)**Funcional de Perdew-Wang modificado por Adamo y Barone (mPW)****Funcional de Handy modificando el B88 (O)****Funcional de Becke revisado del 1989 (BRx)****Funcional de Perdew, Kurth, Zupan y Blaha (PKZB)****Funcional de PBE revisad en 1998 (PBEh)****Funcional de screened Coulomb potential-based final de Scuseria and Ernzerhof (wPBEh o HSE)****A.1.3. No locales meta-GGA****Funcional de Tao, Perdew, Staroverov y Scuseria (TPSS)**

[57]

$$E_x^{\text{TPSS}}[\rho] = \int f_x^{\text{TPSS}}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|, t(\mathbf{r})) d^3r = -C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) F^{\text{TPSS}}(p(\mathbf{r}), z(\mathbf{r})) d^3r, \quad (\text{A.21})$$

where $C_x = (3/4)(3/\pi)^{1/3}$ and

$$F^{\text{TPSS}}(p, z) = 1 + 0.804 - \frac{0.804}{1 + \frac{x}{0.804}}. \quad (\text{A.22})$$

In Eq. (A.22),

$$x = \frac{1}{(1 + \sqrt{ep})^2} \left[\left(\frac{10}{81} + c \frac{z^2}{(1 + z^2)^2} \right) p + \frac{146}{2025} \tilde{q}_b^2 - \frac{73}{405} \tilde{q}_b \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{3}{5} z \right)^2 + \frac{p^2}{2}} + \frac{1}{0.804} \left(\frac{10}{81} \right)^2 p^2 + 2\sqrt{e} \frac{10}{81} \left(\frac{3}{5} z \right)^2 + 0.21951ep^3 \right], \quad (\text{A.23})$$

where $c = 1.59096$, $e = 1.537$, $z = t^W/t$ with $t = (1/2) \sum_{i=1}^N \nabla \psi_i^* \cdot \nabla \psi_i$ and $t^W = (1/8) |\nabla \rho|^2 / \rho$,

$$p = \frac{|\nabla \rho|^2}{4(3\pi^2)^{2/3} \rho^{8/3}}, \quad (\text{A.24})$$

and

$$\tilde{q}_b = \frac{9}{20} \frac{\alpha - 1}{\sqrt{1 + 0.4\alpha(\alpha - 1)}} + \frac{2}{3} p, \quad (\text{A.25})$$

where $\alpha = (t - t^W) / t^{\text{TF}}$ with $t^{\text{TF}} = (3/10) (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}$.

Funcional TPSS revisado por Perdew (revTPSS)

HCTH407 [58]:

(2001) Utiliza un funcional dependiente de ρ_α, ρ_β y de términos: $\frac{(\nabla \rho_\sigma)^2}{\rho_\sigma^{8/3}}$

Tiene 15 parámetros (5 para intercambio y 10 para la correlación), ajustados para 407 sistemas, con un método

HCTH/*: Handy's family of functionals including gradient-corrected correlation [Hamprecht98, Boese00, Boese01]. HCTH refers to HCTH/407, HCTH93 to HCTH/93, HCTH147 to HCTH/147, and HCTH407 to HCTH/407. Note that the related HCTH/120 functional is not implemented. tHCTH: The τ -dependent member of the HCTH family [Boese02]. See also tHCTHhyb below.

M06L [Zhao06a], SOGGA11 [Peverati11], M11L [Peverati12], MN12L [Peverati12c] N12 [Peverati12b] and MN15L [Yu2016a] request these pure functionals from the Truhlar group.

A.2. Funcionales de correlación

A.2.1. Aproximación Local

Para el gas de electrones, el funcional $E_C[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ no se conoce exactamente, aunque, a lo largo de los años, se ha logrado acumular más y más información sobre él (como, por ejemplo, valores límites para altas [59, 60] y bajas densidades [61, 62]), lo que ha dado lugar a aproximaciones progresivamente más precisas como las de Wigner [63], Gombas [64, 65], Carr y colaboradores [62, 60], Tong y Sham [47], Hedin y Lundqvist [66], von Barth y Hedin [45], Janak, Moruzzi y Williams [67], Gunnarsson y Lundqvist [68].

Ceperley y Alder [69] han logrado calcular valores muy precisos de la energía total de un gas de electrones para varias densidades y polarizaciones de espín, utilizando

el método de *Quantum Monte Carlo*. De estas energías totales, por sustracción de la energía cinética $T_s[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ y de intercambio $E_x[\rho_\alpha, \rho_\beta]$, es posible obtener valores *tabulados* de la energía de correlación. La interpolación de estas tablas con expresiones que cumplan las condiciones límites para alta y baja densidad ha dado lugar a las expresiones más exactas disponibles en la actualidad para la energía de correlación de un gas de electrones uniforme: el funcional de Vosko, Wilk y Nusair [70] por una parte, y el funcional de Perdew y Zunger [71] por otra.

El Funcional de Vosko, Wilk y Nusair (VWN5)

El funcional local de Vosko, Wilk y Nusair [70] es la fórmula más exacta conocida en la actualidad para la energía de correlación por partícula de un gas de electrones. No sólo presenta el límite adecuado para alta y baja densidad, tanto para estados paramagnéticos como ferromagnéticos puros, sino que además ha sido parametrizada para valores intermedios de la densidad ajustándola por mínimos cuadrados a los valores de la energía de correlación calculados por Ceperley y Alder [69], considerados exactos.

El funcional que aquí se indica es el que aparece como VWN5 en el Gaussian, y corresponde al que los autores proponen como más adecuado.

Como el resto de los funcionales de energía, se define como:

$$E_C^{\text{VWN}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_C^{\text{VWN}}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.26})$$

donde

$$\epsilon_C^{\text{VWN}}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \epsilon_C^{\text{P}}(x) + \frac{\alpha_c(x)}{f''(0)} f(\xi) + \left[\epsilon_C^{\text{F}}(x) - \epsilon_C^{\text{P}}(x) - \frac{\alpha_c(x)}{f''(0)} \right] \xi^4 f(\xi), \quad (\text{A.27})$$

con

$$\xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (\text{A.28})$$

$$f(\xi) = \frac{(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \quad (\text{A.29})$$

$$f''(0) = \frac{4}{9(2^{1/3} - 1)} \quad (\text{A.30})$$

$$x = \sqrt{r_s} = \sqrt{\frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi(\rho_\alpha + \rho_\beta)} \right)^{1/3}}, \quad (\text{A.31})$$

siendo a_0 el radio de Bohr.

(Notar que : $a_0^3 r_s^3 \frac{4\pi}{3} = \frac{1}{\rho}$)

Las funciones $\epsilon_C^{\text{P}}(x)$, $\epsilon_C^{\text{F}}(x)$ y $\alpha_c(x)$, están todas ellas expresadas por la siguiente fórmula

$$A \left[\ln \frac{x^2}{X(x)} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \ln \frac{(x - x_0)^2}{X(x)} + \frac{2b(c - x_0^2)}{X(x_0)Q} \arctan \frac{Q}{2x + b} \right], \quad (\text{A.32})$$

con

$$X(x) = x^2 + bx + c \quad (\text{A.33})$$

$$Q = \sqrt{4c - b^2}. \quad (\text{A.34})$$

Los parámetros A , x_0 , b y c tienen valores diferentes para cada una de las tres funciones $\epsilon_C^P(x)$, $\epsilon_C^F(x)$ y $\alpha_C(x)$, como se especifica en la tabla A.1

	A	x_0	b	c
$\epsilon_C^P(x)$	0.0310907	-0.10498	3.72744	12.9352
$\epsilon_C^F(x)$	0.0155453	-0.32500	7.06042	18.0578
$\alpha_C(x)$	$-\frac{1}{6\pi}$	-0.0047584	1.13107	13.0045

Tabla A.1: Parámetros para las funciones ϵ_C^P y ϵ_C^F que representan respectivamente las energías de correlación por electrón para los casos paramagnético y ferromagnético, mientras que α_C es la *espín stiffness*. El resultado obtenido con estos parámetros está en unidades atómicas.

Con el funcional de Vosko, Wilk y Nusair se obtendrán los mejores resultados para gases de electrones, pero no necesariamente que se obtendrán también los mejores resultados para átomos y moléculas. Se pueden obtener resultados más parecidos a los experimentales utilizando aproximaciones locales más inexactas (inexactas en el sentido de dar lugar a resultados peores para gases de electrones). Por ejemplo, Wilk y Vosko [72] han encontrado que, para átomos, cuando se emplea en conjunción con una aproximación local para el intercambio, este funcional da lugar a energías totales *peores* que las obtenidas con el funcional de Gunnarsson y Lundqvist [68]. En cambio, si se utiliza el intercambio exacto, con el funcional de Vosko, Wilk y Nusair se obtienen las mejores energías totales (en este caso concreto de átomos).

El Funcional de Perdew y Zunger (PL)

Perdew y Zunger [71, apéndice C] también emplearon los datos de Ceperley y Alder [69] para obtener la energía de correlación de un gas de electrones mediante un ajuste de estos datos a una expresión que cumpliera las condiciones límites para altas y bajas densidades. Para ello emplearon las funciones $\epsilon_C^P(r_s)$ y $\epsilon_C^F(r_s)$, ambas definidas como

- Para $r_s \geq 1$,

$$\frac{\gamma}{1 + \beta_1\sqrt{r_s} + \beta_2 r_s}. \quad (\text{A.35})$$

- Para $r_s < 1$,

$$A \ln r_s + B + Cr_s \ln r_s + Dr_s. \quad (\text{A.36})$$

Cada función $\epsilon_C^P(r_s)$ y $\epsilon_C^F(r_s)$ viene determinada por un conjunto diferente de parámetros, como se especifica en la tabla A.2. La elección de los parámetros es tal que cada función y su primera derivada son continuas para $r_s = 1$.

Utilizando las funciones $\epsilon_C^P(r_s)$ y $\epsilon_C^F(r_s)$, Perdew y Zunger aproximaron la energía de correlación por electrón de un gas de electrones con densidades de espín ρ_α y ρ_β como

$$\epsilon_C^{PZ}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \epsilon_C^P(r_s) + [\epsilon_C^F(x) - \epsilon_C^P(x)] f(\xi), \quad (\text{A.37})$$

	γ	β_1	β_2	A	B	C	D
$\epsilon_C^P(r_s)$	-0.1423	1.0529	0.3334	0.0311	-0.048	0.0020	-0.0116
$\epsilon_C^F(r_s)$	-0.0843	1.3981	0.2611	0.01555	-0.0269	0.0007	-0.0048

Tabla A.2: Parámetros para las funciones ϵ_C^P y ϵ_C^F que representan respectivamente las energías de correlación por electrón para los casos paramagnético y ferromagnético. El resultado obtenido con estos parámetros está en unidades atómicas.

donde

$$\xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (\text{A.38})$$

$$f(\xi) = \frac{(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \quad (\text{A.39})$$

$$r_s = \frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi(\rho_\alpha + \rho_\beta)} \right)^{1/3}, \quad (\text{A.40})$$

siendo a_0 el radio de Bohr. Perdew y Zunger reconocieron que esta interpolación para polarizaciones de espín intermedias es menos realista que la utilizada por Vosko, Wilk y Nusair. A pesar de esto, la diferencia entre ambas interpolaciones nunca es mayor que un 1.3 %.

Con esta última expresión, el funcional local gas de electrones de Perdew y Zunger queda como⁴.

$$E_C^{\text{PZ}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_C^{\text{PZ}}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.41})$$

A.2.2. Correcciones de Auto-correlación

Por construcción, la aproximación local gas de electrones es exacta para un gas de electrones uniforme. Sin embargo, cuando se aplica a sistemas con menos electrones, tales como átomos o moléculas, sufre de un conocido defecto: sobre estima severamente la energía de correlación por un factor de aproximadamente dos [47, 74, 72, 71]. Siendo más específicos, la aproximación local da lugar a energías de correlación distintas de cero para sistemas mono-electrónicos. Una forma de corregir este defecto es a través de las llamadas *Correcciones de Auto-correlación* o *Self-Interaction Corrections* (SIC).

