



QUÍMICA COMPUTACIONAL

Temas I-III

Emilio San Fabián Maroto

Alicante, 7 de mayo de 2024

Índice general

| | |
|--|----------|
| 1. La aproximación Hartree-Fock. | 5 |
| 1.1. Unas ideas previas | 5 |
| 1.1.1. Funciones de un espacio vectorial, y producto escalar o interno. | 5 |
| 1.1.2. Variables dinámicas, observables y operadores. | 6 |
| 1.1.3. Postulados de la Mecánica Cuántica. | 10 |
| 1.1.4. Principio de correspondencia. | 14 |
| 1.1.5. Principio Indeterminación de Heisenberg. | 14 |
| 1.1.6. Principio de superposición de estados. | 15 |
| 1.1.7. Notación matricial | 16 |
| 1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer | 23 |
| 1.2.1. Intersecciones de SEP | 26 |
| 1.3. Orbitales y Determinantes de Slater. | 29 |
| 1.3.1. Determinación de los coeficientes C_k | 30 |
| 1.3.2. Expresión de los elementos de matriz, las reglas de Slater. | 31 |
| 1.4. Matrices de densidad | 34 |
| 1.4.1. Interpretación probabilística de las matrices de densidad | 36 |
| 1.4.2. Matrices de densidad sin espín | 36 |
| 1.4.3. Matrices de densidad para un determinante de Slater. | 37 |
| 1.5. Correlación electrónica | 38 |
| 1.6. Método Variacional. Aproximación del campo autoconsistente | 39 |
| 1.6.1. Ecuaciones de Hartree-Fock | 41 |
| 1.7. El operador HF para la parte espacial de $\Phi \equiv D$ | 45 |
| 1.7.1. Capas cerradas | 45 |
| 1.7.2. Relación entre espín electrónico y determinantes de Slater | 45 |
| 1.7.3. Ecuaciones SCF sin espín | 52 |
| 1.8. La aproximación LCAO. Ecuaciones de Roothaan-Hall. | 56 |
| 1.8.1. Desarrollo de un cálculo <i>ab initio</i> | 57 |
| 1.9. Funciones de base | 58 |
| 1.9.1. Funciones de base STO | 60 |
| 1.9.2. Funciones de base GTO | 60 |
| 1.9.3. Extrapolación al límite de funciones de base: Complete Basis Set (CBS). | 74 |
| 1.9.4. Pseudopotenciales, o Effective Core Potentials (ECP) | 74 |
| 1.10. El error de superposición de bases (BSSE) | 78 |
| 1.11. Condición de Cúspide de Kato | 80 |

| | |
|--|------------|
| 2. Métodos semiempíricos. | 81 |
| 2.1. Introducción | 81 |
| 2.2. Teoría de Hückel Extendida (EHT) (1930) | 82 |
| 2.3. Método de Pariser-Parr-Pople (PPP) (1950) | 83 |
| 2.3.1. Modelo de Hubbard (1963) | 85 |
| 2.3.2. Aproximación ZDO. (Parr, 1952) | 85 |
| 2.4. Método CNDO. Pople, Santry y Segal (1965) | 87 |
| 2.5. Parametrizaciones del CNDO. | 89 |
| 2.5.1. CNDO/1 | 89 |
| 2.5.2. CNDO/2 | 90 |
| 2.6. Esquema INDO. | 91 |
| 2.7. Esquema NDDO. | 92 |
| 2.8. Los métodos MINDO, MNDO, AM1 y PM3. | 92 |
| 2.9. Métodos paramétricos PM6 y PM7 | 95 |
| 2.10. Análisis comparativo: | 95 |
| 2.10.1. Como resumen | 96 |
| 3. Métodos Post-Hartree-Fock | 99 |
| 3.1. La energía de correlación en moléculas. | 99 |
| 3.2. Interacción de Configuraciones | 99 |
| 3.3. Métodos Multiconfiguracionales | 106 |
| 3.4. Coupled Clusters | 112 |
| 3.4.1. Necesidad de describir el sistema con una función multireferencial. | 119 |
| 3.5. Métodos perturbativos: Møller-Plesset | 120 |
| 3.6. Métodos combinados (Multilevel Methods) | 126 |
| 4. Estados excitados | 131 |
| 4.1. Introducción | 131 |
| 4.2. Métodos basados en la función de onda | 133 |
| 4.2.1. Ecuaciones CIS | 133 |
| 4.2.2. Soluciones Multireferenciales | 134 |
| 4.2.3. Time Dependent Hartree-Fock (TDHF). | 134 |
| Bibliografía. | 141 |

Química Computacional

Parte I: Métodos cuánticos basados en la función de onda.

- TEMA 1: Método Hartree-Fock.

Introducción. Ecuación de Schrödinger. Aproximación de Born-Oppenheimer. Orbitales y determinante de Slater. Matrices de densidad. Método Hartree-Fock. Ecuaciones de Roothan. Funciones de base. El error de superposición de bases (BSSE).

- TEMA 2: Métodos Semiempíricos.

Introducción. Aproximaciones más comunes. Base mínima y sólo para los electrones de valencia. Criterio ZDO (ZeroDifferential Overlap). El método MNDO. Mejoras del MNDO: AM1 y PM3. Método PM6. Determinación de parámetros semiempíricos.

- TEMA 3: Métodos Post-Hartree-Fock.

La energía de correlación. Métodos de interacción de configuraciones. Serie perturbativa Møller-Plesset. Métodos del tipo "coupled cluster". Métodos multiconfiguraciones autoconsistentes.

Parte II: Teoría del Funcional de la Densidad

- TEMA 4: Métodos del Funcional de la densidad (DFT).

Introducción. Teorema de Hohenberg-Kohn. Ecuaciones de Kohn-Sham. El funcional de intercambio-correlación. Aproximaciones LDA, GGA y meta-GGA. Funcionales híbridos y doble-híbridos. Extensión a estados excitados (TD-DFT).

- TEMA 5: Optimización de geometrías y carterización de superficies energéticas.

Introducción. Superficies de energía potencial. Puntos característicos. Algoritmos existentes: Steepest descent method (primer orden); método del gradiente conjugado (primer orden); método de Newton-Rapson (segundo orden).

- TEMA 6: Reactividad y termodinámica química.

Cálculo de frecuencias vibracionales. Termoquímica. Búsqueda de estados de transición. Método de la coordenada de reacción intrínseca (IRC).

- TEMA 7: Propiedades eléctricas y magnéticas.

Introducción. Análisis de población de Mulliken y Löwdin. Cargas derivadas de los potenciales electrostáticos (ESP). Propiedades moleculares bajo campos externos.

Parte II: Propiedades moleculares y dinámica molecular

■ TEMA 8: Efectos del disolvente.

Introducción. Efectos de corto y largo alcance. Modelos de continuo. El campo de reacción autoconsistente (SCRf). Contribuciones a la energía en disolución. Modelos de Born, Kirkwood y Onsager. Modelos de Poisson-Boltzmann. Modelos de continuo polarizable (PCM y derivados). Modelos híbridos.

■ TEMA 9: Mecánica Molecular.

Introducción. Mecánica Molecular. Descripción de las interacciones moleculares mediante un campo de fuerzas. Transferibilidad y aditividad. Campos de fuerzas usuales y aplicabilidad. Simulaciones de sistemas infinitos. Condiciones de contorno periódicas. Interacciones electrostáticas de largo alcance.

■ TEMA 10: Métodos de simulación mecanoestadística. Monte Carlo y Dinámica Molecular.

Introducción. Tratamiento mecanoestadístico de sistemas de muchas partículas. Hipótesis ergódica. Colectivos. Dinámica Molecular: fundamentos. Algoritmos de Verlet y 'leapfrog'. Conservación de la energía. Escalas de tiempo y muestreo. Simulaciones de Monte Carlo: fundamentos. Tipos de algoritmos: Metropolis, 'heat-bath', etc. Propiedades accesibles a partir de simulaciones Monte Carlo y de Dinámica Molecular. Comparación de ambos métodos.

Objetivos de esta asignatura

Competencias Específicas de Conocimiento

- CE13: Conocer los principios de la mecánica cuántica y su aplicación en la descripción de la estructura y propiedades de átomos y moléculas.
- CE14: Adquirir las bases para aplicar y evaluar la interacción radiación-materia, los principios de la espectroscopía y las principales técnicas de investigación estructural.
- CE18: Relacionar las propiedades macroscópicas con las de átomos y moléculas individuales, incluyendo macromoléculas (naturales y sintéticas), polímeros, coloides y otros materiales.
- Conocer los fundamentos de los diferentes métodos de cálculo mecanocuántico aplicados a sistemas de interés en química: mecánica molecular, métodos ab initio, métodos semiempíricos, Teoría del Funcional de la Densidad.
- Adquirir criterios para la elección de la metodología adecuada para el cálculo teórico de propiedades moleculares.
- Ser capaz de utilizar diferentes programas de cálculo para obtener estimaciones teóricas de propiedades moleculares, así como programas de simulación mecanoestadística, y de analizar e interpretar correctamente sus resultados.

- Conocer los fundamentos de las técnicas de simulación mecanoestadística y sus posibilidades de aplicación para obtener información sobre propiedades de sistemas macroscópicos.

Objetivos específicos aportados por el profesorado

- Adquirir destreza en el manejo de programas para el cálculo y simulación de propiedades estructurales y energéticas de la materia
- Demostrar el conocimiento de los conceptos y teorías que explican los fenómenos químico-físicos, resolviendo problemas cualitativos y cuantitativos, tanto siguiendo modelos previos, como en caso de problemas nuevos.

Capítulo 1

La aproximación Hartree-Fock.

La materia que se va a tratar en esta primera parte de la asignatura, la podéis consultar en los libros referenciados: [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10].

1.1. Unas ideas previas

1.1.1. Funciones de un espacio vectorial, y producto escalar o interno.

$$\alpha = f(x, y, z)$$

Rango de existencia:

$$x_a \leq x \leq x_b \quad y_a \leq y \leq y_b \quad z_a \leq z \leq z_b$$

■ Producto interno

$$\langle f | g \rangle = \int f^* g d\tau$$

$$\langle f | g \rangle = \int f^* g d\tau = \left(\int f g^* d\tau \right)^* = \langle g | f \rangle^* \stackrel{?}{=} \langle g | f \rangle$$

■ Norma : $\langle f | f \rangle = N$

$$g = \frac{1}{\sqrt{N}} f \Rightarrow \langle g | g \rangle = 1$$

$$\langle af | g \rangle = a^* \langle f | g \rangle = \int a^* f^* g d\tau$$

$$\langle f | ag \rangle = a \langle f | g \rangle = \int f^* a g d\tau$$

Donde a es una constante.

- **Ortogonales** : $\langle \mathbf{f} | \mathbf{g} \rangle = 0$

Método de Schmidt:

$$\{f_1, f_2, f_3, \dots\} \quad / \langle f_i | f_j \rangle = \Delta_{ij} \neq 0 \Rightarrow \{g_1, g_2, g_3, \dots\} \quad / \langle g_i | g_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$g_1 = f_1$$

$$g_2 = a g_1 + f_2 \quad \langle g_1 | g_2 \rangle = 0$$

$$\langle f_1 | a f_1 \rangle + \langle f_1 | f_2 \rangle = a \langle f_1 | f_1 \rangle + \langle f_1 | f_2 \rangle = a + \Delta_{12} = 0$$

$$a = -\langle f_1 | f_2 \rangle, \quad g_2 = -\langle f_1 | f_2 \rangle f_1 + f_2$$

$$g_3 = b g_1 + c g_2 + f_3 \quad \langle g_1 | g_3 \rangle = 0. \quad \langle g_2 | g_3 \rangle = 0.$$

- **Conjunto completo de funciones $\{f_i\}$** : Cumple la siguiente relación para cualquier función \mathbf{g} que dependa de las variables de \mathbf{f}_i y tenga el mismo rango de existencia:

$$\mathbf{g} = \sum_i^n C_{ig} \mathbf{f}_i$$

(Si es ortonormal:)

$$\langle \mathbf{f}_j | \mathbf{g} \rangle = \langle \mathbf{f}_j | C_{1g} \mathbf{f}_1 + C_{2g} \mathbf{f}_2 + \dots + C_{ng} \mathbf{f}_n \rangle = \sum_i^n C_{ig} \langle \mathbf{f}_j | \mathbf{f}_i \rangle = C_{jg}$$

$$\langle \mathbf{g} | \mathbf{g} \rangle = \sum_i^n C_{ig}^* C_{ig} = \sum_i^n C_{ig}^2 \quad \langle \mathbf{g} | \mathbf{h} \rangle = \sum_i^n C_{ig}^* C_{ih}$$

1.1.2. Variables dinámicas, observables y operadores.

- **Variable dinámica**, Es cualquier magnitud física asociada a un sistema, por ejemplo masa, energía, velocidad, posición, momento lineal, momento dipolar, momento angular, carga eléctrica.
- **Observables**, son aquellas variables dinámicas que se pueden observar. (por ejemplo el tiempo no es un observable).
- **Operadores**, son unos entes matemáticos que simbolizan una o varias operaciones que se van a realizar sobre cierta función a la que se aplican, y que, en general, están asociados a variables dinámicas. Por ejemplo el operador posición \hat{x} podemos decir que es la misma variable \mathbf{x} multiplicada por la función sobre la que actúe, otros operadores nada intuitivos son las derivadas y segundas derivadas.

$$\frac{d}{dx}, \quad \frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

- **Suma algebraica de dos operadores** :

$$(\hat{A} + \hat{B})f = \hat{A}f + \hat{B}f$$

- Producto de dos operadores :

$$\begin{aligned}\hat{P} &= \hat{A} \cdot \hat{B} \\ \hat{P}f &= \hat{A} \cdot \hat{B}f = \hat{A}(\hat{B}f) = \hat{A}g = h\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}x \frac{\partial}{\partial x}(f(x)) &= xf'(x) \\ \frac{\partial}{\partial x}x(f(x)) &= \frac{\partial}{\partial x}(xf(x)) = f(x) + xf'(x)\end{aligned}$$

- Conmutador de dos operadores :

$$[\hat{A}\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

- Operador nulo :

$$\hat{O}f = 0$$

- Operador unidad :

$$\hat{I}f = f$$

- Operador inverso :

$$\hat{A} \cdot \hat{A}^{-1} = \hat{I}$$

- Operadores lineales :

$$\begin{aligned}\hat{P}(f + g) &= \hat{P}f + \hat{P}g \\ \hat{P}(cf) &= c\hat{P}f\end{aligned}$$

- Funciones y valores propios o autofunciones y autovalores :

$$\hat{P}f = pf$$

$$f = \text{sen}(ax) \quad \hat{P} = \frac{\partial}{\partial x} \rightarrow \hat{P}f = a \cos(ax)$$

$$\hat{Q} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad \rightarrow \quad \hat{Q}f = -a^2 \text{sen}(ax) = -a^2 f$$

$$\hat{x} \quad \rightarrow \quad \hat{x}f(x) = af(x) \Rightarrow (x - a)f(x) = 0$$

Cuando $x \neq a \Rightarrow f(x) = 0$

Si $x = a$, $f(x)$ puede tomar cualquier valor.

Es la función delta de Dirac : $\delta(x - a) = 0 \quad x \neq a$

Una representación es : $\delta(x - a) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha(x-a)^2}$

Cumple que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - a) dx = 1$$

$$f(a) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - a) dx$$

- **Operador adjunto de \hat{P} , \hat{P}^+ :**

$$\langle f | \hat{P} | f \rangle = a \quad \langle f | \hat{P}^+ | f \rangle = \int f^* \hat{P}^+ f d\tau = b = a^* = \langle f | \hat{P} | f \rangle^*$$

Una propiedad de los operadores adjuntos es que:

$$\langle h | \hat{P}^+ | g \rangle = \langle \hat{P}h | g \rangle = \langle g | \hat{P} | h \rangle^*$$

1. $f = h + g$

$$\begin{aligned} \langle (h + g) | \hat{P}^+ | (h + g) \rangle &= (\langle (h + g) | \hat{P} | (h + g) \rangle)^* \\ \langle h\hat{P}^+h \rangle + \langle h\hat{P}^+g \rangle + \langle g\hat{P}^+h \rangle + \langle g\hat{P}^+g \rangle &= \\ \langle h\hat{P}h \rangle^* + \langle h\hat{P}g \rangle^* + \langle g\hat{P}h \rangle^* + \langle g\hat{P}g \rangle^* & \end{aligned}$$

$$\langle h\hat{P}^+h \rangle = \langle h\hat{P}h \rangle^* \quad y \quad \langle g\hat{P}^+g \rangle = \langle g\hat{P}g \rangle^*$$

$$\langle h\hat{P}^+g \rangle + \langle g\hat{P}^+h \rangle = \langle h\hat{P}g \rangle^* + \langle g\hat{P}h \rangle^*$$

2. $f' = h + ig$, se llega a que $\langle h\hat{P}^+g \rangle - \langle g\hat{P}^+h \rangle = \langle g\hat{P}h \rangle^* - \langle h\hat{P}g \rangle^*$

$$\langle h\hat{P}^+g \rangle = \langle g\hat{P}h \rangle^* = (\int g^* \hat{P}h d\tau)^* = \int (\hat{P}h)^* g d\tau = \langle \hat{P}h | g \rangle$$

$$(\hat{P} + \hat{Q})^+ = \hat{P}^+ + \hat{Q}^+$$

$$\begin{aligned} \langle h | (\hat{P} + \hat{Q})^+ | g \rangle &= \langle (\hat{P} + \hat{Q})h | g \rangle = \langle \hat{P}h | g \rangle + \langle \hat{Q}h | g \rangle = \\ \langle h | \hat{P}^+ | g \rangle + \langle h | \hat{Q}^+ | g \rangle & \end{aligned}$$

$$(\hat{P}\hat{Q})^+ = \hat{Q}^+\hat{P}^+$$

$$\begin{aligned} \langle h | (\hat{P}\hat{Q})^+ | g \rangle &= \langle (\hat{P}\hat{Q})h | g \rangle = \langle \hat{P}(\hat{Q}h) | g \rangle = \langle \hat{Q}h | \hat{P}^+g \rangle = \\ \langle h | \hat{Q}^+\hat{P}^+ | g \rangle & \end{aligned}$$

- **Operadores hermíticos :** Son aquellos operadores iguales a su adjunto, también se denominan autoadjuntos. $\hat{P} = \hat{P}^+$

- Autovalores reales:

$$\langle f | \hat{P} | f \rangle = \langle f | af \rangle = a \langle f | f \rangle$$

$$\langle f | \hat{P}^+ | f \rangle = \langle \hat{P}f | f \rangle = \langle af | f \rangle = a^* \langle f | f \rangle$$

$$\langle f | \hat{P} | f \rangle = a = \langle f | \hat{P}^+ | f \rangle = a^*, \implies a = a^* \implies a \text{ es Real}$$

- Las autofunciones de un operador hermítico, constituyen un conjunto ortogonal.

$$\begin{aligned} \hat{P}f_a = af_a \quad \hat{P}f_b = bf_b &\implies \\ \langle f_a \hat{P} f_b \rangle = \langle f_a b f_b \rangle = b \langle f_a | f_b \rangle & \\ \langle f_a \hat{P}^+ f_b \rangle = \langle \hat{P} f_a | f_b \rangle = a^* \langle f_a | f_b \rangle & \end{aligned}$$

Si $a \neq b \implies \langle f_a | f_b \rangle = 0$

Si $a = b$, puede ser $\langle f_a | f_b \rangle \neq 0$, pero como están degeneradas, se pueden ortogonalizar.

- El producto de dos operadores hermíticos es hermítico si conmutan:

$$\langle f_a | \hat{P}\hat{Q} | f_b \rangle = \langle \hat{P}f_a | \hat{Q}f_b \rangle = \langle \hat{Q}\hat{P}f_a | f_b \rangle \xrightarrow{[\hat{P}, \hat{Q}]=0} = \langle \hat{P}\hat{Q}f_a | f_b \rangle$$

Operador normal es el que conmuta con su adjunto : $[\hat{P}, \hat{P}^+] = 0$

- Si dos operadores hermíticos conmutan, entonces ambos tienen un conjunto completo de autofunciones comunes. (Y al revés, si \hat{P} y \hat{Q} son hermíticos y comparten un conjunto completo de funciones propias, entonces esos operadores conmutan.)

$$[\hat{P}, \hat{Q}] = 0 \Rightarrow \exists \{f_i\} / \hat{P}f_i = p_i f_i, \quad \hat{Q}f_i = q_i f_i$$

Consideremos los operadores normales $\hat{A} = \hat{P} + i\hat{Q}$, $\hat{B} = \hat{P} - i\hat{Q}$ y la autofunción de \hat{A} , f_i (También lo será de \hat{B} , porque conmutan):

$$\hat{A}f_i = (\hat{P} + i\hat{Q})f_i = \lambda_i f_i$$

$$\text{y, entonces: } \hat{B}f_i = (\hat{P} - i\hat{Q})f_i = \lambda_i^* f_i$$

Sumando y restando :

$$\hat{P}f_i = \frac{1}{2}(\lambda_i + \lambda_i^*)f_i = p_i f_i$$

$$\hat{Q}f_i = \frac{1}{2i}(\lambda_i - \lambda_i^*)f_i = q_i f_i$$

- Si \hat{P} y \hat{Q} son hermíticos y f_a y f_b son funciones propias de \hat{P} con valores propios a y b distintos entre si, y si dichos operadores conmutan, entonces $\langle f_a | \hat{Q} | f_b \rangle = 0$

$$\begin{aligned} [\hat{P}, \hat{Q}] &= 0 \\ \langle f_a | \hat{P}\hat{Q} | f_b \rangle &= \langle \hat{P}^+ f_a | \hat{Q}f_b \rangle = a \langle f_a | \hat{Q}f_b \rangle \\ \langle f_a | \hat{Q}\hat{P} | f_b \rangle &= b \langle f_a | \hat{Q}f_b \rangle \end{aligned}$$

Como $a \neq b \Rightarrow \langle f_a | \hat{Q} | f_b \rangle = 0$

- Sean dos operadores \hat{P} y \hat{Q} lineales y existe un conjunto completo de autofunciones de dichos operadores, entonces el conmutador de estos operadores es cero:

$$\hat{P}f_i = p_i f_i \quad \hat{Q}f_i = q_i f_i$$

$$\begin{aligned} [\hat{P}, \hat{Q}]f_i &= (\hat{P}\hat{Q} - \hat{Q}\hat{P})f_i = \\ \hat{P}q_i f_i - \hat{Q}p_i f_i &= (q_i p_i - p_i q_i)f_i = 0f_i \end{aligned}$$

- El conmutador de dos operadores hermíticos es un operador hermítico.

$$[\hat{P}, \hat{Q}] = i\hat{C}$$

$$[\hat{P}, \hat{Q}]^+ = -i\hat{C}^+ \Rightarrow$$

$$(\hat{P}\hat{Q})^+ - (\hat{Q}\hat{P})^+ = \hat{Q}^+ \hat{P}^+ - \hat{P}^+ \hat{Q}^+ = -(\hat{P}\hat{Q} - \hat{Q}\hat{P}) = -[\hat{P}, \hat{Q}]$$

$$-[\hat{P}, \hat{Q}] = -i\hat{C} = [\hat{P}, \hat{Q}]^+ = -i\hat{C}^+ \Rightarrow \hat{C} = \hat{C}^+$$

Podemos llegar a una formulación del Principio de Incertidumbre.

Consideremos los operadores:

$$\hat{P}' = \hat{P} - \langle \hat{P} \rangle I \quad \hat{Q}' = \hat{Q} - \langle \hat{Q} \rangle I \Rightarrow [\hat{P}', \hat{Q}'] = i\hat{C}$$

Construyamos el operador : $\hat{P}' + i\lambda\hat{Q}'$. Tendremos que:

$$[\hat{P}' + i\lambda\hat{Q}']\Psi(q, t) = \Phi \Rightarrow \langle \Phi | \Phi \rangle \geq 0$$

Como \hat{P} y \hat{Q} son hermíticos:

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \langle \Psi | (\hat{P}' + i\lambda\hat{Q}')^+ (\hat{P}' + i\lambda\hat{Q}') | \Psi \rangle = \langle \Psi | (\hat{P}'^+ - i\lambda\hat{Q}'^+) (\hat{P}' + i\lambda\hat{Q}') | \Psi \rangle =$$

$$\langle \Psi | (\hat{P}'^2 + \lambda^2\hat{Q}'^2 + i\lambda[\hat{P}', \hat{Q}']) | \Psi \rangle = \langle \Psi | (\hat{P}'^2 + \lambda^2\hat{Q}'^2 - \lambda\hat{C}) | \Psi \rangle \geq 0$$

Si buscamos el mínimo de esta expresión, en función de λ ($\frac{\partial}{\partial \lambda} = 0$), tendremos:

$$\frac{\partial[\langle \hat{P}'^2 \rangle + \lambda^2\langle \hat{Q}'^2 \rangle - \lambda\langle \hat{C} \rangle]}{\partial \lambda} = 0$$

$$\lambda = \frac{\langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle}{2\langle \Psi | \hat{Q}'^2 | \Psi \rangle} = \frac{\langle \hat{C} \rangle}{2\langle \hat{Q}'^2 \rangle}$$

y sustituyendo en: $\langle \Psi | \hat{P}'^2 | \Psi \rangle + \lambda^2\langle \Psi | \hat{Q}'^2 | \Psi \rangle \geq \lambda\langle \Psi | \hat{C} | \Psi \rangle$

$$\langle \hat{P}'^2 \rangle \langle \hat{Q}'^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle \hat{C} \rangle^2$$

y como

$$\langle \hat{P}'^2 \rangle = \langle \hat{P}^2 \rangle - \langle \hat{P} \rangle^2 \equiv (\Delta \hat{P})^2 \text{ a}$$

$$\langle \hat{Q}'^2 \rangle = \langle \hat{Q}^2 \rangle - \langle \hat{Q} \rangle^2 \equiv (\Delta \hat{Q})^2$$

se tiene el principio de indeterminación generalizado:

$$\Delta \hat{P} \Delta \hat{Q} \geq \frac{1}{2} |\langle \hat{C} \rangle| = \frac{1}{2} |\langle [\hat{P}, \hat{Q}] \rangle|$$

1.1.3. Postulados de la Mecánica Cuántica.

Postulado 1 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 $\Psi(\mathbf{q}, t)$

a) **Continua, simple evaluada.**

b) **Finita** o de **cuadrado integrable**. $\Psi^* \Psi$ se asocia a la probabilidad de encontrar el sistema tal y como nos lo describe la función, para las coordenadas $\mathbf{q} + d\mathbf{q}$ y en el tiempo $t+dt$.

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

^aDesviación cuadrática media, varianza ($\sigma_P^2 = (\Delta P)^2$). La Desviación típica ($\sigma_P, \Delta P$), es la medida de la dispersión, la incertidumbre de P

Postulado 2 A cada variable dinámica $\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ se le asocia un operador lineal hermítico $\hat{P}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ de modo que las propiedades físicas de α se pueden deducir de las propiedades matemáticas de \hat{P} .

Postulado 3 Sea un sistema descrito por la función Ψ , y sea \hat{P} un operador lineal hermítico asociado al observable α , si la función de estado que describe el sistema es función propia de \hat{P} , el valor del observable α que puedo medir para ese sistema es precisamente el valor propio que corresponde al operador \hat{P} .

$$\hat{P}\Psi = p\Psi$$

Postulado 4 Sea un sistema descrito por Ψ , y sea \hat{Q} un operador tal que Ψ no es función propia de \hat{Q} , entonces el **valor esperado** del observable asociado a \hat{Q} , β , vendrá dado por la expresión:

$$\beta = \langle \hat{Q} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Postulado 5 Dadas dos variables dinámicas α y β , y sus operadores asociados \hat{A} y \hat{B} , tal que dependan de las coordenadas y de los momentos, entonces el conmutador $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hbar\{\hat{A}, \hat{B}\}$, siendo $\{\hat{A}, \hat{B}\}$ el bracket de Poisson, que se define como:

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \hat{A}}{\partial q_i} \frac{\partial \hat{B}}{\partial p_i} - \frac{\partial \hat{A}}{\partial p_i} \frac{\partial \hat{B}}{\partial q_i} \right)$$

siendo n el número de grados de libertad del sistema.

Consideremos α como la coordenada x y β el momento p_x , entonces

$$\{\hat{x}, \hat{p}_x\} = \left(\frac{\partial \hat{x}}{\partial x} \frac{\partial \hat{p}_x}{\partial p_x} - \frac{\partial \hat{x}}{\partial p_x} \frac{\partial \hat{p}_x}{\partial x} \right) = 1 \implies [\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$$

Esto nos va ayudar a construir los operadores, ya que si ahora tomo la iniciativa de considerar \hat{x} como el operador de la variable dinámica x , entonces eso me obliga a que el operador \hat{p}_x asociado al momento p_x se defina como

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \left[\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x} \right]$$

con lo que podemos comprobar que se cumple $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$. Y en general :

$$\hat{p}_m = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_m}$$

O bien, de acuerdo con el principio de indeterminación generalizado y el de Heisemberg:

$$[\hat{q}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

Postulado 6 La función de estado viene ligada con el tiempo por la relación siguiente:

$$\hat{H}\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t} \quad \hat{H}\Psi = i\hbar \dot{\Psi}$$

- **Sistemas estacionarios** , son aquellos en los que \hat{H} no depende del tiempo.

La función de onda $\Psi(q, t)$ se puede escribir como el producto de una función dependiente de las coordenadas y otra del tiempo.

$$\begin{aligned} \Psi(q, t) &= \Psi_0(q)\varphi(t) \\ i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= i\hbar \frac{\partial(\Psi_0(q)\varphi(t))}{\partial t} = i\hbar \Psi_0(q) \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} \\ \hat{H}\Psi &= \hat{H}\Psi_0(q)\varphi(t) = \varphi(t)\hat{H}\Psi_0(q) \end{aligned}$$

$$\frac{i\hbar}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\Psi_0(q)} \hat{H}\Psi_0(q) = Cte = W$$

$$\frac{i\hbar}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = W \implies \varphi(t) = Ce^{-iWt/\hbar}$$

$$\frac{1}{\Psi_0(q)} \hat{H}\Psi_0(q) = W \implies \hat{H}\Psi_0(q) = W\Psi_0(q) = E\Psi_0(q)$$

$$\Psi = \Psi_0(q)e^{-iEt/\hbar}$$

$$\hat{H}\Psi_0(q) = E\Psi_0(q)$$

En general, tenemos un conjunto de autofunciones de \hat{H} , $\{\Phi_n(q)\}$:

$$\hat{H}\Phi_n(q) = E_n\Phi_n(q)$$

de forma que la función de estado de mi sistema es una superposición de estados estacionarios:

$$\Psi(q, t) = \sum_m \Phi_m(q)C_m(t)$$

Aplicando

$$\hat{H}\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t} \equiv \sum_m E_m \Phi_m(q)C_m(t) = i\hbar \sum_m \Phi_m(q) \frac{\partial C_m(t)}{\partial t}$$

y premultiplicando por Φ_n^* e integrando:

$$\sum_m E_m \delta_{nm} C_m(t) = i\hbar \sum_m \delta_{nm} \frac{\partial C_m(t)}{\partial t} \quad i\hbar \frac{\partial C_n(t)}{\partial t} = C_n(t) E_n$$

$$\ln C_n(t) = -\frac{i}{\hbar} E_n t + Cte \Rightarrow C_n(t) = C_n(t_0) e^{-\frac{iE_n}{\hbar}(t-t_0)}$$

$$\Psi(q, t) = \sum_m C_m(t_0) \Phi_m(q) e^{-\frac{iE_m}{\hbar}(t-t_0)}$$

Así, para $t = t_0$:

$$\Psi(q, t_0) = \sum_m C_m(t_0) \Phi_m(q) \Rightarrow C_n(t_0) = \langle \Phi_n(q) | \Psi(q, t_0) \rangle$$

$$\Psi(q, t) = \sum_m \Phi_m(q) e^{-\frac{iE_m}{\hbar}(t-t_0)} \langle \Phi_m(q) | \Psi(q, t_0) \rangle$$

Podemos introducir el operador de **evolución temporal**:

$$\hat{U}(t - t_0) = e^{-\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}}$$

Veamos como actúa:

$$\hat{U}(t - t_0) C_m(t_0) \Phi_m(q) = e^{-\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}} C_m(t_0) \Phi_m(q) =$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left[-i \frac{(t - t_0)}{\hbar} \right]^k \frac{\hat{H}^k}{k!} C_m(t_0) \Phi_m(q) = \sum_{k=0}^{\infty} \left[-i \frac{(t - t_0)}{\hbar} \right]^k \frac{E_m^k}{k!} C_m(t_0) \Phi_m(q)$$

Por lo tanto:

$$\Psi(q, t) = \hat{U}(t - t_0) \Psi(q, t_0)$$

$\hat{U}(t - t_0)$ es unitario :

$$\hat{U}(t - t_0)^+ \hat{U}(t - t_0) = 1$$

Podemos analizar la variación temporal del valor esperado de un operador \hat{Q} :

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{Q} \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi(q, t) | \hat{Q} | \Psi(q, t) \rangle =$$

$$\left\langle \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t} | \hat{Q} | \Psi(q, t) \right\rangle + \left\langle \Psi(q, t) | \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} | \Psi(q, t) \right\rangle + \left\langle \Psi(q, t) | \hat{Q} | \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t} \right\rangle$$

Y como :

$$\hat{H}\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t} \Rightarrow \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}\Psi(q, t) \Rightarrow$$

$$\frac{\partial \Psi^*(q, t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\Psi(q, t))^*$$

Entonces:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{Q} \rangle = \langle \Psi(q, t) | \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} | \Psi(q, t) \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Psi(q, t) | \hat{Q} \hat{H} | \Psi(q, t) \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle \hat{H} \Psi(q, t) | \hat{Q} | \Psi(q, t) \rangle =$$

$$\langle \Psi(q, t) | \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} | \Psi(q, t) \rangle - \frac{i}{\hbar} (\langle \Psi(q, t) | \hat{Q} \hat{H} | \Psi(q, t) \rangle - \langle \Psi(q, t) | \hat{H} \hat{Q} | \Psi(q, t) \rangle)$$

Y

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{Q} \rangle = \langle \Psi(q, t) | \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} | \Psi(q, t) \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Psi(q, t) | [\hat{Q}, \hat{H}] | \Psi(q, t) \rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{Q}, \hat{H}] \rangle$$

Si $\hat{Q} = \hat{H}$ y \hat{H} no depende del tiempo, entonces $\frac{d}{dt} \langle \hat{H} \rangle = 0$, su valor medio es **constante de movimiento**

Cualquier operador que conmute con \hat{H} y no dependa del tiempo también lo será.

1.1.4. Principio de correspondencia.

Este principio de Bohr dice que la leyes de la Mecánica Cuántica se reducen a las clásicas si se consideran las regiones límite para las cuales las últimas son validas.

1.1.5. Principio Indeterminación de Heisenberg.

En su formulación general, dice que dos variables dinámicas α y β pueden estar simultáneamente bien definidas, solamente si su operadores asociados \hat{A} y \hat{B} conmutan. (Pilar página 74).

$$\Delta a \Delta b \geq \frac{1}{2} | \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle |$$

En realidad, Heisenberg se planteo el medir la posición y el momento del electrón, y lleo a que

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$$

Si consideramos el generalizado:

$$\Delta x \Delta p_x \geq 1/2 | \langle [\hat{x}, \hat{p}_x] \rangle |$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \left(x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x \right) = -\hbar/i = i\hbar$$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$$

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$$

1.1.6. Principio de superposición de estados.

Para un mismo sistema son posibles diversos estados:

$$\hat{H} = \begin{cases} \Phi_1 \rightarrow E_1 \\ \Phi_2 \rightarrow E_2 \\ \Phi_3 \rightarrow E_3 \\ \dots \end{cases}$$

Si tengo una función como combinación lineal de funciones propias de \hat{H} , que formen un conjunto completo ortonormal:

$$\Psi = \sum_i^n c_i \Phi_i$$

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Consideremos que $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$.

$$E = \left\langle \sum_i^n c_i \Phi_i \middle| \hat{H} \middle| \sum_j^n c_j \Phi_j \right\rangle = \sum_i^n \sum_j^n c_i^* c_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$$

$$E = \sum_i^n \sum_j^n c_i^* c_j E_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$$

$$E = \sum_i^n c_i^* c_i E_i$$

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 de el valor correspondiente a alguno de los estados combinación Φ_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.

- **Estados Degenerados** : Sean los estados Φ_a , Φ_b , tal que $E_a = E_b$.

$$\Psi = c_a \Phi_a + c_b \Phi_b$$

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= \hat{H}(c_a \Phi_a + c_b \Phi_b) = c_a \hat{H}\Phi_a + c_b \hat{H}\Phi_b = \\ &E_a(c_a \Phi_a + c_b \Phi_b) = E_a \Psi \end{aligned}$$

- **Sistemas independientes :**

Sistema 1 con hamiltoniano \hat{H}_1 y autofunciones Φ_1 . $\hat{H}_1\Phi_1 = E_1\Phi_1$

Sistema 2 con hamiltoniano \hat{H}_2 y autofunciones Φ_2 . $\hat{H}_2\Phi_2 = E_2\Phi_2$

Consideremos los ahora como un único sistema, con \hat{H} y autofunción Ψ : Son dos sistemas independientes y la energía total será la suma de las energías de cada uno. $E = E_1 + E_2$

Tomemos $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ y $\Psi = \Phi_1 \cdot \Phi_2$

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi &= (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\Phi_1\Phi_2 = \hat{H}_1\Phi_1\Phi_2 + \hat{H}_2\Phi_1\Phi_2 = \\ &E_1\Phi_1\Phi_2 + E_2\Phi_1\Phi_2 = (E_1 + E_2)(\Phi_1\Phi_2) = E\Psi\end{aligned}$$

- **Operadores discretos o contables y continuos o no contables**

Consideremos: $i\frac{d}{dx}f(x) = qf(x)$

Una solución general será: $f(x) = e^{-iqx}$, donde q puede tomar cualquier valor, por lo que el espectro de los valores del autovalor es no-contable o continuo y no degenerado.

Si ahora el rango en que está definida la función es finito, está acotada $[-a, a]$, debe ser continua $f(-a) = f(a)$

$$e^{iqa} = e^{-iqa} \Rightarrow e^{i2qa} = 1 \Rightarrow q = \frac{n\pi}{2a}$$

Luego su espectro será discreto, con autovalores para $n = 0, 1, 2, \dots$

1.1.7. Notación matricial

Vectores:

Un vector \vec{v} , para el espacio de tres dimensiones, tiene la forma:

$$\vec{v} = v_x\vec{i} + v_y\vec{j} + v_z\vec{k}$$

donde $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ son los vectores unidad, de magnitud 1, situados en el origen y en las direcciones x, y y z de los ejes, y v_x, v_y, v_z son sus componentes.

La magnitud del vector, su módulo, es

$$v = |\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

Operaciones:

- Suma:

$$\vec{v} + \vec{u} = (v_x + u_x)\vec{i} + (v_y + u_y)\vec{j} + (v_z + u_z)\vec{k}$$

- Resta:

$$\vec{v} - \vec{u} = (v_x - u_x)\vec{i} + (v_y - u_y)\vec{j} + (v_z - u_z)\vec{k}$$

- Multiplicación :

- a) Producto escalar:

$$\vec{v} \cdot \vec{u} = (v_x \cdot u_x) + (v_y \cdot u_y) + (v_z \cdot u_z) = \mathbf{u} \cdot \mathbf{v} \cdot \cos\theta$$

- b) producto vectorial:

$$\begin{aligned} \vec{v} \times \vec{u} &= \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ v_x & v_y & v_z \\ u_x & u_y & u_z \end{vmatrix} = \\ &= (v_y u_z - v_z u_y)\vec{i} - (v_x u_z - v_z u_x)\vec{j} + (v_x u_y - v_y u_x)\vec{k} \end{aligned}$$

- Derivada de un vector:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \left(\frac{dv_x}{dt}\right)\vec{i} + \left(\frac{dv_y}{dt}\right)\vec{j} + \left(\frac{dv_z}{dt}\right)\vec{k}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\vec{u} \cdot \vec{v})}{dt} &= \vec{u} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} + \vec{v} \cdot \frac{d\vec{u}}{dt} \\ \frac{d(\vec{u} \times \vec{v})}{dt} &= \vec{u} \times \frac{d\vec{v}}{dt} + \vec{v} \times \frac{d\vec{u}}{dt} \end{aligned}$$

- Gradiente de una función f es:

$$\nabla f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\vec{i} + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\vec{j} + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)\vec{k}$$

- Laplaciana :

$$\nabla \cdot \nabla f = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right) + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right) + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)$$

Se puede ver el paralelismo entre el espacio de Hilbert a que pertenecen las soluciones de la ecuación de Schrödinger $\{\Psi\}$ y el espacio vectorial al que pertenece un conjunto de vectores $\{V_L\}$:

$$\{\Phi_n\} \longleftrightarrow \{\vec{e}_n\}$$

$$\langle \Phi_n | \Phi_m \rangle = \delta_{nm} \longleftrightarrow \vec{e}_n \cdot \vec{e}_m = \delta_{nm}$$

$$\Psi = \sum_n \Phi_n(q) c_n \longleftrightarrow \vec{V} = \sum_n \vec{e}_n v_n$$

$$c_n = \langle \Phi_n(q) | \Psi \rangle \longleftrightarrow v_n = \vec{e}_n \cdot \vec{V}$$

$$\langle \Psi_a | \Psi_b \rangle = \sum_n c_{n_a}^* c_{n_b} \longleftrightarrow \vec{V}_a \cdot \vec{V}_b = \sum_n v_{n_a} v_{n_b}$$

c_n se interpreta como la proyección de Ψ sobre el eje Φ_n .

Funciones

Se define el espacio vectorial de los KETs:

$$|\Psi\rangle = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix}$$

y los autoestados Φ_n como

$$|\Phi_n\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad n$$

Por lo que se puede escribir

$$|\Psi\rangle = c_1|\Phi_1\rangle + c_2|\Phi_2\rangle + \dots + c_3|\Phi_3\rangle + c_4|\Phi_4\rangle + \dots$$

$$|\Psi\rangle = \sum_n |\Phi_n\rangle c_n$$

Se define el espacio de los Bracks, (espacio vectorial dual) de forma que :

$$\langle\Phi_n| = |\Phi_n\rangle^+$$

(traspuesta conjugada)

y se debe cumplir que :

$$\langle\Phi_m|\Phi_n\rangle = \delta_{mn} = [0, \dots, \overset{m}{1}, 0, \dots] \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad n = \delta_{mn}$$

Es ortonormal. Así:

$$\langle\Psi|\equiv|\Psi\rangle^+ = [c_1^*c_2^*\dots c_n^*\dots] = c_1^*[100\dots] + c_2^*[0100\dots] + \dots + c_n^*[0\dots 010\dots] + \dots$$

$$\langle\Psi| = \sum_n \langle\Phi_n|c_n^*$$

Y se cumplirá :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = c_1^* c_1 \langle \Phi_1 | \Phi_1 \rangle + c_2^* c_2 \langle \Phi_2 | \Phi_2 \rangle + \dots = \sum_n c_n^2$$

Así mismo:

$$\langle \Psi_a | \Psi_b \rangle = c_{1_a}^* c_{1_b} \langle \Phi_1 | \Phi_1 \rangle + c_{2_a}^* c_{2_b} \langle \Phi_2 | \Phi_2 \rangle + \dots = \sum_n c_{n_a}^* c_{n_b} = \langle \Psi_b | \Psi_a \rangle^*$$

Y dado que $c_n = \langle \Phi_n | \Psi \rangle$ y $|\Psi\rangle = \sum_n |\Phi_n\rangle c_n$

$$|\Psi\rangle = \sum_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n | \Psi \rangle = \hat{I} |\Psi\rangle$$

Que nos proporciona el operador **Identidad**:

$$\hat{I} = \sum_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n| = \sum_n \hat{P}_n$$

Veamos el operador **proyección** de $|\Phi_n\rangle$, \hat{P}_n :

$$\hat{P}_n |\Psi\rangle = \hat{P}_n \sum_m |\Phi_m\rangle \langle \Phi_m | \Psi \rangle = \sum_m \delta_{mn} |\Phi_n\rangle \langle \Phi_m | \Psi \rangle = |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n | \Psi \rangle = |\Phi_n\rangle c_n$$

Extrae de $|\Psi\rangle$ la componente $\langle \Phi_n | \Psi \rangle$ proyectada a lo largo de $|\Phi_n\rangle$.

Propiedades de \hat{P}_n :

▪ **Idempotencia** :

$$\hat{P}_n \hat{P}_n = |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n | |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n| = |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n| = \hat{P}_n$$

▪ **Ortogonalidad** :

$$\hat{P}_n \hat{P}_m = |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n | |\Phi_m\rangle \langle \Phi_m| = |\Phi_n\rangle \delta_{nm} \langle \Phi_m| = 0 \text{ si } n \neq m$$

Operadores:

Si partimos de la base $\{\Phi_i\}$,

$$\begin{aligned} \hat{Q} |\Psi\rangle &= \hat{I} \hat{Q} \hat{I} |\Psi\rangle \stackrel{\{\Phi_i\}}{=} \sum_m |\Phi_m\rangle \langle \Phi_m | \hat{Q} \sum_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n | \Psi \rangle \\ &= \sum_m \sum_n |\Phi_m\rangle \langle \Phi_m | \hat{Q} | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \Psi \rangle = |\Psi'\rangle \end{aligned}$$

Esta nueva función $|\Psi'\rangle = \hat{Q} |\Psi\rangle$, tendrá una proyección determinada en la base $\{\Phi_i\}$ y así la proyección sobre $|\Phi_m\rangle$ vendrá dada por:

$$\langle \Phi_m | \Psi' \rangle = \langle \Phi_m | \hat{Q} | \Psi \rangle = \sum_n \langle \Phi_m | \hat{Q} | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \Psi \rangle = \sum_n \hat{Q}_{mn} \langle \Phi_n | \Psi \rangle$$

Es decir:

$$\begin{bmatrix} \langle \Phi_1 | \hat{Q} | \Psi \rangle \\ \langle \Phi_2 | \hat{Q} | \Psi \rangle \\ \vdots \\ \langle \Phi_n | \hat{Q} | \Psi \rangle \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & \cdots & Q_{1n} & \cdots \\ Q_{21} & Q_{22} & \cdots & Q_{2n} & \cdots \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ Q_{n1} & Q_{n2} & \cdots & Q_{nn} & \cdots \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle \Phi_1 | \Psi \rangle \\ \langle \Phi_2 | \Psi \rangle \\ \vdots \\ \langle \Phi_n | \Psi \rangle \\ \vdots \end{bmatrix}$$

Así pues, el operador \hat{Q} está representado en el espacio vectorial por la matriz \hat{Q}

$$\hat{Q} = \begin{bmatrix} \langle \Phi_1 | \hat{Q} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_1 | \hat{Q} | \Phi_2 \rangle & \cdots & \langle \Phi_1 | \hat{Q} | \Phi_n \rangle & \cdots \\ \langle \Phi_2 | \hat{Q} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_2 | \hat{Q} | \Phi_2 \rangle & \cdots & \langle \Phi_2 | \hat{Q} | \Phi_n \rangle & \cdots \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \langle \Phi_n | \hat{Q} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_n | \hat{Q} | \Phi_2 \rangle & \cdots & \langle \Phi_n | \hat{Q} | \Phi_n \rangle & \cdots \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \end{bmatrix}$$

Para acabar, en el caso del operador \hat{H} :

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle$$

$$\hat{H} \sum_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n | \Psi_i \rangle = E_i \sum_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n | \Psi_i \rangle$$

$$\sum_n [\hat{H}|\Phi_n\rangle - E_i|\Phi_n\rangle] \langle \Phi_n | \Psi_i \rangle = 0$$

y tendremos que **para todo m** :

$$\sum_n [\langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_n \rangle - E_i \delta_{mn}] \langle \Phi_n | \Psi_i \rangle = 0$$

Que es un sistema de ecuaciones lineales donde no se conocen los coeficientes de expansión de $|\Psi_i\rangle$ en la base $\{\Phi_n\}$, ni las E_i , cuya única solución no nula es:

$$|\hat{\mathbb{H}} - \mathbf{E}\mathbb{I}| = 0$$

Matrices

Se llama matriz de orden $m \times n$ a todo conjunto rectangular de elementos M_{ij} dispuestos en m líneas horizontales (filas) y n verticales (columnas). Nosotros vamos a estar particularmente interesados en matrices cuadradas ($n \times n$)

La **suma** de dos matrices M ($m \times n$) y N ($m \times n$) es la matriz S ($m \times n$), cuyos elementos son:

$$S_{ij} = M_{ij} + N_{ij}$$

El **producto** de las matrices M ($m \times n$) por N ($n \times l$) es otra matriz P ($m \times l$):

$$P_{ij} = \sum_n M_{in} N_{nj}$$

En general, el producto de dos matrices, no tiene por qué conmutar. La **Inversa** de la matriz \mathbf{M} se escribe como \mathbf{M}^{-1} y se define como

$$\mathbf{M}\mathbf{M}^{-1} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{M} = \mathbf{I}$$

Hay un procedimiento para su cálculo:

Sea $\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}$.

1. Formar el determinante de la matriz ($|\mathbf{M}| \neq 0$). $|\mathbf{M}| = 1 \cdot 4 - 3 \cdot 2 = -2$

2. Formar la matriz traspuesta (\mathbf{M}^T). $\mathbf{M}^T = \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 4 \end{pmatrix}$

3. Formar la matriz de cofactores (\mathbf{M}') de \mathbf{M}^T . $\mathbf{M}' = \begin{pmatrix} 4 & -2 \\ -3 & 1 \end{pmatrix}$

4. Construye la inversa como $\mathbf{M}^{-1} = \mathbf{M}'/|\mathbf{M}|$. $\mathbf{M}^{-1} = \begin{pmatrix} -2 & 1 \\ \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$

Adjunto de una matriz \mathbf{A} , es la matriz \mathbf{A}^+ , tal que sus elementos son:

$$\mathbf{A}_{ij}^+ = \mathbf{A}_{ji}^*$$

Se ha tomado el conjugado complejo de cada elemento de la matriz \mathbf{A} y se intercambian filas por columnas.

Así:

$$\mathbf{a}^+\mathbf{b} = (a_1^* a_2^* \cdots a_n^*) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^n a_i^* b_i$$

Una matriz \mathbf{A} hermítica es autoadjunta si

$$\mathbf{A}^+ = \mathbf{A}, \text{ si es real, es simétrica.}$$

Una matriz \mathbf{A} es unitaria si su inversa es su adjunta:

$$\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^+$$

El uso de las matrices surgió para tratar los problemas de ecuaciones lineales. Una ecuación de autovalores es de la forma:

$$\mathbf{M}\mathbf{X} = \lambda\mathbf{X}$$

donde \mathbf{M} es una matriz cuadrada de ($n \times n$), λ es una constante y \mathbf{X} es el autovector de dimensiones $n \times 1$:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \mathbf{x}_n \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{MX} = \lambda \mathbf{X} \quad (\mathbf{M} - \lambda \mathbf{I})\mathbf{X} = \mathbf{0}$$

cuya solución no nula implica que

$$|\mathbf{M} - \lambda \mathbf{I}| = 0$$

Y tendremos las diferentes soluciones para $\lambda = \lambda_1, \lambda_2, \dots$ y para los autovectores:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \mathbf{x}_n \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x}^{(1)} = \begin{pmatrix} \mathbf{x}_1^{(1)} \\ \mathbf{x}_2^{(1)} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \mathbf{x}_n^{(1)} \end{pmatrix} \quad \mathbf{x}^{(2)} = \begin{pmatrix} \mathbf{x}_1^{(2)} \\ \mathbf{x}_2^{(2)} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \mathbf{x}_n^{(2)} \end{pmatrix} \dots$$

y podemos construir la matriz \mathbf{X} :

$$\mathbf{X} = (\mathbf{x}^{(1)}, \mathbf{x}^{(2)}, \dots, \mathbf{x}^{(n)}) = \begin{pmatrix} \mathbf{x}_1^{(1)} & \mathbf{x}_1^{(2)} & \dots & \mathbf{x}_1^{(n)} \\ \mathbf{x}_2^{(1)} & \mathbf{x}_2^{(2)} & \dots & \mathbf{x}_2^{(n)} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \mathbf{x}_n^{(1)} & \mathbf{x}_n^{(2)} & \dots & \mathbf{x}_n^{(n)} \end{pmatrix}$$

De forma análoga la matriz $\mathbf{\Lambda}$ con los autovalores:

$$\mathbf{\Lambda} = (\lambda^{(1)}, \lambda^{(2)}, \dots, \lambda^{(n)}) = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{pmatrix}$$

Por lo que podremos escribir:

$$\mathbf{MX} = \mathbf{\Lambda X} = \mathbf{X \Lambda}$$

Y utilizar una transformación unitaria, (construir la matriz de similaridad):

$$\mathbf{X}^{-1} \mathbf{MX} = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{X \Lambda} = \mathbf{\Lambda}$$

que nos transforma \mathbf{M} en una matriz diagonal $\mathbf{\Lambda}$.

1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

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

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

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

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

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\mathbf{r},t) \quad (1.2)$$

incorporan el operador Hamiltoniano o de energía.

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

Cuando estudiamos moléculas, nos planteamos su hamiltoniano electrostático, que si lo referimos al centro de masas y sin considerar el movimiento de translación²:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (1.3)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_n = \sum_{\mu}^{n_e} \left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mu}^2\right) + \sum_k^{n_n} \left(-\frac{1}{2m_k}\nabla_k^2\right) \quad (1.4)$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} = \sum_{k<l}^{n_n} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} - \sum_{\mu}^{n_e} \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{k\mu}} + \sum_{\mu<\nu}^{n_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (1.5)$$

luego

$$\hat{H} = \overbrace{\sum_{\mu}^{n_e} \left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mu}^2\right)}^{\hat{T}_e} + \overbrace{\sum_k^{n_n} \left(-\frac{1}{2m_k}\nabla_k^2\right)}^{\hat{T}_n} + \overbrace{\sum_{k<l}^{n_n} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}}}^{\hat{V}_{nn}} - \overbrace{\sum_{\mu}^{n_e} \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{k\mu}}}^{\hat{V}_{en}} + \overbrace{\sum_{\mu<\nu}^{n_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}}}^{\hat{V}_{ee}} \quad (1.6)$$

²Ya que ha surgido en clase, también están los términos relativistas:

La primera corrección a la energía cinética $T_{rel} = -\frac{p^4}{8m_e^3 c^2}$ (Para el estado fundamental del hidrógeno, esta corrección es del orden de $-9 \cdot 10^{-4}$ eV)

El acoplamiento espín-órbita, del que hablamos en el caso de los átomos en otros cursos $\left(\frac{E_n^2}{m_e C^2} \left(n \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)}\right)\right)$ y cuyo orden de magnitud de $\frac{Z}{n^3} \cdot 10^{-5}$ eV.

El término de Darwin, relacionado con la probabilidad de que el electrón y el núcleo estén en la misma posición $\frac{2nE_n^2}{m_e c^2}$. Sólo afecta a los electrones descritos por orbitales s , y siguiendo con el valor de esta corrección es del orden de $9 \cdot 10^{-5}$ eV.

Y por último el término de "Lamb shift", que, como el anterior, sólo se considera para $l = 0$ y es aún menor (10^{-6} eV).

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

Tendríamos que resolver:

$$(\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.7)$$

Born y Oppenheimer consideraron desarrollar la ecuación de Schrödinger en series de potencias, en función de k

$$k = \left(\frac{m_e}{m}\right)^{1/4} \stackrel{\text{u.a.}}{=} \left(\frac{1}{m}\right)^{1/4} \quad (1.8)$$

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

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

Y como $k < 0.16$ se puede hacer dicha expansión.

Esto implica una gran simplificación del problema, ya que \hat{T}_e , \hat{V}_{en} y \hat{V}_{ee} son independientes de k .

Se puede considerar que no hay acoplamiento entre el movimiento de los electrones y el de los núcleos, con lo que se puede escribir la función de onda como

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R})\phi(\vec{R}) \quad (1.9)$$

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

$$(\hat{T}_n + E_e(\vec{R}) + \hat{V}_{nn})\phi(\vec{R}) = E_n\phi(\vec{R}) \quad (1.10)$$

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

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.11)$$

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

Y a la suma :

$$E(\vec{R}) = E_e(\vec{R}) + V_n(\vec{R}) \quad (1.12)$$

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

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

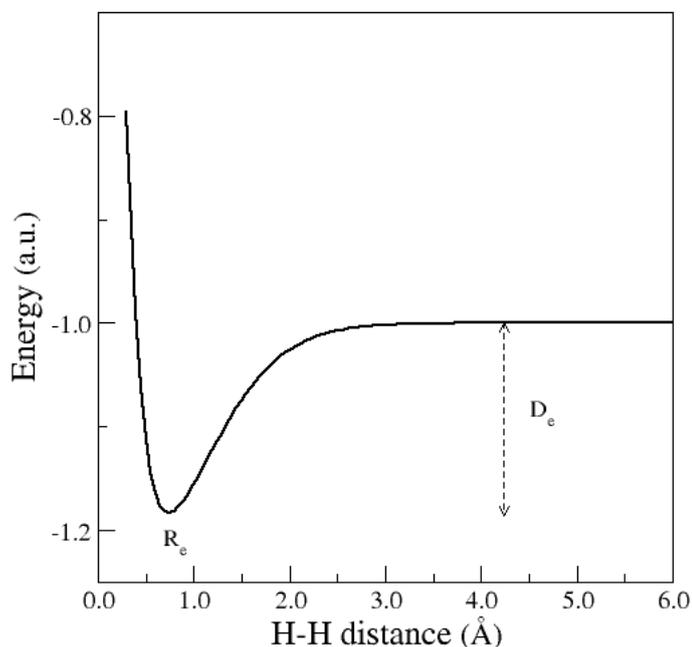


Figura 1.1: Curva de energía potencial de la molécula H_2

Para la solución de la función nuclear, se hace un desarrollo en serie del potencial, alrededor de la posición de equilibrio. Este tratamiento perturbativo, en que se basa lo anterior es válido para pequeñas amplitudes del movimiento nuclear respecto a una configuración nuclear dada, en general las posiciones de equilibrio.

Otra aproximación más general, desarrollada por Born, y aplicable a cualquier geometría nuclear \mathbf{R}_n es la siguiente[11]:

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

$$\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_n) = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}(\mathbf{R}_n) \Psi_e^{\lambda}(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_n) \quad (1.13)$$

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

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_n + \hat{V}_{nn}] \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_n) = E \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_n) \quad (1.14)$$

y premultiplicando por el complejo conjugado de $\Psi_e^\lambda(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_n)$ e integrando en \mathbf{r}_e , ten-

dremos para cada λ :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_e^\lambda(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_n) [\hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_n + \hat{V}_{nn}] \sum_{\lambda'} \phi_{\lambda'}(\mathbf{R}_n) \Psi_e^{\lambda'}(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_n) \rangle = \\ \langle \Psi_e^\lambda(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_n) \mathbf{E} \sum_{\lambda'} \phi_{\lambda'}(\mathbf{R}_n) \Psi_e^{\lambda'}(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_n) \rangle \end{aligned} \quad (1.15)$$

e integrando en las coordenadas electrónicas, llegamos a:

$$\begin{aligned} [\hat{T}_n + \mathbf{E}_e^\lambda(\mathbf{R}_n) + \hat{V}_{nn} + \hat{A}_{\lambda\lambda}(\mathbf{R}_n)] \phi_\lambda(\mathbf{R}_n) + \sum_{\lambda' \neq \lambda} \hat{A}_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_n) \phi_{\lambda'}(\mathbf{R}_n) = \mathbf{E} \phi_\lambda(\mathbf{R}_n) \\ \lambda = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (1.16)$$

con lo que tendremos un sistema de ecuaciones acoplado para las funciones $\phi_\lambda(\mathbf{R}_n)$ con unos operadores de acoplamiento $\hat{A}_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_n)$:

$$\hat{A}_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_n) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_n} \frac{1}{m_k} \left[\langle \Psi_e^\lambda | \Delta_k | \Psi_e^{\lambda'} \rangle + 2 \langle \Psi_e^\lambda | \nabla_k | \Psi_e^{\lambda'} \rangle \nabla_k \right] \quad (1.17)$$

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

A fin de obtener alguna solución más fácil de obtener, aunque no sea exacta, podemos ignorar los términos de acoplamiento entre estados diferentes, es decir considerar sólo los elementos diagonales de \hat{A} :

$$\left\{ [\hat{T}_n + \mathbf{E}_\lambda^e(\mathbf{R}_n) + \hat{V}_{nn} + \hat{A}_{\lambda\lambda}(\mathbf{R}_n)] \phi_\lambda(\mathbf{R}_n) = \mathbf{E} \phi_\lambda(\mathbf{R}_n) \right\}_{\lambda=0,1,2,\dots} \quad (1.18)$$

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

Sólo en el caso en que los términos de acoplamiento se puedan omitir, tendremos las soluciones para los **núcleos fijos** o **diabáticas**:

$$[\hat{T}_n + \mathbf{E}_e(\mathbf{R}_n) + \hat{V}_n] \phi_n(\mathbf{R}_n) = \mathbf{E}_n \phi_n(\mathbf{R}_n) \quad (1.19)$$

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 deben ser considerados.

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

1.2.1. Intersecciones de SEP

Representaciones Diabáticas y Adiabáticas

El estudio e interpretación de las intersecciones de las SEP ha sido de gran importancia en la Química Teórica, a pesar de que ya en 1937 Teller indicó las condiciones

que se precisaban para que las SEP de dos estados electrónicos de la misma simetría se cruzasen:

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

Si tenemos el caso de una molécula diatómica (por simplificar la SEP a CEP), en la que tenemos dos estados electrónicos (Ψ_1, Ψ_2) que dependen paramétricamente de la distancia internuclear y que se transforman igual con las operaciones de simetría que conmutan con el Hamiltoniano de dicho sistema. Consideremos ahora dos funciones de onda ortonormales entre sí Ψ_A y Ψ_B (además ortonormales al resto de los estados electrónicos), entonces se podrán describir estos estados como combinación lineal de estas funciones y tendremos que estas dos SEP ($E_1(\mathbf{R})$ y $E_2(\mathbf{R})$) para los dos estados electrónicos se obtendrá a partir de la matriz de autovalores de 2×2 siguiente:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - \varepsilon & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad \text{con} \quad H_{XY} = \langle \Psi_X(\mathbf{R}) | H(\mathbf{R}) | \Psi_Y(\mathbf{R}) \rangle \quad (1.20)$$

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

$$\Delta E(\mathbf{R}) = \{ [H_{AA}(\mathbf{R}) - H_{BB}(\mathbf{R})]^2 + 4[H_{AB}(\mathbf{R})]^2 \}^{1/2} \quad (1.21)$$

por lo que para que se produzca una intersección entre $E_1(\mathbf{R})$ y $E_2(\mathbf{R})$ se debe tener que para un \mathbf{R}_0 :

$$H_{AA}(\mathbf{R}_0) - H_{BB}(\mathbf{R}_0) = 0 \quad \text{y además} \quad H_{AB}(\mathbf{R}_0) = 0 \quad (1.22)$$

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

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

En general aparecen muchas superficies del mismo tipo de simetría que aparentemente se cruzan, pero no se cruzan. Tales resultados tan próximos entre 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 mas estructuras electrónicas de orbitales moleculares o EV simples, los cuales tienen funciones de energía que se cruzan, y que son las que usualmente calculamos con un determinante.

La representación **adiabática** de SEP es la que se obtiene directamente del tratamiento exacto del movimiento nuclear, donde se considera el acoplamiento con los núcleos de diferentes estados electrónicos.

En la práctica, se consideran los acoplamientos entre distintos estados electrónicos, pero no es habitual la consideración de los términos dados en la ecuación (1.16).

Un ejemplo de esto es la superficie $\mathbf{X} + \mathbf{H}_2$ (X halógeno), cuando X se aproxima en la dirección que forma 60 grados con el eje \mathbf{H}_2 (Las siguientes figuras están tomadas de la ref. [11]):

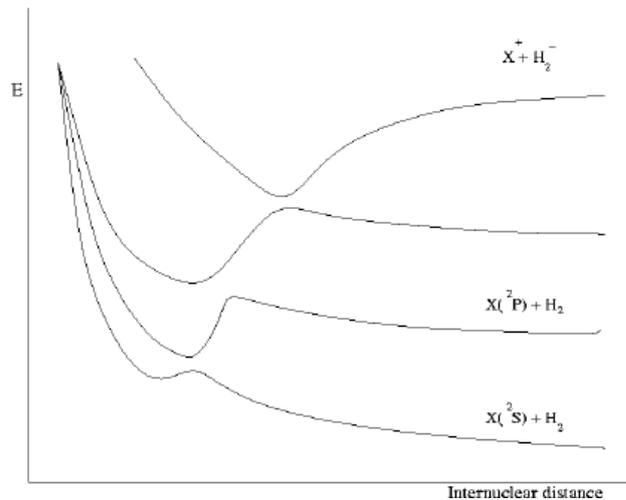


Figura 1.2: Representación **adiabática** de las curvas de energía potencial de distintos estados de los sistemas **Halógeno+H₂**, si el halógeno se aproxima a la molécula de hidrógeno formando 60° con su eje.

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

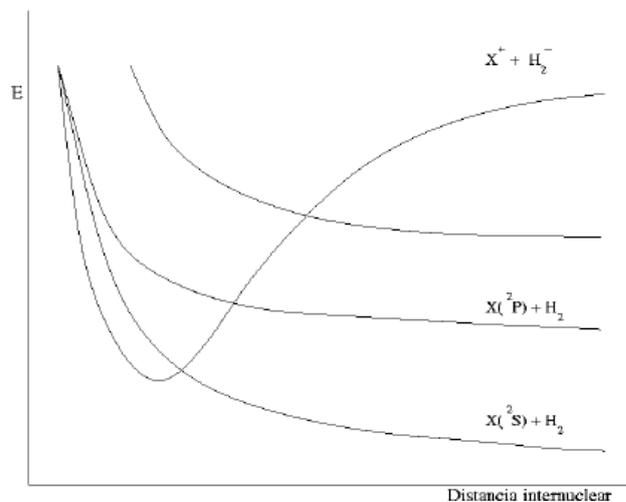


Figura 1.3: Representación **diabática** de las curvas de energía potencial de distintos estados de los sistemas **Halógeno+H₂**, si el halógeno se aproxima a la molécula de hidrógeno formando 60° con su eje.

Y como todo esto son, en el fondo, modelos, *Si los núcleos se mueven muy lentamente, entonces seguirán la SEP adiabática aún en las proximidades de los cruces prohibidos, ahora bien, si los núcleos se mueven rápidamente, los electrones no tienen tiempo de reajustarse a la nueva configuración electrónica, y los núcleos ignoran el salto en el cruce prohibido y la configuración simplemente salta a la otra SEP, y esta*

justificado el no emplear la solución adiabática original, porque estamos rompiendo la aproximación de B.O. en la vecindad del cruce prohibido. Es decir tiene sentido utilizar la representación diabática.

Las SEP formadas por los puntos de intersección de dos SPE de dimensión \mathbf{n} pueden tener dimensiones tan altas como:

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

1.3. Orbitales y Determinantes de Slater.

La función de onda de un sistema de partículas idénticas que responden a la estadística de Fermi, debe satisfacer la condición de antisimetría respecto al intercambio de cualquier par de electrones:

$$\hat{P}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = (-1)\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$$

donde $(\mathbf{x}_j = \vec{r}_j, \mathbf{s}_j)$ y \hat{P} se aplica a cualquier permutación de pares de electrones.

Si consideramos un conjunto de funciones monoeléctricas $\{\varphi_i\}$ que forman un conjunto orto-normal: $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$, se puede construir:

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{1_k}^{\infty} \varphi_{1_k}(\mathbf{x}_1) C_{1_k}(\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) \quad \text{tal que}$$

$$C_{1_k}(\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \langle \varphi_{1_k}(\mathbf{x}_1) | \Psi(\mathbf{x}) \rangle$$

y también tendremos que :

$$C_{1_k}(\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \sum_{2_k}^{\infty} \varphi_{2_k}(\mathbf{x}_2) C_{1_k, 2_k}(\mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_n)$$

Y así sucesivamente:

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{1_k}^{\infty} \sum_{2_k}^{\infty} \dots \sum_{n_k}^{\infty} C_{1_k, 2_k, \dots, n_k} \varphi_{1_k}(\mathbf{x}_1) \varphi_{2_k}(\mathbf{x}_2) \dots \varphi_{n_k}(\mathbf{x}_n)$$

con los coeficientes:

$$C_{1_k, 2_k, \dots, n_k} = \int \varphi_{1_k}^*(\mathbf{x}_1) \varphi_{2_k}^*(\mathbf{x}_2) \dots \varphi_{n_k}^*(\mathbf{x}_n) \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

$$C_{1_k, 2_k, \dots, n_k} = \langle \varphi_{1_k}^*(\mathbf{x}_1) \varphi_{2_k}^*(\mathbf{x}_2) \dots \varphi_{n_k}^*(\mathbf{x}_n) | \Psi(\mathbf{x}) \rangle$$

Y estos coeficientes deben incluir la antisimetría de $\psi(\mathbf{x})$, de forma que los coeficientes con los mismos índices y que difieran en un número impar de permutaciones de dos índices, difieran en un signo.

En resumen, lo podemos escribir como

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_k \Phi_k(\mathbf{x}) C_k$$

Y si impongo que cada Φ_k sea antisimetrizado:

$$\Phi_k = D_k = \hat{A}\varphi_{1k}(x_1)\varphi_{2k}(x_2)\cdots\varphi_{nk}(x_n)$$

siendo \hat{A} el antisimetrizador :

$$\hat{A} = (n!)^{-1/2}\hat{P} \quad \hat{P} = \sum_p (-1)^p P_p$$

pues podemos olvidarnos de las condiciones de los C_k .

Slater demostró que cada $\Phi_k = D_k$ se puede escribir como un determinante (determinante de Slater):

$$\Phi_k = D_k = \frac{1}{(n!)^{1/2}} |\varphi_{1k}(x_1)\varphi_{2k}(x_2)\cdots\varphi_{nk}(x_n)| =$$

$$\left(\frac{1}{n!}\right)^{1/2} \begin{vmatrix} \varphi_{1k}(1) & \varphi_{2k}(1) & \cdots & \varphi_{nk}(1) \\ \varphi_{1k}(2) & \varphi_{2k}(2) & \cdots & \varphi_{nk}(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_{1k}(n) & \varphi_{2k}(n) & \cdots & \varphi_{nk}(n) \end{vmatrix} \equiv \left(\frac{1}{n!}\right)^{1/2} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

(Ver pág. 368 de "Quantum Chemistry" de H. Eyring, J. Walter and G.E. Kimball, Ed. John Wiley & Sons, Inc.(1944)

$$= \frac{1}{(n!)^{1/2}} \sum (-1)^\nu \hat{P}_\nu(a_{11}a_{22}a_{33}\cdots a_{nn})$$

, donde \hat{P}_ν es el operador que permuta el segundo subíndice y ν es el número de intercambio de pares de subíndices envueltos en \hat{P}_ν .)

La función de onda satisface las propiedades de los determinantes, así, si D_k tiene dos filas o dos columnas iguales, será nulo, lo que proviene del principio de antisimetría.

1.3.1. Determinación de los coeficientes C_k

Si tenemos que :

$$|\Psi(x)\rangle = \sum_k |\Phi_k(x)\rangle C_k = \Phi C$$

donde

$$\Phi = \{|\Phi_1\rangle|\Phi_2\rangle\cdots|\Phi_n\rangle\cdots\}; \quad C = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ C_n \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{bmatrix}$$

Y la ecuación de Schroedinger para estados estacionarios se puede escribir como:

$$\hat{H}\Phi C = E\Phi C$$

y premultiplicando por $\langle \Phi |$ e integrando:

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle C = \langle \Phi | E | \Phi \rangle C$$

$$(\hat{H} - E\mathbb{I})C = \mathbf{0},$$

lo que implica que

$$|\hat{H} - E\mathbb{I}| = 0$$

Si el conjunto de determinantes $\{\Phi_k\}$, no se hubiesen tomado ortonormalizados, no se produciría ninguna pérdida de generalidad, salvo que ahora las ecuaciones seculares a resolver serían:

$$(\hat{H} - ES)C = \mathbf{0} \quad / S_{kl} = \langle \Phi_k | \Phi_l \rangle$$

,

1.3.2. Expresión de los elementos de matriz, las reglas de Slater.

Tenemos que cada vector de base del espacio de Fock de dimensión n que forma la función de onda Ψ viene dado por:

$$\Phi_k = D_k = \frac{1}{(n!)^{1/2}} |\varphi_{1_k}(x_1) \varphi_{2_k}(x_2) \cdots \varphi_{n_k}(x_n)| = \hat{\mathcal{A}} \varphi_{1_k}(x_1) \varphi_{2_k}(x_2) \cdots \varphi_{n_k}(x_n)$$

$$\text{con } \hat{\mathcal{A}} = (n!)^{-1/2} \sum_p (-1)^p \hat{P}_p$$

Este antisimetrizador tiene las siguientes propiedades:

- Idempotencia: $\hat{\mathcal{A}}^2 = \hat{\mathcal{A}}\hat{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{A}}$
- Hermiticidad: $\hat{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{A}}^+$
- Conmuta con \hat{H} : $[\hat{\mathcal{A}}, \hat{H}] = \mathbf{0}$

A los vectores del espacio de Fock de dimensión 1 se les denomina *espín-orbitales*, y se suelen escribir como producto de una parte espacial y otra de espín:

$$\varphi(x_j) = \varphi(\vec{r}_j, s_j) = \phi(\vec{r}_j) \eta(s_j)$$

$$\varphi(x_j) \rightarrow \phi(x_j) = \phi(\vec{r}_j) \eta\left(\frac{1}{2}\right) = \phi(\vec{r}_j) \alpha$$

$$\varphi(x_j) \rightarrow \overline{\phi(x_j)} = \phi(\vec{r}_j) \eta\left(-\frac{1}{2}\right) = \phi(\vec{r}_j) \beta$$

Si usamos una base de espín orbitales ortonormal, cuando se utilizan dos determinantes de Slater para calcular el valor esperado de \hat{H} , nos encontramos con las cuatro posibilidades siguientes (**Reglas de Condon-Slater**, ver el Pilar, página 330, o el Levine):

1. D_k y D_l no difieren en ningún espín-orbital, entonces $D_k = D_l$.
2. D_k y D_l difieren en un solo espín orbital, $\varphi_{j_k}(x_j) \neq \varphi_{j_l}(x_j)$

3. D_k y D_l difieren en dos espín-orbitales, $\varphi_{j_k}(x_j) \neq \varphi_{j_l}(x_j)$ y $\varphi_{i_k}(x_i) \neq \varphi_{i_l}(x_i)$
4. D_k y D_l difieren en más de dos espín-orbitales. Entonces, dado que en los elementos de matriz que utilizamos, sólo se consideran pares de electrones, los elementos asociados a estos determinantes, serán nulos.