El Esquema de Stoll, Pavlidou y Preuss

La energía de correlación es debida a la interacción de cada electrón del sistema con todos los demás electrones, excluyendo por supuesto la interacción consigo mismo o *auto-correlación*.

⁴A pesar de que el funcional de Vosko, Wilk y Nusair se considera generalmente como el más exacto disponible, hay veces en que resulta conveniente utilizar el de Perdew y Zunger. Por ejemplo, cuando se utiliza el funcional de corrección de gradiente generalizada de Perdew [73], que ha sido parametrizado en conjunción con la aproximación local de Perdew y Zunger.

Hay un esquema para corregir esta autocorrelación, desarrollado por Stoll, Pavlidou y Preuss [75], y que esta basado en la razonable suposición de que, aunque la correlación entre electrones con el mismo espín es importante en un gas de electrones, ésta debe ser bastante pequeña en sistemas finitos como átomos y moléculas⁵. Por ello, para tener un funcional adecuado para estos últimos sistemas, uno debe sustraer del funcional local, $E_C^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$, la contribución debida a la correlación entre electrones del mismo espín. Es decir,

$$E_C^{\text{SIC}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_C^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] - E_C^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, 0] - E_C^{\text{LSD}}[0, \rho_\beta]. \quad (\text{A.42})$$

Nótese que este funcional es *local* en el sentido de que sólo depende de las densidades de espín ρ_α y ρ_β . Obviamente, este funcional falla cuando se aplica a gases de electrones uniformes, pero da una energía de correlación nula en sistemas mono-electrónicos. Además, es un funcional que tiene *consistencia de tamaño* [77]. Para átomos y moléculas, donde la suposición realizada anteriormente es razonable, se obtienen resultados bastante buenos para la energía de correlación [75, 77, 78].

El Esquema de Perdew y Zunger

Existe otro procedimiento, extensamente utilizado, para corregir la auto-correlación. Este procedimiento, debido a Perdew y Zunger [71], en vez de depender de las densidades de espín como el Stoll, Pavlidou y Preuss, *depende de los orbitales*, aunque en cierta manera es análogo.

Dado un funcional local aproximado $E_C^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$, el correspondiente funcional con corrección de auto-correlación de Perdew y Zunger [71] es

$$E_C^{\text{SIC}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_C^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] - \sum_{i=1}^N E_C^{\text{LSD}}[\rho_i, 0], \quad (\text{A.43})$$

donde ρ_i es la densidad de i-esimo orbital.

Para el funcional de intercambio, la corrección correspondiente es [71]

$$E_X^{\text{SIC}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_X^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] - \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{2} \int \frac{\rho_i(\mathbf{r})\rho_i(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_X^{\text{LSD}}[\rho_i, 0] \right\}, \quad (\text{A.44})$$

Con estas correcciones para el intercambio y correlación⁶ se obtienen valores exactos para sistemas mono-electrónicos. Este esquema es válido para *cualquier* funcional aproximado. Ni siquiera es necesario corregir funcionales locales. Krieger y Li [81] sugieren que un funcional con corrección de gradiente generalizada (que se discutirá en la próxima sección) puede ser un punto de partida más adecuado.

⁵Por ejemplo, un cálculo Hartree-Fock para el estado fundamental del helio (dos orbitales con diferente espín, $\phi_{1s\alpha}$ y $\phi_{1s\beta}$) tiene una energía de correlación de -0.04204 u.a.. En cambio, para el triplete más bajo (dos orbitales con el mismo espín, $\phi_{1s\alpha}$ y $\phi_{2s\alpha}$), la energía de correlación es -0.00098 a.u.. Sin embargo, la correlación entre electrones del mismo espín no siempre es despreciable. Becke ha estimado [76] que, aunque para átomos muy ligeros es relativamente poco importante, para átomos del final del segundo periodo o más pesados, la correlación entre electrones del mismo espín puede representar alrededor de un 20% del total.

⁶La corrección total para el intercambio y correlación fue adelantada por Perdew [79]. La corrección para el intercambio fue derivada, previamente al trabajo de Perdew y Zunger, pero en un contexto X_α , por Lindgren [80].

Tanto los funcionales como los potenciales de intercambio y correlación dependen *explícitamente* de los orbitales, con lo que la energía no es invariante bajo transformaciones unitarias, y a cada orbital le corresponde una ecuación de Kohn y Sham distinta (y no, como en el caso habitual, la misma ecuación para todos los orbitales con idéntico espín). Por eso, Perdew ha dicho [82] que “aunque es consistente con el teorema de Hohenberg y Kohn, SIC no es una teoría Kohn-Sham”. El hecho de tener diferentes potenciales para cada orbital puede paliarse *promediando* entre todos los potenciales y tomando la media como potencial común para todos los orbitales [81]. Se han descrito procedimientos [83, 84] para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham cuando se utiliza este esquema SIC.

Cabe destacar que, mientras que el funcional de Stoll, Pavlidou y Preuss no es exacto para gases de electrones uniformes, el de Perdew y Zunger si lo es (suponiendo que el sistema sea lo bastante extenso como para que los efectos de superficie sean despreciables [82]).

Las dos correcciones son muy similares, siendo la de Stoll, Pavlidou y Preuss ligeramente mejor.

Perdew, McMullen y Zunger [85] ha comparado los dos esquemas SIC y la aproximación local con las energías de correlación experimentales de átomos altamente ionizados. Estos autores han concluido que los tres esquemas tienen un comportamiento *incorrecto* proporcional a $\ln Z$ cuando $Z \rightarrow \infty$, siendo Z la carga nuclear, comportamiento que es diferente del correspondiente a las energías de correlación experimentales, que, bien tiende a una constante, como en la serie de 2 electrones, o bien es proporcional a Z , como en la serie de 4 electrones. Sin embargo, esto no representa un problema práctico serio, puesto que la correlación no es cualitativamente muy importante en iones con una gran carga positiva. Es más importante en átomos neutros y en aniones.

A.2.3. Correcciones Dependientes del Gradiente

Desde los primeros días de la teoría del funcional de la densidad se han propuesto correcciones a la aproximación local gas de electrones, que dependen del gradiente de la densidad, para tener en cuenta la inhomogeneidad de la densidad electrónica en átomos y moléculas [16, 86]. Los resultados obtenidos con estas primeras correcciones fueron bastante pobres. Por ejemplo, el funcional de Ma y Brueckner [86], entre otros defectos [87], sobre estima la correlación en un factor de 5 [88].

Posteriormente, Langreth, Perdew, Mehl y colaboradores desarrollaron una *corrección de gradiente generalizada* [89, 90, 91, 92, 93]. Esta corrección fue mejorada por Perdew [73], haciendo una separación más natural entre intercambio y correlación. La deducción de los funcionales con corrección de gradiente generalizada es complicada, sobre todo desde un punto de vista químico, pues se realiza en el espacio de momentos y emplea técnicas perturbativas diagramáticas avanzadas. La separación entre intercambio y correlación no es trivial, y, además, se han encontrado incorrecciones en algunos trabajos.

Existen otros procedimientos para obtener funcionales que dependan del gradiente de la densidad que son más asequibles desde un punto de vista Químico Cuántico. Uno de ellos, el de Becke [76], emplea el familiar concepto de *hueco de correlación*.

Finalmente, el esquema más reciente para construir funcionales que dependan del gradiente de la densidad se basa en el *escalado de coordenadas*. Por ejemplo, dada una

densidad $\rho(\mathbf{r})$, y un número λ , definimos la densidad escalada ρ_λ como $\rho_\lambda(\mathbf{r}) = \lambda^3 \rho(\lambda \mathbf{r})$. También podemos definir densidades con *escalado no uniforme*, es decir, cuando sólo se escala una de las coordenadas cartesianas. Surge ahora la pregunta ¿que relación guarda la correlación $E_C[\rho_\lambda]$ con respecto a la correlación $E_C[\rho]$?. Se han demostrado varias relaciones rigurosas, muchas de ellas en forma de desigualdad, para diferentes casos ($\lambda = 0$, $\lambda = \infty$, escalado no uniforme). Para más detalle, ver los trabajos de Levy y Perdew [94], Ou-Yang y Levy [95, 96] y las revisiones de Levy [97, 98, 99]. El hecho importante es que estas relaciones rigurosas ponen ciertas restricciones en la forma del funcional de energía de correlación. Las restricciones, junto con una adecuada parametrización a algunos datos experimentales, dan lugar a funcionales de correlación dependientes del gradiente de calidad apreciable. Aquí citaremos el reciente funcional de Wilson y Levy [100].

Ma y Brueckner

Unos de los primeros [86], desarrollado por series perturbativas. Presenta problemas de raíces imaginarias.

$$E_C^{MB} = \frac{1}{2} \int \frac{\epsilon_C^0(\rho)}{\left(1 - \frac{B(\rho)|\nabla\rho|^2}{0.32\epsilon_C^0(\rho)}\right)^{0.32}} d\mathbf{r} \quad (\text{A.45})$$

con

$$\epsilon_C^0(\rho) = \rho (0.0622(Ln\rho^{-1/3} - 0.47747) - 0.096) \quad (\text{A.46})$$

$$B(\rho) = 0.00847\rho^{-4/3} \quad (\text{A.47})$$

El Funcional de Perdew (P86)

La forma del funcional de Perdew [73] es, en a.u.,

$$E_C^{\text{PER}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_C^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] + \int \frac{e^{-\Phi} C(\rho) |\nabla\rho|^2}{\delta\rho^{4/3}} d\mathbf{r} \quad (\text{A.48})$$

donde

$$\Phi = 1.745f \frac{C(\infty)}{C(\rho)} |\nabla\rho| \rho^{-7/6} \quad (\text{A.49})$$

$$C(\rho) = 0.001667 + \frac{0.002568 + 0.023266r_s + 7.389 \cdot 10^{-6}r_s^2}{1 + 8.723r_s + 0.472r_s^2 + 0.07389r_s^3} \quad (\text{A.50})$$

$$\delta = 2^{1/3} \sqrt{\left(\frac{1+\xi}{2}\right)^{5/3} + \left(\frac{1-\xi}{2}\right)^{5/3}} \quad (\text{A.51})$$

$$r_s = \frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi(\rho_\alpha + \rho_\beta)}\right)^{1/3} \quad (\text{A.52})$$

$$\xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}, \quad (\text{A.53})$$

donde a_0 es el radio de Bohr. Este funcional debe ser usado junto con la aproximación de Perdew y Zunger [71] para $E_C^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$. El parámetro f de la ecuación (A.49) se

ha ajustado a 0.11 para reproducir la energía de correlación exacta del átomo de neón. Señalaremos también que Perdew ha dado [73] la expresión del potencial de correlación correspondiente a este funcional.

El término dependiente del gradiente se anula para una densidad uniforme, de manera que este funcional recupera la forma local para gases de electrones uniformes, por lo que es exacto para estos sistemas. El funcional se ha probado con sistemas mono-electrónicos, dando una correlación casi nula [73], de manera que puede considerarse como un *funcional sin auto-correlación*. También proporciona buenas energías de correlación para átomos y moléculas [73, 78, 101].

El Funcional de Becke

La derivación del funcional de Becke [76] está basada en el concepto de *hueco*, un concepto familiar en Química Cuántica (ver, por ejemplo, sección 4.8 de [102], o, sección 2.4 de [44]).