Veamos que pasa con cada uno de los tres primeros casos:

1- $D_k = D_l$:

$$\begin{aligned} H_{kk} &= \langle D_k | \hat{H} D_k \rangle = \langle \hat{A} \varphi_{1_k}^*(x_1) \varphi_{2_k}^*(x_2) \cdots \varphi_{n_k}^*(x_n) | \hat{H} | \hat{A} \varphi_{1_k}(x_1) \varphi_{2_k}(x_2) \cdots \varphi_{n_k}(x_n) \rangle = \\ &= \langle \hat{A}^2 \varphi_{1_k}^*(x_1) \varphi_{2_k}^*(x_2) \cdots \varphi_{n_k}^*(x_n) | \hat{H} | \varphi_{1_k}(x_1) \varphi_{2_k}(x_2) \cdots \varphi_{n_k}(x_n) \rangle = \\ &= \langle \hat{A} \varphi_{1_k}^*(x_1) \varphi_{2_k}^*(x_2) \cdots \varphi_{n_k}^*(x_n) | \hat{H} | \varphi_{1_k}(x_1) \varphi_{2_k}(x_2) \cdots \varphi_{n_k}(x_n) \rangle = \\ &= \sum_P (-1)^P \langle P \varphi_{1_k}^*(x_1) \varphi_{2_k}^*(x_2) \cdots \varphi_{n_k}^*(x_n) | \hat{H} | \varphi_{1_k}(x_1) \varphi_{2_k}(x_2) \cdots \varphi_{n_k}(x_n) \rangle \end{aligned}$$

Dado que

$$\hat{H} = \sum_i^n \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \hat{g}(i, j)$$

con

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \quad \text{y} \quad \hat{g}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}$$

tendremos:

$$\begin{aligned} H_{kk} &= \sum_P (-1)^P \langle P \varphi_{1_k}^*(x_1) \varphi_{2_k}^*(x_2) \cdots \varphi_{n_k}^*(x_n) | \sum_i h(i) | \varphi_{1_k}(x_1) \varphi_{2_k}(x_2) \cdots \varphi_{n_k}(x_n) \rangle + \\ &= \frac{1}{2} \sum_P (-1)^P \langle P \varphi_{1_k}^*(x_1) \varphi_{2_k}^*(x_2) \cdots \varphi_{n_k}^*(x_n) | \sum_{ij} g(i, j) | \varphi_{1_k}(x_1) \varphi_{2_k}(x_2) \cdots \varphi_{n_k}(x_n) \rangle = \\ &= \sum_i^n \sum_P (-1)^P P^* \langle \varphi_{1_k}^*(x_1) | \varphi_{1_k}(x_1) \rangle \langle \varphi_{2_k}^*(x_2) | \varphi_{2_k}(x_2) \rangle \cdots \langle \varphi_{i_k}^*(x_i) | h(i) | \varphi_{i_k}(x_i) \rangle \cdots \\ &= \langle \varphi_{n_k}^*(x_n) \varphi_{n_k}(x_n) \rangle + \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_P (-1)^P P^* \langle \varphi_{1_k}^*(x_1) | \varphi_{1_k}(x_1) \rangle \langle \varphi_{2_k}^*(x_2) | \varphi_{2_k}(x_2) \rangle \cdots \\ &= \langle \varphi_{i_k}^*(x_i) \varphi_{j_k}^*(x_j) | g(i, j) | \varphi_{i_k}(x_i) \varphi_{j_k}(x_j) \rangle \cdots \langle \varphi_{n_k}^*(x_n) \varphi_{n_k}(x_n) \rangle \end{aligned}$$

Cada permutación que provoque la aparición de una integral $\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle_{n \neq m}$ será nula, por lo que:

$$H_{kk} = \sum_i^n \langle \varphi_{i_k}^*(x_i) | h(i) | \varphi_{i_k}(x_i) \rangle +$$

$$\frac{1}{2} \sum'_{ij} [\langle \varphi_{i_k}^*(1) \varphi_{j_k}^*(2) | g(1,2) | \varphi_{i_k}(1) \varphi_{j_k}(2) \rangle - \langle \varphi_{i_k}^*(1) \varphi_{j_k}^*(2) | g(1,2) | \varphi_{j_k}(1) \varphi_{i_k}(2) \rangle]$$

La integral :

$$\langle \varphi_p(1) \varphi_q(2) | g | \varphi_p(1) \varphi_q(2) \rangle = \langle pq | pq \rangle = (\varphi_p(1) \varphi_p(1) | g | \varphi_q(2) \varphi_q(2)) = (pp | qq)$$

Y ya la conocemos como *integral de Coulomb*, y su forma explicita es:

$$\langle pq | pq \rangle = \int dv_1 \int dv_2 \frac{\varphi_p^*(1) \varphi_p(1) \varphi_q^*(2) \varphi_q(2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

que representa la repulsión entre dos cargas asociadas a los orbitales φ_p y φ_q .

Esta integral, aparece muchas veces como:

$$\langle pq | pq \rangle = \int dv_1 \varphi_p^*(1) \hat{J}_q(1) \varphi_p(1) = \langle p | \hat{J}_q | p \rangle$$

donde

$$\hat{J}_q = \int dv_2 \frac{\varphi_q^*(2) \varphi_q(2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

es el *operador de Coulomb*.

$$\hat{J}_q \varphi_p(1) = \int dv_2 \frac{\varphi_q^*(2) \varphi_q(2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_p(1)$$

La otra integral:

$$\langle \varphi_p(1) \varphi_q(2) | g | \varphi_q(1) \varphi_p(2) \rangle = \langle pq | qp \rangle = (\varphi_p(1) \varphi_q(1) | g | \varphi_q(2) \varphi_p(2)) = (pq | qp)$$

recibe el nombre de *integral de Intercambio* ya que:

$$\langle pq | qp \rangle = \int dv_1 \int dv_2 \frac{\varphi_p^*(1) \varphi_q(1) \varphi_q^*(2) \varphi_p(2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

y representa la repulsión entre dos cargas que se están intercambiando entre los orbitales φ_p y φ_q .

Se puede definir, en forma análoga, el *operador de intercambio*:

$$\langle pq | qp \rangle = \langle p | \hat{K}_q | p \rangle$$

con

$$\hat{K}_q \varphi_p(1) = \int dv_2 \frac{\varphi_q^*(2) \varphi_p(2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_q(1)$$

Y así, podemos escribir:

$$H_{kk} = \sum_i^n \langle \varphi_{i_k} | \hat{h}_i + \frac{1}{2} \hat{G} | \varphi_{i_k} \rangle$$

$$\text{con } \hat{G} = \sum_j (\hat{J}_{jk} - \hat{K}_{jk})$$

Notar como el término de intercambio aparece como una consecuencia de la antisimetría, y por lo tanto, como una característica de los fermiones. Aunque representa una contribución debida a las repulsiones entre distribuciones de carga, su aportación al término H_{kk} , dado que aparece restando, tiende a estabilizar la energía.

2- D_k, D_l ($\varphi_{m_k} \neq \varphi_{m_l}$) :

Si los dos determinantes (D_k y D_l) difieren en un espín-orbital ($\varphi_{m_k} \neq \varphi_{m_l}$). Si se actúa en forma análoga, considerando que $\varphi_{m_k} \neq \varphi_{m_l}$, con $D_k \rightarrow \varphi_{m_k} \neq D_l \rightarrow \varphi_{m_l}$, se llega a (Ver pág. 330 del Pilar):

$$H_{kl} = \langle \varphi_{m_k} | h | \varphi_{m_l} \rangle + \sum_{i \neq m} [\langle \varphi_{i_k} \varphi_{m_k} | g | \varphi_{i_k} \varphi_{m_l} \rangle - \langle \varphi_{i_k} \varphi_{m_k} | g | \varphi_{m_l} \varphi_{i_k} \rangle]$$

3- D_k y D_l ($\varphi_{m_k} \neq \varphi_{m_l}$ y $\varphi_{m'_k} \neq \varphi_{m'_l}$) :

En el caso de que esos dos determinantes (D_k y D_l) difieran en dos espín-orbitales ($\varphi_{m_k} \neq \varphi_{m_l}$ y $\varphi_{m'_k} \neq \varphi_{m'_l}$), sólo tendremos:

$$H_{kl} = \langle D_k | \hat{H} | D_l \rangle = \langle \varphi_{m_k} \varphi_{m'_k} | g | \varphi_{m_l} \varphi_{m'_l} \rangle - \langle \varphi_{m_k} \varphi_{m'_k} | g | \varphi_{m'_l} \varphi_{m_l} \rangle$$

Si conociésemos una base de espín-orbitales, de acuerdo con lo visto, podemos calcular todos los elementos de matriz no nulos de la representación de Hamiltoniano y para definir completamente la energía, sólo precisaríamos conocer los coeficientes de la expansión $\{C_k\}$, que se podrían obtener, junto a las energías, a través de la resolución de su ecuación secular.

1.4. Matrices de densidad

Sabemos que el valor esperado de cualquier operador se puede obtener de :

$$\begin{aligned} \langle \hat{Q} \rangle &= \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_n) \hat{Q} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 \cdots dx_n = \\ &\int \hat{Q} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \Psi^*(x'_1, x'_2, \dots, x'_n) dx_1 \cdots dx_n \end{aligned}$$

haciendo hincapié en el hecho de que el operador sólo actúa sobre las variables sin acentuar.

Si tenemos un operador que involucra a m variables, $m \leq n$ podemos escribir:

$$\begin{aligned} \langle \hat{Q}(x_1 \cdots x_m) \rangle &= \int \hat{Q} \Psi(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_n) \Psi^*(x'_1, \dots, x'_m, x_{m+1}, \dots, x_n) dx_1 \cdots dx_n = \\ &\int dx_1 \cdots dx_m \hat{Q} \int \Psi(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_n) \Psi^*(x'_1, \dots, x'_m, x_{m+1}, \dots, x_n) dx_{m+1} \cdots dx_n = \\ &\int dx_1 \cdots dx_m \hat{Q}(x_1 \cdots x_m) F_m(x_1, \dots, x_m; x'_1, \dots, x'_m) \end{aligned}$$

con

$$F_m(x_1, \dots, x_m; x'_1, \dots, x'_m) = \int dx_{m+1} \dots dx_n \Psi(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_n) \Psi^*(x'_1, \dots, x'_m, x_{m+1}, \dots, x_n)$$

Pues esta función F_m está relacionada con la **matriz de densidad de orden m** , que se define como:

$$\Gamma_m(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{m}; \mathbf{1}', \dots, \mathbf{m}') = \binom{n}{m} \int dx_{m+1} \dots dx_n \Psi^*(x'_1, \dots, x'_m, x_{m+1}, \dots, x_n) \Psi(x_1, \dots, x_n)$$

donde $\binom{n}{m}$ son las combinaciones de n elementos tomados de m en m

$$\binom{n}{m} = \frac{n!}{m! \cdot (n-m)!}$$

Existe una relación jerárquica entre las matrices de densidad, según su orden:

$$\Gamma_m(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{m}; \mathbf{1}', \dots, \mathbf{m}') = \frac{\binom{n}{m}}{\binom{n}{m+1}} \int dx_{m+1} \Gamma_{m+1}(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{m}, \mathbf{m}+1; \mathbf{1}', \dots, \mathbf{m}', \mathbf{m}+1)$$

$$\Gamma_m(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{m}; \mathbf{1}', \dots, \mathbf{m}') = \frac{m+1}{n-m} \int dx_{m+1} \Gamma_{m+1}(\mathbf{1}, \dots, \mathbf{m}, \mathbf{m}+1; \mathbf{1}', \dots, \mathbf{m}', \mathbf{m}+1)$$

Dado que nuestros operadores son mono y bielectrónicos, en Química Cuántica, las matrices de densidad que nos interesan son las de **primer** y **segundo orden**:

$$\Gamma_1(x; x') = n \int \Psi^*(1', 2, \dots, n) \Psi(1, 2, \dots, n) dx_2, \dots, dx_n$$

$$\Gamma_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \frac{n(n-1)}{2} \int \Psi^*(1', 2', \dots, n) \Psi(1, 2, \dots, n) dx_3, \dots, dx_n$$

(Ver las distintas normalizaciones de Löwdin y McWeeny, en pág. 15 y 16 de tesis de Jose María³)

y tendremos que:

$$\Gamma_1(x; x') = \frac{2}{(n-1)} \int \Gamma_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) dx_2$$

Lógicamente podemos asociar las matrices de densidad con las funciones de donde provengan (Ψ_K):

$$\Gamma_m(K|x_1, \dots, x_m; x'_1, \dots, x'_m) \leftrightarrow$$

$$\binom{n}{m} \int \Psi_K^*(x'_1, x'_2, \dots, x'_m, \dots, x_n) \Psi_K(x_1, \dots, x_n) dx_{m+1} \dots dx_n$$

Y también podemos hablar de las *matrices de densidad de transición de m partículas*

³Este es el criterio de normalización de Löwdin ($\frac{n(n-1)}{2}$), el otro es el de McWeeny ($n(n-1)$), que es el que utiliza en su libro

entre los dos estados Ψ_K y Ψ_L :

$$\Gamma_m(KL|x_1, \dots, x_m; x'_1, \dots, x'_m) = \binom{n}{m} \int \Psi_K(x_1, x_2, \dots, x_m, \dots, x_n) \Psi_L^*(x'_1, x'_2, \dots, x'_m, \dots, x_n) dx_{m+1} \dots dx_n$$

La matriz densidad con $x_j = x'_j$ es la matriz densidad diagonal.

1.4.1. Interpretación probabilística de las matrices de densidad

A partir de lo visto, tendremos que los elementos diagonales integrados:

$$\int \Gamma_1(x_1; x_1) dx_1 = n$$

$$\int \Gamma_2(x_1, x_2; x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \frac{n(n-1)}{2}$$

Es decir, $\Gamma_1(x_1; x_1)$ integra al número de electrones y su valor en cada punto se puede interpretar como la probabilidad de encontrar el electrón en el elemento de volumen $d\mathbf{x}$ centrado en \mathbf{x} . Así, $\Gamma_1(x_1; x_1)$ representa la densidad de electrones del sistema en el punto x_1 , donde x_1 implica las coordenadas espaciales y de espín.

$$\rho(x_1) = \Gamma_1(x_1; x_1)$$

Análogamente, la $\Gamma_2(x_1, x_2; x_1, x_2)$ integra al número de parejas posibles de electrones:

$$\int \Gamma_2(x_1, x_2; x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \frac{n(n-1)}{2}$$

y tiene el sentido de una densidad de pares.

$$\rho_2(x_1, x_2) = \Gamma_2(x_1, x_2; x_1, x_2)$$

1.4.2. Matrices de densidad sin espín

¿Cual será la densidad de electrones en un volumen diferencial $d\mathbf{r}$ o la densidad de par en $d\mathbf{r}_1$ y $d\mathbf{r}_2$, independientemente del espín que puedan tener los electrones? La respuesta son las matrices de densidad sin espín.

$$P_1(r_1; r'_1) = \int \Gamma_1(x_1; x'_1)|_{s_1=s'_1} ds_1$$

$$P_2(r_1, r_2; r'_1, r'_2) = \int \Gamma_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) \left| \begin{array}{l} s_1 = s'_1 \\ s_2 = s'_2 \end{array} \right. ds_1 ds_2$$

Recordemos que

$$\varphi_j(\mathbf{x}_j) = \phi_j(\mathbf{r}_j)\eta(\mathbf{s}_j)$$

y que

$$\int \alpha^*(\mathbf{s})\alpha(\mathbf{s})d\mathbf{s} = \int \beta^*(\mathbf{s})\beta(\mathbf{s})d\mathbf{s} = 1$$

$$\int \alpha^*(\mathbf{s})\beta(\mathbf{s})d\mathbf{s} = \int \beta^*(\mathbf{s})\alpha(\mathbf{s})d\mathbf{s} = 0$$

Habitualmente se descomponen las matrices de densidad en sus componentes de espín:

$$\Gamma_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = P_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\alpha(\mathbf{s})\alpha^*(\mathbf{s}') + P_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\beta(\mathbf{s})\beta^*(\mathbf{s}') + P_1^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\alpha(\mathbf{s})\beta^*(\mathbf{s}') + P_1^{\beta\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\beta(\mathbf{s})\alpha^*(\mathbf{s}')$$

y dada la ortogonalidad de las funciones de espín:

$$P_1(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = P_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + P_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

Y se puede definir la matriz densidad de espín como la diferencia entre

$$Q_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = P_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - P_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

Respecto a la matriz de densidad de segundo orden, sin espín, tendremos:

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = P_2^{\alpha\alpha, \alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) + P_2^{\beta\beta, \beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) + P_2^{\alpha\beta, \alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) + P_2^{\beta\alpha, \beta\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$$

1.4.3. Matrices de densidad para un determinante de Slater.

Si definimos:

$$\Gamma_m(1, \dots, m; 1', \dots, m') = \binom{n}{m} \int d\mathbf{x}_{m+1} \dots d\mathbf{x}_n D^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_m, \mathbf{x}_{m+1}, \dots, \mathbf{x}_n) D(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)$$

y considerando que se cumplen las reglas de Slater, se llega a que:

$$\Gamma_1(\mathbf{x}; \mathbf{x}') = \sum_{j=1}^n \varphi_j(\mathbf{x})\varphi_j^*(\mathbf{x}')$$

y

$$\Gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n [\varphi_j(\mathbf{x}_1)\varphi_k(\mathbf{x}_2)\varphi_j^*(\mathbf{x}'_1)\varphi_k^*(\mathbf{x}'_2) - \varphi_j(\mathbf{x}_1)\varphi_k(\mathbf{x}_2)\varphi_k^*(\mathbf{x}'_1)\varphi_j^*(\mathbf{x}'_2)]$$

donde $\varphi_i(\mathbf{x}_i)$ son espín-orbitales.

Y la expresión de la energía será:

$$E = \int \hat{h}(\vec{r})\Gamma_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}')_{\mathbf{x}'=\mathbf{x}}d\mathbf{x} + \int \hat{g}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \Big|_{\substack{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2}} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

Además, para un determinante, se puede escribir la siguiente relación entre las matrices de densidad de primer y segundo orden:

$$\Gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = \Gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)\Gamma_1(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_2) - \Gamma_1(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_1)\Gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_2)$$

donde

$$\Gamma_1(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}'_l) = \sum_{j=1}^n \varphi_j(\mathbf{x}_k)\varphi_j^*(\mathbf{x}'_l)$$

1.5. Correlación electrónica

Si escribimos la matriz de densidad de segundo orden sin espín en $\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_2$, tendremos:

$$P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P_2^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + P_2^{\beta\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + P_2^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + P_2^{\beta\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Y para un determinante de Slater,

$$P_2^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_j^{\alpha} \sum_k^{\alpha} \{ \phi_j(\vec{r}_1)\phi_k(\vec{r}_2)\phi_j^*(\vec{r}_1)\phi_k^*(\vec{r}_2) - \phi_k(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2)\phi_j^*(\vec{r}_1)\phi_k^*(\vec{r}_2) \}$$

$$P_2^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_j^{\alpha} \sum_k^{\beta} \{ \phi_j(\vec{r}_1)\phi_k(\vec{r}_2)\phi_j^*(\vec{r}_1)\phi_k^*(\vec{r}_2) \}$$

y otras similares para $P_2^{\beta\beta}$ y $P_2^{\beta\alpha}$

Dado que:

$$P_1(\mathbf{r}) = P_1^{\alpha}(\mathbf{r}) + P_1^{\beta}(\mathbf{r}) = \sum_j^{\alpha} \phi_j(\mathbf{r})\phi_j^*(\mathbf{r}') + \sum_j^{\beta} \phi_j(\mathbf{r})\phi_j^*(\mathbf{r}')$$

Se puede escribir:

$$P_2^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P_1^{\alpha}(\mathbf{r}_1)P_1^{\alpha}(\mathbf{r}_2) - P_1^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)P_1^{\alpha\alpha}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

y

$$P_2^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P_1^{\alpha}(\mathbf{r}_1)P_1^{\beta}(\mathbf{r}_2)$$

de estas expresiones se deduce que la probabilidad de encontrar un electrón con espín α en \mathbf{r}_1 y otro de espín β en \mathbf{r}_2 , es igual al producto de las dos probabilidades por separado. Por otro lado la probabilidad de encontrar simultáneamente a dos electrones con espines iguales, para un determinante de Slater, es algo ya conocido:

$$\lim_{\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2} P_2^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lim_{\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2} P_2^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$$

Así, la función de probabilidad para un determinante de Slater posee un hueco, llamado **hueco de Fermi**.

Lógicamente, la función probabilidad exacta, construida a partir de combinaciones lineales de determinantes de Slater, poseerá dicho hueco de Fermi.

A esta correlación entre el movimiento de un par de electrones del mismo espín, se le conoce como **correlación de Fermi**, o **correlación de intercambio**.

Aún tenemos otro tipo de energía de correlación, la que no considera un determinante de Slater para dos electrones de distinto espín, que estaría relacionada con el hueco de Coulomb, y que es la contribución más importante a la Energía de correlación.

Sin embargo, el concepto de energía de correlación es más amplio, Löwdin 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 ya visto 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. Método Variacional. Aproximación del campo autoconsistente

Más conocido como modelo o método Hartree-Fock. Consiste en aproximar la función de onda como un determinante de Slater y hacer que éste sea el que tenga la menor energía entre todos los posibles determinantes que se puedan construir considerando las mismas condiciones de contorno.

Para ello se aplica el método variacional a la expresión de la energía asociada a un determinante de Slater, normalizado:

$$E = \langle D | \hat{H} | D \rangle$$

El valor mínimo E_0 se alcanzará para D_0 y será tal que

$$E_0 \geq E_{exacta}$$

Comencemos a aplicar el método variacional sobre

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

siendo Ψ una función de onda genérica normalizada.

En primer lugar, existe una restricción en la función de onda, y es que es de cuadrado integrable, o lo equivalente, que está normalizada. Es por esto que de los posibles parámetros de los que dependa dicha función \mathbf{n} , tendremos uno menos, $(\mathbf{n} - \mathbf{1})$, que serán independientes $(\mathbf{n} - \mathbf{1})$. La forma de considerar esta restricción es a partir de hacer que

$$\delta E = 0 \quad \text{estando sometido a que } \delta \langle \Psi | \Psi \rangle = 0$$

Y la forma de considerar conjuntamente estas dos condiciones es por medio de lo que se denomina *método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange*:

Se construye la función:

$$\mathcal{L}(c_1, c_2, \dots, \lambda) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \lambda (\langle \Psi | \Psi \rangle - 1)$$

y se calcula

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_k} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, n - 1$$

No es preciso que $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_n} = 0$, pero como tenemos la indeterminación del parámetro λ , podemos elegir dicho *multiplicador* para que lo sea y tendremos que

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_k} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, n - 1, n$$

Si lo expresamos genéricamente, tendremos que

$$\delta \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \lambda \delta \langle \Psi | \Psi \rangle = \delta E - \lambda \delta \langle \Psi | \Psi \rangle = 0$$

$$\delta \langle \Psi | \hat{H} - \lambda | \Psi \rangle = 0$$

y dado que lo que se permite variar es la función de onda:

$$\langle \delta \Psi | \hat{H} - \lambda | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} - \lambda | \delta \Psi \rangle = 0$$

Como $\delta \Psi$ es arbitraria, la puedo cambiar por $i\delta \Psi$, y se cumple que:

$$-i \langle \delta \Psi | \hat{H} - \lambda | \Psi \rangle + i \langle \Psi | \hat{H} - \lambda | \delta \Psi \rangle = 0$$

que si se multiplica por i :

$$\langle \delta \Psi | \hat{H} - \lambda | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} - \lambda | \delta \Psi \rangle = 0,$$

por lo que

$$\boxed{\langle \delta \Psi | \hat{H} - \lambda | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} - \lambda | \delta \Psi \rangle = 0}$$

Que es la condición de extremo que se tiene que verificar.

¿Que implicaciones tiene esto?, pues que $\hat{H} - \lambda|\Psi\rangle$ produce funciones que son ortogonales a $|\delta\Psi\rangle$.

Y si $\{|\Psi\rangle\}$ es un conjunto completo, entonces $|\delta\Psi\rangle$ pertenece al mismo espacio y para que siempre sea cero, se debe verificar

$$\langle \delta\Psi | \hat{H} - \lambda | \Psi \rangle = 0 \Rightarrow | \hat{H} - \lambda | \Psi \rangle = 0$$

lo que lleva a

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \lambda|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

Y si se ha aplicado el método variacional sobre el conjunto de todas las posibles funciones de onda, que incluye la exacta, entonces $E = E_0$.

1.6.1. Ecuaciones de Hartree-Fock

Veamos el caso en que mi función es sólo un determinante, es decir

$$\Phi \equiv D = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)\cdots\varphi_n(x_n)|,$$

donde $\{|\varphi_i\rangle\}$ es un conjunto espín orbitales. La variación de D en función de las variaciones de los espín-orbitales vendrá dada en función de

$$\varphi_j(x_j) \longrightarrow \varphi_j(x_j) + \delta\varphi_j(x_j)$$

y entonces:

$$\begin{aligned} D + \delta D &= \frac{1}{\sqrt{n!}} |[\varphi_1(x_1) + \delta\varphi_1(x_1)][\varphi_2(x_2) + \delta\varphi_2(x_2)] \cdots [\varphi_n(x_n) + \delta\varphi_n(x_n)]| = \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} |\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)\cdots\varphi_n(x_n)| + \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^n |\varphi_1(x_1)\cdots\delta\varphi_i(x_i)\cdots\varphi_n(x_n)| + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^n \sum_j^n |\varphi_1(x_1)\cdots\delta\varphi_i(x_i)\cdots\delta\varphi_j(x_j)\cdots\varphi_n(x_n)| + \dots \end{aligned}$$

Dado que δ es un infinitésimo, cualquier potencia de δ se puede tomar como $\delta^n = 0$, siempre que $n > 1$, con lo que

$$\delta D \approx \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^n |\varphi_1(x_1)\cdots\delta\varphi_i(x_i)\cdots\varphi_n(x_n)|$$

Y si $\{\varphi_i\}$ constituye un conjunto completo:

$$\delta\varphi_i(x_i) = \sum_m g_{mi} |\varphi_m(x_i)\rangle$$

y sustituyendo:

$$\delta D(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^n \sum_m^n g_{mi} |\varphi_1(x_1) \cdots \varphi_m(x_i) \cdots \varphi_n(x_n)|$$

Pero si $m \leq n$ su contribución a $\delta D(x_1, x_2, \dots, x_n)$ será un determinante con dos columnas iguales y será cero, por lo que

$$\delta D(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^n \sum_{m>n} g_{mi} |\varphi_1(x_1) \cdots \varphi_m(x_i) \cdots \varphi_n(x_n)|$$

Y reescribiendo la condición de extremo:

$$\langle \delta \Phi | \hat{H} - \lambda | \Phi \rangle = 0$$

$$\sum_i^n \sum_{m>n} g_{mi} \langle D_i^m(x_1, x_2, \dots, x_n) | \hat{H} - \lambda | D(x_1, x_2, \dots, x_n) \rangle = 0$$

donde D_i^m es el determinante que se construye sustituyendo en D el espín-orbital φ_i por el φ_m , que no aparecía en D .

Dado que g_{mi} son coeficientes arbitrarios que, en general serán distintos de cero, se deberá satisfacer:

$$\langle D_i^m(x_1, x_2, \dots, x_n) | \hat{H} - \lambda | D(x_1, x_2, \dots, x_n) \rangle = 0 \text{ para todo } i \leq n, m > n$$

Y considerando lo que hemos visto para los elementos del Hamiltoniano para determinantes que diferían en un espín-orbital, tendremos:

$$\langle \varphi_m | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \sum_{j \neq i}^n (\langle \varphi_j \varphi_m | \hat{g} | \varphi_j \varphi_i \rangle - \langle \varphi_m \varphi_j | \hat{g} | \varphi_j \varphi_i \rangle) = 0$$

o escrito en forma más compacta:

$$\langle \varphi_m | \hat{F}_i | \varphi_i \rangle = 0, \text{ para todo } i \leq n \text{ y } m > n$$

donde \hat{F}_i es el operador de Fock:

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_{j \neq i}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) = \hat{h}_i + \hat{G}_i$$

Si consideramos que $\hat{F}_i | \varphi_i \rangle$ es un operador que actúa sobre una función para darnos otra función, esta se podrá construir como combinación lineal del conjunto completo de funciones:

$$\hat{F}_i | \varphi_i \rangle = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} | \varphi_j \rangle \Rightarrow \varepsilon_{ij} = \langle \varphi_j | \hat{F}_i | \varphi_i \rangle$$

Y ésta es la expresión más general de las **ecuaciones de Hartree-Fock**.

Teorema de Brillouin:

La relación obtenida precedentemente:

$$\langle D_i^m(x_1, x_2, \dots, x_n) | \hat{H} | D(x_1, x_2, \dots, x_n) \rangle = 0 \quad \forall i \leq n, \forall m > n$$

recibe el nombre de **Teorema de Brillouin generalizado**, que establece que cualquier monoexcitación relativa al mejor determinante (variacionalmente hablando) no interacciona con este, o dicho de otra forma: El determinante optimizado variacionalmente no interacciona con sus monoexcitaciones.

Si ahora volvemos a las expresiones de las matrices de densidad de primer orden para un determinante de Slater:

$$\Gamma_1(x; x') = \sum_{j=1}^n \varphi_j(x) \varphi_j^*(x')$$

podemos escribir

$$\sum_k^n J_k \varphi_j(x_1) = \sum_k^n \int \frac{dx_2}{r_{12}} \varphi_k^*(x_2) \varphi_k(x_2) \varphi_j(x_1) = \int \frac{dx_2}{r_{12}} \Gamma_1(x_2; x_2') \varphi_j(x_1)$$

$$\sum_k^n K_k \varphi_j(x_1) = \sum_k^n \int \frac{dx_2}{r_{12}} \varphi_k^*(x_2) \varphi_k(x_1) \varphi_j(x_2) = \int \frac{dx_2}{r_{12}} \Gamma_1(x_1; x_2') \varphi_j(x_2)$$

Luego, como se puede ver, el operador de Fock (\hat{F}) y la energía Hartree-Fock, se pueden escribir en función de la matriz de densidad de primer orden de un determinante de Slater.

Y si la matriz de densidad es invariante respecto a una determinada transformación de espín-orbitales, el operador de Fock también lo será:

Supongamos que tenemos otro conjunto de espín-orbitales $\{\varphi'(x_i)\}$, relacionados con el anterior conjunto $\{\varphi(x_i)\}$ por la transformación unitaria:

$$\{\varphi'(x_i)\} = \{\varphi(x_i)\} \mathbb{U}$$

siendo \mathbb{U} una matriz unitaria (Una matriz \mathbb{A} es unitaria si su inversa es su adjunta, $\mathbb{A}^{-1} = \mathbb{A}^+$), entonces, si escribimos matricialmente la matriz de densidad:

$$\Gamma_1(x_1; x_1') = \sum_{j=1}^n \varphi_j(x_1) \varphi_j^*(x_1') = \{\varphi(x_1)\} \{\varphi(x_1')\}^+$$

y

$$\Gamma_1'(x_1; x_1') = \{\varphi'(x_1)\} \{\varphi'(x_1')\}^+ = \{\varphi(x_1)\} \mathbb{U} \mathbb{U}^+ \{\varphi(x_1')\}^+ = \Gamma_1(x_1; x_1')$$

Por lo que $\Gamma_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1)$ es invariante frente a una transformación unitaria de los n -espín orbitales, y también lo serán las ecuaciones de Hartree-Fock.

Si escribimos la ecuación de Fock en forma más general:

$$\hat{F}|\varphi_i\rangle = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij}|\varphi_j\rangle \quad \forall j \leq n \quad \Rightarrow \quad \hat{F}\{\varphi\} = \{\varphi\}\mathbb{E}$$

donde \mathbb{E} es una matriz correspondiente a los coeficientes ε_{ij} .

Y podemos aplicar una transformación unitaria a $\{\varphi\}$ que haga que \mathbb{E} sea diagonal:

$$\{\varphi'\} = \{\varphi\}\mathbb{U}, \quad \{\varphi\} = \{\varphi'\}\mathbb{U}^+,$$

se cumplirá que

$$\hat{F}\{\varphi'\}\mathbb{U}^+ = \{\varphi'\}\mathbb{U}^+\mathbb{E}$$

y

$$\hat{F}\{\varphi'\} = \{\varphi'\}\mathbb{E}' \quad \text{con} \quad \mathbb{E}' = \mathbb{U}^+\mathbb{E}\mathbb{U}$$

Y, como hemos dicho, podemos elegir aquella transformación unitaria que haga que \mathbb{E}' sea diagonal, con lo cual:

$$\hat{F}\{\varphi_j\} = \varepsilon_j\{\varphi_j\} \text{ para todo } j \leq n$$

que son las ecuaciones de Fock escritas en forma canónica, y que se han obtenido usando las propiedades de que \hat{F} es invariante a una transformación unitaria de los espín-orbitales y \mathbb{E} es una matriz hermítica.

Partiendo de la condición:

$$\langle D_j^a | \hat{H} | D \rangle = 0$$

habríamos llegado, por razonamientos análogos, a que

$$\hat{F}\{\varphi_m\} = \varepsilon_m\{\varphi_m\} \quad \forall m > n$$

y se podría escribir

$$\hat{F}\{\varphi_k\} = \varepsilon_k\{\varphi_k\} \quad \forall k$$

Supongamos que estamos trabajando con una base de espín-orbitales con $m > n$, la resolución de

$$\hat{F}\{\varphi\}_m = \{\varphi\}_m\mathbb{E}$$

nos proporcionará m espín-autovalores y m autovalores, de los cuales n corresponden a los presentes en el determinante que minimiza $\langle D | \hat{H} | D \rangle$. Los otros $m - n$ formarán un subespacio complementario, conocido como subespacio de espín-orbitales virtuales.

Los n espín-orbitales seleccionados serán aquellos que están asociados a los ε_j más bajos.

Con este conjunto de n espín-orbitales y usando la primera regla de Slater, podemos escribir:

$$E_D = \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \left(\langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i \rangle \right) = \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i | \hat{h} + \frac{1}{2} \hat{G} | \varphi_i \rangle =$$

Pero:

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i | \hat{F} | \varphi_i \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i | \hat{h} + \hat{G} | \varphi_i \rangle =$$

por lo que

$$E_D = \sum_{i=1}^n \left(\varepsilon_i - \frac{1}{2} \langle \varphi_i | \hat{G} | \varphi_i \rangle \right)$$

1.7. El operador HF para la parte espacial de $\Phi \equiv D$

1.7.1. Capas cerradas

Consideremos la función determinantal donde todos sus orbitales estén doblemente ocupados, es decir la misma parte espacial aparece dos veces, una para un espín α y otra de espín β .

La ecuación de autovalores se reduce a :

$$\{\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i\} \quad \forall i$$

con

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{n/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

y su energía vendrá dada por la expresión:

$$E_D = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} \left[2 \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i \rangle \right]$$

o

$$E_D = \sum_{i=1}^{n/2} 2\varepsilon_i^0 + \sum_{i=1}^{n/2} \langle \phi_i | \sum_{j=1}^{n/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) | \phi_i \rangle$$

1.7.2. Relación entre espín electrónico y determinantes de Slater

Como ya hemos dicho, tenemos la forma del espín-orbital :

$$\varphi_i(\mathbf{x}) = \phi_i(\mathbf{r})\eta_i(s)$$

Y podremos escribir un determinante de Slater, o una combinación de varios determinantes, con la siguiente expresión:

$$D(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \sum_k^n \Phi_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \omega_k(s_1, \dots, s_n)$$

Y dado que el hamiltoniano en consideración no actúa sobre el espín y que :

$$[\hat{H}, S_z] = 0; \quad [\hat{H}, S^2] = 0; \quad [S^2, S_z] = 0$$

podemos obtener funciones que sean autofunciones comunes de los tres operadores:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \Omega(s_1, \dots, s_n)$$

donde

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = E\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (1.23)$$

$$\hat{S}^2\Omega(s_1, \dots, s_n) = S(S+1)\Omega(s_1, \dots, s_n) \quad (1.24)$$

$$\hat{S}_z\Omega(s_1, \dots, s_n) = M_s\Omega(s_1, \dots, s_n) \quad (1.25)$$

El valor de S implica una degeneración $g = 2S + 1$, que son los posibles valores propios de M_s .

También sabemos que la componente z de un vector \vec{S} es:

$$\hat{S}_z = \sum_{i=1}^n \hat{S}_{zi}$$

donde \hat{S}_{zi} es el operador \hat{S}_z que actúa sobre el i -ésimo electrón.

Y además, los operadores de espín totales satisfacen las condiciones de los operadores de espín:

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hat{S}_z \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hat{S}_x \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hat{S}_y$$

Así mismo, recordáis la expresión de los operadores escalera:

$$\hat{S}^{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$$

que satisfacen las propiedades:

$$\hat{S}^{\pm}\Omega_{SM} = [(S \pm M_s + 1)(S \mp M_s)]^{1/2}\Omega_{SM \pm 1}$$

y con ayuda de los cuales podemos escribir:

$$\hat{S}^2 = \hat{S}^+\hat{S}^- - \hat{S}_z + \hat{S}_z^2 = \hat{S}^-\hat{S}^+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2$$

Con todo esto, es fácil comprobar que un determinante de Slater siempre es función propia de \hat{S}_z , cumpliendo:

$$\hat{S}_z D(x_1, x_2, \dots, x_n) = M_s D(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

con

$$M_s = \sum_{i=1}^n m_{si} = \frac{1}{2}(n_{\alpha} - n_{\beta})$$

donde n_{α} y n_{β} son el número de electrones α y β respectivamente.

Pero, en general, **un determinante de Slater no tiene por qué ser función propia de \hat{S}^2** :

$$\hat{S}^2 D(x_1, x_2, \dots, x_n) = \text{ó} \neq S(S+1) D(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Reincidiendo, los determinantes de Slater son autofunciones de \hat{S}_z , pero no lo son, en general, de \hat{S}^2 .

Cuando trabajamos con el hamiltoniano electrostático, sin considerar interacciones con campos externos ni las interacciones entre momentos, podemos considerar que no se modifica el espín.

Por otra parte, los estados estacionarios de la naturaleza son estados puros, así, en espectroscopia, los estados se clasifican por símbolos en los que aparece, para los átomos, tanto el momento angular del estado, como su momento de espín:

$${}^1S_0, {}^2P_{\frac{1}{2}}, {}^3D_1, \dots$$

(también aparece un subíndice que indica una composición específica de los momentos de espín y angular).

Estos estados puros deberán ser autofunciones de \hat{S}^2 y de \hat{S}_z , con sus valores específicos de S y M , por lo que un determinante de Slater, en general, no será el adecuado para representar un estado puro, por lo que se puede escribir

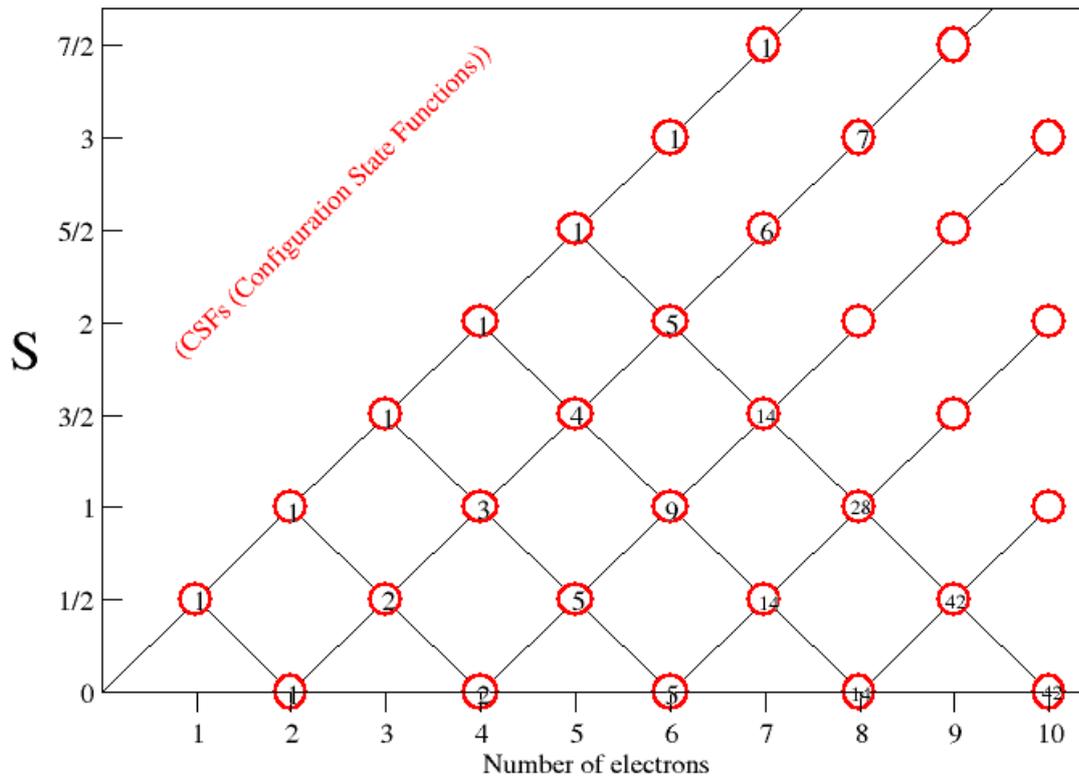
$$\hat{S}^2 D(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_i \sum_{\lambda} C_i \Phi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \sigma_{\lambda} \Omega_{\lambda}(s_1, \dots, s_n)$$

con

$$\hat{S}_z \sum_{\lambda} \sigma_{\lambda} \Omega_{\lambda}(s_1, \dots, s_n) = M_s \sum_{\lambda} \sigma_{\lambda} \Omega_{\lambda}(s_1, \dots, s_n)$$

Es decir, un determinante de Slater representará, en general, una mezcla de estados de espín, todos ellos con el mismo valor de M_s

Una forma de predecir el número de estados de espín que se pueden obtener con n electrones (en los valores de los círculos), consiste en estudiar lo que se conoce como diagrama de ramas, en el que se representan los posibles estados de espín, frente al número de electrones. (Ver pág. 68 de McWeeny o pág. 288 del Pilar)



En él, se agrupan en la misma escala del eje de las y los posibles estados de espín y en las abscisas el número de electrones, en orden creciente. Se traza una primera diagonal partiendo de cero, y otras paralelas que parten de los números pares de electrones, de donde parten otras rectas perpendiculares a las anteriores diagonales.

Así se obtiene una cuadrícula, donde cada punto de intersección coincide con un valor de S y el número de intersecciones sobre un valor de n proporciona el número de estados puros de espín que se pueden construir. Por ejemplo con $n = 6$, podemos construir los estados puros de espín con valores S igual a $0, 1, 2, 3$.

Con un sólo electrón, se puede construir un doblete ($2S + 1 = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$)

Y para construir un estado, se puede hacer por una o varias vías, por ejemplo, con tres electrones, el doblete, se puede alcanzar por dos vías, a partir del singulete con dos electrones o desde el triplete de dos electrones, sin embargo, el cuadruplete, sólo se puede alcanzar por una vía de crecimiento a partir del triplete con dos electrones.

Dado que un determinante de Slater incluye todos los posibles estados de S compatibles con el M_s asociado a dicho determinante, podemos construir un operador algebraico que extraiga la mezcla que sea estado puro de \hat{S}^2 , con el valor de S deseado. (**Es un proyector de espín**).

Un operador de este tipo es, por ejemplo, el operador:

$$\hat{O}_k = \prod_{j \neq k} \left(\frac{\hat{S}^2 - j(j+1)}{k(k+1) - j(j+1)} \right)$$

donde j y k son posibles valores de S .

Considerando que

$$\hat{S}^2 \Omega = (M^2 + \frac{1}{2}n)\Omega + \sum_{i,j} \Omega_{ij}$$

donde n es el número de electrones y Ω_{ij} se obtiene por el intercambio de η_i por η_j , siempre que $\eta_i \neq \eta_j$.

Por ejemplo, en el caso de tres electrones, tendremos el producto de espines ($\alpha\beta\alpha$) (es decir $\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)$). De acuerdo con el diagrama de ramas, con tres electrones podremos obtener dobletes y cuadrupletes. Si deseamos obtener una función que represente a un doblete puro, es decir eliminar el cuadruplete, tomaremos:

$$\hat{O}_{1/2}(\alpha\beta\alpha) = \frac{\hat{S}^2 - \frac{3}{2}(\frac{3}{2} + 1)}{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) - \frac{3}{2}(\frac{3}{2} + 1)}(\alpha\beta\alpha) = \frac{\hat{S}^2 - \frac{15}{4}}{-3}(\alpha\beta\alpha) =$$

como

$$\hat{S}^2(\alpha\beta\alpha) = \left(\frac{1}{4} + \frac{3}{2}\right)(\alpha\beta\alpha) + (\beta\alpha\alpha) + (\alpha\alpha\beta) = \frac{7}{4}(\alpha\beta\alpha) + (\beta\alpha\alpha) + (\alpha\alpha\beta)$$

$$\hat{O}_{1/2}(\alpha\beta\alpha) = \frac{1}{3}\left(2(\alpha\beta\alpha) - (\beta\alpha\alpha) - (\alpha\alpha\beta)\right)$$

por lo que se puede afirmar que

$$\Omega(s_1, s_2, s_3) = \frac{1}{3}\left(2(\alpha\beta\alpha) - (\beta\alpha\alpha) - (\alpha\alpha\beta)\right)$$

representa un estado puro de espín con $S = \frac{1}{2}$ y $M_s = \frac{1}{2}$.

Igual lo podríamos hacer para obtener un estado puro de espín, con $S = \frac{3}{2}$ y $M_s = \frac{1}{2}$.

$$\hat{O}_{3/2}(\alpha\beta\alpha) = \frac{\hat{S}^2 - \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)}{\frac{3}{2}(\frac{3}{2} + 1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)}(\alpha\beta\alpha) = \frac{\hat{S}^2 - \frac{3}{4}}{3}(\alpha\beta\alpha) =$$

y

$$\hat{S}^2(\alpha\beta\alpha) = \frac{7}{4}(\alpha\beta\alpha) + (\beta\alpha\alpha) + (\alpha\alpha\beta)$$

$$\hat{O}_{3/2}(\alpha\beta\alpha) = \frac{1}{3}\left(\frac{7}{4}(\alpha\beta\alpha) + (\beta\alpha\alpha) + (\alpha\alpha\beta) - \frac{3}{4}(\alpha\beta\alpha)\right)$$

Y así tendríamos la función:

$$\Omega_{3/2}(s_1, s_2, s_3) = \frac{1}{3}\left(2(\alpha\beta\alpha) + (\beta\alpha\alpha) + (\alpha\alpha\beta)\right)$$

que representa un estado puro de espín con $S = \frac{3}{2}$ y $M_s = \frac{1}{2}$.

Se puede concluir que, en general, un estado puro se podrá aproximar por una mínima combinación lineal de determinantes de Slater, con coeficientes de combinación fijados en función del espín representado (CSF, Funciones de configuraciones de estado). Veamos unos ejemplos:

1. Un determinante de la forma $\phi_1^\alpha \phi_2^\beta$:

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} |\phi_1^\alpha \phi_2^\beta| = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1^\alpha(1)\phi_2^\beta(2) - \phi_2^\beta(1)\phi_1^\alpha(2)]$$

$$\hat{S}_z D_1 = M_s D_1 = 0 D_1 \Rightarrow M_s = 0 \quad \hat{S}^2(\alpha\beta) = (0+1)\alpha\beta + \beta\alpha$$

$$\hat{S}^2 D_1 \neq S(S+1)D_1$$

Este determinante no representa un estado puro de espín y recibe el nombre de *no restringido* (UHF)

2. Un determinante como $\phi_1^\alpha \phi_2^\alpha$:

$$D_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} |\phi_1^\alpha \phi_2^\alpha| = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1^\alpha \phi_2^\alpha - \phi_2^\alpha \phi_1^\alpha] \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\hat{S}_z D_2 = M_s D_2 = 1 D_2 \Rightarrow M_s = 1 \quad \hat{S}^2(\alpha\alpha) = (1+1)\alpha\alpha = 2\alpha\alpha$$

$$\hat{S}^2 D_2 = S(S+1)D_2 \Rightarrow S = 1$$

Es un estado puro de espín, y representa a la componente de $M_s = 1$ del triplete.

3. El anterior pero con β :

$$D_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} |\phi_1^\beta \phi_2^\beta| = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1^\beta \phi_2^\beta - \phi_2^\beta \phi_1^\beta] \beta(1)\beta(2)$$

$$\hat{S}_z D_3 = M_s D_3 = -1 D_3 \Rightarrow M_s = -1$$

$$\hat{S}^2 D_3 = S(S+1)D_3 \Rightarrow S = 1$$

Es un estado puro de espín, y representa a la componente de $M_s = -1$ del triplete.

4. El determinante $\phi_1^\beta \phi_2^\alpha$:

$$D_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} |\phi_1^\beta \phi_2^\alpha| = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1^\beta(1)\phi_2^\alpha(2) - \phi_2^\alpha(1)\phi_1^\beta(2)]$$

$$\hat{S}_z D_4 = M_s D_4 = 0 D_4 \Rightarrow M_s = 0$$

$$\hat{S}^2 D_4 \neq S(S+1)D_4$$

es análogo al primer caso y tampoco representa un estado puro de espín, como en el caso primero.

5. Si combinamos D_1 y D_4 , tenemos dos posibles combinaciones lineales:

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (D_1 - D_4) = \frac{1}{2} [\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_2(1)\phi_1(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

que satisfice

$$\hat{S}_z \Phi_1 = 0 \Phi_1 \Rightarrow M_s = 0 \quad \hat{S}^2 \Phi_1 = (0 + 1)(\alpha\beta - \beta\alpha) + (\beta\alpha - \alpha\beta) = 0$$

$$\hat{S}^2 \Phi_1 = S(S + 1)D\Phi_1 \Rightarrow S = 0$$

y representa un singlete.

También podríamos haber aplicado el proyector al producto $\alpha\beta$ para obtener un singlete:

$$\hat{O}_0(\alpha\beta) = \frac{\hat{S}^2 - 2}{-2}(\alpha\beta)$$

$$\hat{S}^2(\alpha\beta) = (\alpha\beta + \beta\alpha)$$

y

$$\hat{O}_0(\alpha\beta) = \frac{1}{2}(\alpha\beta - \beta\alpha)$$

con lo que

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_1 - D_4)$$

La otra combinación la obtendremos aplicando el proyector del triplete a $\alpha\beta$:

$$\hat{O}_1(\alpha\beta) = \frac{\hat{S}^2}{2}(\alpha\beta)$$

$$\hat{S}^2(\alpha\beta) = \alpha\beta + \beta\alpha$$

y

$$\hat{O}_1(\alpha\beta) = \frac{1}{2}[\alpha\beta + \beta\alpha]$$

con lo que

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_1 + D_4)$$

que es función pura de espín con $S = 1$ y $M_s = 0$ y representa la tercera componente del triplete.

6. El determinante capa cerrada:

$$D_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}|\phi_1^\alpha \phi_1^\beta| = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 \phi_1 [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

y satisfice:

$$\hat{S}_z D_5 = 0 D_5 \Rightarrow M_s = 0$$

$$\hat{S}^2 D_5 = S(S + 1)D_5 \Rightarrow S = 0$$

representa un singlete y recibe el nombre de determinante de capa cerrada, con los orbitales doblemente ocupados, o restringidos (RHF).

7. Veamos, para acabar:

$$D_6 = \frac{1}{\sqrt{3!}} |\phi_1^\alpha \phi_1^\beta \phi_2^\alpha|$$

Pues se puede comprobar que

$$\hat{S}_z D_6 = \frac{1}{2} D_6 \Rightarrow M_s = \frac{1}{2}$$

$$\hat{S}^2 D_6 = S(S+1) D_6 \Rightarrow S = \frac{1}{2}$$

Es uno de los dos estados dobles, el otro sería el correspondiente a $M_s = -\frac{1}{2}$.

Un determinante de este tipo es restringido de capa abierta (ROHF).

Los casos denominados RHF, UHF y ROHF, se pueden optimizar variacionalmente en la teoría Hartree-Fock.

1.7.3. Ecuaciones SCF sin espín

A partir de la expresión de las ecuaciones canónicas:

$$\{\hat{F}(i)|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle\}$$

con

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i))$$

y sustituyendo el espín-orbital $|\varphi_i\rangle$ por $|\phi_i\rangle|\eta_i\rangle$, se puede hacer:

$$\{\hat{F}|\phi_i(1)\rangle|\eta_i(1)\rangle = \varepsilon_i|\phi_i(1)\rangle|\eta_i(1)\rangle\}$$

con

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^n \left(\hat{J}_j \langle \eta_j(2) \eta_j(2) \rangle - \hat{K}_j \langle \eta_{j \leftrightarrow i}(2) \eta_{j \leftrightarrow i}(2) \rangle \right)$$

donde claramente \hat{F} depende del espín sobre el que actúa.

Premultiplicando la ecuación de autovalores por $\langle \eta_i(1) |$, podemos obtener finalmente:

$$\{\mathbf{F}^{(\eta_i)}|\phi_i\rangle = \varepsilon_i|\phi_i\rangle\}$$

con

$$\mathbf{F}^{(\eta_i)} = \hat{h} + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j \delta_{\eta_j \eta_i})$$

con los operadores \hat{J}_j y \hat{K}_j definidos en función de los orbitales (no de los espín-orbitales):

$$\hat{J}_j = \int \frac{\phi_j(\vec{r}_2)\phi_j(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2$$

$$\hat{K}_j \phi_i(\vec{r}_1) = \phi_j(\vec{r}_1) \int \frac{\phi_j(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2$$

Y si consideramos que sólo hay dos funciones de espín (α y β) podremos escribir finalmente:

$$\left\{ \hat{F}^\alpha \phi_i^\alpha \right\} = \left\{ \varepsilon_i^\alpha \phi_i^\alpha \right\} \quad \left\{ \hat{F}^\beta \phi_i^\beta \right\} = \left\{ \varepsilon_i^\beta \phi_i^\beta \right\}$$

con

$$\hat{F}^{\alpha(\beta)} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{m_\alpha(m_\beta)} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) + \sum_{l=1}^{m_\beta(m_\alpha)} \hat{J}_l$$

Que forman las ecuaciones UHF (Unrestricted Hartree-Fock). Su solución implica dos conjuntos de soluciones independientes, una para los espines α y otra para los β , pero que se han de resolver simultáneamente, mediante un proceso iterativo que consta de los siguientes pasos:

1. Se eligen dos conjuntos de orbitales de prueba, para cada espín.
2. Con esos orbitales se construyen los operadores de Fock para las partes α y β .
3. Se resuelven las ecuaciones

$$\hat{F}^{\alpha,\beta} \{ |\phi_i^{\alpha,\beta} \rangle \} = \{ |\phi_i^{\alpha,\beta} \rangle \} \varepsilon^{\alpha,\beta}$$

4. Con los nuevos orbitales se calcula la energía y se obtienen los nuevos operadores $\hat{F}^{\alpha(\beta)}$
5. Se repite el ciclo tantas veces como sea necesario para que la diferencia entre las energías de dos ciclos consecutivos sea menor que una cantidad prefijada.

Los orbitales que se obtienen mediante este procedimiento reciben el nombre de autoconsistentes, como el procedimiento, que se denomina SCF (Self Consistent Field), dado que el campo que actúa sobre el electrón en la ecuación HF se ha alcanzado de forma autoconsistente.

La forma de la ecuación de autovalores garantiza que dentro de cada subconjunto (α , o β) de orbitales, estos sean ortogonales. Sin embargo, los orbitales de un conjunto no tienen por que ser ortogonales a los del otro (y no lo son), ya que la única condición que se puso inicialmente es que los espín-orbitales fuesen ortogonales, y esta condición se satisface automáticamente para pares de orbitales de distinto subconjunto, dado que

$$\langle \alpha | \beta \rangle = |\beta \rangle \langle \alpha| = 0$$

Como consecuencia de lo anterior, la energía UHF es la menor que se puede obtener dentro de la teoría HF, ya que el número de restricciones es el mínimo. Además, el determinante UHF será autofunción de \hat{S}_z con $M_s = \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta)$, pero no lo será de \hat{S}^2 .

Supongamos ahora que se tiene un número par de electrones, formando una capa cerrada, es decir que cada orbital está doblemente ocupado. En este caso, es fácil verificar por inspección sobre las ecuaciones UHF, que será satisfecha una única ecuación HF para la parte espacial

$$\hat{F}\phi_i\rangle = \varepsilon_i|\phi_i\rangle$$

con

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{n/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

Estas ecuaciones reciben el nombre de RHF. El determinante RHF representa un estado singlete ($\mathbf{M}_s = \mathbf{0}$ y $\mathbf{S} = \mathbf{0}$).

En el caso de capas que no cierran completamente (dobletes, singletes excitados, tripletes, ...) se pueden escribir ecuaciones HF tales que determinados orbitales estén vinculados por relaciones tales como ortogonalidad, de forma que la solución represente un estado puro de espín (\mathbf{M}_s y \mathbf{S} bien definidos).

En este caso nos encontramos con ecuaciones ROHF (Restricted Open shell Hartree-Fock).

En general, como las soluciones ROHF incorporan más vínculos que las UHF, poseen menos grados de libertad y proporcionan una energía mayor que la UHF.

Existen diversas formulaciones de las ecuaciones ROHF, que si bien deben proporcionar la misma energía SCF final, no proporcionan los mismos autovectores y autovalores, por lo que puede ser problemática su utilización en cálculos en que intervengan dichos orbitales o sus energías.

Según el GAMESS,

La matriz de Fock en la base de los orbitales moleculares (MO), tiene la forma:

| | | | |
|---------|-----------------|-------|-----------------|
| | closed | open | virtual |
| closed | F_2 | F_b | $(F_a + F_b)/2$ |
| open | F_b | F_1 | F_a |
| virtual | $(F_a + F_b)/2$ | F_a | F_0 |

donde F_a y F_b son las usuales matrices de Fock α y β de cualquier cálculo UHF. Los bloques diagonales del operador de Fock, para los espacios con doble, simple y sin ocupación, se pueden escribir como:

$$F_2 = A_{cc} \cdot F_a + B_{cc} \cdot F_b$$

$$F_1 = A_{oo} \cdot F_a + B_{oo} \cdot F_b$$

$$F_0 = A_{vv} \cdot F_a + B_{vv} \cdot F_b$$

Existen varias posibles opciones de los coeficientes canónicos que solucionan las ecuaciones de Fock, la más utilizada es la de Roothaan :

La elección de los bloques no diagonales es arbitraria, y ROHF converge cuando dichos bloques tienden a cero. Sin embargo, la elección exacta de estos bloques puede tener un efecto sobre la velocidad de convergencia. Esta elección también afecta a los coeficientes de los MO, y a las energías orbitales, ya que las diferentes opciones producen diferentes orbitales canónicos dentro de los tres subespacios. Todos los métodos, sin embargo, van a dar la misma energía total, gradientes y hessianos y funciones de onda totales.

1.8. La aproximación LCAO. Ecuaciones de Roothaan-Hall.

Siempre es posible escribir un orbital como una combinación de un conjunto de funciones de base. Cuando el orbital se refiere a una molécula y las funciones de base son orbitales atómicos centrados en los átomos de la molécula, la aproximación se conoce como MO-LCAO (Molecular Orbital-Linear Combination of Atomic Orbitals)

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}(\vec{r})$$

Y trabajando con una base de orbitales atómicos de dimensión $m > n$, tendremos m autovalores ϵ y una matriz $m \times n$ de coeficientes C . Cada una de las columnas de esta matriz agrupará a la representación de un OM en la base de los OAs. Habrá por tanto n columnas representando a los n OMs ocupados en el determinante de Slater que minimiza la energía y $m - n$ columnas representando los OMs virtuales.

Volviendo a la aproximación CLOA (LCAO), tendremos que si $\{\chi_{\mu}(\vec{r})\}$ es un conjunto completo de funciones de base, cada orbital se puede expandir como:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}(\vec{r}) = \{\chi\} C_i \quad C_i = \begin{bmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \cdot \\ \cdot \\ C_{mi} \end{bmatrix}$$

$$\{\chi\} = \{\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m\} \quad (\text{matriz } m \times 1)$$

donde el conjunto completo se ha truncado un número finito m

$$\{\phi\} = \{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m\} \quad (\text{matriz } m \times 1)$$

$$C = \{C_1, C_2, \dots, C_m\} \quad (\text{matriz } m \times 1), \text{ en realidad, de } m \times m$$

Y

$$F^{\eta} \{\phi^{\eta}\} = \{\phi^{\eta}\} \epsilon \rightarrow F^{\eta} \{\chi\} C^{\eta} = \{\chi\} C^{\eta} \epsilon$$

$$\{F^{\eta}|\chi_1\rangle, F^{\eta}|\chi_2\rangle, \dots, F^{\eta}|\chi_m\rangle\} C^{\eta} = \{\chi\} C^{\eta} \epsilon$$

y premultiplicando por $\{\chi\}^+$ tendremos:

$$\begin{bmatrix} \langle \chi_1 | \\ \langle \chi_2 | \\ \cdot \\ \cdot \\ \langle \chi_m | \end{bmatrix} [F^{\eta}|\chi_1\rangle, F^{\eta}|\chi_2\rangle, \dots, F^{\eta}|\chi_m\rangle] C^{\eta} =$$

$$\begin{bmatrix} \langle \chi_1 | F^{\eta} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_1 | F^{\eta} | \chi_2 \rangle & \dots & \langle \chi_1 | F^{\eta} | \chi_m \rangle \\ \langle \chi_2 | F^{\eta} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_2 | F^{\eta} | \chi_2 \rangle & \dots & \langle \chi_2 | F^{\eta} | \chi_m \rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle \chi_m | F^{\eta} | \chi_1 \rangle & \langle \chi_m | F^{\eta} | \chi_2 \rangle & \dots & \langle \chi_m | F^{\eta} | \chi_m \rangle \end{bmatrix} C^{\eta} = \{\chi\}^+ \{\chi\} C^{\eta} \epsilon$$

Que son las conocidas como **ecuaciones de Roothaan**:

$$\mathbb{F}^\eta \mathbb{C}^\eta = \mathbb{S} \mathbb{C}^\eta \boldsymbol{\epsilon}$$

cuya solución es la del determinante secular:

$$|\mathbb{F}^\eta - \mathbb{S} \boldsymbol{\epsilon}| = 0$$

con $F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{F} | \chi_\nu \rangle$ y $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$

1.8.1. Desarrollo de un cálculo *ab initio*.

Se suele ortogonalizar la base por medio de la inversa de la raíz cuadrada de la matriz de solapamiento:

$$\mathbb{S}^{-1/2} \mathbb{S} \mathbb{S}^{-1/2} = \mathbb{S}^{-1/2} \mathbb{S}^{1/2} = \mathbb{I}$$

y nos quedaría, la ecuación de Roothaan transformada:

$$\mathbb{S}^{-1/2} \mathbb{F} \mathbb{S}^{-1/2} \mathbb{C}' = \mathbb{C}' \boldsymbol{\epsilon} \quad \mathbb{F}' \mathbb{C}' = \mathbb{C}' \boldsymbol{\epsilon}$$

con

$$\mathbb{C}' = \mathbb{S}^{1/2} \mathbb{C} \quad \mathbb{C} = \mathbb{S}^{-1/2} \mathbb{C}'$$

cuya solución para \mathbb{C}' vendrá dada por diagonalizar $\mathbb{F}' = \mathbb{S}^{-1/2} \mathbb{F} \mathbb{S}^{-1/2}$

Estas son las soluciones **canónicas**.

Finalmente, los elementos del operador de Fock en función de la base atómica, vendrá escrito como:

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \mathbf{h} + \sum_j (\mathbf{a} \hat{J}_j - \mathbf{b} \hat{K}_j) | \chi_\nu \rangle =$$

donde \mathbf{a} y \mathbf{b} son coeficientes cuyo valor vendrá fijado por la aproximación utilizada (RHF, UHF, ROHF).

y recordamos que

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_\mu C_{\mu i} \chi_\mu(\vec{r})$$

tendremos que

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \mathbf{h} | \chi_\nu \rangle + \sum_j \sum_\sigma \sum_\lambda C_{\sigma j}^* C_{\lambda j} \left(\mathbf{a} \langle \chi_\mu \chi_\sigma | \chi_\nu \chi_\lambda \rangle - \mathbf{b} \langle \chi_\mu \chi_\sigma | \chi_\lambda \chi_\nu \rangle \right)$$

Y los siguientes tipos de integrales en la base atómica:

1. Energía cinética

$$T_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} \langle \chi_\mu | \nabla^2 | \chi_\nu \rangle = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} \chi_\mu^*(\vec{r}) \nabla^2 \chi_\nu(\vec{r})$$

2. Atracción nuclear

$$V_{\mu\nu}^Z = -Z \langle \chi_\mu | \frac{1}{|\vec{r}_Z - \vec{r}|} | \chi_\nu \rangle = -Z \int d\vec{r} \frac{\chi_\mu^*(\vec{r}) \chi_\nu(\vec{r})}{|\vec{r}_Z - \vec{r}|}$$

3. Recubrimiento

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \int d\vec{r} \chi_\mu^*(\vec{r}) \chi_\nu(\vec{r})$$

4. Bielectrónicas

$$\langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\sigma \chi_\rho \rangle = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\chi_\mu^*(1) \chi_\nu^*(2) \chi_\sigma(1) \chi_\rho(2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

1.9. Funciones de base

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

Pero claro ahora nos ha planteado otros problemas:

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

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

<https://www.basissetexchange.org>

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

| | | | |
|-----------------|----------|-------------|---------------------|
| STO-2G | 3-21G | 4-31G | 6-31G |
| STO-3G | 3-21++G | 4-22GSP | 6-31++G |
| STO-6G | 3-21G* | | 6-31G* |
| STO-3G* | 3-21++G* | | 6-31G** |
| | 3-21GSP | | 6-31+G* |
| | | | 6-31++G* |
| | | | 6-31++G** |
| | | | 6-31G(3df, 3pd) |
| | | | 6-311G |
| | | | 6-311G* |
| | | | 6-311G** |
| | | | 6-311+G* |
| | | | 6-311++G** |
| | | | 6-311++G(2d, 2p) |
| | | | 6-311G(2df, 2pd) |
| | | | 6-311++G(3df, 3pd) |
| MINI (Huzinaga) | cc-pVDZ | aug-cc-pVDZ | aug-cc-pVDZ Diffuse |
| MINI (Scaled) | cc-pVTZ | aug-cc-pVTZ | aug-cc-pVTZ Diffuse |
| MIDI (Huzinaga) | cc-pVQZ | aug-cc-pVQZ | aug-cc-pVQZ Diffuse |
| MIDI! | cc-pV5Z | aug-cc-pV5Z | aug-cc-pV5Z Diffuse |
| | cc-pV6Z | aug-cc-pV6Z | aug-cc-pV6Z Diffuse |
| | pV6Z | aug-pV7Z | aug-pV7Z Diffuse |

| | | | |
|--------------------------------|---------------|---------------|----------|
| pV7Z | aug-cc-pCVDZ | d-aug-cc-pVDZ | Diffuse |
| | aug-cc-pCVTZ | d-aug-cc-pVTZ | Diffuse |
| | aug-cc-pCVQZ | d-aug-cc-pVQZ | Diffuse |
| | aug-cc-pCV5Z | d-aug-cc-pV5Z | Diffuse |
| | d-aug-cc-pVDZ | d-aug-cc-pV6Z | Diffuse |
| | d-aug-cc-pVTZ | | |
| | d-aug-cc-pVQZ | | |
| | d-aug-cc-pV5Z | | |
| | d-aug-cc-pV6Z | | |
| NASA Ames ANO | | | |
| Roos Augmented Double Zeta ANO | | | |
| Roos Augmented Triple Zeta ANO | | | |
| Partridge Uncontr. 1 | | | |
| Partridge Uncontr. 3 | | | |
| Ahlrichs VDZ | Def2-SV(P) | | |
| Ahlrichs pVDZ | Def2-SVP | | |
| Ahlrichs VTZ | Def2-SVPD | | |
| Ahlrichs TZV | Def2-TZVP | VPP | VPD VPPD |
| | Def2-QZVP | VPP | VPD VPPD |

Pseudopotenciales:

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

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

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

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

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

1.9.1. Funciones de base STO

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

$$\varphi_{i\lambda\alpha} = \sum_{p=1}^m \chi_{p\lambda\alpha} C_{i\lambda p} \quad (1.26)$$

donde λ y α son las especies y subespecies de simetría. Los STO se escriben como:

$$\chi_{p\lambda\alpha}(r, \theta, \varphi) = \mathcal{N}(n_{\lambda p}, \xi_{\lambda p}) r^{n_{\lambda p}-1} e^{-\xi_{\lambda p} r} Y_{\lambda\alpha}(\theta, \varphi) \quad (1.27)$$

$$\mathcal{N}(n_{\lambda p}, \xi_{\lambda p}) = [(2n_{\lambda p})!]^{-\frac{1}{2}} (2\xi_{\lambda p})^{n_{\lambda p} + \frac{1}{2}} \quad (1.28)$$

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

Clementi y Roetti[12] han escrito unas tablas con un amplio conjunto de funciones de base STO para los sistemas Litio-Kriptón, y McLean[13] la ha ampliado hasta el Radón (en 1976 Serafín Fraga publicó sus datos atómicos[14]).

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

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

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

1.9.2. Funciones de base GTO

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

El producto de dos funciones GTO centradas en dos puntos del espacio diferentes (A y B), se puede reducir a una combinación lineal de GTO's centradas en un punto del segmento que une A y B. Esto hace que las integrales moleculares se reduzcan como máximo a integrales de dos centros (Ver el apéndice A de ref [1]).

$$g_{1s} = e^{-\alpha(r-R_A)^2} \quad (1.29)$$

$$g'_{1s} = e^{-\beta(r-R_B)^2} \quad (1.30)$$

$$g_{1s}g'_{1s} = K e^{-(\alpha+\beta)(r-R_P)^2} \quad (1.31)$$

donde

$$K = e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}|R_A-R_B|^2} \quad R_P = \frac{\alpha R_A + \beta R_B}{\alpha + \beta} \quad (1.32)$$

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

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

$$\chi_{p\lambda\alpha}(r, \theta, \varphi) = \mathcal{N}(n_{p\lambda}, \xi_{p\lambda}) r^{n_{p\lambda}-1} e^{-\xi_{p\lambda} r^2} Y_{\lambda\alpha}(\theta, \varphi) \quad (1.33)$$

$$\mathcal{N}(n_{p\lambda}, \xi_{p\lambda}) = 2^{n_{p\lambda}+1} [(2n_{p\lambda} - 1)!!] (2\pi)^{-\frac{1}{4}} (\xi_{p\lambda})^{\frac{2n_{p\lambda}+1}{4}} \quad (1.34)$$

y⁴

$$\chi_{plmn}(x, y, z) = \mathcal{N}(l, \xi_p) \mathcal{N}(m, \xi_p) \mathcal{N}(n, \xi_p) x^l y^m z^n e^{-\xi_p r^2} \quad (1.35)$$

$$\mathcal{N}(k, \xi) = [(2k - 1)!!]^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \xi_p^{\frac{2k+1}{4}} \quad (1.36)$$

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

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

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

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

Hay dos esquemas de contracción el de **contracción segmentada**, en el que las primitivas solo están presentes en una contraída, y el de **contracción general**, en el que la base contraída es una base mínima en que todas las funciones base son una combinación lineal de todas las primitivas pertenecientes a la misma simetría; este

⁴($2n!! = 2.4.6...2n = 2^n n!$) ($(2n - 1)!! = 1.3.5...(2n - 1)$)

último esquema reproduce exactamente los resultados de la base primitiva. (Ver página 197 de ref. [15]).

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

Bases del tipo STO-NG

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

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

```

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

```

Bases N-21G y N-31G

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

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

Bases extendidas

También tenemos en este grupo un notable conjunto debido a Pople, y se las suele denominar añadiendo ** si se extiende el conjunto de funciones de base con funciones de polarización, y ++ si se añaden funciones difusas. Se denominan funciones de polarización a aquellas que tienen una simetría superior a la precisa por la base mínima

de un átomo, p.e. para el H sería una función p, para Li-F una función d, etc. Los exponentes de estas funciones se obtienen de cálculos sobre moléculas sencillas.

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

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

Un ejemplo de estas bases es la siguiente:

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

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

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

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

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

**

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

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

**

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

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

| | | | | |
|----|-----|-------------|------------|-------------|
| P | 4-S | | -340.71878 | |
| S | 3-P | -397.502849 | -397.50490 | -397.643967 |
| Cl | 2-P | -459.477185 | -459.48207 | |
| Ar | 1-S | -526.806925 | -526.81751 | |
| K | 2-S | -599.149036 | -599.16479 | |

**

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

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

Y para el átomo de Oxígeno:

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

```

D  1  1.00
      1.29200000      1.00000000
D  1  1.00
      0.32250000      1.00000000
F  1  1.00
      1.40000000      1.00000000
SP 1  1.00
      0.08450000      1.00000000      1.00000000
****

```

Bases de Huzinaga y Dunning

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

Sus características se centran en:

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

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

Basis Set Library Information on: MIDI (Huzinaga)

Huzinaga MIDI Split Valence Basis

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

**

MIDI Atomic Energies

| | | ROHF | |
|--------|-------------|------------------|--|
| State | UHF (noneq) | HF Limit (equiv) | |
| ----- | ----- | ----- | |
| H 2-S | -0.496979 | -0.50000 | |
| He 1-S | -2.835679 | -2.86168 | |
| Li 2-S | -7.380802 | -7.43273 | |
| Be 1-S | -14.481992 | -14.57302 | |
| B 2-P | -24.383095 | -24.52906 | |
| C 3-P | -37.467717 | -37.68862 | |
| N 4-S | -54.086483 | -54.40094 | |
| O 3-P | -74.367846 | -74.80940 | |
| F 2-P | -98.812816 | -99.40935 | |

| | | | |
|----|-----|-------------|------------|
| Ne | 1-S | -127.762410 | -128.54710 |
| Al | 2-P | -240.558511 | -241.87671 |
| Si | 3-P | -287.343571 | -288.85436 |
| P | 4-S | -339.028352 | -340.71878 |
| S | 3-P | -395.557114 | -397.50490 |
| Cl | 2-P | -457.289836 | -459.48207 |
| K | 2-S | -596.424812 | -599.16479 |

Bases cc-pVXZ

De Dunning son las funciones de base **cc-pVXZ** o conjuntos de funciones consistentes para correlación y polarización en la capa de valencia X-Zeta, que van desde la Doble a la 6Z (para el H, hasta la 8Z).

Basis Set Library Information on: cc-pVTZ

Correlation Consistent Polarized Valence Double Zeta (cc-pVTZ) Basis

```
!
! BASIS="cc-pVTZ"
!Elements                      References
!-----                      -
! H      : T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. 90, 1007 (1989).
! He     : D.E. Woon and T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. 100, 2975 (1994).
! Li - Ne: T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. 90, 1007 (1989).
! Na - Mg: D.E. Woon and T.H. Dunning, Jr. (to be published)
! Al - Ar: D.E. Woon and T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. 98, 1358 (1993).
! Ca     : J. Koput and K.A. Peterson, J. Phys. Chem. A, 106, 9595 (2002).
```

**

La idea básica que subyace a los conjuntos de bases coherentes con la correlación es que las funciones que aportan aproximadamente la misma cantidad de energía de correlación deben agruparse al considerar qué mezcla de funciones base s,p,d,.. etc. Para el hidrógeno los exponentes de polarización fueron determinados optimizándolos en el nivel SD-CI para el hidrógeno molecular en su estado básico.

Los exponentes (s,p) para el B - Ne se optimizaron en cálculos Hartree-Fock atómicos en el estado fundamental.

Los exponentes de polarización fueron optimizados en el nivel SD-CI.

**

Obsérvese que los conjuntos de bases Ga - Kr están pensados para su uso con un núcleo congelado de 14 orbitales

i.e. (1s,2s,2px,2py,2pz,3s,3px,3py,3pz,3d(z²),3d(x²-y²),3dxy,3dxz,3dyz) orbitales atómicos.