Dentro de la teoría del funcional de la densidad también son útiles los huecos (de intercambio-correlación, de intercambio, y de correlación), aunque la definición es *diferente*. Esta definición requiere la llamada *conexión adiabática* [68, 89]: un Hamiltoniano \hat{H}_λ dependiente de un parámetro λ en la forma

$$\hat{H}_\lambda = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{\lambda}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} + \sum_{i=1}^N v_\lambda(\mathbf{r}_i), \quad (\text{A.54})$$

de manera que para cualquier λ en el intervalo $0 \leq \lambda \leq 1$, el Hamiltoniano \hat{H}_λ *siempre* tiene densidades de espín *idénticas* a la de nuestro sistema (que corresponde a $\lambda = 1$). Cuando $\lambda = 0$ tenemos el *sistema no interactuante*. Esta constancia de las densidades implica que el potencial externo v_λ debe depender de λ . Pues bien, en la teoría del funcional de la densidad, el *hueco de intercambio y correlación* se define como

$$h_{\text{xc}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int_0^1 h_\lambda^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\lambda, \quad (\text{A.55})$$

donde $h_\lambda^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es el hueco de intercambio-correlación “tradicional” a que se ha aludido más arriba, correspondiente al Hamiltoniano \hat{H}_λ . Los símbolos σ y σ' representan las coordenadas de espín. Obsérvese que se han introducido 4 huecos dependientes del espín, $h_{\text{xc}}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, $h_{\text{xc}}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, $h_{\text{xc}}^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ y $h_{\text{xc}}^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Para una discusión más extensa, ver el libro de Parr y Yang, sección 8.5 de [44]. Aquí nos limitaremos a subrayar los aspectos esenciales para la derivación del funcional de Becke, que pueden resumirse en los siguientes:

- La energía de intercambio y correlación puede expresarse en función del hueco de intercambio y correlación de la siguiente forma [68, 89],

$$E_{\text{xc}} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \iint \frac{\rho_\sigma(\mathbf{r}_1) h_{\text{xc}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (\text{A.56})$$

- El hueco de intercambio y correlación puede descomponerse en un *hueco de intercambio* y un *hueco de correlación*,

$$h_{\text{xc}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h_{\text{x}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + h_{\text{c}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (\text{A.57})$$

de manera que la energía de intercambio y la energía de correlación pueden expresarse respectivamente en función de estos huecos como

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int \int \frac{\rho_\sigma(\mathbf{r}_1) h_x^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (\text{A.58})$$

y

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int \int \frac{\rho_\sigma(\mathbf{r}_1) h_c^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{A.59})$$

- La expresión de los huecos de intercambio se conoce exactamente,

$$h_x^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{|\gamma_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{\rho_\alpha(\mathbf{r}_1)} \quad (\text{A.60})$$

$$h_x^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{|\gamma_\beta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{\rho_\beta(\mathbf{r}_1)} \quad (\text{A.61})$$

$$h_x^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0 \quad (\text{A.62})$$

$$h_x^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0, \quad (\text{A.63})$$

donde γ_α y γ_β son las matrices densidad de primer orden *construidas con los orbitales de Kohn y Sham*⁷.

- Los anteriores huecos de intercambio son independientes del parámetro adiabático λ , así que podemos emplearlos para definir un *hueco de correlación dependiente de λ* ,

$$h_{c,\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h_\lambda^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - h_x^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (\text{A.64})$$

Obviamente, podemos expresar el hueco $h_c^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ en función del hueco $h_{c,\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, análogamente a como se hizo en la ecuación (A.55) para el hueco de intercambio y correlación,

$$h_c^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int_0^1 h_{c,\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\lambda. \quad (\text{A.65})$$

- Es bien sabido [68] que sólo el promedio esférico de un hueco alrededor del electrón de referencia situado en \mathbf{r}_1 contribuye a la energía. Denotaremos por $h_{c,\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, s)$ al *promedio esférico* del hueco $h_{c,\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ cuando el electrón de referencia está en \mathbf{r}_1 , y el segundo electrón se encuentra situado en una esfera de radio s centrada en \mathbf{r}_1 . Obsérvese que la notación empleada distingue entre huecos promediados esféricamente y huecos sin promediar únicamente por los argumentos, (\mathbf{r}_1, s) y $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ respectivamente. Análogas definiciones se aplican a los restantes huecos.

⁷Obsérvese que el empleo de los orbitales de Kohn y Sham en vez de los orbitales Hartree-Fock para construir el hueco de intercambio implica que se está utilizando una definición de intercambio diferente de la definición de intercambio Hartree-Fock. La diferencia entre las dos definiciones es esta última utiliza los orbitales que dan lugar al determinante con menor energía total (los orbitales Hartree-Fock), mientras que la primera emplea los orbitales que dan lugar a la mínima energía cinética. Para más detalles ver [103, 91, 104, 105].

- Los huecos, promediados o no, deben cumplir unas “reglas de integración” (o “sum rules”)⁸,

$$\int h_{\lambda}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, s) ds = \int h_{\lambda}^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, s) ds = -1 \quad (\text{A.66})$$

$$\int h_{\lambda}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, s) ds = \int h_{\lambda}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, s) ds = 0 \quad (\text{A.67})$$

$$\int h_{\mathbf{x}}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, s) ds = \int h_{\mathbf{x}}^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, s) ds = -1 \quad (\text{A.68})$$

$$\int h_{\mathbf{x}}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, s) ds = \int h_{\mathbf{x}}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, s) ds = 0 \quad (\text{A.69})$$

$$\int h_{\mathbf{c},\lambda}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, s) ds = \int h_{\mathbf{c},\lambda}^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, s) ds = 0 \quad (\text{A.70})$$

$$\int h_{\mathbf{c},\lambda}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, s) ds = \int h_{\mathbf{c},\lambda}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, s) ds = 0. \quad (\text{A.71})$$

El funcional de energía de correlación de Becke [76] se basa en suponer un modelo para los huecos de correlación $h_{\mathbf{c},\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, s)$ que sea consistente con las siguientes restricciones:

- Las condiciones de cúspide de la matriz densidad de segundo orden correspondientes al Hamiltoniano \hat{H}_{λ} [106, 76].
- La expansión de Taylor en la coordenada s del hueco de intercambio esféricamente promediado, $h_{\mathbf{x}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, s)$, que ha sido calculada por Becke en un trabajo previo [107].
- Las reglas de integración (A.70) y (A.71).

El modelo propuesto depende de un parámetro, la *longitud de correlación* $z_{\sigma\sigma'}$, que es la distancia a la que el hueco $h_{\mathbf{c},\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, s)$ se anula (necesariamente debe existir al menos un punto donde el hueco se anule, debido a que su integral es cero). Se asume que las longitudes $z_{\sigma\sigma'}$ son independientes de λ .

Una vez que se tiene un modelo para los huecos $h_{\mathbf{c},\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, s)$, se integra sobre λ y sobre s para obtener la energía de correlación,

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \int \int \int_0^1 \frac{\rho_{\sigma}(\mathbf{r}_1) h_{\mathbf{c},\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, s)}{s} d\mathbf{r}_1 ds d\lambda. \quad (\text{A.72})$$

El resultado obtenido, después de esta integración, constituye el funcional de Becke (en

⁸El hecho de que la aproximación local gas de electrones cumpla estas “reglas de integración”, junto con que sólo el promedio esférico de cada hueco contribuye a su correspondiente energía, ha sido esgrimido como la causa de que la aproximación local dé unos resultados mejores que los esperados. Los huecos de un sistema real y de un gas de electrones pueden ser muy diferentes entre sí, pero su promedio esférico es mucho más parecido [44, sección 8.5].

a.u.)

$$\begin{aligned}
E_C^{\text{BEC}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] &= -0.8 \int \rho_\alpha \rho_\beta z_{\alpha\beta}^2 \left[1 - \frac{\ln(1 + z_{\alpha\beta})}{z_{\alpha\beta}} \right] d\mathbf{r} \\
&- 0.01 \int \rho_\alpha D_\alpha z_{\alpha\alpha}^4 \left[1 - \frac{2}{z_{\alpha\alpha}} \ln \left(1 + \frac{z_{\alpha\alpha}}{2} \right) \right] d\mathbf{r} \\
&- 0.01 \int \rho_\beta D_\beta z_{\beta\beta}^4 \left[1 - \frac{2}{z_{\beta\beta}} \ln \left(1 + \frac{z_{\beta\beta}}{2} \right) \right] d\mathbf{r}, \quad (\text{A.73})
\end{aligned}$$

con

$$D_\alpha = \sum_{i\alpha} |\nabla \phi_{i\alpha}|^2 - \frac{(\nabla \rho_\alpha)^2}{4\rho_\alpha} \quad (\text{A.74})$$

$$D_\beta = \sum_{i\beta} |\nabla \phi_{i\beta}|^2 - \frac{(\nabla \rho_\beta)^2}{4\rho_\beta}, \quad (\text{A.75})$$

donde $\phi_{i\alpha}$ y $\phi_{i\beta}$ representan respectivamente orbitales de Kohn y Sham con espín α y β ⁹.

Finalmente, falta determinar las longitudes de correlación $z_{\alpha\beta}$, $z_{\alpha\alpha}$ y $z_{\beta\beta}$. Becke supuso que la longitud $z_{\sigma\sigma'}$ es proporcional a la suma de los radios del hueco de intercambio (o de Fermi) para electrones de espín σ y σ' , es decir,

$$z_{\sigma\sigma'} = c_{\sigma\sigma'} (R_F^\sigma + R_F^{\sigma'}) \quad (\text{A.76})$$

A continuación se da una definición precisa de radio del hueco de Fermi. De las propiedades resumidas anteriormente, se deduce que el intercambio puede escribirse como

$$E_x = -\frac{1}{2} \int \rho_\alpha \langle s_\alpha^{-1} \rangle d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int \rho_\beta \langle s_\beta^{-1} \rangle d\mathbf{r}, \quad (\text{A.77})$$

donde $\langle s_\sigma^{-1} \rangle$ es la *media del inverso del radio* del hueco de Fermi $|h_x^{\sigma\sigma}|$ en el punto de referencia \mathbf{r} ,

$$\langle s_\sigma^{-1} \rangle = \int \frac{1}{s} |h_x^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}, s)| ds. \quad (\text{A.78})$$

Esta interpretación sugiere la siguiente definición para el radio de Fermi R_F^σ ,

$$R_F^\sigma = \frac{1}{\langle s_\sigma^{-1} \rangle}. \quad (\text{A.79})$$

Ahora, suponiendo que tengamos un funcional de intercambio aproximado que se exprese como

$$E_x[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho_\alpha \epsilon_x^\alpha d\mathbf{r} + \int \rho_\beta \epsilon_x^\beta d\mathbf{r}, \quad (\text{A.80})$$

podemos, tras comparar con (A.77), expresar los radios de Fermi de la siguiente forma,

$$R_F^\alpha = -\frac{1}{2\epsilon_x^\alpha} \quad (\text{A.81})$$

$$R_F^\beta = -\frac{1}{2\epsilon_x^\beta}. \quad (\text{A.82})$$

⁹En la práctica, se suelen emplear los orbitales Hartree-Fock en vez de los de Kohn y Sham, cambio que introduce un error despreciable [108].

En principio puede utilizarse cualquier funcional de intercambio. Becke a particularizado empleando un funcional que propuso él mismo en un trabajo anterior [109], con lo que los radios se expresan (en a.u.) como

$$R_F^\alpha = \frac{1}{3 \left(\frac{3}{4\pi} \rho_\alpha \right)^{1/3} + 2a \frac{(\nabla \rho_\alpha)^2}{\rho_\alpha^{4/3}} \left[1 + b \frac{(\nabla \rho_\alpha)^2}{\rho_\alpha^{8/3}} \right]^{-4/5}}, \quad (\text{A.83})$$

$$R_F^\beta = \frac{1}{3 \left(\frac{3}{4\pi} \rho_\beta \right)^{1/3} + 2a \frac{(\nabla \rho_\beta)^2}{\rho_\beta^{4/3}} \left[1 + b \frac{(\nabla \rho_\beta)^2}{\rho_\beta^{8/3}} \right]^{-4/5}}, \quad (\text{A.84})$$

con $a = 0.00375$ y $b = 0.007$.