Este no es el valor por defecto en Gaussian, que mantiene activo el espacio 3d

**

cc-pVTZ Atomic Energies

| | | | |
|-------|-------------|----------------|------------|
| | CCSD(noneq) | CCSD(T)(noneq) | CCSDT |
| | UHF | UHF | UHF |
| State | Froz. core | Froz. core | Froz. core |

| | | | | | |
|----|-------|--------------|---------------|-----------------|------------|
| H | 2-S | -0.499810 | -0.499810 | -0.499810 | |
| He | 1-S | NA | NA | NA | |
| Li | 2-S | -7.432702 | -7.432702 | -7.4327021 | |
| Be | 1-S | -14.618427 | -14.618427 | NA | |
| B | 2-P | -24.596786 | -24.598101 | -24.5985207 | |
| C | 3-P | -37.778726 | -37.780762 | -37.7812254 | |
| N | 4-S | -54.512431 | -54.514707 | -54.5150275 | |
| O | 3-P | -74.971050 | -74.973962 | -74.9742518 | |
| F | 2-P | -99.616770 | -99.620361 | -99.6205396 | |
| Ne | 1-S | -128.798208 | -128.802454 | NA | |
| Na | 2-S | -161.858036 | -161.858036 | NA | |
| Mg | 1-S | -199.647077 | -199.647077 | NA | |
| Al | 2-P | NA | NA | NA | |
| Si | 3-P | -288.930676 | -288.933123 | -288.9338669 | |
| P | 4-S | -340.817237 | -340.821020 | -340.8217855 | |
| S | 3-P | -397.648741 | -397.653349 | -397.6541053 | |
| Cl | 2-P | NA | NA | NA | |
| Ca | 1-S | -676.786666 | -676.786666 | NA | |
| Br | 2-P | -2572.598161 | -2572.602627 | NA | |
| ** | | | | | |
| | | CISD(noneq) | CISD+Q(noneq) | Full CI (noneq) | CCSDTQ |
| | | ROHF | ROHF | ROHF | ROHF |
| | State | Froz. core | Froz. core | Froz. core | Froz. core |
| H | 2-S | -0.499810 | -0.499810 | -0.499810 | -0.499810 |
| He | 1-S | NA | NA | NA | NA |
| Li | 2-S | -7.432701 | -7.432702 | -7.432702 | NA |
| Be | 1-S | NA | NA | NA | NA |
| B | 2-P | -24.596499 | -24.601628 | -24.5984920 | NA |
| C | 3-P | -37.777811 | -37.782733 | -37.78116931 | -37.781169 |

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

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

Y para el átomo de Oxígeno:

```
OXYGEN      ! (10s,5p,2d,1f) -> [4s,3p,2d,1f]
S      8
  1      15330.00000      0.5080000000E-03
  2      2299.000000     0.3929000000E-02
  3      522.400000     0.2024300000E-01
  4      147.300000     0.7918100000E-01
  5      47.5500000     0.2306870000
  6      16.7600000     0.4331180000
  7      6.20700000     0.3502600000
  8      0.688200000     -0.8154000000E-02
S      8
  1      15330.00000     -0.1150000000E-03
  2      2299.00000     -0.8950000000E-03
  3      522.400000     -0.4636000000E-02
  4      147.300000     -0.1872400000E-01
  5      47.5500000     -0.5846300000E-01
  6      16.7600000     -0.1364630000
  7      6.20700000     -0.1757400000
  8      0.688200000     0.6034180000
S      1
  1      1.752000000     1.000000000
S      1
  1      0.238400000     1.000000000
P      3
  1      34.4600000     0.1592800000E-01
  2      7.74900000     0.9974000000E-01
  3      2.28000000     0.3104920000
P      1
  1      0.715600000     1.000000000
P      1
  1      0.214000000     1.000000000
D      1
  1      2.314000000     1.000000000
D      1
  1      0.645000000     1.000000000
F      1
  1      1.428000000     1.000000000
```

Bases aug-cc-pVXZ

Basis Set Library Information on: aug-cc-pVTZ

Augmented cc-pVTZ Basis

| Elements | Contraction | References |
|----------|----------------------------|---|
| H | : (6s,3p,2d) -> [4s,3p,2d] | T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. 90, 1007 (1989). |
| He | : (6s,3p,2d) -> [4s,3p,2d] | D.E. Woon and T.H. Dunning, Jr., |

| | |
|---|--|
| Li - F: (11s,6p,3d,2f) -> [5s,4p,3d,2f] | J. Chem. Phys. 100, 2975 (1994). T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. 90, 1007 (1989). R.A. Kendall, T.H. Dunning, Jr. and R.J. Harrison, JCP 96, 6796 (1992). |
| Na - Ar: (16s,10p,3d,2f) -> [6s,5p,3d,2f] | D.E. Woon and T.H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys. 98, 1358 (1993). |
| Ga - Kr: (21s,14p,10d,2f)-> [7s,6p,4d,2f] | A.K. Wilson, D.E. Woon, K.A. Peterson, T.H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys., 110, 7667 (1999). |

**

Las funciones de no polarización difusas extra, se optimizaron en cálculos Hartree-Fock en el estado más bajo del anión. Las funciones de polarización se optimizaron en cálculos SD-CI.

Augmented cc-pVTZ Basis

| | | | |
|------|---|-----------|-----------|
| H | 0 | | |
| S | 1 | 1.00 | |
| | | 0.0252600 | 1.0000000 |
| P | 1 | 1.00 | |
| | | 0.1020000 | 1.0000000 |
| D | 1 | 1.00 | |
| | | 0.2470000 | 1.0000000 |
| **** | | | |
| O | 0 | | |
| S | 1 | 1.00 | |
| | | 0.0737600 | 1.0000000 |
| P | 1 | 1.00 | |
| | | 0.0597400 | 1.0000000 |
| D | 1 | 1.00 | |
| | | 0.2140000 | 1.0000000 |
| F | 1 | 1.00 | |
| | | 0.5000000 | 1.0000000 |
| **** | | | |

Bases pc-Y, aug-pc-Y de Franck Jensen

Son funciones análogas a las de Dunning, pero optimizadas para cálculos DFT. Las 0, son doble Z.

Después las han reoptimizado para cálculos de Constantes de acoplamiento espín-espín y constantes de acoplamiento magnético-nuclear, (pcJ y pcS).

aug-pc-2 para el H

| | | | |
|---|---|--------------|--------------|
| S | 4 | 1.00 | |
| | | 0.754230E+02 | 0.240650E-02 |
| | | 0.113500E+02 | 0.184870E-01 |
| | | 0.259930E+01 | 0.897420E-01 |
| | | 0.735130E+00 | 0.281110E+00 |
| S | 1 | 1.00 | |
| | | 0.231670E+00 | 1.0000000 |

```

S 1 1.00
   0.741470E-01      1.0000000
S 1 1.00
   0.223340E-01      1.0000000
P 1 1.00
   0.160000E+01      1.0000000
P 1 1.00
   0.450000E+00      1.0000000
P 1 1.00
   0.670010E-01      1.0000000
D 1 1.00
   0.125000E+01      1.0000000
D 1 1.00
   0.893340E-01      1.0000000

```

Bases de Ahlrichs, Def2-

Las bases Def2 son un conjunto de funciones de base contraídas segmentadas, para los elementos H-Rn, con diferentes niveles de flexibilidad/precisión.

Se nombran desde Def2-SV(P) hasta Def2-QZVPP, pasando por las TZ.

Estos conjuntos de base están diseñados para dar errores similares a lo largo de la tabla periódica, para un tipo de funciones de bases dado.

Se han testado con 300 moléculas que representan a casi todos los elementos con casi todos los estados de oxidación comunes.

Estos conjuntos de funciones de base, se obtuvieron, en muchos casos, a partir bases anteriores de Karlsruhe ("def-SV (P)", etc).

Detalles sobre ellas y su obtención, se pueden ver en F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys.Chem.Chem.Phys., 2005, 7, 3297-3305.

| Precisión: | exploratoria | cualitativa | cuantitativa | cbs-limite |
|------------------|--------------|-------------|--------------|------------|
| Errores típicos* | 30 | 10 | 3 | 1 |
| HF | | SVP | TZVPP | QZVPP |
| DFT | | SV(P) | TZVP | QZVP |
| MP2 | SVP | TZVPP | QZVPP | |

* Energía de atomización por átomo en kJ/mol $\approx 3.808 \cdot 10^{-4}$ hartrees

Tabla 1.3: Uso de las funciones Def2-, en función de la precisión deseada.

Bases del tipo Orbitales Naturales

Son muy amplias y costosas y aparecen con la sigla ANO en las tablas.

Atomic Natural Orbital Basis

| Elements | Contraction | References |
|----------|--|----------------------------|
| H | : (8s,6p,4d,3f) -> [4s,3p,2d,1f] | J. Almlöf and P.R. Taylor, |
| B - Ne | : (13s,8p,6d,4f,2g) -> [5s,4p,3d,2f,1g] | J.C.P. 86, 4070 (1987). |
| Al - P | : (18s,13p,6d,4f,2g) -> [6s,5p,3d,2f,1g] | (unpublished) |
| Ti | : (21s,16p,10d,6f) -> [7s,6p,4d,2f] | C.W. Bauschlicher, Jr. |

Fe : (21s,15p,10d,6f,4g)-> [7s,6p,4d,3f,2g] S. R. Langhoff and
 Ni : (20s,15p,10d,6f) -> [7s,6p,4d,2f] Kormornicki, Theor. Chim. Acta

77, 263 (1990).

C.W. Bauschlicher, Jr. and
 P.R. Taylor, Theor. Chim. Acta

86, 13 (1993).

**

Los conjuntos de bases orbitales naturales atómicas de Almlöf, Taylor y colaboradores están basados en densidades SD-CI de valencia atómica o densidades derivadas de cálculos MR SD-CI promediados por estados. El objetivo era obtener conjuntos con un gran número de primitivas gaussianas sin pérdidas significativas en la energía SCF ni en la energía de correlación. La elección de la mezcla de funciones s,p,d,f,g se basó en los números naturales de ocupación.

Basis Set Library Information on: Roos Augmented Double Zeta

Atomic Natural Orbital Basis

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

**

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

**

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

**

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

Bases del tipo "even-tempered"(ET)

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

$$\xi_{\lambda,k} = A_{\lambda} C_{\lambda}^k \quad (1.37)$$

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

Estas bases son especialmente apropiadas para la construcción de la "base universal" [16], que es aquella que sirva para todos los átomos. Sin embargo, el gran tamaño de estas bases hace que sean poco utilizadas.

Bases específicas

Ajustadas para cálculos de constantes de acoplamiento espín-espín: aug-cc-pVXZ-J, pcJ-X, aug-pcJ-X, ccJ-pVXZ

Para el cálculo de constantes magnéticas nucleares: pcS-X y aug-pcS-X.

Resumen práctico

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

| | STO-3G | 3-21G | 6-311G | Def2-TZVP | cc-pVTZ | aug-cc-pVTZ |
|--|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Hidrógeno: | | | | | | |
| basis functions | 1 | 2 | 3 | 6 | 14 | 23 |
| primitive gaussians | 3 | 3 | 5 | 8 | 17 | 27 |
| integrals produced | 1 | 6 | 21 | | 213+563 | 775+4047 |
| E(UHF) | -0.4665818 | -0.4961986 | -0.4998098 | -0.4998098 | -0.4998098 | -0.49982117 |
| Oxígeno: | | | | | | |
| Func. de Base | 5 | 9 | 13 | 31 | 30 | 46 |
| Func. Primitivas | 15 | 15 | 26 | 51 | 55 | 75 |
| Integr. bi. calcul. | 33 | 213 | 775 | | 775+11153 | 2073+60346 |
| E(UHF) | -73.804150 | -74.393657 | -74.802496 | -74.8156251 | -74.811756 | -74.812982 |
| E(UMP2) | -73.804150 | -74.443340 | -74.861050 | -74.9572935 | -74.954902 | -74.959294 |
| E(UMP4) | -73.804150 | -74.449435 | -74.869170 | -74.9758049 | -74.973102 | -74.977907 |
| cpu time ^a en s. | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 3.7 | 3.6 | 5.6 |
| Fluor: | | | | | | |
| Func. de Base | 5 | 9 | 13 | 31 | 30 | 46 |
| Func. Primitivas | 15 | 15 | 26 | 51 | 55 | 75 |
| Integr. bi. calcul. | 33 | 213 | 775 | | 775+11153 | 2073+60346 |
| E(UHF) | -97.986505 | -98.845009 | -99.394157 | -99.4117985 | -99.405524 | -99.406879 |
| E(UMP2) | | -98.923366 | -99.486582 | -99.6095894 | -99.605360 | -99.612106 |
| E(UMP4) | | -98.928058 | -99.492615 | -99.6246486 | -99.619987 | -99.627469 |
| cpu time ^a en s. | 1.2 | 1.4 | 1.5 | 3.8 | 3.7 | 5.8 |
| ^a En un PC Intel(R) Core(TM)2 Quad CPU Q6600 @ 2.40GH, (Linux Fedora Core 20 3.16.3-200.fc20.x86_64) | | | | | | |

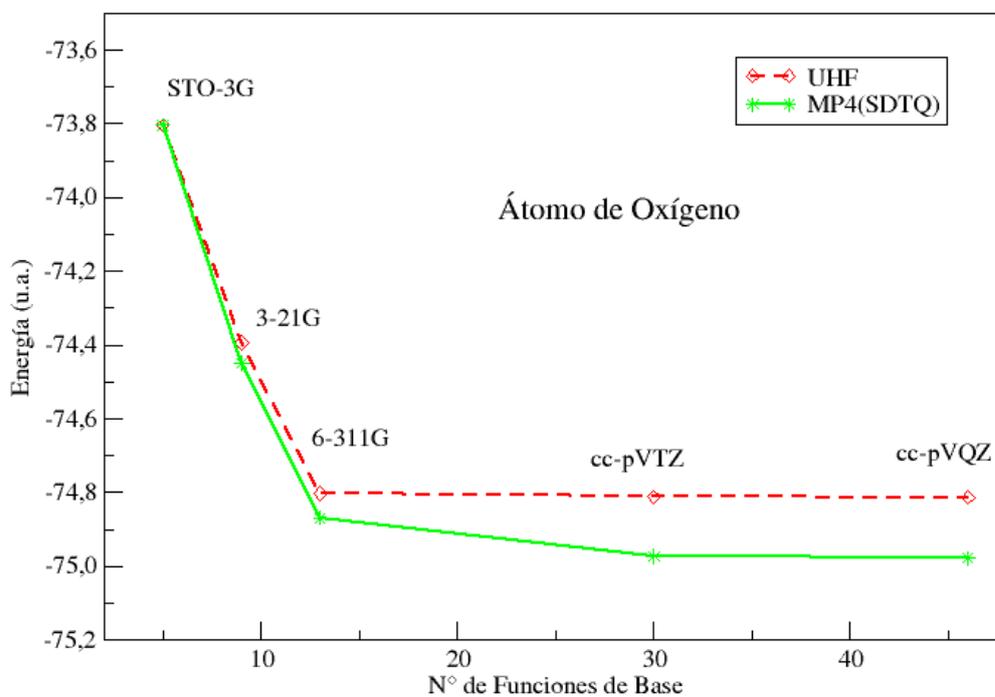
Tabla 1.4: Comparación del uso de diversas bases para los átomos Hidrógeno, Oxígeno y Fluor.

| Base | Nº F. Base | Nº F. Pri. | cpu (s) ^a | HF | MP2 | MP4(SDTQ) |
|-------------|------------|------------|----------------------|------------|------------|------------|
| STO-3G | 7 | 21 | 1.7 | -74.963055 | -74.998520 | -75.011069 |
| 3-21G | 13 | 21 | 1.8 | -75.585418 | -75.706058 | -75.714058 |
| 6-311G | 19 | 36 | 1.8 | -76.009353 | -76.149390 | -76.157402 |
| cc-pVTZ | 58 | 86 | 5.3 | -76.057111 | -76.318635 | -76.333023 |
| aug-cc-pVTZ | 92 | 126 | 15.5 | -76.060557 | -76.328970 | -76.343636 |
| cc-pVQZ | 115 | 163 | 37.9 | -76.064774 | -76.347634 | -76.361042 |
| aug-cc-pVQZ | 172 | 238 | 223.9 | -76.065940 | -76.351916 | -76.365075 |
| Def2-SVP | 24 | 39 | 2.2 | -75.960971 | -76.162126 | -76.174351 |
| Def2-TZVP | 43 | 67 | 3.7 | -76.058990 | -76.313020 | -76.327324 |
| Def2-QZVP | 117 | 168 | 39.9 | -76.066721 | -76.349345 | -76.362760 |

^a En un PC Intel(R) Core(TM)2 Quad CPU Q6600 @ 2.40GH, Linux, 3.16.3-200.fc20.x86_64)

Tabla 1.5: Para la molécula de H₂O a la geometría experimental

Figura 1.4: Variación de la energía con el número de funciones de base. Caso del Oxígeno



1.9.3. Extrapolación al límite de funciones de base: Complete Basis Set (CBS).

Es interesante el conocer la validez del conjunto de funciones de base utilizados. Un método es ver como se puede aproximar el resultado al obtenido con una base completa (CBS). En realidad se puede hacer con cualquier serie de bases similares, pero se ha utilizado fundamentalmente con las bases de Dunning (Consistentes en correlación - cc), pasando de la Doble zeta hasta el orden que exista para los elementos que formen parte del sistema a calcular (D,T,Q,5,...).(Ver sec 8.4.3 de [17]).

Hay varios esquemas para esa extrapolación, la de Woon y Dunning [18]

$$E_n = E_{CBS} + Ae^{-(n-1)} + Be^{-(n-1)^2}$$

donde los parámetros E_{CBS} , A y B se determinan ajustando los valores obtenidos con varias bases, suele ser una de las más utilizadas ($n=2,3,4,5\dots$).

Otra expresiones utilizadas son:

$$E_n = E_{CBS} + \left[\frac{A}{(n+k)^3} \right] + \left[\frac{B}{(n+k)^4} \right] + \left[\frac{C}{(n+k)^5} \right]$$

considerando sólo el primer término, o dos de las tres posibles, y donde k es una especie de momento angular que se puede variar, y por ejemplo, para MP2 $k = 0$ da buenos resultados, mientras que para CCSD(T) $k = -1$ funciona mejor, pero...

Ver la página : <http://sf.anu.edu.au/~vqv900/cbs/>, (CBS) para obtener una estimación del resultado CBS (con las bases cc-pVXZ y aug-cc-pVXZ).

No confundir esta extrapolación al conjunto de bases completo, con los métodos *compactos* CBS del gaussian, por Petersson et al, (CBS-4M, CBS-QB3, CBS-APNO)[19, 20, 21]. Para obtener valores termodinámicos de calidad.

1.9.4. Pseudopotenciales, o Effective Core Potentials (ECP)

Ver pág. 65 de ref. [15], y Pseudopotential and Basis-set library Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart/Cologne Group

Sólo consideran los electrones de valencia moviéndose en el potencial generado por el núcleo y los electrones del core (core congelado)[22].:

Pasan del Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_i^{n_e} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j}^{n_e} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.38)$$

al de pseudo-potenciales:

$$\hat{H}^{ps} = \sum_i^{n_v} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i^{ps} \right) + \sum_{i<j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.39)$$

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

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

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

Hay varias aproximaciones, la más utilizada es la forma semi-local[23] :

$$V^{ps} = -\frac{Z}{r} + \sum_l V_l(r) P_l \quad (1.40)$$

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

o, la no-local:

$$V^{ps} = -\frac{Z}{r} + \sum_{p,q} C_{pq} |f_p\rangle \langle f_q| \quad (1.41)$$

siendo f_j un conjunto de funciones gaussianas.

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

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

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

**

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

Elements supported

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

Basis Set Library Information on: Hay-Wadt VDZ (n+1) ECP (LANL2DZ)

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

```

-----
BASIS="Hay-Wadt VDZ (n+1) ECP" Pt: Xe 4f14 5d9 6s1 =78 -60
PT 0 5s2 5p6 18
S 4 1.00
    2.54700000 -1.47391750
    1.61400000 1.91157190
    0.51670000 0.39223190
    0.26510000 0.00000000
S 4 1.00
    2.54700000 1.43881660
    1.61400000 -2.09118210
    0.51670000 -1.09213150
    0.26510000 1.34265960
S 1 1.00
    0.05800000 1.00000000
P 3 1.00
    2.91100000 -0.52474380
    1.83600000 0.96718840
    0.59820000 0.54386320
P 2 1.00
    0.60480000 -0.10614380
    0.09960000 1.03831020
P 1 1.00
    0.02900000 1.00000000
D 2 1.00
    1.24300000 0.55981500
    0.42710000 0.55110900
D 1 1.00
    0.13700000 1.00000000

```

Effective Core Potentials

```

-----
PT-ECP 4 60
g potential
5
1 728.93940560 -0.16192680
2 320.65678000 -1320.28738520
2 52.86801740 -298.31781350
2 12.02801280 -87.58370650
2 3.52389130 -8.14932740
s-g potential
6
0 409.44373580 2.73342180
1 274.54192310 59.70243290
2 127.56585700 891.45895500
2 32.90366310 368.44676560
2 5.05938800 238.02630900
2 4.15065560 -107.05564540
p-g potential

```

```

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

```

Basis Set Library Information on: SBKJC VDZ ECP

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

```

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

```

Los -21G ECP relativistas de Stevens/Basch/Krauss/Jasien/Cundari y sus conjuntos de bases asociados están diseñados para sustituir todos los electrones excepto los más externos. Por ejemplo, para K los 1s, 2s, 2p, 3s y 3p se consideran del core.

Elementos soportados:

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

1.10. El error de superposición de bases (BSSE)

Hemos hablado de bases mínimas a extendidas. Un problema de todas las bases es el hecho de que **están truncadas**, y lógicamente cuanto mayor sea la truncación mayor será el problema, tanto de carecer de la suficiente flexibilidad como de no reproducir correctamente la correspondencia entre los cálculos atómicos y los moleculares, así por ejemplo, la energía de interacción de un sistema AB se puede escribir como:

$$\Delta E(AB) = E(AB) - E(A) - E(B) \quad (1.42)$$

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

La forma más usual de corregir parcialmente este error, o por lo menos de considerarlos es el método de Boys y Bernardy [24] *counterpoise method*, que consiste en realizar los cálculos de los átomos con la base completa de la molécula. (Ver p.e. el artículo de Collins et al. [25] y http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_counterpoise.htm). Esto implica 5 cálculos.

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

Ver [26, 27, 28]

Se suelen realizar los denominados cálculos con 7 puntos:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{AB} - E_A^A - E_B^B \\ \Delta E_{CP} &= E_{AB} - E_{A,def}^{AB} - E_{B,def}^{AB} \\ \Delta E_7 &= E_{AB} - E_A^A - E_B^B - E_{A,def}^{AB} - E_{B,def}^{AB} + E_{A,def}^A + E_{B,def}^B \\ \Delta E_{def} &= \Delta E_7 - \Delta E_{CP} = E_{A,def}^A + E_{B,def}^B - E_A^A - E_B^B \end{aligned}$$

E_{AB} es la energía del dímero, E_A^A y E_B^B las de los componentes optimizados en su propia base, $E_{A,def}^{AB}$ y $E_{B,def}^{AB}$ las energías de los monómeros con la geometría del dímero y la base del dímero y $E_{A,def}^A$ y $E_{B,def}^B$ las energías de los monómeros con las geometrías del dímero en la base del monómero. (*def* es de deformada).

ΔE_7 es corrección de superposición de bases y ΔE_{def} es la variación de la energía debido a la deformación.

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

```
# MP2/6-31G Counterpoise=2 Opt          # BLYP/aug-cc-pVDZ Int=FineGrid Counterpoise=2
Counterpoise with Z-matrix              Counterpoise with Cartesian
0,1,0,3,1,2                             0 1 0 1 0 1
0,0.0,0.0,0.0,0.0,1 structures begin here C(Fragment=1)      1.848632   -1.278910    0.284285
0,1,R00,2                                C(Fragment=1)      1.307795    0.000372   -0.350402
X,1,1.,2,X30                             C(Fragment=1)      1.787677    1.313566    0.263159
```

| | | | | |
|-----------------------------|---------------|-----------|-----------|-----------|
| H,1,R01H,3,HOX3,2,90.,0,1 | O(Fragment=1) | 0.514712 | -0.026698 | -1.291921 |
| H,1,R01H,3,HOX3,2,-90.,0,1 | C(Fragment=2) | -2.060784 | -0.005764 | 0.288740 |
| X,2,1.,1,52.5,3,180.,0 | O(Fragment=2) | -2.782332 | -0.003147 | -0.643163 |
| H,2,R02H1,6,H7OX,1,180.,0,2 | O(Fragment=2) | -1.356056 | -0.007992 | 1.239067 |
| H,2,R02H2,6,H8OX,1,0.,0,2 | H(Fragment=1) | 2.948978 | -1.224122 | 0.401618 |
| | H(Fragment=1) | 1.418479 | -1.376570 | 1.301986 |
| Z-matrix variables... | H(Fragment=1) | 1.566201 | -2.156031 | -0.321926 |
| | H(Fragment=1) | 2.885692 | 1.403824 | 0.136096 |
| | H(Fragment=1) | 1.282249 | 2.167868 | -0.217553 |
| | H(Fragment=1) | 1.587898 | 1.312153 | 1.353230 |

Un ejemplo es éste:

```
$ RunGauss
# MP4/def2SVP pop=reg Counterpoise=2
```

H2O

```
0 1 0 2 0 2
O(Fragment=1)
H(Fragment=1) 1 0.958
H(Fragment=2) 1 0.958 2 104.4776
```

Donde se realizan 5 cálculos: E_{AB}^{AB} , E_A^{AB} , E_B^{AB} , E_A^A , E_B^B , donde A es el fragmento 1 y B el fragmento 2.

(Los 7 cálculos son necesarios cuando se produce una deformación de la geometría)

Tabla 1.6: Para el sistema OH-H, con $R_e=0.958\text{\AA}$ y $\alpha(\text{HOH})=104.4776$

| 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 |

1.11. Condición de Cúspide de Kato

Las funciones propias de \hat{H} contienen singularidades en los puntos del espacio de configuración, donde chocan dos partículas cargadas, lo que lleva a un potencial de Coulomb infinito. Debido a este hecho, es necesario que haya una divergencia para compensar en la energía cinética que se produzca de tal manera que la energía total sigue siendo finita. Estas divergencias se manifiestan en la función de onda de N-cuerpos como cúspides, es decir, derivadas discontinuas en la función de onda en los puntos de colisión. Un análisis de las colisiones de dos partículas en un sistema de Coulomb no relativista lleva a la llamada condición de cúspide de Kato [T. Kato, Comm. Pure Appl. Math. 10, 151 (1957).]

$$\left. \frac{\partial \langle \Psi \rangle}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \right|_{\mathbf{r}_{ij}=\mathbf{0}} = \mu_{ij} \mathbf{q}_i \mathbf{q}_j \Psi(\mathbf{r}_{ij} \rightarrow \mathbf{0}),$$

donde $\langle \Psi \rangle$ es la función de onda promediada sobre una esfera infinitesimal centrada en $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = 0$ y $\mu_{ij} = \frac{m_i \cdot m_j}{m_i + m_j}$ es la masa reducida de las dos cargas \mathbf{q}_i y \mathbf{q}_j .

Para la interacción núcleo-electrón:

$$\left. \frac{\partial \Psi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right|_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_\alpha} = -Z_\alpha \Psi(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_\alpha}$$

También se expresa en función de la densidad electrónica:

$$Z_\alpha = \frac{-1}{2\rho(\mathbf{r})} \left. \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right|_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_\alpha} \quad 2Z_\alpha \rho(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right|_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_\alpha}$$

Para la interacción electrón-electrón:

$$\left. \frac{\partial \langle \Psi \rangle}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \right|_{\mathbf{r}_{ij}=\mathbf{0}} = \frac{1}{2} \Psi(\mathbf{r}_{ij}) \Big|_{\mathbf{r}_{ij}=\mathbf{0}}$$

(Ver el Cap. 5 del Vol.2 de Handbook of Molecular Physics an Quantum Chemistry.)

Capítulo 2

Métodos semiempíricos.

2.1. Introducción

Los métodos semiempíricos se caracterizan por emplear la base conceptual de los métodos *ab initio*, introduciendo diversas simplificaciones para acelerar la velocidad y el alcance de dicho cálculos *ab initio*. Las simplificaciones suelen consistir en la aproximación o la no consideración de ciertas integrales. Para compensar los errores cometidos con las anteriores simplificaciones, introducen una serie de parámetros empíricos, que calibran con otros datos teóricos o experimentales.

Su objetivo es obtener resultados con un menor costo, para hacer cálculos sobre sistemas mayores, y más rápidamente.

(Ver Cap. 6 de *Introduction to Computational Chemistry*, F. Jensen, John Wiley & Sons, Chichester, (2002); Capítulo 6 de *Computational Chemistry*, Errol Lewars, Kluwer Publishers (2003) y Capítulo 24 de *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, W. Thiel, John Wiley & Sons, (2003)).

Como indica Thiel en este capítulo, existen métodos muy sofisticados, como los métodos combinados G1,...G4, CBS o W1, en los que se introduce cierto nivel de empirismo, y ya veréis en los métodos del funcional densidad, como se recurre al ajuste empírico de ciertos parámetros que caracterizan los funcionales de intercambio y/o correlación. Aquí sólo hablaremos de los métodos semiempíricos basados en la función de onda como producto antisimetrizado de espín-orbitales moleculares.

Ya se ha visto el método de Hartree-Fock, donde la función de onda es un determinante de Slater, y en el que el cálculo de dicha función de onda implica la evaluación de las integrales mono y bielectrónicas. En los métodos que vamos a ver se va a obviar el cálculo de muchas de ellas, sustituyéndolas por datos experimentales.

En ellos se busca:

- **Simplicidad** para poder aplicarlos a moléculas moderadamente grandes sin necesidad de un gran tiempo de cálculo. Así se van a utilizar bases mínimas.
- Se procura mantener el **esquema SCF** en la obtención de la función de onda, resolviendo las ecuaciones de Fock.
- Se pretende tener en cuenta el menor número posible de **electrones**, pero siempre aquellos de interés químico, los de la **capa de valencia**.

- Se buscan parámetros que proporcionen resultados próximos a los experimentales.

Estos métodos se han utilizado copiosamente en los años 1970-2000, pero en la actualidad están siendo relegados a un segundo plano por los métodos del Funcional de la Densidad.

Su historia comienza en 1931 con la aproximación π -electrónica de Hückel, que a partir de la matriz de conectividad de una molécula no-saturada (conjugada) plana, obtiene los Orbitales Moleculares π , y datos de su estabilidad y espectro. En 1963 Hoffmann lo extiende para electrones de valencia, pudiéndose aplicar cualquier sistema.

Anteriormente, en 1953, surgió el método de Pariser-Parr-Pople (PPP), también restringido a los electrones π , pero que considera las interacciones bielectrónicas, con lo que mejora la interpretación de los espectros electrónicos de estas moléculas no-saturadas. Pople, en 1965 lo generalizó a los electrones de valencia y es a partir de este año cuando surge un gran desarrollo de estos métodos, métodos aplicables no sólo a los electrones π , y sin restricción sobre el tipo de molécula a estudiar.

2.2. Teoría de Hückel Extendida (EHT) (1930)

El más simple de todos estos métodos es el Método de Hückel (Ver SHMO y HuLiS), definido para sistemas conjugados planos, y donde sólo se consideran los electrones π . (Orbitales p_z , $H_{\mu\mu} = \alpha$, $H_{\mu\nu} = \beta$, para los átomos adyacentes sólo, y $S_{\mu\nu} = 0$)

El Hückel extendido[29] tiene la ventaja de que está parametrizado para todos los elementos del sistema periódico. ($H_{\mu\mu} = -PI_{\mu}$, $H_{\mu\nu} = -1.75(PI_{\mu} + PI_{\nu})S_{\mu\nu}/2$, y $S_{\mu\nu}$ se calcula con una base de orbitales de valencia s y p .)

En este método se parametriza la matriz de Fock, a diferencia de los otros métodos semiempíricos, en los que se parametrizan las integrales, a un nivel u otro. Por lo tanto no es iterativo, (Tan sólo hay que diagonalizar la matriz de Fock aproximada)

Se hace uso del teorema de Koopmans y se asignan los elementos diagonales del operador de Fock (F) a los potenciales de ionización atómicos(PI). Los elementos no diagonales se calculan como la media de los diagonales, con un peso referido a la matriz de solapamiento:

$$F_{\mu\mu} = -PI_{\mu} \quad F_{\mu\nu} = -K \left(\frac{PI_{\mu} + PI_{\nu}}{2} \right) S_{\mu\nu}$$

Los elementos de la matriz de solapamiento ($S_{\mu,\nu}$) se calculan a partir de orbitales de tipo Slater, construidos con las reglas de Slater, (Carga efectiva = Carga nuclear - s) y K es una constante cuyo valor suele ser 1.75, que es el que reproduce la barrera rotacional del etano.

Todos los átomos de un tipo son considerados como iguales, y la carga en ellos es la misma:

$$\rho_A = \sum_i^{MO} n_i \left(\sum_{\mu \in A}^{AO} \sum_{\nu \geq \mu}^{AO} C_{\mu i} C_{\nu i} S_{\mu\nu} \right)$$

$$Q_A = Z'_A - \rho_A$$

Se puede buscar esa individualidad de los átomos incluyendo la carga en el operador de Fock y resolviéndolo iterativamente:

$$F_{\mu\mu} = -PI_{\mu} + \omega Q_A$$

Llamado Extended Hückel auto consistente (IEHT), dado que la carga se obtiene de los coeficientes de los OMs. ($H_{\mu\mu} = -PI_{\mu} - Q_a(PI_a - EA_a)$).

Se puede utilizar como "guess" inicial para los cálculos *ab initio*, para ello se hace una proyección del resultado a la base empleada. Así, si del calculo EHT se obtienen unos orbitales moleculares; se buscan otros tantos OMs escritos en la base utilizada, de forma que se ajusten (mínimos cuadrados) a los OM EHT, y el resto de los OMs se completan con vectores ortonormales a los ya obtenidos.

2.3. Método de Pariser-Parr-Pople (PPP) (1950)

Merece una mención el método de **Pariser-Parr-Pople (PPP)**[30, 31], que, como Hückel, trata con los electrones π , con lo que construye un H^{π} y busca una función Ψ^{π} que estará formada por un determinante de Slater de espín-orbitales π -electrónicos (ψ_i), combinación de orbitales atómicos ($\psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \phi_{\mu}$), que determina variacionalmente:

$$\sum_{\nu} \hat{F}_{\mu\nu}^{\pi} C_{i\nu}^{\pi} = \varepsilon_i^{\pi} \sum_{\nu} S_{\mu\nu}^{\pi} C_{i\nu}^{\pi}$$

donde

$$F_{\mu\nu}^{\pi} = H_{\mu\nu}^{\pi} + \sum_{\lambda\sigma}^{\pi} P_{\lambda\sigma} \{ \langle \mu\lambda | G | \nu\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | G | \sigma\nu \rangle \}$$

$$S_{\mu\nu}^{\pi} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \quad P_{\lambda\sigma}^{\pi} = 2 \sum_i^{\pi} C_{i\lambda}^{\pi} C_{i\sigma}^{\pi}$$

Y se resuelve:

$$|F_{\mu\nu}^{\pi} - E^{\pi} S_{\mu\nu}^{\pi}| = 0$$

(Sistemas capa cerrada)

y realiza una serie de aproximaciones para su resolución:

- Como ya hemos dicho, los efectos de los electrones σ se introducen en el core del hamiltoniano monoeléctrico.
- $S_{ij} = \delta_{ij}$
- Las integrales bielectrónicas que dependen del solapamiento de distribuciones de carga de orbitales diferentes no se consideran. (Aproximación ZDO (zero-differential-overlap), de la que hablaremos posteriormente). Esto hace que $\langle \mu\lambda | G | \nu\sigma \rangle$ es nula salvo que $\mu = \nu$ y $\lambda = \sigma$

$$F_{\mu\mu}^{\pi} = H_{\mu\mu}^{\pi} + \frac{1}{2}P_{\mu\mu}^{\pi} \{ \langle \mu\mu | G | \mu\mu \rangle + \sum_{\sigma \neq \mu} P_{\sigma\sigma}^{\pi} \langle \mu\mu | G | \sigma\sigma \rangle \}$$

$$F_{\mu\nu}^{\pi} = H_{\mu\nu}^{\pi} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}^{\pi} \langle \mu\mu | G | \nu\nu \rangle \quad (\mu \neq \nu)$$

- Las integrales bielectrónicas entre diferentes centros, se aproximan por otro parámetro empírico. Escribiéndolas en función de las distancias internucleares y la carga efectiva de los núcleos con los electrones σ .

$$\langle \mu\mu | G | \nu\nu \rangle = \frac{1}{R_{\mu\nu}}$$

y el potencial del electrón μ respecto al resto de los núcleos será

$$\langle \mu | V_{\alpha} | \mu \rangle = -\frac{Z_{\alpha}}{R_{\mu\alpha}}$$

donde Z_{α} es la carga efectiva σ -core del átomo α . (para hidrocarburos $Z_{\alpha} = 1$). Y se puede escribir:

$$F_{\mu\mu}^{\pi} = U_{\mu\mu}^{\pi} + \frac{1}{2}P_{\mu\mu}^{\pi} \langle \mu\mu | G | \mu\mu \rangle + \sum_{\sigma \neq \mu} \frac{P_{\sigma\sigma}^{\pi} - Z_{\alpha}}{R_{\mu\sigma}}$$

$$F_{\mu\nu}^{\pi} = H_{\mu\nu}^{\pi} - \frac{1}{2} \frac{P_{\mu\nu}^{\pi}}{R_{\mu\nu}} \quad (\mu \neq \nu)$$

donde $U_{\mu\mu}^{\pi}$ representa la energía cinética y la interacción con el core del átomo μ .

- Los valores U_{ii}^{π} y H_{ij}^{π} no se calculan, se parametrizan empíricamente.

Las ecuaciones PPP se transforman en la de Hückel si se anulan todos términos excepto $H_{\mu\mu}^{\pi}$ ($U_{\mu\mu}^{\pi}$) y $H_{\mu\nu}^{\pi}$, que se parametrizan $H_{\mu\mu}^{\pi} = \alpha$ y $H_{\mu\nu}^{\pi} = \beta$.

La energía total se obtiene sumando a la electrónica la interacción efectiva nuclear

$$\sum_{\mu < \nu} \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{R_{\mu\nu}}$$

Otra forma de escribir el hamiltoniano PPP, es considerando la partición donde se añade al \hat{H}_{core} se le añade un término no interaccionante \hat{H}_0 y otro que incorpora la interacción electrón-electrón \hat{H}_I :

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{core}} + \hat{H}_0 + \hat{H}_I \quad (2.1)$$

El término de core describe los efectos de los electrones σ , junto con los núcleos y se asume como un constante $\hat{H}_{\text{core}} = \Delta$.

El término no-interaccionante se puede escribir como:

$$\hat{H}_0 = \epsilon_0 \sum_{i=1, N; \sigma} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} + t \sum_{\langle ij \rangle; \sigma} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} \quad (2.2)$$

donde el operador $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$ crea un electrón en el sitio i con espín σ , ϵ_0 es la energía del orbital π en el átomo i , y t está relacionado con el "salto" entre pares de vecinos más próximos (energía cinética). N es el número de átomos insaturados con electrones π .

La parte incorpora la interacción electrón-electrón viene dada por:

$$\hat{H}_I = U \sum_{i=1, N; \sigma} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j; \sigma, \sigma'} V_{|i-j|} n_{i\sigma} n_{j\sigma'} \quad (2.3)$$

donde U es la repulsión de Coulomb in situ y $V_{|i-j|}$ es la repulsión de Coulomb entre sitios $V_{|i-j|}$, y $n_{i\sigma} =$ es el operador densidad

$$n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \quad (2.4)$$

y la densidad electrónica en el sitio i :

$$n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$$

2.3.1. Modelo de Hubbard (1963)

El modelo de Hubbard utiliza el Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \epsilon_0 \sum_{i=1, N; \sigma} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} + T \sum_{\langle ij \rangle; \sigma} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + U \sum_{i=1, N; \sigma} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

donde $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$ y $\hat{c}_{i\sigma}$ son los operadores de creación y destrucción de un electrón de espín σ en el átomo i y n_i es el número de ocupación ($n_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}$).

Es la versión local del modelo PPP, en el que su hamiltoniano se reduce al del modelo Hubbard si $V_{|i-j|}=0$.

Se puede incorporar la interacción Culombiana $V_{|i-j|}$. Una forma es usando la fórmula de Ohno:

$$V_{|i-j|} = U \left(1 + \left[\frac{U}{e^2/R} \right]^2 \right)^{-1/2} \quad (2.5)$$

Si se usa esta interpolación, permanece su dependencia en una constante, U .

2.3.2. Aproximación ZDO. (Parr, 1952)

La aproximación ZDO o "Zero differential overlap" (solapamiento diferencial nulo), considera nulos los productos de las funciones de base dependientes de la misma coordenada electrónica, cuando estén localizadas en átomos distintos.

Esto hace que solapamiento entre funciones de distintos átomos sea nulo, que se anulen ciertos términos monoeléctricos y que a su vez, las integrales tri y tetracéntricas no tengan que ser evaluadas.

$$\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle = (\mu\nu | \lambda\sigma) = (\mu\mu | \lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad (2.6)$$

Así mismo, con una base de una función por átomo, se transforma la matriz S en la matriz unidad:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1)d\tau_1 = \delta_{\mu\nu} \quad (2.7)$$

En principio sí que se consideran las integrales del core debido a la importancia que tienen en el enlace:

$$h_{\mu\nu} = \langle \mu | h^{core} | \nu \rangle \quad (2.8)$$

Con esta aproximación, las ecuaciones de Roothaan para capa cerrada, se pueden escribir como :

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad \text{tal que} \quad \mu = 1, \dots, n \quad (2.9)$$

siendo

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (2.10)$$

con

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{occ} C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} \quad (2.11)$$

se transforman en :

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i C_{\mu i} \quad (2.12)$$

donde

$$F_{\mu\mu} = h_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\mu\mu) + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda) \quad (2.13)$$

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu) \quad / \mu \neq \nu \quad (2.14)$$

Un problema que debe resolver esta aproximación es el de la invariancia frente a transformaciones de rotación. p.e., consideremos una rotación de 45 grados entorno al eje Z

$$xy = 0 \quad (2.15)$$

$$x' = 2^{1/2}(x + y) \quad (2.16)$$

$$y' = 2^{1/2}(-x + y) \quad (2.17)$$

$$x'y' = \frac{1}{2}(y^2 - x^2) \neq 0 \quad (2.18)$$

El solapamiento (x', y') se puede escribir como el cuadrado de x y y , que no eran nulos en la aproximación anterior.

2.4. Método CNDO. Pople, Santry y Segal (1965)

El método "Complete Neglect of Differential Overlap" tiene las siguientes características:

- Como todos los métodos semiempíricos, sólo se tratan los electrones de valencia. El resto (la capa interna) se considera como un core rígido, modificando el potencial nuclear.
- Se aplica la aproximación ZDO, con las ecuaciones ya vistas.
- Las invariancias frente a la rotación se solucionan haciendo que las integrales bielectrónicas dependan sólo de la naturaleza de los átomos en que se encuentran las funciones, no del tipo de orbital, con lo que

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB} \quad (2.19)$$

estando μ en A y λ en B, y que representa la repulsión electrostática media entre cualquier electrón del átomo A y cualquiera del B, y que para grandes distancias es proporcional a $1/R_{AB}$.

Con todo esto nos queda:

$$F_{\mu\mu} = h_{\mu\mu} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu}\gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB}\gamma_{AB} \quad \mu \in A \quad (2.20)$$

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB} \quad \mu \in A, \nu \in B \quad (2.21)$$

$$y \quad P_{BB} = \sum_{\lambda}^B P_{\lambda\lambda}, \quad (2.22)$$

que es la densidad total asociada al átomo B.

Como ya hemos dicho, en todos los métodos semiempíricos se aproximan los elementos de matriz del operador de core:

$$h^{core} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_B V_B \quad (2.23)$$

donde V_B representa el potencial del núcleo y las capas internas del átomo B . Los elementos diagonales se pueden escribir como:

$$h_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \mu \rangle \quad \mu \in A \quad (2.24)$$

con

$$U_{\mu\mu} = \langle \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A | \mu \rangle \quad (2.25)$$

y los extradiagonales :

$$h_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \nu \rangle \quad \mu, \nu \in A \quad (2.26)$$

donde, usando funciones s, p, d, ... $U_{\mu\nu} = 0$ y el término $\langle \mu | V_B | \nu \rangle$ se trata como :

$$\langle \mu | V_B | \nu \rangle = V_{AB} \delta_{\mu\nu} \quad (2.27)$$

con lo que mantienen la invariancia, y representa la interacción de cualquier electrón en A con el core del átomo B (esta matriz no es necesariamente simétrica).

No considera las integrales monocéntricas entre diferentes funciones.

El término $h_{\mu\nu}$ si μ y ν están en diferentes átomos, debido a su importancia en el enlace no se considera nulo por solapamiento:

$$h_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A - V_B | \nu \rangle - \sum_{C \neq A, B} \langle \mu | V_C | \nu \rangle \quad \mu \in A, \nu \in B \quad (2.28)$$

Donde el último término se anula por llevar implícita una integral a tres centros. El primer término representa el potencial de un electrón en el campo electrostático de dos átomos y se conoce como integral de resonancia $\beta_{\mu\nu}$, que en el método CNDO se hace proporcional a la integral de solapamiento, con lo que:

$$h_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} \quad (2.29)$$

Note se que $\beta_{\mu\nu}$ puede depender de la distancia sin alterar su invariancia, aunque en CNDO no se usa esta flexibilidad.

Con todo esto el operador de Fock nos queda:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu})\gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB}\gamma_{AB} - V_{AB}) \quad \mu \in A \quad (2.30)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB} \quad \mu \in A, \nu \in B \text{ y } S_{\mu\nu} \neq 0 \quad (2.31)$$

que se puede poner en función de la carga neta ($Q_B = Z_B - P_{BB}$):

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu})\gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (-Q_B\gamma_{AB} + (Z_B\gamma_{AB} - V_{AB})) \quad \mu \in A \quad (2.32)$$

donde tenemos el término $-Q_B\gamma_{AB}$ que representa el potencial debido a la carga total sobre el átomo B , y a $(Z_B\gamma_{AB} - V_{AB})$ que representa la diferencia entre los potenciales debidos a los electrones de valencia y los core del átomo B, el cual se denomina **Integral de penetración** (Gooper-Mayer y Sklar, 1938).

Una vez que se obtienen los coeficientes $C_{\mu i}$ y la matriz de densidad SCF, pues:

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (h_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \sum_A \epsilon_A + \sum_{A < B} \epsilon_{AB} \quad (2.33)$$

donde podemos desglosar la energía como una suma de contribuciones mono y diatómicas.

$$\varepsilon_A = \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} (P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2) \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{AB} = & \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (2P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB}) + \\ & \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - P_{AA} V_{AB} - P_{AA} V_{AB} + P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Este método se ha descrito para capas cerradas, pero es aplicable a sistemas de capa abierta sin más que partir de dos conjuntos de orbitales moleculares y considerando dos operadores de Fock como en el modelo UHF.

2.5. Parametrizaciones del CNDO.

Existen diversas parametrizaciones del método CNDO.

2.5.1. CNDO/1

En el CNDO/1, en primer lugar se intenta obtener resultados equiparables a los obtenidos con cálculos *ab initio*, y los parámetros a ajustar son:

| | | |
|----------------------|---|-----------------------|
| $S_{\mu\nu}$ | — | Solape |
| $U_{\mu\mu}, V_{AB}$ | — | Core |
| γ_{AB} | — | Repulsión electrónica |
| β_{AB}^0 | — | Termino de enlace |

Se parametrizan con cálculos los átomos hasta el Flúor y se considera un conjunto de OAs del tipo Slater para la capa de valencia, con exponentes obtenidos de las reglas de Slater, excepto para el H que se toma el valor 1.2 (Molécula H_2).

- Se calcula explícitamente $S_{\mu\nu}$.
- $\gamma_{AB} = \int \int s_A^2(1) r_{12}^{-1} s_B^2(2) d\tau_1 d\tau_2$
- V_{AB} se trata como un punto de carga en el núcleo (sólo se usan orbitales s):

$$V_{AB} = Z_B \int s_a^2(1) r_{1B}^{-1} d\tau_1 \quad (2.36)$$

Z_B es la carga del core de B .

- $U_{\mu\mu}$ se obtiene empíricamente de los niveles energéticos atómicos observados, con lo que se calcula la energía para el estado X:

$$E(X, 2s^m, 2p^n), \quad E(X, 2s^{m-1}, 2p^n) \quad \text{y} \quad E(X, 2s^m, 2p^{n-1}) \quad (2.37)$$

y así los potenciales de ionización s y p quedan en función de U_{ss} y U_{pp} :

$$I_s(X, 2s^m, 2p^n) = -U_{2s2s} - (m + n - 1)\gamma_{XX} \quad (2.38)$$

Se calcula γ y se obtiene U a partir de I .

- β_{AB}^0 se hace dependiente de los átomos A y B por separado:

$$\beta_{AB}^0 = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0)K \quad (2.39)$$

$K = 1$ $K = 0.75$ para la segunda fila.

Estos parámetros semiempíricos se obtienen de forma que coincida esta integral con cálculos SCF con base mínima para diversas moléculas diatómicas.

Características de los resultados

Este método produce distancias de equilibrio pequeñas y energías de disociación grandes. Defectos que se achacan a la "integral de penetración".

Con el primer estado triplete del H_2 ($1\sigma_g 1\sigma_u, {}^3\Sigma_u^+$) produce un mínimo de 0.637 eV para $R=0.85$ Å, pero en realidad es disociativo.

2.5.2. CNDO/2

Surge así el CNDO/2, donde se olvidan de las integrales de penetración y consideran:

$$\gamma_{AB}Z_B = V_{AB} \quad (2.40)$$

con lo que se soluciona el problema indicado del H_2 (${}^3\Sigma_u^+$).

El segundo cambio es para mejorar los potenciales de ionización y electroafinidades, así como para describir mejor la polaridad. Este cambio concierne a los elementos de la matriz de core, $U_{\mu\mu}$ que antes se obtenían de los potenciales de ionización.

$$-I_\mu = U_{\mu\mu} - (Z_A - 1)\gamma_{AA} \quad \mu \in A \quad (2.41)$$

Ahora se propone el empleo conjunto con la electroafinidad:

$$-A_\mu = U_{\mu\mu} + Z_A\gamma_{AA} \quad (2.42)$$

y promediando:

$$-\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) = U_{\mu\mu} + (Z_A + 1/2)\gamma_{AA} \quad (2.43)$$

Y nos quedaría:

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1)]\gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B)\gamma_{AB} \quad (2.44)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB} \quad (2.45)$$

donde

$$\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) \quad (2.46)$$

es la electronegatividad de Mülliken(1934).

El problema se centra en los valores de las electronegatividades, debido a que las electroafinidades no son fáciles de calcular ni de medir.

Características de los resultados

Esta nueva parametrización resuelve junto al H_2 (${}^3\Sigma_u^+$), la obtención de distancias de equilibrio, que son mejores que las calculadas con CNDO/1.

2.6. Esquema INDO.

El método CNDO considera las repulsiones interelectrónicas de la forma más sencilla posible, sin embargo, esto da problemas para describir la interacción de dos electrones, sobre todo si están en el mismo átomo. Vamos que nos falta la integral de intercambio:

$$(\mu\nu|\mu\nu) \quad \mu \neq \nu \quad \mu, \nu \in A \quad (2.47)$$

En CNDO estas integrales no se consideran y todas las interacciones entre dos electrones del átomo A vienen dadas por γ_{AA} , independientemente de su espín, lo que implica la imposibilidad de distinguir entre distintos estados con la misma configuración, p.e. 3P , 1D y 1S del C ($1s^2 2s^2 2p^2$). Así mismo, cuando se aplica a radicales aromáticos no da correctas densidades de espín en los orbitales σ .

Surge así el **Intermediate Neglect of Differential Overlap** (INDO), que considera el solapamiento diferencial monoatómico, pero sólo en las integrales monocéntricas (Pople, Beveridge y Dobosh, 1967).

Este método dará mejores resultados en aquellos casos en que la distribución electrónica de espín es importante.

Tendremos así el operador de Fock de espín α o β :

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu}^{\alpha} &= U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\mu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda|\mu\sigma)] \\ &\quad + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad / \mu \in A \end{aligned} \quad (2.48)$$

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{\alpha} &= U_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda|\nu\sigma)] \\ &\quad / \mu, \nu \in A, \quad \mu \neq \nu \end{aligned} \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{\alpha} &= \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0) K S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{AB} \\ &\quad / \nu \in A, \quad \nu \in B \end{aligned} \quad (2.50)$$

donde para capas cerradas $P_{\mu\nu}^{\alpha} = P_{\mu\nu}^{\beta} = \frac{1}{2} P_{\mu\nu}$.

Si se usan orbitales $s, p_x, p_y, p_z, d, \dots$, muchas de las integrales son nulas. Si solo tenemos un orbital de cada simetría en el conjunto de bases, todos los elementos del core extra-diagonales son nulos, con lo que solo nos quedan:

$$(\mu\mu|\mu\mu), (\mu\mu|\nu\nu) \text{ y } (\mu\nu|\mu\nu) \quad (2.51)$$

y por lo tanto:

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\mu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda|\mu\sigma)] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad / \mu \in A \quad (2.52)$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = U_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda|\nu\sigma)] / \mu, \nu \in A, \quad \mu \neq \nu \quad (2.53)$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0) K S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{AB} / \nu \in A, \quad \nu \in B \quad (2.54)$$

Y para el cálculo de las integrales monoatómicas se consideran:

$$\begin{aligned} (ss|ss) &= (ss|xx) = &= & F^0 &= \gamma_{AA} \\ (sx|sx) &= (sy|xy) = &= & \frac{1}{3} G^1 \\ (xy|xy) &= &= & \frac{3}{25} F^2 \\ (xx|xx) &= &= & F^0 + \frac{4}{25} F^2 \\ (xx|xy) &= &= & F^0 - \frac{2}{25} F^2 \end{aligned}$$

donde F^0 , F^2 y G^1 son las integrales bielectrónicas que involucran las partes radiales de los orbitales atómicos. Para F^2 y G^1 se consideran los parámetros dados por Slater para estos términos, que se obtuvieron para que diesen unos niveles energéticos atómicos próximos a los experimentales. F^0 se obtiene como en CNDO/2, de cálculos teóricos a partir de orbitales de Slater. Lo más importante es que tenemos un número muy pequeño de distintas integrales bielectrónicas.

2.7. Esquema NDDO.

Por último tenemos la aproximación realizada por Sustman et al. (1969) conocida como NDDO *Neglect of Diatomic Differential Overlap*, con lo que se consideran las integrales del tipo:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad / \mu, \nu \in A; \lambda, \sigma \in B \quad (2.55)$$

que parece ser tienen un papel importante en las interacciones dipolo-dipolo ($\approx R^{-3}$)

Es equivalente al INDO para las integrales monocéntricas, pero mejora el tratamiento para las bi-céntricas.

2.8. Los métodos MINDO, MNDO, AM1 y PM3.

Dewar planteó la parametrización de los métodos semiempíricos, de forma tal que reprodujesen los datos experimentales mejor que los cálculos *ab initio*, así, después del NDDO, vuelven a modificar el INDO, y llegan al MINDO/3[32] (Modified INDO/Versión 3), que fue uno de los más utilizados en su tiempo, aunque después vuelven

sobre el NDDO para desarrollar los métodos MNDO[33] (Modified Neglect of Diatomic Overlap), y AM1[34] (Austin Model 1 (en honor de cambio de universidad de Dewar a Austin)). Paralelo a este último está el PM3[35, 36] (Parametric Method número 3), desarrollado por Stewart, colaborador de Dewar.

El modelo MNDO incluye los siguientes términos energéticos e interacciones:

- Energía monoeléctronica de un centro ($U_{\lambda\lambda}$ que forma parte de $H_{\lambda\lambda}$).
- Integrales de repulsión bielectrónicas de un centro. $(\mu^A \nu^A | \lambda^A \sigma^A)$
- Integrales de resonancia monoeléctronicas de dos centros. $\beta_{\mu\nu} = H_{\mu^A \nu^B}$.
- Integrales monoeléctronicas de un centro. Parte de $H_{\mu^A \nu^A}$.
- Integrales de repulsión bielectrónicas de dos centros. $(\mu^A \nu^A | \lambda^B \sigma^B)$.
- Energía de repulsión core-core de dos centros.

Estos términos se ajustarán a funciones paramétricas que contendrán parámetros ajustables a datos experimentales.

En principio el operador de Fock es el mismo que el INDO.

Y la energía total de la molécula vendrá dada por la suma de la energía electrónica total y la repulsión entre cores:

$$E_{total} = E_{elect.} + E_{Rep-core} = E_{elect.} + \sum_{A>B} E_{AB}^{core} \quad (2.56)$$

Para parametrizar estos métodos se consideran las tres posibles fuentes de error:

1. La no consideración de la energía de correlación electrónica coulombiana.
2. Los errores adicionales cometidos al derivar las ecuaciones MINDO.
3. Errores que surgen al intentar obtener los calores de formación.

Respecto al 1), indican que es posible considerar la correlación electrónica por diversas aproximaciones en las integrales de repulsión electrónicas.

Así efectúan correcciones sobre átomos y iones de forma que sus energías se correspondan con los valores espectroscópicos, obteniéndose integrales monocéntricas que llevan implícitas la energía de correlación de "un centro"

La energía de correlación de largo rango se considera al igualar las integrales de repulsión electrónica a una función de R_{AB} tal que para cuando R_{AB} tienda a cero coincida con los valores monocéntricos medios ($q_{\mu\lambda}$) y para R_{AB} largos tienda a la interacción entre dos cargas puntuales, por lo que toman la función:

$$\gamma_{AB} = e^2 [R_{AB}^2 + 0.25(q_A + q_B)^2]^{1/2} \quad (2.57)$$

$$\text{tal que} \quad q_A = \frac{e^2}{\bar{q}_A} \quad q_B = \frac{e^2}{\bar{q}_B} \quad (2.58)$$

donde \bar{q}_A y \bar{q}_B son los apropiados promedios de las integrales de Coulomb monocéntricas de los átomos A y B respectivamente.

Respecto a la fuente de error 2), se intenta contrarrestar por modificaciones en el resto de los términos de la expresión de la energía total, es decir las integrales de resonancia del core $\beta_{\mu\nu}^0$ y las repulsiones core-core E_{AB}^{core} .

Así, Ruedenberg ha mostrado que la principal contribución a la energía de enlace de una molécula se encuentra en los términos $\beta_{\mu\nu}^0$, por lo que se eligen estas como funciones de R_{AB} (y ángulos de enlace). Además, Mülliken mostró que $\beta_{\mu\nu}^0$ debía ser proporcional al solapamiento y a la suma de los PI, lo que sugiere:

$$\beta_{\mu\nu}^0 = S_{\mu\nu}(I_\mu + I_\nu)f_2(R_{AB}) \quad (2.59)$$

donde los ángulos no se incluyen para mantener la invariancia, y f_2 es una función dependiente de parámetros numéricos.

Por último la repulsión entre cores se escribe como:

$$E_{AB}^{core} = Z_A Z_B [\gamma_{AB} + (e^2 R_{AB}^{-1} - \gamma_{AB})f_3(R_{AB})] \quad (2.60)$$

donde f_3 es una función paramétrica característica del enlace y que suele considerarse como:

$$f_3 = e^{-(\alpha_{AB} R_{AB})} \quad (2.61)$$

tal que α_{AB} es un parámetro, salvo para el HN y HO en que : $f_3 = \alpha_{HX} e^{-R_{AB}}$.

Así, para cada átomo se han de optimizar hasta 6 parámetros: Dos para los términos monoeléctricos con funciones s y p , el exponente de las funciones (el mismo para las s y las p), los dos parámetros para la energía de resonancia (s y p) y el parámetro para la función f_3 en la repulsión core-core.

Se minimiza la suma sopesada del cuadrado de la diferencia entre el valor calculado y el experimental de distintas propiedades, como el calor de formación, la geometría, el momento dipolar y la primera energía de ionización vertical.

Para el MNDO se usó una base de datos de 34 moléculas con C, H, O y N.

La optimización de todos los parámetros se hace por métodos iterativos, lo que conlleva p.e., para los átomos C e H, usando unas 20 moléculas, se precisan hacer entre treinta y cincuenta mil cálculos SCF para la completa optimización.

El método AM1 y el PM3 son análogos al MNDO, difiriendo en su implementación: Se utilizan funciones más flexibles para ajustar diversos términos, como el de la repulsión core-core, y se consideran más términos con parámetros ajustables, por ejemplo las integrales monoeléctricas monocéntricas. Pasando a más parámetros (7 en AM1 y 13 en PM3)

Así, se permiten distintos exponentes en las funciones s y p , y modificando la expresión de la E_{AB}^{core} .

$$E_{AB}^{core} = E_{AB}^{core-MINDO} + \frac{Z'_A Z'_B}{R_{AB}} \cdot \left(\sum_k a_{kA} e^{-b_{kA}(R_{AB}-c_{kA})^2} + \sum_k a_{kB} e^{-b_{kB}(R_{AB}-c_{kB})^2} \right)$$

donde k varía entre 2 y 4, dependiendo del átomo.

Sus resultados son mejores que los del MNDO, pero donde se produce una sustancial mejora es en el tratamiento de los enlaces de hidrógeno, anillos de cuatro miembros y energías de activación.

Como ya hemos indicado, el PM3 es muy similar al AM1, en el que se incluye algún parámetro más y la parametrización se ha realizado de distinta forma. Stewart lleva a cabo el ajuste usando un proceso automático, optimizando todos los parámetros simultáneamente.

2.9. Métodos paramétricos 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) [37]

Indican que da mejores calores de formación, mejores geometrías, describe mejor el enlace de hidrógeno y está parametrizado para muchos átomos.

Existen otras parametrizaciones y modificaciones como SAM1 (Semi, porque se calculan integrales bielectrónicas en modo *ab initio* con bases STO-3G), RM1 (que es una reparametrización del AM1 para H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, I)

Actualmente, el programa MOPAC (MOPAC2016) tiene parámetros para: (Ver <http://openmopac.net/index.html>)

PM6 y PM7: Prácticamente todos hasta el Bi, incluidos los Lantánidos.

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

RM1: H, C, N, O, F, P, S, Cl, Br, I

AM1: H, Li, Be, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Hg, Th, Pb, Bi + 15 lanthanide

MNDO: H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Hg, Th, Pb, Bi

Pero su utilización se ha generalizado por su implementación en el paquete Gaussian (Huckel, CNDO/2, INDO, MNDO, MINDO3, ZINDO/S, AM1, PM3, PM6, PM7).

2.10. Análisis comparativo:

Podemos ver una tabla con los parámetros usados en los métodos MINDO/3, MNDO, AM1, PM3, RM1 y PM6 en http://openmopac.net/Manual/semiempirical_theory.html

Y en las páginas :

<http://openmopac.net/Manual/accuracy.html> y <http://openmopac.net/Statistical%20analysis.zip> aparecen datos comparativos para PM3, PM6, AM1, y http://openmopac.net/PM7_accuracy/Comparison_of_Methods.html para PM7.

Otros datos comparativos son los dados en MOPAC2016:

| Year | Method | compounds used for parameterization | |
|------|--------|-------------------------------------|--------------------------|
| 1977 | MNDO | 39 | experimental |
| 1985 | AM1 | ≈ 200 | experimental |
| 1989 | PM3 | ≈ 500 | experimental |
| 2007 | PM6 | > 9.000 | experimental & ab initio |
| 2016 | PM7 | > 9.000 | experimental & ab initio |

| Method | Average unsigned error (kcal/mol) | Root Mean Square Error (Kcal/mol) | Largest error (kcal/mol) |
|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| PM7 | 4.01 | 5.89 | -44.4 |
| PM6 | 4.42 | 6.16 | -42.2 |
| B3LYP 6-31G(d) | 5.14 | 7.36 | 36.1 |
| PM3 | 6.23 | 9.44 | -135.6 |
| HF 6-31G(d) | 7.34 | 10.64 | 72.1 |
| AM1 | 10.00 | 14.65 | 200.4 |

Comparison of errors in heats of formation for a set of 1.366 compounds containing only C, H, O, N, F, Cl, S, P and Br.

(Ver también, la página 499 del capítulo 24 del Vol.2 de ref. [6].

En http://openmopac.net/PM7_accuracy/PM7_accuracy.html podéis ver más sobre los resultados PM7 y PM6.

Ver la página: www.ccl.net, pero está un poco anticuada.

2.10.1. Como resumen

Todos estos resultados indican que los métodos semiempíricos pueden ser aplicados, con resultados útiles, considerando sus errores, y con un muy bajo coste computacional. Sin embargo, hay que ser conscientes de sus limitaciones:

- Los errores no son tan sistemáticos como pueden ser los de los métodos *ab initio* o DFT.
- La precisión de los métodos semiempíricos pueden diferir mucho más que los *ab initio* para diferentes tipos de compuestos.
- Son muy dependientes de la parametrización utilizada.
- La parametrización requiere datos experimentales de los que puede que no se disponga.
- Los métodos semiempíricos sólo se pueden aplicar a compuestos con elementos parametrizados.
- No tienen un procedimiento sistemático para la mejora de los resultados, salvo (al igual que DFT) mejorar los términos del hamiltoniano considerado y/o los parámetros utilizados.

| Método | Nº Elementos | Ventajas sobre otros | Desventajas |
|--------|--------------|---|---|
| MNDO | 37 | Ninguna | Baja precisión |
| MNDO/d | 9 | Ninguna | Como MNDO |
| AM1 | 37 | Cálculos Lantánidos | |
| PM3 | 37 | Cálculos Lantanidos | |
| RM1 | 10 | Más precisos P.I y μ | Pocos elementos |
| PM6 | 70 | Más precisos ΔH_f , geometrías y buenos enlaces de H. | Zwiteriones muy estables y malos μ . Demasiado fuertes las interacciones no enlazadas |
| PM7 | 83 | Proteínas y sólidos | ??? |
| | La | Mejora relativa de ΔH_f y geometrías en sólidos | |

Tabla 2.1: Ventajas e inconvenientes de los diferentes métodos semiempíricos.

| Método | d(O-H) | α (HOH) | Diferencia de Entalpías de atomización, respecto a la experimental, (kJ mol ⁻¹) | |
|---------------------|--------|----------------|---|----------------|
| AM1 | 0.9614 | 103.5318 | 6.1 | 7.8 (58.2)* |
| PM3 | 0.9509 | 107.6891 | -18.6 | 7.0 (32.2)* |
| PM6 | 0.9491 | 107.5503 | -15.0 | |
| HF/cc-pVQZ | 0.9396 | 106.293 | -275.0 | 148.3 (344.1)* |
| B3LYP/cc-pVQZ | 0.9604 | 104.979 | 35.9 | 3.1 (20.1)* |
| MP2/cc-pVQZ | 0.9575 | 104.006 | 51.9 | |
| CCSD/cc-pVQZ | 0.9554 | 104.405 | 20.9 | |
| CCSD(T)/cc-pVQZ | 0.9664 | 103.868 | 34.5 | |
| Exper. ^a | 0.958 | 104.4776 | 927.0 (298.15K) | |

^a NIST: <https://cccbdb.nist.gov/exp2x.asp>

* 148 moléculas (G2/97) 6-311+G(3df,2p), error medio absoluto y (máximo error)

1 hartree = 27.211385 eV = 627.5095 kcal/mol = 2625.500 kJ/mol

Tabla 2.2: Cálculo de la geometría del H₂O, obtenida con varios métodos.

Edgar Heilbronner, que ha comparado las predicciones de diversos métodos tipo CNDO (CNDO/2, ZINDO) para tres clases de moléculas, llega a una conclusión bastante pesimista:

”Se puede *justificar* una idea preconcebida sobre la relativa importancia de las interacciones y enlaces, llevando a cabo cálculos *objetivos*, empleando un apropiado procedimiento SCF, sin más que modificar sus parámetros originales”.

Es decir, las parametrizaciones son propias, idóneas, para ciertos tipos de sistemas moleculares y a priori es difícil saber si su comportamiento es el correcto.

En la actualidad su uso se da mayoritariamente en los cálculos de bioquímica (cálculos de dinámica molecular) y los de tipo ONIOM (QM/SM/MM).

| hline Método | Energía (hartree) | tiempo(s.) |
|------------------|-------------------|------------|
| AM1 | 0.1403644 | 9 |
| PM6 | 0.1312119 | 8 |
| HF/Def2-SVP | -766.1411068 | 1170 |
| PBEPBE/Def2-SVP | -770.2258980 | 1021 |
| B3LYP/Def2-SVP | -771.2299197 | 1331 |
| MP2/Def2-SVP | -768.7379000 | 2468 |
| CCSD/Def2-SVP | -768.8347239 | 11473 |
| CISD/Def2-SVP | -767.8444086 | 1130820 |
| CCSD(T)/Def2-SVP | -768.9625499 | 1883986 |

Tabla 2.3: Tiempo de un cálculo puntual del dinaftaleno, con G09 en un AMD opteron 6174 (12 procesadores, tiempo real es 1/12)

Capítulo 3

Métodos Post-Hartree-Fock

3.1. La energía de correlación en moléculas.

Las funciones de onda monodeterminantales tienen, fundamentalmente, dos problemas, no incluyen la energía de correlación, ya que no consideran el hueco de Coulomb para los electrones (**dinámica o de corto rango**), lo que se produce para cualquier configuración nuclear, y además, se tienen estados degenerados o quasi degenerados, y estas funciones no son capaces de describir correctamente la función de onda del sistema (**no-dinámica, configuracional o de largo rango**), recuérdese el caso, ya visto en otros curso, de la mala descripción de la curva de energía potencial de la molécula de hidrógeno, cuando la función está constituida por un único determinante.

El paso inmediato para solucionar estos problemas es considerar funciones de onda más generales, como las formadas por una combinación de determinantes que describan los posibles estados del sistema a estudiar, lo que da lugar al método de Interacción de Configuraciones.

3.2. Interacción de Configuraciones

En el método de Interacción de Configuraciones, como todos los que vamos ver a continuación, empleamos la aproximación Born-Oppenheimer y no consideraremos términos relativistas.

Según ya hemos visto, en el capítulo 2, siguiendo los argumentos de Szabo y Ostlund(pag.60 de [1]), cualquier función puede ser expandida exactamente, utilizando un conjunto de funciones de onda completo:

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{k_1}^{\infty} \sum_{k_2}^{\infty} \cdots \sum_{k_n}^{\infty} C_{k_1, k_2, \dots, k_n} \varphi_{k_1}(\mathbf{x}_1) \varphi_{k_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \varphi_{k_n}(\mathbf{x}_n)$$

con los coeficientes:

$$C_{k_1, k_2, \dots, k_n} = \int \varphi_{k_1}^*(\mathbf{x}_1) \varphi_{k_2}^*(\mathbf{x}_2) \cdots \varphi_{k_n}^*(\mathbf{x}_n) \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

Y estos coeficientes deben incluir la antisimetría de $\Psi(\mathbf{x})$, de forma que los coeficientes con los mismos índices y que difieran en un número impar de permutaciones de dos índices, difieran en un signo.

En resumen, lo podemos escribir como

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_k \Phi_k(\mathbf{x}) C_k$$

Y si impongo que cada Φ_k sea antisimetrizado:

$$\Phi_k = D_k = \hat{A} \varphi_{k_1}(\mathbf{x}_1) \varphi_{k_2}(\mathbf{x}_2) \cdots \varphi_{k_n}(\mathbf{x}_n)$$

siendo \hat{A} el antisimetrizador y D_k un determinante de Slater.

Es decir, una función de onda arbitraria, de N-electrones, puede ser escrita exactamente como una combinación de todos los posibles determinantes de Slater formados a partir de un conjunto de espín-orbitales $\{\varphi_i\}$, y este conjunto puede ser infinito, y lo hemos podido construir a partir de las soluciones Hartree-Fock, por ejemplo.

Una forma de construir ese conjunto de determinantes es haciendo sustituciones en el Determinante de más baja energía o de referencia, siendo las sustituciones, las excitaciones de electrones de un orbital a otro.

Así, podemos escribir

$$|\Psi_{CI}\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{a<b, r<s} c_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} + \cdots \quad (3.1)$$

donde Φ_{ab}^{rs} indica el determinante en el cual hemos reemplazado los orbitales ocupados a y b , por los orbitales virtuales r y s , en el determinante de referencia $|\Phi_0\rangle$.

La solución de $\hat{H}|\Psi_{CI}\rangle = E|\Psi_{CI}\rangle$ proporcionará todos los estados, junto a sus energías, para este sistema.

Por desgracia, el conjunto completo de espín-orbitales sería infinito, es decir habría que utilizar un conjunto de funciones de base infinito, y lo usual es truncar ese conjunto de funciones de base, o lo que es lo mismo, el número de espín-orbitales.

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 solo simples y dobles excitaciones, sino tantas excitaciones posibles como electrones tenga el sistema.

Aquí viene la segunda aproximación, truncar, no sólo el conjunto de funciones de base, sino el de excitaciones consideradas.

Surgen así los métodos que sólo consideran las simple-excitaciones (CIS) (que por el teorema de Brillouin no me mejorarán la energía del estado fundamental, pero que me pueden servir para el cálculo de estados excitados),

$$|\Psi_{CIS}\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r|\Phi_a^r\rangle$$

Les seguirían en orden de complejidad, los que consideran las simples y las dobles (CISD) (que dado que mi hamiltoniano tiene términos bielectrónicos, representará el mayor porcentaje de la energía de correlación, aunque no el único).

$$|\Psi_{CISD}\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r|\Phi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs}\Phi_{ab}^{rs}$$

Si consideramos excitaciones superiores, tendremos los CISDT y los CISDTQ.

Un cálculo en el que se consideren todas las posibles excitaciones, para un sistema dado, se denomina **full CI**, y como es lógico, tan sólo es posible realizarlo para sistemas con muy pocos electrones y con conjuntos de funciones de base truncadas.

Recordar que la solución $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$, utilizando el método variacional, me lleva a la diagonalización de la matriz cuadrada representación de \hat{H} , para el conjunto de estados descritos por el conjunto de determinantes construidos, (se consideran ortonormales), y que en la construcción de esta representación matricial, ayudan mucho las reglas de Condon-Slater ya vistas previamente.

Otro factor importante en la construcción de esta representación matricial es la consideración de la simetría.

Así, solamente se incluyen las funciones con las mismas propiedades de simetría que el estado que queremos determinar (un ejemplo es el estudio de la molécula de hidrógeno

con sólo dos funciones de base, si estamos interesados en su estado fundamental (${}^1\Sigma_g^+$) podemos olvidarnos de los estados con simetría \mathbf{u}).

Y también un tipo de simetría es la de espín. Podemos estar interesados en funciones propias de \hat{S}^2 , con un valor propio determinado, cualquier función propia de \hat{S}^2 con valor propio distinto al que estamos interesados, tendrá un elemento de matriz en la representación del Hamiltoniano igual a cero.

Si bien es cierto que los determinantes de Slater no tienen por que ser función propia de \hat{S}^2 , si podemos tomar combinaciones de ellos que lo sean (funciones de configuración de estado, CSF), o bien nos podemos restringir a obtener funciones propias de \hat{S}_z y utilizar las funciones en las que estemos interesados.

Indicar que la matriz \mathbf{H} tendrá la característica de contener muchos "ceros", bien por el teorema de Brillouin, bien por las reglas de Slater:

$$H = \begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle & \{0\} & \{\langle \Phi_0 | \hat{H} | D \rangle\} & \{0\} & \{0\} & \{0\} & \dots \\ \{0\} & \{\langle S | \hat{H} | S \rangle\} & \{\langle S | \hat{H} | D \rangle\} & \{\langle S | \hat{H} | T \rangle\} & \{0\} & \{0\} & \dots \\ \{\langle D | \hat{H} | \Phi_0 \rangle\} & \{\langle D | \hat{H} | S \rangle\} & \{\langle D | \hat{H} | D \rangle\} & \{\langle D | \hat{H} | T \rangle\} & \{\langle D | \hat{H} | Q \rangle\} & \{0\} & \dots \\ \{0\} & \{\langle T | \hat{H} | S \rangle\} & \{\langle T | \hat{H} | D \rangle\} & \{\langle T | \hat{H} | T \rangle\} & \{\langle T | \hat{H} | Q \rangle\} & \{\langle T | \hat{H} | 5 \rangle\} & \dots \\ \{0\} & \{0\} & \{\langle Q | \hat{H} | D \rangle\} & \{\langle Q | \hat{H} | T \rangle\} & \{\langle Q | \hat{H} | Q \rangle\} & \dots & \dots \\ \{0\} & \{0\} & \{0\} & \{\langle 5 | \hat{H} | T \rangle\} & \{\langle 5 | \hat{H} | Q \rangle\} & \dots & \dots \\ \{0\} & \{0\} & \{0\} & \{0\} & \{\langle 6 | \hat{H} | Q \rangle\} & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

(Ver el cuadro 7.4 de Cramer (pag. 201)[38], sobre la estructura de la matriz CI, analizada por bloques, relativos a los determinantes).