Finalmente, los valores de las constantes de proporcionalidad entre las longitudes de correlación y los radios de Fermi se ajustan empíricamente para reproducir las energías de correlación de los átomos de helio y neón, siendo sus valores

$$c_{\alpha\beta} = c_{\beta\alpha} = 0.63, \quad (\text{A.85})$$

$$c_{\alpha\alpha} = c_{\beta\beta} = 0.96. \quad (\text{A.86})$$

Las energías de correlación obtenidas con este funcional son similares a las obtenidas con el funcional de Perdew [73]. Para aplicaciones del funcional de Becke en átomos y moléculas, ver el trabajo de Miehlich y colaboradores [108]. Para el comportamiento del funcional de Becke ante el escalado de coordenadas, ver el trabajo de Wilson y Levy [100] y Levy [99]

El Funcional de Wilson y Levy

La expresión del funcional de Wilson y Levy [100] es (en a.u.)

$$E_C^{\text{WL}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \frac{(a\rho + b|\nabla\rho|\rho^{-1/3})\sqrt{1-\xi^2}}{c + d(|\nabla\rho_\alpha|\rho_\alpha^{-4/3} + |\nabla\rho_\beta|\rho_\beta^{-4/3}) + r_s} d\mathbf{r}, \quad (\text{A.87})$$

siendo $a = -0.74860$, $b = 0.06001$, $c = 3.60073$, $d = 0.90000$, y

$$\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta \quad (\text{A.88})$$

$$r_s = \frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi(\rho_\alpha + \rho_\beta)} \right)^{1/3} \quad (\text{A.89})$$

$$\xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}, \quad (\text{A.90})$$

donde a_0 es el radio de Bohr.

El Funcional de Lee-Yang-Parr (LYP)

Lee, Yang y Parr[110], utilizan el funcional de Colle y Salvetti, que después veremos, para transformarlo en un auténtico funcional de la densidad. Consideran el término de energía cinética de "Weizsacker" para transformar los el funcional de C.S. en el caso Hartree-Fock, llegando a dos expresiones, para capa cerrada y abierta respectivamente:

$$E_c = -a \int \frac{1}{1+d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[C_F \rho^{5/3} - 2t_w + \left(\frac{1}{9}t_w + \frac{1}{18}\nabla^2\rho \right) \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\} d\mathbf{r}, \quad (\text{A.91})$$

$$E_c = -a \int \frac{\gamma(\mathbf{r})}{1+d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + 2b\rho^{-5/3} \left[2^{2/3}C_F\rho_\alpha^{8/3} + 2^{2/3}C_F\rho_\beta^{8/3} - \rho t_w + \frac{1}{9}(\rho_\alpha t_w^\alpha + \rho_\beta t_w^\beta) + \frac{1}{18}(\rho_\alpha \nabla^2 \rho_\alpha + \rho_{\text{beta}} \nabla^2 \rho_{\text{beta}}) \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\} d\mathbf{r}, \quad (\text{A.92})$$

donde $a = 0.04918$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$ y $d = 0.349$

$$t_w = \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} - \frac{1}{8} \nabla^2\rho \quad (\text{A.93})$$

$$c_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871234 \quad (\text{A.94})$$

$$\gamma(\mathbf{r}) = 2 \left[1 - \frac{\rho_\alpha^2(\mathbf{r}) + \rho_\beta^2(\mathbf{r})}{\rho^2(\mathbf{r})} \right] \quad (\text{A.95})$$

Funcional de Perdew y Wang 91 (PW91)

Junto a su potencial de intercambi tienen el de correlación [51, 52]

$$E_c^{\text{PW91}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c^{\text{PW91}}(r_s(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r}), t(\mathbf{r})) d^3r, \quad (\text{A.96})$$

where $t = |\nabla\rho| / (2gk_s\rho)$ with $g = \left((1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3} \right) / 2$, $k_s = \sqrt{(4/\pi)k_F}$, and $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$, and

$$\varepsilon_c^{\text{PW91}}(r_s, \zeta, t) = \varepsilon_c^{\text{PW92}}(r_s, \zeta) + H_0(r_s, \zeta, t) + H_1(r_s, \zeta, t). \quad (\text{A.97})$$

In Eq. (A.97), $\varepsilon_c^{\text{PW92}}(r_s, \zeta)$ is the local part [51]. $H_0(r_s, \zeta, t)$ is given by

$$H_0(r_s, \zeta, t) = \frac{g^3\beta^2}{2\alpha} \ln \left(1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right), \quad (\text{A.98})$$

where $\alpha = 0.09$, $\beta = \nu C_c(0)$ with $\nu = (16/\pi)(3\pi^2)^{1/3}$ and $C_c(0) = 0.004235$, and

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{e^{-2\alpha\varepsilon_c^{\text{PW92}}/(g^3\beta^2)} - 1}. \quad (\text{A.99})$$

$H_1(r_s, \zeta, t)$ is given by

$$H_1(r_s, \zeta, t) = \nu \left(C_c(r_s) - C_c(0) - \frac{3}{7}c_x \right) g^3 t^2 e^{-100g^4(k_s^2/k_F^2)t^2}, \quad (\text{A.100})$$

where $c_x = -0.001667$ and

$$C_c(r_s) = \frac{0.002568 + 0.023266r_s + 7.389 \cdot 10^{-6}r_s^2}{1 + 8.723r_s + 0.472r_s^2 + 0.07389r_s^3} + 0.001667. \quad (\text{A.101})$$

Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE)

Tienen a gala ser el funcional no parametrizado. Su expresión [53, 54] es la siguiente:

$$E_c^{\text{PBE}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c^{\text{PBE}}(r_s(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r}), t(\mathbf{r})) d^3r, \quad (\text{A.102})$$

where $t = |\nabla\rho| / (2gk_s\rho)$ with $g = \left((1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right) / 2$, $k_s = \sqrt{(4/\pi) k_F}$, and $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$, and

$$\varepsilon_c^{\text{PBE}}(r_s, \zeta, t) = \varepsilon_c^{\text{PW92}}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t). \quad (\text{A.103})$$

In Eq. (A.103), $\varepsilon_c^{\text{PW92}}(r_s, \zeta)$ is the local part [51] and

$$H(r_s, \zeta, t) = \gamma g^3 \ln \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right), \quad (\text{A.104})$$

where $\beta = 0.066725$, $\gamma = (1 - \ln 2) / \pi^2$, and

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{e^{-\varepsilon_c^{\text{PW92}}/(\gamma g^3)} - 1}. \quad (\text{A.105})$$

Funcional de Xu and Goddard III [111]:

$E_c^{\text{xPBE}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$, igual que el $E_c^{\text{PBE}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$, pero con $\beta = 0.089809$ and $\gamma = 0.020434$.

Funcional (PL)**Funcional (P86)****Funcional (PW91)****Funcional (B95)****Funcional (PBE)****A.2.4. Funcionales Meta-GGA****Funcional Krieger-Chen-Iafrate-Savin correlation functional (KCIS)****Funcional Becke-Roussel correlation (BRC)****Funcional Perdew, Kurth, Zupan and Blaha (PKZB)****Funcional de Tao, Perdew, Staroverov y Scuseria (TPSS)**

[57]

$$E_c^{\text{TPSS}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int f_c^{\text{TPSS}}(\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r}), |\nabla\rho_\uparrow(\mathbf{r})|, |\nabla\rho_\downarrow(\mathbf{r})|, t_\uparrow(\mathbf{r}), t_\downarrow(\mathbf{r})) d^3r, \quad (\text{A.106})$$

where

$$f_c^{\text{TPSS}} = \rho \varepsilon_c^{\text{revPKZB}} \left(1 + 2.8 \left(\frac{t^W}{t} \right)^3 \varepsilon_c^{\text{revPKZB}} \right). \quad (\text{A.107})$$

In Eq. (A.107), $t = (1/2) \sum_{i=1}^N \nabla \psi_i^* \cdot \nabla \psi_i$, $t^W = (1/8) |\nabla \rho|^2 / \rho$, and

$$\varepsilon_c^{\text{revPKZB}} = \varepsilon_c^{\text{PBE}} \left(1 + C(\zeta, \xi) \left(\frac{t^W}{t} \right)^2 \right) - (1 + C(\zeta, \xi)) \left(\frac{t^W}{t} \right)^2 \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \frac{\rho_\sigma}{\rho} \tilde{\varepsilon}_{c, \sigma}, \quad (\text{A.108})$$

where $\varepsilon_c^{\text{PBE}}$ is Eq. (A.103),

$$C(\zeta, \xi) = \frac{0.53 + 0.87\zeta^2 + 0.50\zeta^4 + 2.26\zeta^6}{\left(1 + \frac{1}{2}\xi^2 \left((1 + \zeta)^{-4/3} + (1 - \zeta)^{-4/3} \right) \right)^4}, \quad (\text{A.109})$$

with $\xi = |\nabla \zeta| / \left(2(3\pi^2\rho)^{1/3} \right)$, and

$$\tilde{\varepsilon}_{c, \sigma} = \text{máx} \left(\varepsilon_c^{\text{PBE}}(\rho_\sigma, 0, |\nabla \rho_\sigma|, 0), \varepsilon_c^{\text{PBE}}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, |\nabla \rho_\uparrow|, |\nabla \rho_\downarrow|) \right). \quad (\text{A.110})$$

A.2.5. Funcionales de correlación para Densidades multireferenciales

Si definimos el funcional de *energía de correlación multireferencial o CI*, $E_{c, \text{CI}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$, como aquel que añadido a la energía total CI, da lugar a la energía total exacta. En esta sección vamos a discutir el problema de encontrar aproximaciones fiables a este funcional.

Está claro que los funcionales descritos en las secciones anteriores, tanto los locales, como las correcciones de auto-correlación y de gradiente, no pueden constituir muy buenas aproximaciones a $E_{c, \text{CI}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$. Ello es debido a que estos funcionales han sido desarrollados dentro de la definición de energía Hartree-Fock¹⁰, con lo que, si se utilizaran para aproximar $E_{c, \text{CI}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$, darían lugar a una sobrevaloración de $E_{c, \text{CI}}$, o *doble cuenta de la energía de correlación*: la correlación extra incluida en la energía CI es contada de nuevo al calcular el funcional $E_{c, \text{CI}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$.

Otro inconveniente del empleo de estos funcionales para aproximar a $E_{c, \text{CI}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ es que la descripción obtenida con ellos ya no tendría consistencia de tamaño, aunque la función de onda CI de partida si la tuviera. Tomemos por ejemplo una función de onda GVB [112]. Como el método GVB puede dar lugar a estados con la simetría de spin correcta, tendríamos que *las densidades de espín serían diferentes* para un sistema cuasi-disociado (con los átomos a una gran distancia) y para la suma de los átomos componentes aislados (con los átomos en la misma posición que en el caso anterior, pero sin interacción entre ellos). Como estos funcionales dependen en general de las densidades de espín, ello daría lugar a diferentes estimaciones de la energía de correlación para el sistema cuasi-disociado y para la suma de componentes aislados.

Recientemente se ha propuesto [113] una forma simple de transformar estos funcionales para que eviten la doble cuenta de la energía de correlación. Es bien sabido [102]

¹⁰Estos funcionales se parametrizan para reproducir *exactamente* la energía de correlación Hartree-Fock (en el sentido de diferencia entre las energías totales exacta y Hartree-Fock) para ciertos sistemas. Por ejemplo, un funcional local gas de electrones reproduce el gas de electrones, el funcional de corrección de gradiente de Perdew reproduce el átomo de argón, el de Becke los átomos de helio y neón.

que las densidades de espín Hartree-Fock ρ_α y ρ_β cumplen las siguientes relaciones

$$\rho(\mathbf{R}) = \rho_\alpha(\mathbf{R}) + \rho_\beta(\mathbf{R}) \quad (\text{A.111})$$

$$\Gamma(\mathbf{R}) = 2\rho_\alpha(\mathbf{R})\rho_\beta(\mathbf{R}), \quad (\text{A.112})$$

donde $\Gamma(\mathbf{R})$ es la parte diagonal de la matriz reducida de segundo orden cuando ambos electrones se encuentran en la misma posición \mathbf{R} . De estas relaciones podemos despejar las cantidades ρ_α y ρ_β en función de $\rho(\mathbf{R})$ y $\Gamma(\mathbf{R})$ para obtener

$$\rho_\alpha(\mathbf{R}) = \frac{\rho(\mathbf{R}) + \sqrt{\rho(\mathbf{R})^2 - 2\Gamma(\mathbf{R})}}{2} \quad (\text{A.113})$$

$$\rho_\beta(\mathbf{R}) = \frac{\rho(\mathbf{R}) - \sqrt{\rho(\mathbf{R})^2 - 2\Gamma(\mathbf{R})}}{2}. \quad (\text{A.114})$$

Estas últimas relaciones sólo son ciertas para el caso Hartree-Fock. Pues bien, el procedimiento de Moscardó y SanFabián [113] para evitar la doble cuenta de la energía de correlación consiste simplemente en reemplazar, en cualquier funcional dependiente de las densidades de espín, los valores de ρ_α y ρ_β por las ecuaciones (A.113) y (A.114). El procedimiento mejora considerablemente el comportamiento de estos funcionales cuando se emplea con densidades CI.

A lo largo de los años, se han propuesto cierto número de funcionales de energía de correlación desarrollados de acuerdo con la definición de energía de correlación CI. Por ejemplo, los trabajos de Lie-Clementi [114, 115], Savin [116, 117], Colle-Salvetti [118, 119], Gritsenko y colaboradores [120, 121], o Moscardó-SanFabián [122]. Un resumen interesante de Savin ha sido publicado recientemente [123]. Aquí vamos a revisar brevemente algunos funcionales, concretamente los de Lie-Clementi, Colle-Salvetti y Moscardó-SanFabián.

El Funcional de Lie y Clementi

El funcional de Lie y Clementi [114, 115] puede considerarse un funcional semi-empírico, más que deducido a partir de un modelo de la densidad o de la función de onda. En palabras de sus autores [114]:

“En el estudio de un funcional de la densidad hay principalmente dos caminos disponibles: bien uno reinvestiga la *derivación formal* del funcional, o bien uno testea un funcional dado (comparando su validez con datos experimentales) y lo modifica empíricamente, si es necesario. Hemos elegido esta segunda alternativa.”

Lie y Clementi tomaron un funcional local previo de Gombas [64, 65],

$$E_C^{\text{LC}}[\rho] = \int \left[a_1 \frac{\rho^{1/3}}{a_2 + \rho^{1/3}} + b_1 \ln(1 + b_2 \rho^{1/3}) \right] \rho \, d\mathbf{r}, \quad (\text{A.115})$$

y reemplazaron la densidad ρ por una densidad modificada ρ_m que depende de las densidades de los orbitales naturales ρ_i y de los correspondientes números de ocupación n_i ,

$$\rho_m = \sum_i n_i e^{-(2-n_i)^2/2} \rho_i \quad (\text{A.116})$$

Como consecuencia, un orbital “solitario”, con número de ocupación unidad ($n_i = 1$) no contribuye a la energía de correlación tanto como un electrón apareado ($n_i = 2$), de manera que, de alguna forma, se evita la doble cuenta de la energía de correlación (recordemos que para un función de onda CI, los orbitales naturales tienen números de ocupación menores que 2). Además, como este funcional no depende de las densidades de espín, tiene *consistencia de tamaño*. Finalmente, las constantes de la ecuación (A.115) se reparametrizaron empíricamente a los valores $a_1 = b_1 = 0.02096$, $a_2 = 1.2$ y $b_2 = 2.39$ (en a.u.).

Lie y Clementi utilizaron este funcional $E_C^{LC}[\rho_m]$ para corregir curvas de energía potencial MCSCF de hidruros [114] y dímeros [115] del segundo periodo, y de estas curvas corregidas obtuvieron constantes espectroscópicas *correladas*. Para otras aplicaciones recientes de este funcional ver [124, 125, 126].

El Funcional de Colle y Salvetti

Colle y Salvetti [118, 119] escribieron la función de onda exacta del sistema como el producto de una función CI aproximada, Ψ_{CI} (que puede ser, como caso particular, un determinante Hartree-Fock) multiplicada por un factor de correlación. Después de considerable manipulación algebraica y algunas aproximaciones (para una discusión detallada ver el trabajo de San-Fabián [127]) se obtiene la siguiente expresión para la energía de correlación (en a.u.):

$$E_C^{CS}[\rho, \Gamma_{CI}, \Gamma_{HF}] = -0.37588\pi \int \frac{\Gamma_{CI}(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \mathbf{R}, \mathbf{R})}{(\beta + 0.8)\beta^2} \left(1 + 0.173K \frac{e^{-0.58/\beta}}{\beta^2} \right) d\mathbf{R}, \quad (\text{A.117})$$

donde K y β se definen como

$$K = \left(\frac{\nabla_r^2 \Gamma_{CI}(\mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}, \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}; \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}, \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2})}{\Gamma_{CI}(\mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}, \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}; \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}, \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2})} \right)_{\mathbf{r}=\mathbf{0}} \quad (\text{A.118})$$

y

$$\beta = q \left[1 + \frac{\nu}{2} \left(\frac{(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \Gamma_{CI}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1^i, \mathbf{r}_2^i)}{\Gamma_{CI}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1^i, \mathbf{r}_2^i)} - \frac{(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \Gamma_{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1^i, \mathbf{r}_2^i)}{\Gamma_{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1^i, \mathbf{r}_2^i)} \right)_{\substack{\mathbf{r}_1^i = \mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r}_2^i = \mathbf{r}_2 \\ \mathbf{r} = \mathbf{0}}} \right] \rho(\mathbf{R})^{1/3}, \quad (\text{A.119})$$

y $q = 2.29$, $\nu = 7.0$. \mathbf{R} se expresa como $(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$ y \mathbf{r} como $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$.

Esta fórmula para la energía de correlación depende de tres cantidades: la densidad ρ obtenida de Ψ_{CI} , y las matrices reducidas de segundo orden Γ_{HF} y Γ_{CI} obtenidas respectivamente a partir de Ψ_{HF} (el determinante Hartree-Fock) y de Ψ_{CI} , ambas con el spin promediado¹¹.

Cuando Ψ_{CI} es la función de onda Hartree-Fock, β se simplifica a $q\rho^{1/3}$, de manera que todo el funcional queda reducido a una fórmula mucho más simple [118] que da buenas estimaciones de la energía de correlación Hartree-Fock para un extenso conjunto de sistemas [129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 124, 136, 137, 138, 139]. Esta fórmula simplificada fue reparametrizada más tarde por Carravetta y Clementi [140, 141], y

¹¹Para ambas Γ_{HF} y Γ_{CI} se ha empleado el criterio de normalización de McWeeny [128, 102].

Lee, Yang y Parr [110] la han modificado para obtener un verdadero funcional de la densidad que depende únicamente de las densidades de spin.

Este funcional evita la doble cuenta de la correlación. Conforme se van empleando mejores Ψ_{CI} , β se hace más grande, y la ecuación (A.117) da *menos* energía de correlación. Cuando Ψ_{CI} se convierte en la función de onda exacta, Colle y Salvetti demostraron que β tenía un valor infinito en todo el espacio, de manera que no se obtiene *ninguna* energía de correlación.

Un inconveniente de este método es la gran complejidad de las expresiones para K y β . La función Ψ_{HF} se toma como determinante con mayor coeficiente (absoluto) en la expansión CI Ψ_{CI} . Esto no es rigurosamente exacto para funciones de onda GVB o MCSCF, donde tal determinante no sería igual a la función de onda Hartree-Fock. Como consecuencia, en estos últimos casos, los resultados *no tendrán consistencia de tamaño*, porque la β de la molécula disociada no será $q\rho^{1/3}$, como debería ser para átomos libres. Por último, queremos resaltar que Colle y Salvetti han desarrollado recientemente [142] una nueva fórmula para su uso con funciones de onda MCSCF.

El Funcional de Moscardó y San-Fabián

El funcional de Moscardó y San-Fabián [122] también se ha derivado dentro del formalismo del factor de correlación. El funcional depende de ρ , pero, a diferencia del de Colle y Salvetti, sólo depende de la parte diagonal de $\Gamma_{\text{CI}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$:

$$E_{\text{C}}^{\text{MSF}}[\rho, \Gamma_{\text{CI}}] = (N - 1) \int \epsilon_{\text{C}}[\rho, t, \beta] d\mathbf{r} \quad (\text{A.120})$$

donde N es el número de electrones, y,

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{C}}[\rho, t, \beta] = & \frac{2\rho^2}{\pi^{1/2}\beta^4 t^{3/2}} \left\{ \phi^2 \left(\frac{\beta^2}{2a} + \frac{\alpha\beta\pi^{1/2}}{2a^{3/2}} + \frac{\alpha^2}{2a^2} \right) \right. \\ & + \phi \left[\left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right) \beta^2 + \frac{\alpha\pi^{1/2}}{2} \left(\frac{1}{b^{3/2}} - \frac{1}{a^{3/2}} \right) \beta \right] \\ & \left. - \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{2a} \right) \beta^2 \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.121})$$

$$t(\mathbf{r}) = \pi^{-1} \left[\frac{(N-1)\rho^2}{\Gamma_{\text{CI}}(\mathbf{r})} \right]^{2/3}, \quad (\text{A.122})$$

$$\phi = \frac{\sqrt{C_2^2 + 4C_1C_3} - C_2}{2C_1}, \quad (\text{A.123})$$

$$C_1 = \frac{\pi^{1/2}}{2a^{3/2}}\beta^2 + \frac{2\alpha}{a^2}\beta + \frac{3\alpha^2\pi^{1/2}}{4a^{5/2}}, \quad (\text{A.124})$$

$$C_2 = \pi^{1/2} \left(\frac{1}{b^{3/2}} - \frac{1}{a^{3/2}} \right) \beta^2 + 2\alpha \left(\frac{1}{b^2} - \frac{1}{a^2} \right) \beta, \quad (\text{A.125})$$

$$C_3 = \pi^{1/2} \left(\frac{1}{b^{3/2}} - \frac{1}{2a^{3/2}} \right) \beta^2, \quad (\text{A.126})$$

$$a = 2 + \frac{\rho^{2/3}}{t\beta^2}, \quad (\text{A.127})$$

$$b = 1 + \frac{\rho^{2/3}}{t\beta^2}, \quad (\text{A.128})$$

$$\alpha = \frac{1}{2}, \quad (\text{A.129})$$

y β se toma como en la ecuación (A.119), pero con $q = 1.8$ y $\nu = 1.5$ (hay otras opciones para β [122]). La forma de la expresión de $\epsilon_{\text{C}}[\rho, t, \beta]$ es tal que cuando Ψ_{CI} es la función de onda exacta ($\beta = \infty$), la correlación obtenida por el funcional (A.120) también es cero.

Al igual que para el funcional de Colle y Salvetti, en este caso también se ha tomado como función de onda Hartree-Fock al determinante con mayor coeficiente (en valor absoluto) de Ψ_{CI} . Como consecuencia, cuando se utiliza con funciones de onda GVB o MCSCF, este método *tampoco tiene consistencia de tamaño*. Por otra parte, su dependencia explícita en N da lugar, incluso cuando Ψ_{CI} es la función Hartree-Fock, a una correlación para un sistema disociado que es diferente de la suma de las energías de correlación de los componentes aislados. Afortunadamente, ambos efectos tienden a cancelarse mutuamente.

Una excelente revisión del funcional de Moscardó y San-Fabián, donde se incluye un estudio comparativo con otros funcionales, ha sido publicado recientemente [143].

A.3. Funcionales híbridos HF-DF

El intercambio HF viene dado por:

$$E_x^{\text{HF}}[\{\psi_i\}] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (\text{A.130})$$

Funcional B3LYP[50, 110, 144, 145](1988)

El más clásico y bien conocida la partición, donde lo que parece interesarnos más es utilizar 20% de intercambio HF.