Donde vemos que las simples y triples excitaciones no interaccionan directamente con el determinante de referencia, si forman parte de la función CI, y además, suelen tener una relativa importancia en la determinación de propiedades monoeléctricas.

No todas las $\langle S | \hat{H} | D \rangle$, $\langle S | \hat{H} | T \rangle, \dots$ son distintas de cero, dependerán de los orbitales que tengan en común, o más bien de los que difieran, esas funciones excitadas.

Como todas las posibles excitaciones, salvo casos muy contados, no se pueden considerar, debemos decidir cuales son las más importantes, es decir cuales tendrán una mayor contribución en la función de onda CI.

Es de esperar que la solución monodeterminantal constituya por si misma una "buena solución", que represente medianamente bien a nuestro sistema, por lo que su contribución será la mayor.

Dado el teorema de Brillouin, debemos esperar que sean las funciones con dobles

excitaciones las que más contribuyan a la energía, aunque las monoexcitaciones son muy importantes para la obtención de propiedades monoeléctricas, como el momento dipolar. Esto, junto a que las monoexcitaciones son las menos costosas de incluir, lleva a que estos dos tipos de excitaciones sean los habituales en cualquier cálculo de Interacción de Configuraciones (Cálculos CISD).

Este tipo de cálculos nos permite tener una descripción cualitativamente correcta de la mayoría de los procesos disociativos y/o reactivos que se estudian.

Para acabar, indicar que, habitualmente, los electrones descritos por los orbitales de core en el determinante de referencia, tienen poca influencia en las propiedades químicas de mi sistema, por lo que se suele obviar su utilización para la construcción de determinantes excitados. Esta aproximación, se conoce habitualmente como *frozen core*, e implica a su vez la no utilización de los orbitales virtuales con la energía más alta, lo que da lugar al concepto de *ventana* (*window*), como conjunto de orbitales utilizados para construir las configuraciones excitadas.

Esto no es exclusiva de los métodos CI, también se aplicará a cualquier método que considere la función de onda construida como una expansión del conjunto de estados del sistema (Perturbativos y Coupled Clusters).

Por último, indicar que a medida que se aumenta el conjunto de funciones de base, aumenta mucho el espacio de configuraciones electrónicas, y considerando que se utilizan orbitales más excitados, y que estos suelen describir la probabilidad de encontrar los electrones a distancias cada vez mayores del núcleo, la convergencia a un valor óptimo de la energía, suele ser muy lenta. Además, se generan muchísimas configuraciones, y la diagonalización de la representación del hamiltoniano es una tarea muy lenta.

Una función CI se puede escribir como una combinación de determinantes de Slater (\hat{S}_z) o de CSFs (\hat{S}^2 y \hat{S}_z). Así para una molécula con n electrones y $S = 0$ el número de CSF en un cálculo full-CI es:

$$n_{CSF} = \frac{b!(b+1)!}{(\frac{1}{2}n)!(\frac{1}{2}n+1)!(b-\frac{1}{2}n)!(b-\frac{1}{2}n+1)!}$$

donde b es el número de funciones de base utilizado para construir la función de Orbitales Moleculares.¹

Bien, y a parte de la imposibilidad de efectuar un cálculo full-CI para sistemas no muy pequeños, ¿que problemas surgen en la utilización de sus formulaciones truncadas?.

El mayor problema es que cuando truncamos el conjunto de excitaciones consi-

¹P.e.: H₂O/DZ: n=10 e⁻s; b=13 f.b., n_{CSF}=1.246.649.564.000

deradas, la solución CI deja de ser consistente en tamaño (*size-consistent*²). Como dicen algunos autores, tampoco es *size extensive*, que es cuando la energía calculada escala linealmente con el número de partículas, pero considero que es más interesante para los químicos, el problema de la *size consistency* (consistencia de tamaño), que es que cuando se calcula la energía de dos subsistemas **A** y **B** por separado, debe dar la misma energía que cuando se calcula para los dos juntos sin que interactúen: $E_A + E_B = E_{(A-B)\infty}$.

Los CI truncados no son *size-consistent*, aunque cuanto menos truncado sea, mas *size-consistent* será. Después veremos una corrección estimada para este error, efectuada por Davidson, para los cálculos CISD³. (aplicable también a los MRCI con dobles excitaciones).

| Método | H ₂ O | 2 H ₂ O a 25 Å | Diferencia |
|--|------------------|---------------------------|----------------|
| HF | -75.961025 | -151.922041 | 0.0000 |
| B3LYP | -76.358115 | -152.716222 | 0.0000 |
| MP2(full) | -76.164570 | -152.329132 | 0.0000 |
| CISD(full) | -76.165769 | -152.313266 | 0.01827 |
| QCISD(full) | -76.174043 | -152.348102 | 0.0000 |
| CCSD(full) | -76.173898 | -152.347811 | 0.0000 |
| $\Delta E_{Davidson} = (1 - C_0^2)\Delta E_{CISD} = -0.005099$ (H ₂ O) | | | |
| $\Delta E_{Davidson} = (1 - C_0^2)\Delta E_{CISD} = -0.016970$ (2H ₂ O) | | | |
| CISD + $\Delta E_{Davidson} = -76.165769 - 0.005099 = -76.170868$ | | | |
| CISD + $\Delta E_{Davidson} = -152.313266 - 0.016970 = -152.330237$ | | | |

Tabla 3.1: Energías de una y dos moléculas de agua a 25 Å, con la geometría: ángulo HOH= **104.5°** y R_e=0.957 Å. Base Def2-SVP.

Recordar que los métodos CI dan una parte proporcional de la energía de correlación de un conjunto de funciones de base. Y además, un cálculo CISD da un mayor porcentaje de dicha energía de correlación para sistemas con pocos electrones (entre 82 y 90 %) y va bajando a media que se tratan sistemas con más electrones (entre un 55 a un 67 % para moléculas con 100 electrones).

(Ver Tabla del Ne , 4.2 de Jensen[4] (pag 108) y la del H₂O, a dos distancias OH, en la tabla 5.9 (pag 183) de Helgaker, Jørgensen y Olsen [17]

²No confundir con el problema de BSSE, debido a la incompletud de las funciones de base

³Expresión aproximada dada por Davidson:

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

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

ELECTRON CORRELATION METHODS

Table 4.2 Weights of excited configurations for the Neon atom

| Excitation level | Weight |
|------------------|--------------|
| 0 | 0.9644945073 |
| 1 | 0.0009804929 |
| 2 | 0.0336865893 |
| 3 | 0.0003662339 |
| 4 | 0.0004517826 |
| 5 | 0.0000185090 |
| 6 | 0.0000017447 |
| 7 | 0.0000001393 |
| 8 | 0.0000000011 |

Tabla 3.2: Tabla 4.2 de Jensen[4] (pag 108)

| | 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 _{FCI} | -76.241860 | | -75.951665 | |

Tabla 3.3: Energías CI 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. Tomadas de Tabla 5.5 (pag. 168) de [17]

| | $E_{N_2, R=1.0975 \text{ \AA}}$ | | $E_{N_2, R=9.525 \text{ \AA}}$ | | $2 E_N (^4S)$ | |
|--------------------|---------------------------------|------------|--------------------------------|------------|---------------|------------|
| | Energía | E_{corr} | Energía | E_{corr} | Energía | E_{corr} |
| RHF/3-21G | -108.300283 | -0.232822 | -107.604245 | -0.669696 | -108.207317 | -0.066630 |
| E_{FCI} /3-21G | -108.533105 | | -108.273941 | | -108.273946 | |
| RHF/6-31G | -108.867774 | -0.235115 | | | | |
| E_{FCI} /6-31G | -109.102889 | | | | | |
| RHF/6-311G | -108.894177 | -0.251540 | | | | |
| E_{FCI} /6-311G | -109.145717 | | | | | |
| RHF/cc-pVDZ | -108.954154 | -0.322804 | -107.740569 | -1.216553 | -108.776828 | -0.180273 |
| CISD/cc-pVDZ | -109.242425 | -0.034533 | No conv. | | -108.954280 | -0.002822 |
| CISDT/cc-pVDZ | -109.252439 | -0.024519 | -108.525720 | -0.431402 | -108.956458 | -0.000643 |
| CISDTQ/cc-pVDZ | -109.274873 | -0.002085 | -108.880988 | -0.076134 | -108.957093 | -0.000009 |
| CISDTQ5/cc-pVDZ | -109.276236 | -0.000721 | -108.931687 | -0.025435 | -108.957102 | -0.000000 |
| E_{FCI} /cc-pVDZ | -109.276958 | | -108.957122 | | -108.957102 | |

Tabla 3.4: Energías, en unidades atómicas, calculadas con la base cc-pVDZ y Frozen-core y esféricas, para la molécula N_2 . $E_{corr} = \Delta(E_{FCI} - E)$. Calculadas con el programa Psi4[39]

3.3. Métodos Multiconfiguracionales

El método Multiconfiguracional (MCSCF) consiste en la optimización conjunta de la combinación de varias configuraciones y de los orbitales que las forman.

MCSCF permite una descripción natural de los procesos químicos que implican la separación de electrones (ruptura de enlace, excitación electrónica, etc), que no están a menudo bien representados usando métodos SCF de una configuración.

La presunción básica de la teoría MCSCF es que si se conoce como elegir la correcta descripción de los orbitales, muchos de los aspectos físicos y químicos importantes estarán bien representados por una función construida con unos pocos términos (Determinantes).

$$\Psi^{MCSCF} = \sum_a C_a \Phi_a$$

Lo usual es resolver el problema MCSCF según el esquema de Roos en "dos pasos" (Roos BO (1983) 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 subíndice (n) corresponde a la n -ésima raíz de la ecuación secular:

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

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 ϕ_i y u_{at} son los coeficientes de acoplamiento por simetría, del estado representado por $\Psi^{(n)}$.

Indicar la posibilidad de utilizar las ya mencionadas **CSFs**, (Configurational state functions), que, como ya se ha dicho, son combinaciones de determinantes de Slater adaptadas a la simetría de espín, o directamente los determinantes de Slater.

El uso de CSFs reduce la longitud de los vectores de configuraciones a un tercio, por lo que requiere menos espacio de disco, pero a su vez la utilización directa de determinantes simplifica ciertas partes del cálculo matricial. A su vez, si utilizamos CSFs, la multiplicidad de espín está bien definida, son funciones propias de \hat{S}^2 y \hat{S}_z , mientras que con determinantes, sólo son funciones propias de \hat{S}_z .

Como decíamos, las funciones MCSCF 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 descripción 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:

$$\delta E_{total} = 2 \sum_a \delta C_a^{(n)} \sum_b C_b^{(n)} E_{ab} + \sum_{a,b} C_a^{(n)} C_b^{(n)} \delta E_{ab}$$

Como $\sum_b C_b^{(n)} E_{ab} = E^{(n)} C_a^n$ y $\sum_a C_a^{(n)} \delta C_n^{(n)} = 0$ por normalización, nos lleva a unas ecuaciones de Fock:

$$\hat{F}_i \phi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \phi_j$$

pero este \hat{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 (ver cap 3 de ref. [40]), que vamos a obviar, y finalmente, se puede mostrar que

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i | n_i \hat{h} + \hat{F}_i | \phi_i \rangle$$

donde

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

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

El problema es que las ecuaciones MCSCF (ver p.e. Cap. 3 de ref. [40] en *Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3* (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 obtener 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) $\delta(x)$ = -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 orbitarios moleculares (formación del gradiente y del hessiano de los orbitales y resolución de las ecuaciones de Newton-Raphson).

El problema con que nos encontramos, junto con la elección de la ventana MC-SCF y del "guess", es su habitual mala convergencia.

En GAMESS, los pasos 2 y 3 los puedes hacer con Determinantes (ALDET, ORMAS, o GENCI) o con CSFs (GUGA), y el cuarto tienen cinco opciones : FOCAS, SOSCF, FULLNR, JACOBI, y QUAD, ordenados de menor coste matemático a mayor y, como es lógico, de menor seguridad de convergencia a mayor.

- FOCAS es un procedimiento de optimización MCSCF de espacio activo completo y de primer orden.
- SOSCF es un método basado en el código FOCAS, que trata de combinar la velocidad de FOCAS con propiedades de convergencia aproximadas de segundo orden.
- FULLNR significa que se realiza un paso completo de optimización del orbital con Newton-Raphson, utilizando el hessiano exacto.
- JACOBI utiliza una serie de rotaciones orbitales de 2 en 2 en un ángulo que se prevé que reduzca la energía.
- QUAD utiliza un enfoque totalmente cuadrático, o de segundo orden, y es por tanto la forma más potente para que converja un cálculo MCSCF.

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

Para la especificación del espacio configuracional los orbitales moleculares se dividen en varias clases.

Fundamentalmente, tendremos un conjunto de orbitales ocupados inactivos, los cuales no modificarán su número de ocupación pero se optimizarán variacionalmente, el conjunto de orbitales activos, con número de ocupación entre cero y dos, y que serán los que caractericen la función MCSCF, y finalmente, los vacíos inactivos.

No confundir inactivos con "frozen", que en algunos programas se pueden utilizar y en ese caso no se optimizan variacionalmente.

A la hora de construir este conjunto de orbitales, solemos tener dos opciones, la más simple, denominada **CAS** (espacio activo completo, o FORS full-optimized reaction space) y otra donde se imponen ciertas restricciones en el espacio activo, **RAS** (espacio activo restringido).

El CAS es un full CI en el subconjunto del espacio activo, por lo tanto los electrones de dicho espacio se distribuyen de todas las formas posibles en dicho espacio. Es por lo tanto consistente en tamaño (size-consistent). Si se elige bien el espacio activo, tendremos una descripción correcta de la disociación, aunque a veces la consideración de la energía de correlación varía mucho con la geometría molecular, lo que distorsiona las superficies de energía potencial [41, 42]. Sin embargo, el mayor problema es el número de determinantes o CSFs, ya que aumenta rápidamente con el número de orbitales activos y de electrones en dicho espacio activo. (GAMESS tiene el límite de 16 electrones en 16 orbitales).

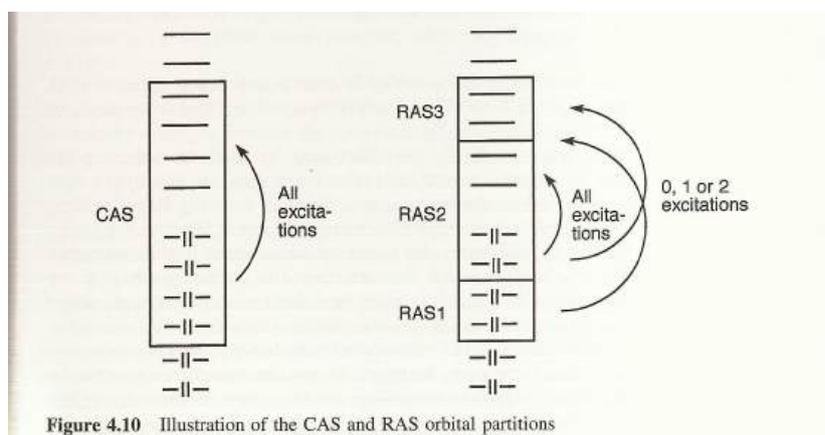
El RAS, se planteará con el objetivo de considerar mejor la energía de correlación dinámica o de corto rango, a través de las expansiones CI.

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.

| Método | Est. fundamental | E_{corr} | Est. Exc. 1 | Est. Exc. 2 | Est. Exc. 3 |
|-------------------------|--------------------|------------|-------------------|--------------------|-------------|
| d=1.0975 Å = 2.074 u.a. | | | | | |
| RHF | -108.954759 | -0.322199 | | | |
| MCSCF(4,3,3) | -109.090008 | -0.186950 | -108.276302 | -108.187061 | -108.089000 |
| MCSCF(4,3,6) | -109.111734 | -0.165224 | -108.287251 | -108.236751 | -108.102173 |
| MCSCF(2,5,5) | -109.129448 | -0.147510 | -108.332759 | -108.258384 | -108.234747 |
| $E_{FCI} = -109.276958$ | | | | | |
| d=9.525 Å = 18.000 u.a. | | | | | |
| RHF | -108.188485 | -0.768637 | | | |
| ROHF | -108.776944 | -0.180178 | 3.00 ^a | 12.00 ^b | |
| MCSCF(4,3,3) | -108.776944 | -0.180178 | -108.563130 | -108.563130 | -108.563130 |
| MCSCF(4,3,6) | -108.781027 | -0.176095 | -108.570629 | -108.570629 | -108.570598 |
| MCSCF(2,5,5) | -108.793670 | -0.163452 | -108.585163 | -108.584757 | -108.582310 |
| $E_{FCI} = -108.957122$ | | | | | |

^a Valor de S_z ^b Valor de $\langle S^2 \rangle$

$$2 \cdot E_{ROHF}(^4S N) = -108.776944$$

Tabla 3.5: Energías (en hartrees) MCSCF de la molécula N_2 con la base cc-pVDZ. (c,d,v) son los orbitales de (**core**, **doblemente ocupados** y **virtuales**). Cálculos realizados con GAMESS(GUGA)([43], y optimizando sólo el estado fundamental. Los cálculos FCI, con Psi4[39]

| Método | Est. fundamental | Est. Exc. 1 | Est. Exc. 2 | Est. Exc. 3 |
|-------------------------|--------------------|------------------|--------------------|-------------|
| d=1.0975 Å = 2.074 u.a. | | | | |
| RHF | -108.985667 | | | |
| MCSCF(4,3,3) | -109.121522 | -108.307651 | -108.218111 | -108.120113 |
| MCSCF(4,3,6) | -109.148926 | -108.325283 | -108.236751 | -108.140429 |
| MCSCF(2,5,5) | -109.164298 | -108.370215 | -108.287042 | -108.270689 |
| d=9.525 Å = 18.000 u.a. | | | | |
| RHF | -107.782336 | | | |
| UHF (DIIS) | -108.385162 | 0.0 ^a | 3.024 ^b | |
| UHF (SOSCF) | -108.049124 | 0.0 ^a | 2.061 ^b | |
| ROHF | -108.795969 | 3.0 ^a | 12.0 ^b | |
| MCSCF(4,3,3) | -108.795969 | -108.583467 | -108.583467 | -108.583467 |
| MCSCF(4,3,6) | -108.800820 | -108.591538 | -108.591538 | -108.591508 |
| MCSCF(2,5,5) | -108.814899 | -108.608141 | -108.607612 | -108.605058 |

^a Valor de S_z ^b Valor de $\langle S^2 \rangle$

$$2 \cdot E_{ROHF}(^4S N) = -108.795969 \text{ u.a.}$$

Tabla 3.6: Energías (en u.a.) MCSCF de la molécula N_2 con la base aug-cc-pVTZ. (c,d,v) son los orbitales de (**core**, **doblemente ocupados** y **virtuales**). Cálculos realizados con GAMESS(GUGA)([43], y optimizando sólo el estado fundamental.

3.4. Coupled Clusters

Los métodos de clusters acoplados coupled clusters (CC) tienen una filosofía similar, en el sentido de expandir la función considerando las excitaciones de una función de partida. 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 (3.1) lo hacemos en la forma

$$\Psi_{cc} = e^{\hat{T}} \Psi_0 = \left(1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots + \frac{1}{n!} \hat{T}^n\right) \Psi_0 \quad (3.2)$$

$$\hat{T} = \sum_{\mu} t_{\mu} \hat{\tau}_{\mu}$$

donde t_{μ} es la amplitud (que es lo que nos va a hacer falta conocer) y $\hat{\tau}_{\mu}$ es el operador de excitación correspondiente.

El operador \hat{T} se desarrolla como una suma de operadores de cluster

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (3.3)$$

Cada operador de cluster \hat{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 \hat{T}_2 genera todas las configuraciones doblemente excitadas, etc.

No se aplica un método variacional, y la energía se obtiene resolviendo:

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

Para ello se premultiplica por e^{-T} :

$$e^{-T} \hat{H} e^T |\Phi_{HF}\rangle = e^{-T} E_{CC} |\Psi_{CC}\rangle = E_{CC} e^{-T} |\Psi_{CC}\rangle = E_{CC} |\Phi_{HF}\rangle$$

Se proyecta sobre $\langle \Phi_{HF} |$

$$E_{CC} = \langle \Psi_{HF} | e^{-T} \hat{H} e^T | \Psi_{HF} \rangle = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} e^T | \Phi_{HF} \rangle^a \quad (3.4)$$

$$E_{CC} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} \left(1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2\right) | \Psi_{HF} \rangle = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2\right) | \Phi_{HF} \rangle$$

Sólo las simples y dobles excitaciones contribuyen directamente a la E_{CC} , independientemente del nivel de truncación del operador coupled-cluster. Por descontado, las otras excitaciones contribuyen indirectamente, ya que todas las amplitudes están ligadas por las ecuaciones proyectadas que veremos después (3.13).

^a $\langle \Phi_{HF} | e^{-T} = \langle \Phi_{HF} |$, ya que el adjunto de \hat{T} produce desexcitaciones

- Como \hat{H} es un operador de dos cuerpos, sólo contribuirán \hat{T}_1 y \hat{T}_2 .
- $\langle \Phi_{HF} | \hat{H} \hat{T}_1 | \Phi_{HF} \rangle = 0$ (Teorema de Brillouin).
- Sólo las amplitudes resultantes de las simples y dobles excitaciones contribuyen a E_{CC} , para cualquier nivel de truncamiento realizado.
- Sin embargo, las amplitudes de las simples, dobles, triples,... excitaciones se obtendrán de esa ecuación, junto con las proyecciones sobre los estados excitados, cuyo número dependerá de que hagamos D, SD, SDT, ...

¿Y como son esos operadores de excitación?

Si partimos de una función Hartree-Fock, algunos ejemplos son:

$$\begin{aligned}
 \hat{T}_1 |\Phi_{HF}\rangle &= \sum_{ia} t_i^a |\Phi_i^a\rangle \\
 \hat{T}_2 |\Phi_{HF}\rangle &= \sum_{i>j, a>b} t_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \\
 \hat{T}_3 |\Phi_{HF}\rangle &= \sum_{i>j>k, a>b>c} t_{ijk}^{abc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle \\
 &\dots \\
 &\dots \\
 \hat{T}_1^2 |\Phi_{HF}\rangle &= \sum_{ia/jb} t_i^a t_j^b |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \\
 \hat{T}_1 \hat{T}_2 |\Phi_{HF}\rangle &= \sum_{ia/j>k, b>c} t_i^a t_{jk}^{bc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle \\
 &\dots
 \end{aligned}$$

En general, tendremos la función Ψ_{CC}

$$\begin{aligned}
 |\Psi_{CC}\rangle &= e^{\hat{T}} |\Phi_{HF}\rangle = \\
 |\Psi_{CC}\rangle &= \left\{ 1 + (\hat{T}_1) + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 \right) + \right. \\
 &\quad \left. \left(\hat{T}_4 + \hat{T}_3 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{4!} \hat{T}_1^4 \right) \right\} + \dots |\Phi_{HF}\rangle
 \end{aligned}$$

o también como:

$$|\Psi_{CC}\rangle = \sum_{i=0}^n \hat{C}_i |\Phi_{HF}\rangle =$$

con

$$\begin{aligned}
 \hat{C}_0 &= 1 \\
 \hat{C}_1 &= \hat{T}_1 \\
 \hat{C}_2 &= \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 \\
 \hat{C}_3 &= \hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3 \\
 \hat{C}_4 &= \hat{T}_4 + \hat{T}_1\hat{T}_3 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \frac{1}{24}\hat{T}_1^4
 \end{aligned}$$

donde se han agrupado los términos que contribuyen a cada tipo de excitación.

Pero de la misma forma que sucedía con la CI, realizar un tratamiento completo del problema es imposible cuando el sistema no es muy pequeño. La función de onda CC puede truncarse en cualquier punto (es decir, a un cierto orden máximo de excitación). Y así tendremos CCD (con sólo \hat{T}_2), CCSD ($\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$), CCSDT ($\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$), ...

Por ejemplo, la función de onda CCD, que incluye sólo el operador de dobles excitaciones,

$$\Psi_{CCD} = (1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots)\Phi_{HF} \quad (3.5)$$

Y el operador de cluster sería:

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} \hat{t}_{ij} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j \quad (3.6)$$

donde

$$\hat{t}_i \equiv \sum_{\alpha} t_i^{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger} a_i \quad \hat{t}_{ij} \equiv \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} a_a^{\dagger} a_b^{\dagger} a_j a_i \quad (3.7)$$

con

$$a_p^\dagger |\phi_q \cdots \phi_s\rangle = |\phi_p \phi_q \cdots \phi_s\rangle \quad (3.8)$$

$$a_p |\phi_p \phi_q \cdots \phi_s\rangle = |\phi_q \cdots \phi_s\rangle \quad (3.9)$$

En general:

$$\hat{T}_n = \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{ij\dots ab\dots} t_{ij\dots}^{ab\dots} a^\dagger b^\dagger \dots a_i a_j \dots \quad (3.10)$$

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.

$$\Psi_{CCD} = \Phi_{HF} + \sum_{i>j,a>b} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \sum_{i>j,k>l,a>b,c>d} t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \Phi_{ijkl}^{abcd} + \dots \quad (3.11)$$

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 quasi-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.

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.

Y queda el problema de obtener las amplitudes, pues ahí entra de nuevo el tipo de truncamiento realizado, porque para su obtención, se utilizan las ecuaciones CC, que surgen de las proyecciones sobre el conjunto de determinantes excitados:

$$\langle \mu | = \left\{ \langle \Phi_i^a |, \langle \Phi_{ij}^{ab} |, \langle \Phi_{ijk}^{abc} |, \dots \right\}$$

Es decir del conjunto de ecuaciones:

$$\langle \Phi_{HF} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_{HF} \rangle = E_{CC} \quad (3.12)$$

$$\langle \mu | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_{HF} \rangle = E_{CC} \langle \mu | \Phi_{HF} \rangle = 0 \quad (3.13)$$

- Ecuaciones acopladas y no lineales, que precisan resolución iterativa eligiendo un valor inicial razonable (MP2) para las amplitudes.
- Su convergencia suele ser lenta, debiendo usarse técnicas de extrapolación para las amplitudes.
- Al coste formal N^k hay que sumarle el coste adicional de resolver estas ecuaciones.
- La solución puede no tener sentido físico (método NO variacional).

Así, 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:

$$0 = \langle \Phi_i^a | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 \right) | \Phi_{HF} \rangle \quad (3.14)$$

$$0 = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 + \frac{1}{4!} \hat{T}_1^4 \right) | \Phi_{HF} \rangle \quad (3.15)$$

Para obtener el resultado CCSDT, el número y complejidad de las ecuaciones aumenta:

$$0 = \langle \Phi_i^a | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 \right) + \hat{T}_3 | \Phi_{HF} \rangle \quad (3.16)$$

$$0 = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \hat{T}_3 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{4!} \hat{T}_1^4 + \hat{T}_1 \hat{T}_3 \right) | \Phi_{HF} \rangle \quad (3.17)$$

$$0 = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \hat{T}_3 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 + \frac{1}{4!} \hat{T}_1^4 + \hat{T}_1 \hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_3 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \hat{T}_3 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 \hat{T}_2 \right) | \Phi_{HF} \rangle \quad (3.18)$$

Los métodos CC, se han hecho con el prestigio de ser cálculos de referencia, a pesar de no ser variacionales, por lo que pueden carecer de sentido físico.

En general, se dice que un cálculo CCSD introduce algo más del 90 % de la energía de correlación.

Debido a su complejidad, a partir del nivel CCSD, el método CCSDT es muy costo, surgen una gran cantidad de tratamientos aproximados, entre los que destacan CCSD[T], CCSD(T), CCSDT-n, que se calculan como la CCSD más estimaciones perturbativas:

$$CCSD[T] = CCSD + \Delta E_{CCSD[T]}$$

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

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

Veamos esta tabla, donde N es el número de funciones de base y la precisión se expresa en los factores error medio/error máximo en una escala creciente: C-,C,C+,B-,B,B+,A-,A,A+.

| Método | Dependencia en N | Tamaño | Precisión |
|---------|---------------------------------|-----------|-----------|
| FCI | N! | 2 | A+/A+ |
| CCSDT | N ⁸ | 3 - 5 | A+/A |
| CCSD(T) | N ⁷ | 20 | A/A- |
| CCSD | N ⁶ | 20 - 30 | A-/B+ |
| MP2 | N ⁵ | 50 - 100 | B/B- |
| DFT | N ³ - N ⁴ | 100 - 500 | B+/C+ |
| HF | N ⁴ | 100 - 500 | B-/C |

También es conveniente indicar que existen otros métodos Coupled Clusters con más aproximaciones (Menos necesidad de calcular tantas integrales), los CCn⁴.

| | D _{2h} | D _{4h} |
|----------|-----------------|-----------------|
| HF | -152.764800 | -152.713339 |
| CC2 | -153.061783 | -153.019179 |
| CCSD | -153.170876 | -153.140691 |
| CCSD(T) | -153.186919 | -153.169353 |
| CC3 | -153.187317 | -153.173081 |
| CCSDT | -153.187490 | -153.177556 |
| CCSDT(Q) | -153.188689 | -153.173275 |
| CC4 | -153.188635 | -153.175748 |
| CCSDTQ | -153.188447 | -153.174456 |
| FCI | -153. | -153. |

Tabla 3.7: Energías del ciclobutadieno, usando la base 3-21G.

⁴CC2: Aproximan las dobles excitaciones de CCSD. pasa de N⁶ a N⁵; CC3, las triples excitaciones de CCSDT, pasa de N⁸ a N⁷.

Tabla 3.8: Energías, en unidades atómicas, calculadas con la base cc-pVDZ y Frozen-core, para la molécula N_2 . $E_{corr} = \Delta(E_{FCI} - E)$. Calculadas con los programas Cfour^a y MRCC^b[44, 45]. Full-CI con Psi4[39].

| | $E_{N_2, R=1.0975 \text{ \AA}}$ | | $E_{N_2, R=9.525 \text{ \AA}}$ | | $2 E_N (^4S)$ | |
|----------------------|---------------------------------|------------|--------------------------------|------------|---------------|------------|
| | Energía | E_{corr} | Energía | E_{corr} | Energía | E_{corr} |
| RHF ^{a,b} | -108.954154 | -0.322804 | -107.740569* | -1.216553 | -108.776944 | -0.180273 |
| CC2 ^a | -109.265430 | -0.011528 | -108.923857 | -0.033265 | -108.923648 | -0.033454 |
| CCSD ^{a,b} | -109.263375 | -0.013583 | -108.955749 | -0.001373 | -108.955749 | -0.001353 |
| CC3 ^{a,b} | -109.275719 | -0.001239 | -108.956989 | -0.000133 | -108.956951 | -0.000151 |
| CCSDT ^{a,b} | -109.275307 | -0.001651 | -108.957263 | 0.000141 | -108.957262 | 0.000160 |
| CC4 ^b | -109.276998 | 0.000040 | -108.957326 | 0.000204 | -108.957313 | 0.000211 |
| CCSDTQ ^b | -109.276761 | -0.000197 | -108.957346 | 0.000224 | -108.957209 | 0.000107 |
| CC5 ^b | -109.276946 | -0.000012 | -108.957347 | 0.000225 | -108.957347 | 0.000245 |
| CCSDTQP ^b | -109.276941 | 0.000017 | -108.957347 | 0.000225 | -108.957347 | 0.000245 |
| E_{FCI} | -109.276958 | | -108.957122 | | -108.957102 | |

* ROHF, Mult=7, -108.776944

3.4.1. Necesidad de describir el sistema con una función multireferencial.

En las soluciones CI, se ve su importancia, analizando el coeficiente de la función HF de referencia.

En CC, se examina la norma euclidiana del vector de las amplitudes \mathbf{t}_1 normalizada por el número de electrones correlados (diagnostico T_1 implementado en Gaussian)

$$T_1 = \frac{\|\mathbf{t}_1\|}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i,a} (t_i^a)^2}{n}}$$

Si T_1 es mayor o igual que 0.02, sería necesario trabajar con funciones multideterminantales como función de referencia.

Tabla 3.9: Energías (en u.a.)de la molécula N_2 con la base aug-cc-pVTZ. para MCSCF(c,d,v) son los orbitales de *core*, *doblemente ocupados* y *virtuales*, respectivamente.

| Método | d=1.0975 Å | | d=9.525 Å | |
|---------------------|--------------------------|--------------|--------------------------|-----------------------------------|
| | Restricted | Unrestricted | Restricted | Unrestricted(1) Unrestricted(7/1) |
| HF | -108.984730 | | -108.222834* | -108.273398 -108.802324 |
| MCSCF(4,3,3) | -109.121522 | | -108.795969 | |
| CC2 | -109.372010 | | | |
| CCSD (Frozen c) | -109.361574 ^a | | -108.772998 ^b | -108.746539 -109.028736 |
| CCSD(T)(Frozen c) | -109.380735 | | -108.872548 | -109.033849 |
| CCSD ^c | -109.391780 | | -109.521517 | -109.049766 |
| CC3 | -109.381896 | | | |
| CCSDT ^c | -109.380428 | | -108.869557 | -109.055798 |
| CC4 | -109.382298 | | | |
| CCSDTQ ^c | -109.412709 | | -108.874178 | |

^a $T_1 = 0.0131$ ^b $T_1 = 0.0498$

^c Calculado con los programas Cfour y MRCC.

* ROHF(0,7) = $2 \cdot E_{ROHF}(^4S N) = -108.795969$ u.a.

$2 \cdot E_{CCSD}(FC)(^4S N) = -109.028736$ u.a.

$2 \cdot E_{CCSD}(^4S N) = -109.049765$ u.a.

$2 \cdot E_{CCSDTQ}(^4S N) = -109.055909$ u.a.

$2 \cdot E_{MP2}(^4S N) = -108.007329$ u.a.

http://www.ccc.uga.edu/lec_top/cc/html/review.html de T. Daniel Crawford and Henry F. Schaefer III. .

3.5. Métodos perturbativos: Møller-Plesset

La teoría perturbativa de Møller-Plesset es uno de los métodos ab initio post-Hartree-Fock en el campo de la Química Computacional. Mejora la solución Hartree-Fock considerando los efectos de la energía de correlación por medio de la teoría perturbativa de Rayleigh-Schrödinger (RS-PT), pudiéndose utilizar desde la corrección de segundo orden (MP2), hasta la de quinto orden (MP5) en los programas de cálculo habituales. La idea surge hace ya un tiempo, en 1934 [46].

Recordando, el método perturbativo de Rayleigh-Schrödinger, tenemos un sistema cuya función de onda no conocemos, y tal que la solución de la ecuación $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$ no se puede resolver.

Pero el hamiltoniano de ese sistema \hat{H} es ligeramente diferente del de otro sistema \hat{H}^0 , tal que la solución de la ecuación $\hat{H}^0\Psi_n^0 = E_n^0\Psi_n^0$ es posible de resolver, y conocemos sus soluciones, $\{\Psi_n^0\}$ cuya energía viene dada por $\{E_n^0\}$.

Tendremos entonces que

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

siendo \hat{H}' la perturbación que debemos introducir.

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

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

La función de onda Ψ_n y los valores propios E_n dependerán también de λ , con lo que se pueden desarrollar en una serie de Taylor de potencias de λ :

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

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

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, mas unas correcciones de primer orden, segundo, tercero, etc, e igualmente ocurre con la energía.

Y Sustituyendo en la ecuación secular: $\hat{H}\Psi_n = E\Psi_n$

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

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

y agrupando por potencias de λ quedará:

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

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{H}^0\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)} \\ (\hat{H}^0 - E_n^{(0)})\Psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}')\Psi_n^{(0)} \\ (\hat{H}^0 - E_n^{(0)})\Psi_n^{(2)} = E_n^{(2)}\Psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{H}')\Psi_n^{(1)} \\ \dots \dots \end{array} \right.$$

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, y permite obtenerlas.

$$E_n^{(1)} = H'_{nn}$$

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

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$$\Psi_n \cong \Psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)} + \dots$$

$$E_n \cong E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots$$

Bueno, pues la teoría de Møller-Plesset es una aplicación del desarrollo perturbativo de Rayleigh-Schrödinger

En este caso, la perturbación se relaciona con el modelo Hartree-Fock:

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{F} - \langle \Phi_{HF} | \hat{H} - \hat{F} | \Phi_{HF} \rangle$$

El operador no perturbado es

$$\hat{H}^0 = \hat{F} + \langle \Phi_{HF} | \hat{H} - \hat{F} | \Phi_{HF} \rangle$$

Y como Φ_{HF} es una autofunción de \hat{F} , entonces:

$$\hat{F}\Phi_{HF} - \langle \Phi_{HF} | \hat{F} | \Phi_{HF} \rangle \Phi_{HF} = 0 \implies \hat{H}^0 \Phi_{HF} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle \Phi_{HF}$$

Es decir, la energía de orden cero es el autovalor de la función HF, la energía HF.

Entonces, la corrección de primer orden será:

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} \implies E_{MP1} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} - \hat{F} - \langle \Phi_{HF} | \hat{H} - \hat{F} | \Phi_{HF} \rangle | \Phi_{HF} \rangle = 0$$

por lo que la primera corrección a la energía de correlación será la de segundo orden:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Como es de esperar, esta corrección se escribirá en función de las dobles excitaciones, ya que por el teorema de Brillouin, las simples excitaciones no contribuirán. Y si consideramos un sistema de n electrones e integramos las coordenadas de espín, llegaremos a:

$$E_{MP2} = \sum_{i,j,a,b} \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | r_{12}^{-1} | \phi_a(1)\phi_b(2) \rangle \\ \times \frac{2\langle \phi_a(1)\phi_b(2) | r_{12}^{-1} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle - \langle \phi_a(1)\phi_b(2) | r_{12}^{-1} | \phi_j(1)\phi_i(2) \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b},$$

donde ϕ_i y ϕ_j son los orbitales ocupados y ϕ_a y ϕ_b son los orbitales virtuales. ε_i , ε_j , ε_a , y ε_b son sus correspondientes energías.

Tenemos que :

$$E \approx E_{HF} + E_{MP2}$$

También se puede reformular con otra diferente partición: Ya que, como ya hemos visto:

$$\langle \Phi_{HF} | H - F | \Phi_{HF} \rangle \neq 0 \iff E_{HF} \neq 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i.$$

Podemos particionar el hamiltoniano como:

$$\hat{H}_0 \equiv F, \quad \hat{H}' \equiv \hat{H} - \hat{F}.$$

Y entonces:

$$E_{MP0} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i, \quad E_{MP1} = E_{HF} - 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i.$$

Es decir la energía HF es la suma de las correcciones de orden cero y uno.