En el Gaussian está implementada una ligera variante del funcional híbrido con tres parámetros de Becke y Lee-Yang-Parr (Becke3LYP)

La forma genérica del funcional es la siguiente:

$$E_x(\text{LSDA}) + E_c(\text{LSDA}) + a_0 * (E_x(\text{HF}) - E_x(\text{LSDA})) + a_x * \Delta - E_x(\text{B88}) + a_c * \Delta - E_c(\text{P91})$$

Pero el funcional utilizado en el Gaussian tiene la forma:

$$(1 - a_0) * E_x(\text{LSDA}) + a_0 * E_x(\text{HF}) + a_x * \Delta - E_x(\text{B88}) + a_c * E_c(\text{LYP}) + (1 - a_c) * E_c(\text{VWN})$$

Donde tenemos el intercambio de Slater, el intercambio Hartree-Fock y la corrección del funcional de intercambio de Becke-88, el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr y el funcional local de correlación de Vosko, Wilk y Nusairi[70], respectivamente.

Notar que el funcional e correlación de LYP incluye el VWN como local.

Los valores de los coeficientes determinados por Becke son:

$$a_0 = 0.20 \quad a_x = 0.72 \quad a_c = 0.81$$

Esto está indicado en la documentación del GAMESS:

Note that B3LYP in GAMESS is based in part on the VWN5 correlation functional. Since there are five formulae in the VWN paper for local correlation, other programs may use other formulae, and therefore generate different B3LYP energies. For example, NWChem's manual says it uses the "VWN 1 functional with RPA parameters as opposed to the prescribed Monte Carlo parameters":

```

B3LYP Method XC Potential
Hartree-Fock (Exact) Exchange 0.200
Slater Exchange Functional 0.800 local
Becke 1988 Exchange Functional 0.720 non-local
Lee-Yang-Parr Correlation Functional 0.810
VWN I RPA Correlation Functional 0.190 local

```

but NWChem can be made to use the VWN5 formula by:

```
xc HFexch 0.20 slater 0.80 becke88 nonlocal 0.72 lyp 0.81 vwn_5 0.19
```

If you use some other program, its B3LYP energy will be different from GAMESS if it does not employ VWN5.

El Gaussian03, utiliza la misma expresión que el NWChem.

Funcionales BHandH y BHandHLYP

Los funcionales que en el Gaussian 92/DFT se emplean al utilizar estas claves son:

$$BHandH : 0.5 * E_x(LSDA) + 0.5 * E_x(HF) + E_c(LYP)$$

$$BHandHLYP : 0.5 * E_x(LSDA) + 0.5 * E_x(HF) + 0.5 * \Delta - E_x(B88) + E_c(LYP)$$

Pero esto no sigue así en los restantes Gaussian, ni coincide con los propuestos por Becke en 1993, hay que ver las opciones del Gaussian que utilizas en cada momento.

Ahora, para el G92/DFT, un funcional se puede expresar como:

$$P_2 * E_x(HF) + P_1 * (P_4 * E_x(local) + P_3 * E_x(non-local)) + P_6 * E_c(local) + P_5 * E_c(non-local)$$

Por ejemplo, la ruta para generar el funcional de Becke tipo "half-and-half" sería:

```
# LSDA I0p(5/45=10000500)          P1 and P2
# I0p(5/46=00000500)              P3 and P4
# I0p(5/47=00000500)              P5 and P6
```

donde $P_1 = 1.0$, $P_2 = 0.5$, $P_3 = P_5 = 0$. y $P_4 = P_6 = 0.5$

Como referencia para los métodos "half-and-half" ver:

A. D. Becke, "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories," J. Chem. Phys. 98, 1372 (1993).

Funcional híbrido de Adamo y Barone [146](1999)

Utiliza otros funcionales (PBE de intercambio y PW de correlación) y mezcla con el intercambio exacto (HF) con 25 % de intercambio HF. Lo implementan por dos sitios (PBE1PBE).

$$E_{xc}^{PBE0}[\{\psi_i\}] = E_{xc}^{PBE}[\rho] + \frac{1}{4} (E_x^{HF}[\{\psi_i\}] - E_x^{PBE}[\rho]), \quad (A.131)$$

donde $E_x^{PBE}[\rho]$ y $E_c^{PBE}[\rho]$ vienen dadas por las Eqs. (A.16) y (A.102), respectivamente.

B2PLYP[147, 148]:

(2006) Considera la energía de correlación perturbativa a orden 2 y los funcionales de Becke y LYP, con tan sólo dos parámetros:

$$E_{xc} = (1 - a_x) E_x^{GGA} + a_x E_x^{HF} + b E_c^{GGA} + c E_c^{PT2}$$

$a_x = 0.53$ and $c = 0.27$ y $b = 1 - c$

B2PLYP-D:

Añade al anterior una corrección empírica de dispersión (D) (R_{ij}^{-6}), que depende de las posiciones de los núcleos.

TPSSh:

Es el híbrido de TPSS:

$$E_{xc} = (1 - a)E_x^{TPSS} + aE_x^{HF} + E_c^{TPSS}$$

Con $a = 0.10$

 ω B97X-D [149, 150]:

(2008) Junto con el siguiente, son los más modernos y también los más dependientes de parámetros (éste, más de 16 parámetros). También es híbrido (16 % HF)

$$E_{xc} = E^{LR-HF} + cE_x^{SR-HF} + E^{SR-B97} + E^{B97}$$

$c = 0.157706$

 ω B97X-D [149, 150]:

Lo reparametrizan cuando incluyen una corrección de dispersión, modulada por otro término de van der Waals. Ambas dependientes de las distancias internucleares.

A.3.1. Métodos del grupo de Truhlar**M06-2X [151]**

(2008) Es un funcional meta-GGA, donde se incluye un factor relacionado con la energía cinética, e híbrido (X) (hybrid meta-GGAs). Si el otro tenía muchos parámetros, éste los duplica ..). Indicar que si el X tiene el 27 % e HF, el 2X tendrá el 54 % de intercambio HF.

Éste último, en los resultados que muestra, parece que considera bien las interacciones débiles y de dipolo y las 'π - π stacking'.

Como los meta-GGA, depende de ρ_σ , $|\nabla\rho_\sigma|$, y de $\tau_\sigma \propto |\nabla\phi_i^\sigma|^2$.

A.4. References no incluidas:

Barth, von U., Hedin L. (1979), *Phys. Rev. A*, **20**, 1693.

Bloch F. (1929), *Z. Physik*, **57**, 545.

Gáspár R. (1954), *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.*, **3**, 263.

Fermi E. (1928), *Z. Physik*, **48**, 73.

- Johnson B.G. (1995), In: *Modern Density Functional Theory – A Tool for Chemistry, Theoretical and Computational Chemistry, Volume 2*, Seminario J. and Politzer P., Editors, pp. 169 – 219, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- Johnson B.G., Gill P.M.W, Pople J.A. (1993), **J. Chem. Phys.**, **98**, 5612.
- Johnson K.H. (1973) *Adv. Quant. Chem.*, **7**, 143.
- Johnson K.H. (1975) *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 39.
- Schwartz K. (1972), *Phys. Rev. B*, **5**, 2466.
- Schwartz K. (1974), *Theor. Chim. Acta*, **34**, 225.
- Slater J.C. (1951), *Phys. Rev.*, **81**, 385.
- Slater J.C. (1968), *Quantum Theory of Matter*, McGraw-Hill, New York.
- Slater J.C. (1974), *Quantum Theory of Molecules and Solids, Volume 4, The self-consistent field for molecules and solids*, McGraw-Hill, New York.
- Thomas L.H. (1927), *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **23**, 542.

Apéndice B

Comandos Linux de uso frecuente

En la web tenéis muchas páginas con comandos útiles, p.e. <https://kinsta.com/es/blog/linux-comandos/> Aquí teneis una tabla con los comandos más utilizados y comunes a la mayoría de las máquinas.

exit		salir de sesión (en rigor, cerrar shell)
logout		lo mismo que <code>.exit</code>
Cntrl-D		lo mismo que <code>.exit</code>
apropos		Preguntar por algún concepto
man	apropos print	
	man lpr	Ayuda sobre comandos
pwd		directorio de trabajo actual ?
ls		listar el contenido de un directorio
	ls	
	ls *est*	
	ls -a	
	ls -l	
	ls -al *.hoy	
	ls -F	
	ls /u/ls	
mkdir		crear directorios
	mkdir Pruebas	
	mkdir Pruebas/UNIX	
	mkdir Pruebas/vi Borrame	

cd	<pre>cd Pruebas cd ./UNIX cd ../vi cd /u/lis cd</pre>	cambiar de directorio
mv	<pre>mv resultado res.hoy</pre>	renombrar
ln	<pre>ln Test2.hoy T2</pre>	dar un nombre adicional a un fichero existente
rm	<pre>rm test1.hoy rm -i Test2.hoy</pre>	eliminar ficheros P E L I G R O S O !!!!!
cp	<pre>cp /u/lis/Notas-X.txt Notas-U.txt cp /u/lis/Notas-VI.txt .</pre>	copiar
rmdir	<pre>rmdir Borrarme</pre>	eliminar directorios vacios
chmod	<pre>chmod o+w Notas-VI.txt chmod uo-w Notas-VI.txt</pre>	cambiar los modos de acceso de ficheros
echo	<pre>echo hola echo \$USER echo \$HOME \$SHELL \$PATH</pre>	emite un mensaje
find	<pre>find / -name Notas.tex -print</pre>	Buscar un fichero
more cat	<pre>cat test1.hoy cat > Test2.hoy Primera linea del test 2 [Enter] Segunda linea [Enter] etc [Enter] [Cntl-D] cat Test2.hoy cat test1.hoy Test2.hoy ¿resultado</pre>	<p>mostrar el contenido de un fichero</p> <p>mostrar el contenido de un fichero</p>

grep	grep 'test' Notas-UNIX.txt grep -i 'test' Notas-UNIX.txt grep -iv 'test' *UNIX.txt	extraccion selectiva de texto (muy amplio)
Comando > fichero	echo "f pa hoy" > test1.hoy	redirigir output a un fichero
Comando >> fichero	echo "frase" >> resul	redirigir output a la cola de un fichero
Comando1 ; Comando2	pwd ; ls	ejecutar mas de un comando por linea
Comando1 Comando2	ls -F grep '/' grep '=' *.txt grep -iv 'ot'	output de Com1 es input de Com2 Que hace esto ? Y esto ?
passwd		cambiar palabra clave
ps		identificar los procesos corrientes
Cntl-V (Cntl-C)		cancelar el proceso corriente
Cntl-S		hacer una pausa en la pantalla
Cntl-Q		reanudar la pantalla
wc fichero		estadisticas de un fichero (lineas, palabras, caracteres)
df		estado de los sistemas de ficheros
zcat	zcat file.tar.Z tar xvf -	Descomprimir un fichero
mmdir		listar el contenido de un disquette
mformat		dar formato a un disquette
mdel fichDOS		borrar "fichDOS" del disquete
mcopy -t fDOS fUNIX		leer un fichero del disquette
mcopy fUNIX fDOS		escribir un fichero en el disquette

En la página http://www.pixelbeat.org/cmdline_es_AR.html tenéis:

Comando	Descripción
<ul style="list-style-type: none"> • <code>apropos palabra</code> • <code>which comando</code> • <code>time comando</code> • <code>time cat</code> • <code>nice info</code> • <code>renice 19 -p \$\$</code> 	<p>Ver comandos relacionados con palabra. Ver también <code>threadsafe</code></p> <p>Ver la ruta completa de comando</p> <p>Medir cuanto tarda comando</p> <p>Iniciar cronómetro. Ctrl-d para detenerlo. Ver también <code>sw</code></p> <p>Lanzar comando con prioridad baja (info en este ejemplo)</p> <p>Darle prioridad baja al shell (guión). Usar para tareas no interactivas</p>
<p>dir navegación</p> <ul style="list-style-type: none"> • <code>cd -</code> • <code>cd</code> • <code>(cd dir && comando)</code> • <code>pushd .</code> 	<p>Volver al directorio anterior</p> <p>Ir al directorio personal (home)</p> <p>Ir a dir, ejecutar comando y volver al directorio inicial</p> <p>Guardar el directorio actual en la pila para luego, poder hacer <code>popd</code> y volver al mismo</p>
<p>búsquedas de archivo</p> <ul style="list-style-type: none"> • <code>alias l='ls -l --color=auto'</code> • <code>ls -lrt</code> • <code>ls /usr/bin pr -T9 -W%COLUMNS</code> • <code>find -name '*.ch' xargs grep -E 'expre'</code> • <code>find -type f -print0 xargs -r0 grep -F 'ejemplo'</code> • <code>find -maxdepth 1 -type f xargs grep -F 'ejemplo'</code> • <code>find -maxdepth 1 -type d while read dir; do echo \$dir; echo cmd2; done</code> • <code>find -type f ! -perm -444</code> • <code>find -type d ! -perm -111</code> • <code>locate -r 'file[/]*\.txt'</code> • <code>look referencia</code> • <code>grep -color referencia /usr/share/dict/palabras</code> 	<p>listado de directorio rápido</p> <p>Listar archivos por fecha. Ver también <code>newest</code></p> <p>Imprimir 9 columnas en ancho de la terminal</p> <p>Buscar 'expre' en este directorio y subdirectorios. Ver también <code>findrepo</code></p> <p>Buscar 'ejemplo' en todos los archivos regulares en este directorio y subdirectorios</p> <p>Buscar 'ejemplo' en todos los archivos regulares de este directorio</p> <p>Procesar cada elemento con muchos comandos (con un bucle while)</p> <p>Hallar archivos sin permiso general de lectura (util para sedes web)</p> <p>Hallar directorios sin permiso general de acceso (util para sedes web)</p> <p>Buscar nombres en indice en cache. Este re es igual a <code>glob *file*.txt</code></p> <p>Búsqueda rápida (ordenada) de prefijo en diccionario</p> <p>Resaltar ocurrencias de expresión regular en diccionario</p>
<p>archivos</p> <ul style="list-style-type: none"> • <code>gzip -c file</code> • <code>gzip file.gzip</code> • <code>tar -c dir/ bzip2 > dir.tar.bz2</code> • <code>bzip2 -dc dir.tar.bz2 tar -x</code> • <code>tar -c dir/ gzip gzip -c ssh user@remoto 'dd of=dir.tar.gz.gzip'</code> • <code>find dir/ -name '*.txt' tar -c -files-from=- bzip2 > dir.txt.tar.bz2</code> • <code>find dir/ -name '*.txt' xargs cp -a -target-directory=dir.txt/ -parents</code> • <code>(tar -c /dire/de/copiamame) (cd /este/dir/ && tar -x -p)</code> • <code>(cd /dire/de/copiamame && tar -c .) (cd /este/dir/ && tar -x -p)</code> • <code>(tar -c /dire/de/copiamame) ssh -C user@remoto 'cd /este/dir/ && tar -x -p'</code> • <code>dd bs=1M if=/dev/hda gzip ssh user@remoto 'dd of=hda.gz'</code> 	<p>Encriptar archivo</p> <p>Desencriptar archivo</p> <p>Crear archivo compacto de dir/</p> <p>Extraer archivo compacto (usar <code>gzip</code> en vez de <code>bzip2</code> para archivos <code>tar.gz</code>)</p> <p>Crear compactado encriptado de dir/ en equipo remoto</p> <p>Crear compactado de subconjunto de dir/ y subdirectorios</p> <p>Copiar subconjunto de dir/ y subdirectorios</p> <p>Copiar (con permisos) directorio <code>copiamame/</code> a directorio <code>/este/dir/</code></p> <p>Copiar (con permisos) contenido del directorio <code>copiamame/</code> a directorio <code>/este/dir/</code></p> <p>Copiar (con permisos) directorio <code>copiamame/</code> a directorio <code>remoto /este/dir/</code></p> <p>Respaldo de disco duro en equipo remoto</p>
<p>rsync (Usar la opción <code>-dry-run</code> para probarlo)</p> <ul style="list-style-type: none"> • <code>rsync -P rsync://rsync.servidor.com/ruta/a/archivo archivo</code> • <code>rsync -bwlimit=1000 desdearchivo alarchivo</code> • <code>rsync -az -e ssh -delete ~/public.html/ remoto.com:~/public.html'</code> • <code>rsync -auz -e ssh remote:/dir/ . && rsync -auz -e ssh . remote:/dir/</code> 	<p>Obtener solo diffs. Repetir muchas veces para descargas conflictivas</p> <p>Copia local con taza límite. Parecido a <code>nice</code> para E/S (I/O)</p> <p>Espejo de sede web (usando compresión y encriptado)</p> <p>Sincronizando directorio actual con uno remoto</p>
<p>wget (herramienta de descargas multiuso)</p> <ul style="list-style-type: none"> • <code>cd cmdline && wget -nd -pHEKk http://www.pixelbeat.org/cmdline.html</code> • <code>wget -c http://www.ejemplo.com/largo.archivo</code> • <code>wget -r -nd -np -l1 -A '*.jpg' http://www.ejemplo.com/</code> • <code>wget ftp://remoto/archivo[1-9].iso/</code> • <code>wget -q -O- http://www.pixelbeat.org/timeline.html grep 'a href' head</code> • <code>echo 'wget url' at 01:00</code> • <code>wget -limit-rate=20k url</code> • <code>wget -nv -spider -force-html -i bookmarks.html</code> • <code>wget -mirror http://www.ejemplo.com/</code> 	<p>Guardar en directorio actual una versión navegable de una página web</p> <p>Retomar descarga de un archivo parcialmente descargado</p> <p>Descargar una serie de archivos en el directorio actual</p> <p>FTP permite globalizaciones directas</p> <p>Procesando directamente la salida</p> <p>Descargar la url a 1AM al directorio en que esté</p> <p>Hacer descargas de baja prioridad (en este caso, no exceder los 20KB/s)</p> <p>Revisando los enlaces de una página</p> <p>Actualizar eficientemente una copia local de una página web (útil si usamos <code>cron</code>)</p>
<p>redes (Nota los comandos <code>ifconfig</code>, <code>route</code>, <code>mii-tool</code>, <code>nslookup</code> son obsoletos)</p> <ul style="list-style-type: none"> • <code>ethtool interface</code> • <code>ip link show</code> • <code>ip link set dev eth0 name wan</code> • <code>ip addr add 1.2.3.4/24 brd + dev eth0</code> • <code>ip link set dev interface up</code> • <code>ip route add default via 1.2.3.254</code> • <code>tc qdisc add dev lo root handle 1:0 netem delay 20msec</code> • <code>tc qdisc del dev lo root</code> • <code>host pixelbeat.org</code> • <code>hostname -i</code> • <code>netstat -tupl</code> • <code>netstat -tup</code> 	<p>Listar estado de interfase</p> <p>Listar interfaces</p> <p>Renombrar <code>eth0</code> a <code>wan</code></p> <p>Agregar ip y máscara (255.255.255.0)</p> <p>Subir (o bajar) la interfase</p> <p>Establecer 1.2.3.254 como valor por omisión para la puerta de enlace.</p> <p>Agregarle 20ms de espera al dispositivo de retorno (para hacer pruebas)</p> <p>Quitar la espera agregada antes.</p> <p>Obtener la dirección ip para el dominio o al revés</p> <p>Obtener la dirección ip local (equivalente al anfitrión 'hostname')</p> <p>Listar los servicios de internet de un sistema</p> <p>Listar las conexiones activas de/hacia un sistema</p>
<p>windows (nota samba es el paquete que permite todos estos comandos de redes de windows)</p> <ul style="list-style-type: none"> • <code>smbtree</code> • <code>nmblookup -A 1.2.3.4</code> • <code>smbclient -L windows_box</code> • <code>mount -t smbfs -o fmask=666,guest //windows_box/share /mnt/share</code> • <code>echo 'mensaje' smbclient -M windows_box</code> 	<p>Hallar equipos windows. Ver también <code>findsmb</code></p> <p>Hallar el nombre (netbios) de windows asociado con la dirección ip</p> <p>Listar archivos compartidos en equipos windows o servidor samba</p> <p>Montar un directorio compartido</p> <p>Enviar mensaje emergente al equipo windows (desactivado por omisión en XP sp2)</p>
<p>math</p> <ul style="list-style-type: none"> • <code>echo '(1 + sqrt(5))/2' bc -l</code> • <code>echo 'obase=16; ibase=10; 64206' bc</code> • <code>echo '\$((0x2dec))'</code> • <code>echo 'pad=20; min=64; (100*106)/((pad+min)*8)' bc</code> • <code>echo 'pad=20; min=64; print (100E6)/((pad+min)*8)' python</code> • <code>echo 'pad=20; plot [64:1518] (100*10**6)/((pad+x)*8)' gnuplot -persist</code> • <code>seq 100 (tr '\n' +; echo 0) bc</code> 	<p>Cuentas rápidas (Calcular ζ). Ver también <code>bc</code></p> <p>Conversiones de base (decimal a hexadecimal)</p> <p>Conversiones de base (hex a dec) ((expansión aritmética del shell))</p> <p>Mas complejo (int) x.ej. Ejemplo: tasa máxima de paquetes FastE</p> <p>Python manejo notación científica</p> <p>Graficar tasa de paquetes FastE vs. tamaño de paquetes</p> <p>Agregar una columna de números. Ver también <code>add</code> y <code>funcpy</code></p>

información del sistema (Ver también sysinfo)		
<ul style="list-style-type: none"> • hdparm -i /dev/hda • hdparm -tT /dev/hda • badblocks -s /dev/hda • mount column -t • cat /proc/partitions • grep MemTotal /proc/meminfo • grep "model name/proc/cpuinfo • lspci -tv • lsusb -tv 		Ver informe sobre partición hda Hacer una prueba de velocidad de lectura en partición hda Hallar bloques ilegibles en partición hda Ver particiones montadas en el sistema (y alinear la salida) Ver todas las particiones registradas en el sistema Ver el total de RAM que registra el sistema Ver informe de CPU(s) Ver informe de PCI Ver informe de USB
interactivo		
<ul style="list-style-type: none"> • mc • screen • links • gnuplot • octave 		Poderoso administrador de archivos que permite navegar por rpm, tar, ftp, ssh, ... Terminales virtuales con capacidad de reacomodamiento, ... Navegador web Graficos interactivos/ programables Entorno parecido a Matlab
Miscellaneous		
<ul style="list-style-type: none"> • alias hd='od -Ax -tx1z -v' • alias realpath='readlink -f' • set grep \$USER • touch -c -t 0304050607 archivo • python -m SimpleHTTPServer 		Práctico vuelco hexa. (uso x.ej.: • hd /proc/self/cmdline less) Canonicalizar ruta. (uso x.ej.: • realpath ~/./\$USER) Buscar en el entorno actual Asignarle a archivo la fecha (AAMMDDhhmm) Serve current directory tree at http://\$HOSTNAME:8000/

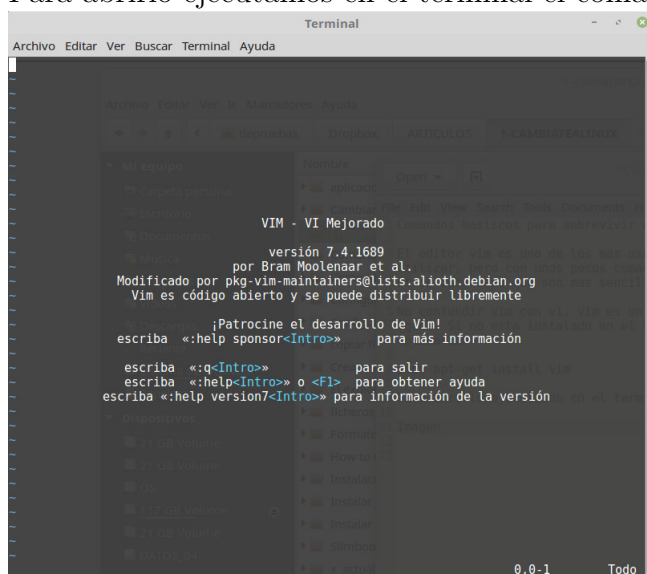
Apéndice C

Notas sobre el editor vi, vim o gvim

Vim¹ es el editor más conocido (y más temido) de la línea de comandos, pero también uno de los más utilizados; aprender a usarlo es interesante para trabajar con ficheros en entornos UNIX/Linux.

Hay varios tutoriales en la red, sobre *vi* y *vim*.

Para abrirlo ejecutamos en el terminal el comando `vi`, `vim` o `gvim`:



```
Terminal
Archivo Editar Ver Buscar Terminal Ayuda

VIM - VI Mejorado
versión 7.4.1689
por Bram Moolenaar et al.
Modificado por pkg-vim-maintainers@lists.aliases.debian.org
Vim es código abierto y se puede distribuir libremente

¡Patrocine el desarrollo de Vim!
escriba «:help sponsor<Intro>» para más información

escriba «:q<Intro>» para salir
escriba «:help<Intro>» o <F1> para obtener ayuda
escriba «:help version7<Intro>» para información de la versión

0,0-1 Todo
```

Durante la edición de un fichero con el editor "vi" ("vim") se puede estar en dos "modos" de trabajo:

- modo de inclusión de texto
- modo de emisión de comandos.

Lo habitual es estar pasando constantemente de un modo a otro. La mayoría de los comandos se emiten con las teclas "normales", lo que hace a "vi" ("vim") independiente del tipo de teclado que se use. Es frecuente que al emitir un comando se entre automáticamente en modo de texto; esto se indica mas abajo con la clave [TEXTO] tras la información del comando en cuestión.

¹gvim se ha popularizado últimamente, quizás de uso más amigable al contar con un entorno de tipo gráfico.

C.1. Comandos "vi" ("vim") de uso frecuente:

ESC	Abandonar el modo de inclusión de texto para volver al modo de comandos; también se usa para cancelar comandos. (Usarlo en caso de duda)
Cntl-F	Avanzar una pagina hacia adelante
Cntl-B	Avanzar una pagina hacia atrás
Cntl-L	Refrescar la pantalla
G	Cursor al final del fichero
1G	Cursor al principio del fichero
\$	Cursor al final de la linea
0 (cero)	Cursor al principio de la linea
a	Añadir texto a continuacion del cursor [TEXT0]
i	Insertar texto en la posicion del cursor [TEXT0]
A	Añadir texto al final de la linea [TEXT0]
I	Insertar texto al principio de la linea [TEXT0]
o	Añadir una linea debajo de la del cursor [TEXT0]
O	Añadir una linea encima de la del cursor [TEXT0]
u	Deshacer el último cambio realizado
:red	Rehace los cambios deshechos con "u" o ":u"
x	Borrar un caracter (y ponerlo automaticamente en el ALMACEN)
D	Borrar el resto de la linea (a la derecha del cursor)
dw	Borrar una palabra (hasta el primer blanco a la dcha. del cursor)
dd	Borrar la linea entera
8x	Borrar 8 caracteres
2dw	Borrar 2 palabras
7dd	Borrar 7 lineas
p	Poner el contenido del ALMACEN temporal después del cursor
P	Poner el contenido del ALMACEN temporal antes del cursor
s	Substituir un caracter por texto [TEXT0]
15s	Substituir 15 caracteres por texto [TEXT0]
r	Substituir un solo caracter por otro nuevo, sin entrar en modo de TEXTO
R	Sobreescribir [TEXT0]
J	Unir la linea del cursor y la siguiente
i[ENTER]	Romper una linea en dos
.	Repetir el último cambio realizado
yy	Poner la linea presente en el almacen temporal
5yy	Poner cinco lineas en el almacen

:P,U s/texto viejo/texto nuevo/g	Substituir texto desde las líneas P a U; todas las veces que aparezca. :'a,\$ s/hola/adios/g substituir todos los "hola" por 'adios' desde la línea marcada 'a' hasta el final
:set ic	Ignorar mayúsculas/minúsculas en búsquedas y substituciones
:set noic	No ignorarlas
:set ai	Auto-margen: cada nueva línea aparece con el mismo margen que la línea anterior. (Util cuando se escriben ficheros FORTRAN)
:set noai	No auto-margen.
abb ABREV texto	Definición de una abreviatura (ABREV en este caso) para "texto"
>>	Desplaza una línea hacia la derecha 5>> Que hace esto ?
<<	Desplaza una línea hacia la izquierda

NOTA: Cada vez que se borra texto, el texto borrado pasa a un ALMACEN temporal, de donde elimina lo que estuviese almacenado previamente.

Apéndice D

Edición de textos científicos y técnicos con L^AT_EX

D.1. Introducción:

La mayoría de programas de tratamiento de textos son de composición visual o WYSIWYG (What You See Is What You Get), lo que el autor escribe y ve en la pantalla del ordenador es, aproximadamente, lo que aparecerá impreso.

Son muy fáciles de aprender a usar, pero no permiten indicar el estilo en el que se quiere componer cada una de las partes de un trabajo científico, ni dan apoyo a la indicación de la estructura del trabajo: división del trabajo en apartados, la situación del resumen y de la lista de referencias, etc.

La escritura de textos científicos necesita no solo caracteres de texto y mecanismos para indicar el estilo de cada una de las partes de un escrito, sino también muchos caracteres especiales, mecanismos para escribir fórmulas matemáticas complejas, para componer tablas, para incluir referencias bibliográficas, etc. Así llegamos al desarrollo de los nombrados sistemas de composición lógica.

TeX es un sistema de composición lógica, creado por D. Knuth, que se ha convertido en lo más habitual para el tratamiento de textos académicos y científicos, sobretodo de textos que incluyen muchos elementos de notación matemática, como tesinas y tesis doctorales, apuntes de asignaturas, artículos de revistas científicas, comunicaciones a congresos, libros técnicos y científicos, etc., con una calidad tipográfica comparable a la de las mejores editoriales científicas.

LaTeX es una versión de Tex creada por L. Lamport, que incluye definiciones de la estructura de los principales tipos de trabajos científicos, artículos, libros, informes de investigación, transparencias, etc., además de facilidades para programar otros tipos de estructuras.

D.2. Contenidos:

1. Introducción
2. Aspectos básicos
 - Composición de texto ordinario

- Efectos especiales
- Referencias cruzadas
- Composición de textos matemáticos
- Tratamiento de la bibliografía
- Dibujos, figuras y tablas

3. Aspectos avanzados

- Matemáticas superiores
- Gráficos y colores
- Uso de BibTeX
- Creación de un índice alfabético
- Modificación de clases y estilos de documentos

4. Presentaciones tipo "Power Point" con L^AT_EX.

Existen muchísimos manuales on-line de L^AT_EX, como:

- Manual-pdf
- Manual-html
- Manuales de CervanTEX

Un ejemplo:

```

\documentclass[a4paper,12pt]{article}
\usepackage[spanish]{babel}
%\usepackage[latin1]{inputenc}
\usepackage[utf8x]{inputenc}           % recode -t UTF-8..ISO8859-1 file
\usepackage{graphicx}
\usepackage{color}

\textwidth 15.5cm
\textheight 25.0cm
\topmargin -1.0cm

% define el t\itulo
\title{\Huge \bf C\ALCULOS COMPUTACIONALES DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA} \\\
\mbox{ }\\
\mbox{\Large Pr\acticas}\\
\mbox{ }\\
\author{ \mbox{ }\\
\mbox{ }\\
{\Large \bf Yo con mi apellido} \\\
\mbox{ }\\}
\date{ \hspace{4.5cm} Alicante, \today}

```

```

\begin{document}

% genera el titulo
\maketitle

% inserta la table de contenidos
\tableofcontents

Texto introductorio. Los p'arrafos se separan por lineas en blanco. Hay secciones

%Dejar un espacio de 3.0 cm
\vspace{3.0cm}

\section{Introducci'on}

Esta es una introducci'on de prueba.

\subsection{Primera Pr'actica: Texto y ecuaciones}

Hola
soy un documentode prueba

M'as texto

% Ejemplo 1
\ldots cuando Einstein introdujo su formula
\begin{equation}
e = m \cdot c^2 \ ; \ ,
\end{equation}
la cual es al mismo tiempo la mas conocida y la
menos bien entendida de la formulas f'isicas.

% Ejemplo 2
\ldots from which follows Kirchoff s current law:
\begin{flushleft}
Este texto esta\\ alineado a la izquierda.
\LaTeX{} no est'a tratando de dejar cada l'inea del mismo largo.
\begin{equation}
\hat{H} \cdot \Psi = \epsilon \cdot \Psi
\label{hamiltonian}
\end{equation}
$$\sum_{k=1}^n I_k i= 0 \ ; \ .$$
Kirchhoff s voltage law can be derived
\end{flushleft}

\begin{figure}[!hbp]

```

```

\begin{center}
\includegraphics[width=0.4\textwidth]{test}
\end{center}
\caption{Todo muy bonito aqui arriba.}
\label{Fig:hola}
\end{figure}

```

Has visto que bonito es la figura `\ref{Fig:hola}`.

Como se observa en la ecuación `\ref{hamiltonian}`.

```

\begin{flushright}
Este texto est\`a \alineaado a la derecha.
\LaTeX{} no est\`a tratando de dejar cada l\`inea del mismo largo.
\end{flushright}

```

```

\begin{center}
En el centro\`de la Tierra
\end{center}

```

```

% Otro item sin numerar
\begin{itemize}
\item Introducci\`on.

```

```

\begin{equation}
i \hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = H \Psi(r,t)
\label{EQ:HAMIL}
\end{equation}

```

```

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

```

```

\item C\`alculos

```

```

\item Resultados, que se obtienen de la ec.(\ref{EQ:HAMIL}).

```

```

\end{itemize}

```

```

\section{ Practica segunda : Tablas}

```

Con Tablas:

```

\begin{table}[h]
\hspace{3cm}\begin{tabular}{|l|rl|r| }
\hline
\hline
SD-CI & 183. & 508. & 1353. \\
CAS-CI & 2. & 5. & 4. \\
\end{tabular}

```

```

MP4SDTQ & 3. & 184. & 503. \\
\hline
\hline
\end{tabular}
\caption{Errores en c\`alculo de la energ\`ia del H$_2$O a distintas distancias
0-H. En meV.}
\label{T:maravillosa}
\end{table}

```

La tabla es esta: \ref{T:maravillosa}

Una referencia a esta subsecci\`on \label{sec:this} aparece como:

(vea la secci\`on~\ref{sec:this} en la p\`agina~\pageref{sec:this}.)

```
\section{Secci\`on de figuras}
```

La figura~\ref{Fig:white} es un ejemplo de Arte Pop.

```

\begin{figure}[!hbp]
\makebox[\textwidth]{\framebox[3cm]{\rule{0pt}{3cm}}}
\caption{Tr\`es por tr\`es cent\`imetros.} \label{Fig:white}
\end{figure}

```

```
\clearpage
```

```

\begin{figure}[!hbp]
\begin{center}
\includegraphics[angle=90, width=0.3\textwidth]{test}
\end{center}
\caption{Una gr\`afica hecha con xmgrace.}
\label{Fig:test}
\end{figure}

```

```

\begin{figure}[!hbp]
\includegraphics[scale=0.30]{cep}
\caption{Una figura de no s\`e que, en formato eps o png}
\end{figure}

```

```

\LARGE
\ldots{} Y aqu\`i termina.

```

```
\normalsize
```

```
\end{document}
```