Y luego, la segunda corrección es la ya vista.

En programas como el Gaussian, están implementadas correcciones hasta orden quinto (MP2, MP3, MP4 y MP5).

La teoría MPn no tiene por que ser convergente al aumentar el orden perturbativo[47]. Es decir no está garantizado el resultado (Ver problemas en las CEP).

Para sistemas de capa abierta, habitualmente se aplica la solución no-restringida (UHF) como función de referencia. Los resultados suelen presentar una gran contaminación de espín. La solución es tabajar con las proyectadas (PMP2, PMP3, PMP4)

La matriz de densidad para el primer orden de las funciones de onda MP2 y superiores, se conocen densidad de respuesta, que difieren del valor esperado de la densidad [48]. Los valores propios de la densidad de respuesta (que son los números de ocupación de los orbitales naturales MP2) pueden ser mayores que 2 o negativos. Cuando aparecen estos números sin sentido físico, nos indica que la expansión perturbativa diverge [49].

Además, las diversas propiedades moleculares importantes calculados a nivel de MP3 y MP4 no son mejores que las obtenidas a nivel MP2, incluso para moléculas pequeñas.

Estos métodos parten de una solución Hartree-Fock, unrestricted Hartree-Fock y restricted Hartree-Fock, y utilizan una función de onda monodeterminantal. También hay métodos que utilizan funciones multideterminantales como funciones del operador sin perturbar, tal como el Complete Active Space Perturbation Theory (CASPT2), que ha sido desarrollado por Roos et al. [50].

| Método | d=1.0975 Å | | d=9.525 Å | | |
|-----------|-------------|--------------|-------------|---------------------------|---------------------------|
| | Restricted | Unrestricted | Restricted | Unrestricted ^a | Unrestricted ^b |
| HF | -108.984730 | -108.984730 | -108.222834 | -108.273398 | -108.802325 |
| MP2 | -109.364150 | -109.364150 | -109.208187 | -109.028648 | -108.997295 |
| MP3 | -109.355912 | -109.355912 | -109.601788 | -109.323233 | -109.025195 |
| MP4(SDTQ) | -109.386687 | -109.386687 | -106.198376 | -107.856938 | -109.031890 |
| MP5 | | -109.376464 | | -104.149285 | -109.033701 |

$2 \cdot E_{ROHF}(^4S N) = -108.795969$ hartree
 $2 \cdot E_{MP4(SDTQ)}(^4S N) = -109.031889$ hartree
a) Multiplicidad=1, guess=mix
b) Multiplicidad=7, guess=mix

Tabla 3.10: Energías (en hartrees)de la molécula N₂ con la base aug-cc-pVTZ (FC y 5d,7f) y el programa Gaussian-09.

| | $E_{N_2, R=1.0975 \text{ \AA}}$ | | $E_{N_2, R=9.525 \text{ \AA}}$ | | $2 E_N (^4S)$ | |
|-----|---------------------------------|------------|--------------------------------|------------|---------------|------------|
| | Energía | E_{corr} | Energía ^a | E_{corr} | Energía | E_{corr} |
| RHF | -108.954153 | -0.322805 | -108.776828 | -0.180294 | -108.776828 | -0.180274 |
| MP2 | -109.260394 | -0.016564 | -108.943630 | -0.013492 | -108.943630 | -0.013472 |
| MP3 | -109.255983 | -0.020975 | -108.956707 | -0.000415 | -108.956707 | -0.000395 |
| MP4 | -109.278494 | 0.001536 | -108.957091 | -0.000031 | -108.957091 | -0.000011 |
| MP5 | -109.273634 | -0.003324 | -108.957101 | -0.000021 | -108.957101 | -0.000001 |
| MP6 | -109.277303 | 0.000345 | -108.957106 | -0.000016 | -108.957105 | 0.000003 |
| MP7 | -109.276406 | -0.000552 | -108.957103 | -0.000019 | -108.957103 | 0.000001 |
| FCI | -109.276958 | | -108.957122 | | -108.957102 | |

a) Multiplicidad=7

Tabla 3.11: Energías, en unidades atómicas, calculadas con la base cc-pVDZ y Frozen-core, para la molécula N_2 . $E_{corr} = \Delta(E_{FCI} - E)$. Calculadas con el programa Psi4[39].

Como resumen:

| Método | d=1.0975 Å | | d=9.525 Å | |
|----------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| | Restricted | Unrestricted | Restricted | Unrestricted |
| HF | -108.984730 | -108.984730 | -108.222834 | -108.273398 |
| MP2 | -109.364150 | -109.364150 | -109.208187 | -109.028648 |
| MP3 | -109.355912 | -109.355912 | -109.601788 | -109.323233 |
| MP4(SDTQ) | -109.386687 | -109.386687 | -106.198376 | -107.856938 |
| MP5 | | -109.376464 | | -104.149285 |
| CISD(2,5) (FC) | -109.337370 | | -108.478556 | -108.674519 |
| MCSCF(4,3,3) | -109.121522 | | -108.795969 | |
| MCSCF/MP2 (FC) | -109.353780 | | -109.025468 | |
| MCSCF/MP2 | -109.395916 | | -109.057631 | |
| CASPT2 | -109.401790 | | -109.025924 | |
| CCSD (FC) | -109.361574 | -109.361574 | -108.772998 | -108.746538 |
| CCSD | -109.391779 | | -108.792049 | |
| CCSD(T) (FC) | -109.380735 | -109.380735 | -108.872548 | -108.843777 |

$2 \cdot E_{ROHF}(^4S N) = -108.795969$ hartree

Tabla 3.12: Energías (en hartrees) de la molécula N_2 con la base aug-cc-pVTZ, (5d,7f).

3.6. Métodos combinados (Multilevel Methods)

Considerando la presunción de que la energía total del sistema se puede alcanzar como suma de correcciones, se han construido unos métodos utilizando una serie de pasos para obtener la energía de un sistema con una gran precisión.

Así, en el capítulo 7 del libro de Cramer, C.J.[38], indica la posibilidad de calcular la energía (para la glucosa, en este caso) como:

$$E = E(\text{MP2/cc-pVTZ//MP2-cc-pVDZ}) + E(\text{CCSD/6-31G(d)//MP2/6-31G(d)}) - E(\text{MP2/6-31G(d)}) + E(\text{HF/cc-pVQZ//MP2/cc-pVDZ}) - E(\text{HF/cc-pVTZ//MP2/cc-pVDZ})$$

Los procedimientos GX, son procedimientos estándar en el paquete Gaussian, cuyo objetivo es obtener buenas *geometrías de equilibrio*, *energías electrónicas* o más bien *calores de formación* y *frecuencias vibracionales*. El mismo libro muestra la tabla 7.6,

Table 7.6 Steps in G2 and G3 theory for molecules^{a,b}

| Step | G2 | G3 |
|---------|--|--|
| (1) | HF/6-31G(d) geometry optimization | HF/6-31G(d) geometry optimization |
| (2) | ZPVE from HF/6-31G(d) frequencies | ZPVE from HF/6-31G(d) frequencies |
| (3) | MP2(full)/6-31G(d) geometry optimization (all subsequent calculations use this geometry) | MP2(full)/6-31G(d) geometry optimization (all subsequent calculations use this geometry) |
| (4) | $E[\text{MP4/6-311+G(d,p)}] - E[\text{MP4/6-311G(d,p)}]$ | $E[\text{MP4/6-31+G(d)}] - E[\text{MP4/6-31G(d)}]$ |
| (5) | $E[\text{MP4/6-311G(2df,p)}] - E[\text{MP4/6-311G(d,p)}]$ | $E[\text{MP4/6-31G(2df,p)}] - E[\text{MP4/6-31G(d)}]$ |
| (6) | $E[\text{QCISD(T)/6-311G(d)}] - E[\text{MP4/6-311G(d)}]$ | $E[\text{QCISD(T)/6-31G(d)}] - E[\text{MP4/6-31G(d)}]$ |
| (7) | $E[\text{MP2/6-311+G(3df,2p)}] - E[\text{MP2/6-311G(2df,p)}] - E[\text{MP2/6-311+G(d,p)}] + E[\text{MP2/6-311G(d,p)}]$ | $E[\text{MP2(full)/G3large}^c] - E[\text{MP2/6-31G(2df,p)}] - E[\text{MP2/6-31+G(d)}] + E[\text{MP2/6-31G(d)}]$ |
| (8) | $-0.00481 \times (\text{number of valence electron pairs}) - 0.00019 \times (\text{number of unpaired valence electrons})$ | $-0.006386 \times (\text{number of valence electron pairs}) - 0.002977 \times (\text{number of unpaired valence electrons})$ |
| $E_0 =$ | $0.8929 \times (2) + E[\text{MP4/6-311G(d,p)}] + (4) + (5) + (6) + (7) + (8)$ | $0.8929 \times (2) + E[\text{MP4/6-31G(d)}] + (4) + (5) + (6) + (7) + (8)$ |

^aFor atoms, G3 energies are defined to include a spin-orbit correction taken either from experiment or other high-level calculations. In addition, different coefficients are used in step (8).

^bIn the G2 method, the 6-311G basis set and its derivatives are not defined for second-row atoms; instead, a basis set optimized by McLean and Chandler (1980) is used.

^cAvailable at <http://chemistry.anl.gov/compmat/g3theory.htm>. Defined to use canonical 5 d and 7 f functions.

En la actualidad cuenta con Gaussian-1 (G1), Gaussian-2 (G2), Gaussian-3 (G3) y Gaussian-4 (G4) (del 2007), además de las modificaciones G2MP2 o G2(MP2), que utiliza MP2 en vez de MP4 para la corrección de ampliación de bases, el G3MP2 en paralelo pero con G3 y el G4MP2 con G4. Y luego han surgido variaciones del G3 usando geometrías y frecuencias calculadas con B3LYP (G3B3 y G3MP2B3).

Ya hemos hablado del conjunto completo de funciones de base, pues con esta idea tenemos los métodos CBS (CBS-4M, CBS-QB3, CBS-APNO en el Gaussian, pero hay más) Y finalmente también están los W1 (W1U, W1BD, W1RO en Gaussian), que aún son más costosos, porque utilizan métodos de CC.

Como resumen analizad la **Tabla 8.1 del libro de Cramer**[38]:

Table 8.1 Mean absolute errors and maximum errors, where available, in atomization energies for different methods over several different test sets (kcal mol⁻¹)

| Level of theory | Test sets ^a | | | | |
|-------------------------------|------------------------|-----------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | A | B | C | D | E |
| MO theoretical methods | | | | | |
| MNDO | | | | 9.3 (116.7) | |
| AM1 | | | | 7.8 (58.2) | |
| PM3 | | | | 7.0 (32.2) | |
| MNDO/d | | | | 7.3 (33.9) | |
| HF/6-31G(d) | 85.9 | 80.5 (184.3) | 150.6 ^b | | |
| HF/6-31G(d,p) | | | 119.2 | | |
| HF/6-311G(2df,p) | 82.0 | | 146.2 ^b | | |
| HF/6-311+G(3df,2p) | | 74.5 (170.0) | 144.4 ^b | 148.3 ^c (344.1) | 211.5 ^c (582.2) |
| MP2/6-31G(d) | 22.4 | 16.0 (40.3) | 38.1 ^b | | |
| MP2/6-31G(d,p) | 23.7 | | 22.0 | | |
| MP2/6-311+G(3df,2p) | | 7.3 (25.4) | 9.7 ^b | | |
| MP4/6-31G(2df,p) | | | 13.5 ^b | | |
| QCISD/6-31G(d) | 28.8 | | 51.7 ^b | | |
| MC-QCISD | | | 1.7 ^b | | |
| CCSD(T)/6-311G(2df,p) | 11.5 | | | | |
| G2(MP2) | | | | 1.8 (8.8) | |
| CBS-4 | | | | 2.7 (12.9) | |
| G2 | 1.2 | 1.2 (4.9) | | 1.4 (10.6) | |
| CBS-q | | | | 2.3 (11.4) | |
| CBS-Q | | 1.0 (3.3) | 1.4 ^b | 1.2 (8.1) | |
| G3(MP2) | | | | 1.2 | 1.2 (9.3) |
| G3 | | 1.1 (4.0) | 0.9 ^b | 0.9 (4.9) | 1.1 (7.1) |
| G3S(MP2) | | | | 1.2 | 1.3 |
| G3S | | | 0.9 ^b | 1.0 | 1.1 |
| MCG3 | | | 1.0 ^b | | |

(continued overleaf)

Table 8.1 (continued)

| Level of theory | Test sets ^a | | | | |
|------------------------------------|------------------------|---------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | A | B | C | D | E |
| B97/numeric | | 1.8 (5.5) | | | |
| B97-1/pVQZ | | | 3.2 ^d (9.8) | | |
| B3LYP/6-31G(d) | | 5.2 (31.5) | 6.8 | | |
| B3LYP/6-31+G(d) | | 5.9 (35.9) | | | |
| B3LYP/6-311+G(3df,2p) | | 2.4 (9.9) | | 3.1 (20.2) | 4.8 (21.6) |
| B3LYP/aug-cc-pVTZ | | 2.6 (18.2) | | | |
| B3LYP/6-311++G(3df,3pd) | 3.3 | | 4.2 ^b | 3.1 ^c (20.1) | 4.9 ^c (20.8) |
| B3LYP/pVQZ | | | 3.4 ^d (22.2) | | |
| B3LYP*/TZVPP | | 3.0 (11.1) | | | |
| B3P86/6-31G(d) | | 5.9 (22.6) | | | |
| B3P86/6-311+G(3df,2p) | | 7.8 (22.7) | | 18.2 ^c (48.1) | 26.1 ^c (79.2) |
| B3PW91/6-31G(d,p) | | | 6.8 | | |
| B3PW91/TZ2P | | | 6.5 | | |
| B3PW91/6-311+G(3df,2p) | | | | 3.5 (21.8) | |
| B3PW91/6-311++G(3df,3pd) | 4.8 | | | 3.4 ^c (21.6) | 3.9 ^c (21.6) |
| O3LYP/pVQZ | | | 3.9 ^d (11.8) | 4.2 ^e | |
| <i>m</i> PW3PW91/6-311++G(3df,3pd) | 2.7 (7.4) | | | | |
| X3LYP/6-311+G(3df,2p) | | | | 2.8 ^e | |

^a A: G2 subset (32 molecules containing only first-row atoms, see Johnson, Gill, and Pople 1993); B: G2 set (55 molecules including first- and second-row atoms, see Curtiss *et al.* 1991); C: (108 molecules including first- and second-row atoms, see Scheiner, Baker, and Andzelm 1997); D: G2/97 set (148 molecules including first- and second-row atoms, see Curtiss *et al.* 1998 and also <http://chemistry.anl.gov/compmat/g3theory.htm>); E: G3/99 set (223 molecules including first- and second-row atoms, larger organics, and problematic inorganic molecules, see Curtiss *et al.* 2000).

^b Zero-point-exclusive atomization energies for 109 molecules having high overlap with test set C, MG3S basis set for DFT values, see Lynch and Truhlar 2003a.

^c Geometries and ZPVE obtained at the B3LYP/6-31G(2df,p) level with scaling of vibrational frequencies by 0.9854; electronic energies use 6-311++G(3df,3pd) basis set; see Staroverov *et al.* (2003).

^d 105 molecules having high overlap with test set C, see Hoe, Cohen, and Handy (2001).

^e MP2 geometries and scaled HF thermal contributions; electronic energies use 6-311+G(3df,2p) basis set; see Xu and Goddard (2004a, 2004b).

Capítulo 4

Estados excitados

4.1. Introducción

Una primera introducción está tomada de ref. [51].

Para el cálculo de estados excitados se parte de la solución monodeterminantal del estado fundamental, que se obtiene bien con el método Hartree-Fock (HF), o con la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), o directamente con una función multiderminantal.

Para interpretar los espectros electrónicos moleculares, es necesario tener información sobre la geometría y las propiedades electrónicas del estado fundamental.

También, puede que se den casos para los que los métodos monodeterminantales utilizados para el cálculo del estado fundamental, puedan utilizarse para el cálculo de estados excitados. Por ejemplo, los estados excitados más bajos energéticamente que posean distinta simetría que el estado fundamental, por ejemplo distinta simetría de espín (distinta multiplicidad que el estado fundamental) o bien que pertenezcan a distintas representaciones irreducibles.

La energía de excitación viene dada por la diferencia de las energías totales entre el estado excitado y el fundamental, obtenidos en dos cálculos independientes (método Δ). Pero es el caso de muy pocos estados excitados interesantes, y el error en su análisis es proporcional al método empleado.

Hay muchos métodos para el cálculo aproximado de estados excitados, que nos proporcionan la energía de excitación y la fuerza del oscilador (oscillator strengths), y los podemos dividir en dos grandes grupos, los que se basan en métodos de la función

de onda, y los que se basan en DFT, o, a excepción de los pocos casos ya indicados previamente, como se indica en ref. [52], multireferenciales y simple-referenciales (monodeterminantes).

Entre los primeros tenemos los métodos CI, los CI sobre funciones multireferenciales, los MP2 sobre funciones multireferenciales (CASPT2), Todos ellos aplican el método variacional. Estos métodos multireferenciales tienen la ventaja de tratar bien el cruce de estados electrónicos, pero tiene dos inconvenientes, la no incorporación de la totalidad de la energía de correlación, y la de no poderse utilizar como una caja negra, siempre hay que particularizar el problema.

Y luego están las aproximaciones "ecuaciones de movimiento" o "respuesta lineal" aplicadas a las soluciones Coupled Cluster (CC) (EOM-CC, LR-CC), junto a la teoría time-dependent HF (TDHF), conocida como random phase approximation (RPA), y la aproximación Tamm-Dancoff (TDA) al time-dependent, que, si se aplica a TDHF, nos lleva a los resultados CIS.

De los métodos mono-referenciales, la teoría time-dependent Density Functional Theory (TDDFT), con o sin la aproximación Tamm-Dancoff, es la más utilizada. Su principal ventaja es la aplicación fácil, sistemática y automática, a muchos problemas, considerando la energía de correlación, aunque tenga inconvenientes como no dar correctamente los puntos de cruce entre estados electrónicos (aproximación adiabática), los resultados son fuertemente dependientes del funcional utilizado, y dado que es monodeterminante, los problemas se agudizan con estados excitados de transferencia de carga, y también tiene dificultades para describir correctamente las transiciones single-triplete. Por último, TD-DFT puede ordenar incorrectamente los estados excitados cuando son de diferente naturaleza.

Otros métodos que no vamos a tratar, pero podéis ver son, las aproximaciones de interacción de configuraciones sobre clusters adaptados de simetría (SAC-CI), las teorías de propagadores en el formalismo de las funciones de Green (GW), como la construcción diagramática algebraica (ADC) y el uso de las ecuaciones de Bethe-Salpeter (BSE) (Ver p.e. ref. [52]).

Para realizar estos cálculos, conviene ser consciente de escollos como:

- Los conjuntos de funciones de base, muchas veces están optimizados para el estado fundamental, por lo que pueden estabilizar de más el estado fundamental frente a los excitados.
- Los estados excitados, a menudo, son más difusos, hay que incluir funciones de este tipo.
- Habitualmente los conjuntos de funciones de base pequeños sobrestiman las energías de transición.

- El cálculo de la energía de correlación de los estados excitados, es problemático, ya que los potenciales de correlación se han optimizado para el estado fundamental, y en los métodos de las funciones de onda, la ventana de OM ocupados y virtuales es muy importante, y no suele ser un problema trivial.

4.2. Métodos basados en la función de onda

4.2.1. Ecuaciones CIS

La interacción de configuraciones con simples excitaciones, es el más simple de los métodos de este tipo para calcular estados excitados. Su punto de partida es la solución Hartree-Fock para el estado fundamental, que es el mejor determinante que describe el estado fundamental del sistema.

$$\Phi_0 = |\phi_{k_1}(\mathbf{x}_1)\phi_{k_2}(\mathbf{x}_2)\cdots\phi_{k_n}(\mathbf{x}_n)|$$

Recordando el teorema de Brillouin, la función CIS será:

$$\Psi_{CIS} = \sum_{ra} c_a^r |\Phi_a^r|$$

donde Φ_a^r indica el determinante en el cual hemos reemplazado el orbital ocupado \mathbf{a} por el orbital virtual \mathbf{r} , en el determinante de referencia Φ_0 .

Su utilización para la construcción del determinante secular, nos permite resolverlo y obtener un conjunto de estados excitados y sus energías de excitación. Dado que estas soluciones surgen de la aplicación del método variacional de Raleigh-Ritz, sus soluciones son límites superiores a sus valores exactos.

CIS es size-consistent. Es posible obtener estados puros singletes y tripletes para molécula capa cerrada.

Las energías de excitación calculadas con CIS sobrestiman su valor (en general entre 0.5-2 eV mayores que los valores experimentales.). Téngase en cuenta el defecto de la energía de correlación.

Tenemos también cálculos CIS(D), donde se estima la corrección de las dobles excitaciones en el espacio de las simples excitaciones (Ver CPL-219-21)1994).

4.2.2. Soluciones Multireferenciales

Las soluciones multireferenciales permiten obtener la función de onda del estado de más baja energía, pero al ser un cálculo CI, se pueden obtener varios estados excitados. Lo más interesante (y complicado) es obtener estados excitados optimizando la función MCSCF para cada estado, pero presenta problemas de convergencia habitualmente.

Ver fo-mcscf_0.out.

4.2.3. Time Dependent Hartree-Fock (TDHF).

(Una página muy interesante, sencilla y clarificadora: <http://joshuagoings.com/archive/>, de Joshua J. Goings, Yale University)

Estas ecuaciones ya fueron escritas por Dirac en 1930 siguiendo el formalismo de las ecuaciones de movimiento y la matriz de densidad.

Las ecuaciones Time Dependent Hartree-Fock son una aproximación de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, haciendo uso de la suposición de que el sistema puede en todo momento ser representado por un solo determinante de Slater compuesto de funciones de onda de una sola partícula dependientes del tiempo, considerando la corrección de primer orden de la teoría perturbativa dependiente del tiempo de las ecuaciones de Dirac.

(Además, las ecuaciones TDHF de respuesta lineal se conocen como la aproximación Random Phase (RPA)).

Ver el review, “Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules” by Dreuw and Head-Gordon (Chem Reviews, 2005) [51].

En el modelo Hartree-Fock, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo se puede escribir como:

$$i\frac{\partial}{\partial t}C = FC \quad -i\frac{\partial}{\partial t}C^+ = C^+F$$

siendo F la matriz de Fock. Así mismo:

$$i\frac{\partial}{\partial t}(CC^+) = i\left(\frac{\partial}{\partial t}C\right)C^+ + iC\left(\frac{\partial}{\partial t}C^+\right) = i\frac{\partial}{\partial t}P$$

donde $P = CC^+$ es la matriz de densidad.

Y se llega a la formulación de Dirac para las ecuaciones HF dependientes del tiempo:

$$i\frac{\partial}{\partial t}P = i[-iFCC^+ + iCC^+F]$$

$$FP - PF = i\frac{\partial}{\partial t}P \quad (4.1)$$

Antes de aplicar una pequeña perturbación dependiente del tiempo, asumamos que el sistema está en su estado fundamental:

$$F^{(0)}P^{(0)} - P^{(0)}F^{(0)} = 0 \quad \text{y además} \quad P^{(0)}P^{(0)} = P^{(0)}$$

donde $P^{(0)}$ y $F^{(0)}$ son las matrices no perturbadas de la densidad y del operador de Fock, respectivamente.

Tenemos que si $F^{(0)}$ y $P^{(0)}$ conmutan, comparten un conjunto común de vectores propios. Además, los autovectores de la matriz de Fock son ortonormales. Recordad que la matriz de Fock tiene los elementos:

$$F_{pq}^{(0)} = h_{pq}^{core} + \sum_{rs} P_{rs} [\langle pr|qs \rangle - \langle pr|sq \rangle]$$

Si tenemos la solución convergida, la matriz de Fock es diagonal y sus elementos diagonales corresponden a la energías de los orbitales ε .

$$F_{pq}^0 = \delta_{pq}\varepsilon_p$$

Además, la matriz de densidad del estado fundamental cumple la relación:

$$P_{pq}^0 = \delta_{pq} \quad P_{ia}^0 = P_{ai}^0 = P_{ab}^0 = 0$$

Consideremos que los índices $\{i, j, \dots\}$ corresponden a los orbitales ocupados, $\{a, b, \dots\}$ a los virtuales o no ocupados, y $\{p, q, \dots\}$ a cualquier orbital en general.

Según la teoría de perturbaciones, una función de onda perturbada (o, en nuestro caso, una matriz de densidad), puede ser descompuesta a primer orden (igualmente para la matriz de Fock que depende de la densidad) como:

$$P = P^0 + P^{(1)} \quad F = F^0 + F^{(1)}$$

donde el superíndice (1) indica la perturbación de primer orden dependiente del tiempo.

Si escribimos estas expresiones en la ecuación dependiente de tiempo (4.1), considerando sólo los términos de primer orden:

$$[F^{(0)}P^{(1)} - P^{(1)}F^{(0)} + F^{(1)}P^{(0)} - P^{(0)}F^{(1)}] = i\frac{\partial}{\partial t}P^{(1)} \quad (4.2)$$

Ahora bien, la perturbación temporal puede ser descrita por el operador de evolución temporal:

$$g_{pq} = [f_{pq} e^{-i\omega t}]$$

o su conjugado complejo:

$$[f_{pq}^* e^{i\omega t}]$$

donde la matriz f_{pq} es un operador monoeléctrico que describe la perturbación aplicada.

Esta perturbación actúa sobre la matriz de densidad, de manera que el cambio de primer orden en la matriz de Fock vendrá dado por: La función respuesta de primer orden .

$$F_{pq}^{(1)} = g_{pq} + \Delta F_{pq}^{(0)}$$

donde aparece $\Delta F_{pq}^{(0)}$, como una función respuesta de primer orden de la matriz de Fock:

$$\Delta F_{pq}^{(0)} = \sum_{st} \frac{\partial F_{pq}^{(0)}}{\partial P_{st}} P_{st}^{(1)}$$

Así mismo, el cambio de primer orden en la matriz de densidad, es:

$$P_{pq}^{(1)} = [d_{pq} e^{-i\omega t}] \quad \left(P_{pq}^{(1)} = [d_{pq}^* e^{i\omega t}] \right)$$

con d_{pq} como la densidad perturbada.

Volviendo a la expresión dependiente del tiempo anterior (eq.4.2), podemos escribir, (para $e^{-i\omega t}$):

$$\sum_q F_{pq}^{(0)} d_{qr} - d_{pq} F_{qr}^{(0)} + \left(f_{pq} + \sum_{st} \frac{\partial F_{pq}^{(0)}}{\partial P_{st}} d_{st} \right) P_{qr}^{(0)} - P_{pq}^{(0)} \left(f_{qr} + \sum_{st} \frac{\partial F_{qr}^{(0)}}{\partial P_{st}} d_{st} \right) \quad (4.3)$$

(Los términos multiplicados por $e^{i\omega t}$ dan los conjugados complejos de la expresión anterior.)

Tenemos que la densidad debe ser idempotente, ($P = PP$)

$$\sum_q \left\{ P_{pq}^{(0)} P_{qr}^{(1)} + P_{pq}^{(1)} P_{qr}^{(0)} \right\} = P_{pr}^{(1)}$$

Si expandimos P con sus correcciones perturbativas:

$$(P^{(0)} + \lambda P^{(1)} + \dots)(P^{(0)} + \lambda P^{(1)} + \dots) = (P^{(0)} + \lambda P^{(1)} + \dots)$$

$$(P^{(0)} P^{(0)} + \lambda P^{(0)} P^{(1)} + \lambda P^{(1)} P^{(0)} + \dots) = (P^{(0)} + \lambda P^{(1)} + \dots)$$

se puede intuir que

$$\sum_q \left\{ P_{pq}^{(0)} P_{qr}^{(1)} + P_{pq}^{(1)} P_{qr}^{(0)} \right\} = P_{pr}^{(1)}$$

si consideramos que la corrección perturbativa de la densidad es $\mathbf{d}_{ii} \propto \mathbf{P}_{ii}^{(1)}$,

Y tenemos que $\mathbf{P}_{ii}^{(1)} = \mathbf{P}_{ii}^{(0)} \mathbf{P}_{ii}^{(1)} + \mathbf{P}_{ii}^{(1)} \mathbf{P}_{ii}^{(0)} = \mathbf{P}_{ii}^{(1)} + \mathbf{P}_{ii}^{(1)}$, lo que implica que $\mathbf{P}_{ii}^{(1)} = \mathbf{0}$.

Se puede demostrar que sólo los elementos \mathbf{d}_{ia} y \mathbf{d}_{ai} contribuyen a la perturbación temporal.

Es decir las únicas contribuciones a las ecuaciones TF-HF son los bloques relacionados con los orbitales ocupado-virtual y virtual-ocupado. Los bloques ocupado-ocupado y virtual-virtual son cero.

Con esto se llega a las ecuaciones:

$$\mathbf{F}_{aa}^{(0)} \mathbf{d}_{ai} - \mathbf{d}_{ai} \mathbf{F}_{ii}^{(0)} + \left(\mathbf{f}_{ai} + \sum_{bj} \left[\frac{\partial \mathbf{F}_{ai}^{(0)}}{\partial \mathbf{P}_{bj}} \mathbf{d}_{bj} + \frac{\partial \mathbf{F}_{ai}^{(0)}}{\partial \mathbf{P}_{jb}} \mathbf{d}_{jb} \right] \right) \mathbf{P}_{ii}^{(0)} = \omega \mathbf{d}_{ai}$$

y para $e^{i\omega t}$:

$$\mathbf{F}_{ii}^{(0)} \mathbf{d}_{ia} - \mathbf{d}_{ia} \mathbf{F}_{aa}^{(0)} - \left(\mathbf{f}_{ia} + \sum_{bj} \left[\frac{\partial \mathbf{F}_{ia}^{(0)}}{\partial \mathbf{P}_{bj}} \mathbf{d}_{bj} + \frac{\partial \mathbf{F}_{ia}^{(0)}}{\partial \mathbf{P}_{jb}} \mathbf{d}_{jb} \right] \right) \mathbf{P}_{ii}^{(0)} = \omega \mathbf{d}_{ia}$$

Si evaluamos las derivadas del operador de Fock no perturbado:

$$\begin{aligned} \sum_{rs} \frac{\partial \mathbf{F}_{pq}}{\partial \mathbf{P}_{rs}} &= \sum_{rs} \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_{rs}} (h_{pq}^{core} + \mathbf{P}_{rs} [\langle pr|qs \rangle - \langle pr|sq \rangle]) = \langle pr|qs \rangle - \langle pr|sq \rangle \\ \sum_{rs} \frac{\partial \mathbf{F}_{pq}}{\partial \mathbf{P}_{rs}} &= \langle pr|qs \rangle - \langle pr|sq \rangle = \langle ps||qr \rangle = (pq||sr) \end{aligned}$$

Si asumimos que la perturbación es infinitamente pequeña, $\mathbf{f}_{ai} = \mathbf{f}_{ia} \rightarrow \mathbf{0}$, y como $\mathbf{F}^{(0)} = \epsilon_p$ y $\mathbf{P}_{ii}^{(0)} = \mathbf{1}$ y utilizamos la convención de escribir $\mathbf{d}_{ai} = \mathbf{x}_{ai}$ y $\mathbf{d}_{ia} = \mathbf{y}_{ai}$, podemos reescribirlo en forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ -\mathbf{B} & -\mathbf{A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix}$$

Que son las ecuaciones no-hermíticas de autovalores TF-HF, con

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{ia,jb} &= \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i) + \langle aj||ib \rangle \\ \mathbf{B}_{ia,jb} &= \langle ab||ij \rangle \end{aligned}$$

En la página: https://people.chem.ucsb.edu/kahn/kalju/chem126/public/elspect_cis.html, del Dr. Kalju Kahn,

la siguiente tabla compara los resultados de un cálculo CIS con diferentes métodos para predecir el espectro UV del formaldehído:

| | EXP | CIS | CIS-MP2 | CIS(D) | TDHF | TDDFT | CASSCF | CASPT2 | EOM-CCSD | CC3 |
|--|-------|------|---------|--------|------|-------|--------|--------|----------|------|
| Singlet Valence Excited States | | | | | | | | | | |
| 1 1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$) | 3.79* | 4.48 | 4.58 | 3.98 | 4.35 | 3.92 | 4.62 | 3.91 | 4.04 | 3.88 |
| 1 1B_1 ($\sigma \rightarrow \pi^*$) | 8.68 | 9.66 | 8.47 | 8.12 | 9.52 | 9.03 | 6.88 | 9.09 | 9.26 | 9.04 |
| 2 1A_1 ($\pi \rightarrow \pi^*$) | NObs | 9.36 | 7.66 | 7.26 | 9.55 | 8.43 | 10.24 | 9.77 | 10.0 | 9.18 |
| Singlet Rydberg Excited States | | | | | | | | | | |
| 1 1B_2 ($n \rightarrow 3s$) | 7.11 | 8.63 | 6.85 | 6.44 | 8.59 | 6.87 | 6.88 | 7.30 | 7.04 | N/A |
| 2 1A_2 ($n \rightarrow 3p$) | 8.37 | 9.78 | 7.83 | 7.50 | 9.74 | 7.89 | 8.17 | 8.32 | 8.21 | 8.21 |
| 2 1B_2 ($n \rightarrow 4s$) | 9.26 | 10.8 | 8.94 | N/A | N/A | N/A | N/A | N/A | 9.35 | N/A |

* The estimates for the position of 0-0 vertical transition range from 3.5 eV to 4.2 eV.

Fuentes de los datos computacionales:

Gwaltney et al, Chem. Phys. Lett., 248, 189 (1996) using 6-311(2+,2+)G(d,p) basis

Wiberg et al J. Phys. Chem. 106, 4192, 2002 (2008) using 6-311(2+,2+)G(d,p) basis

Schreiber et al, J. Chem. Phys., 128, 134110 (2008) using bases up to d-aug-cc-pVTZ

Head-Gordon et al, Chem. Phys. Lett. 219, 21 (1994) for CIS(D)

Sunanda et al, Spectrosc. Lett. 45, 65 (2011) for some CIS data

Esta transición prohibida se ve en los espectros de absorción como un amplio sistema de picos debido a muchas transiciones vibracionales. Una estructura vibracional análoga también se ve en el espectro de pérdida de energía por impacto de electrones.

Ver el artículo de Manuela Merchán[53].

Cálculos del espectro UV del formaldehído, utilizando la base aug-cc-PVTZ

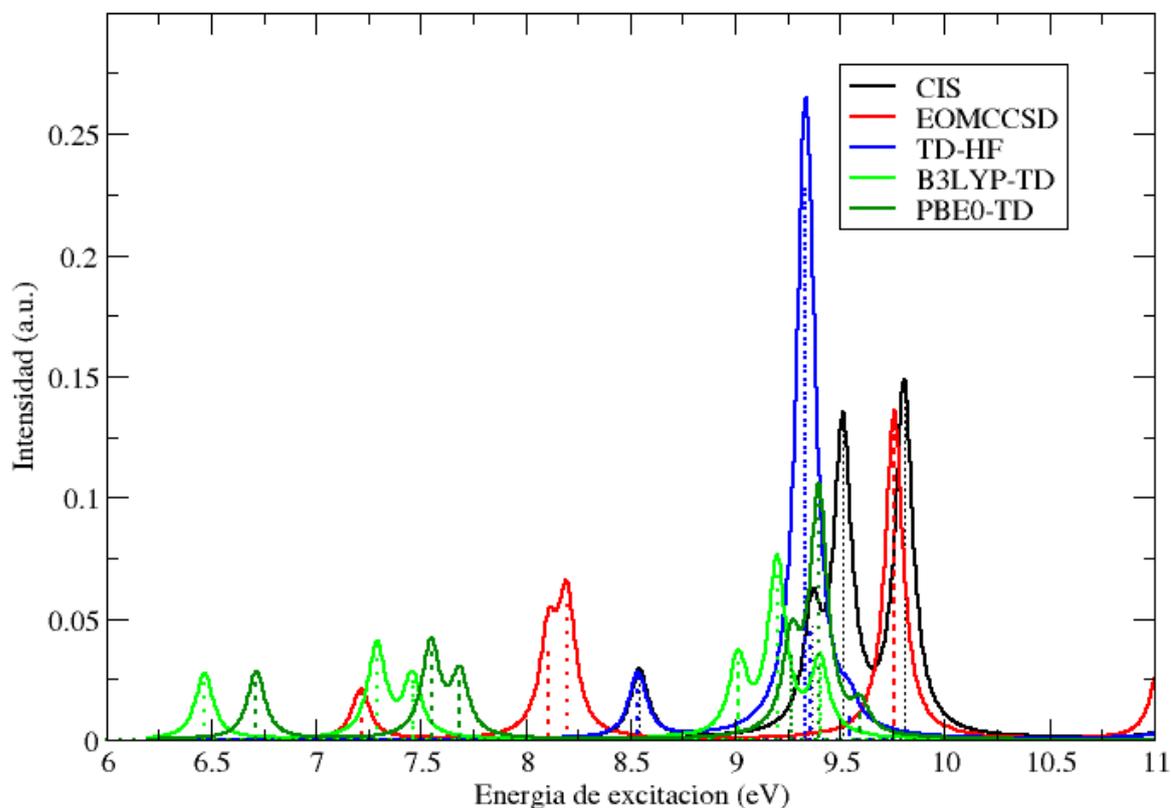
| | EXP | CIS | TDHF | TDDFT B3LYP | TDDFT PBE0 | CASSCF (3,5) | CASPT2 (3,5) | EOM-CCSD |
|--|-------|------|------|----------------|---------------|-----------------|-----------------|----------|
| Singlet Valence Excited States | | | | | | | | |
| 1 1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$) | 3.79* | 4.62 | 4.44 | 3.96 | 3.97 | 4.00 | 3.96 | 4.05 |
| 1 1B_1 ($\sigma \rightarrow \pi^*$) | 8.68 | 9.66 | 9.70 | 9.05 | 9.14 | 7.05 | 8.40 | 9.38 |
| 2 1A_1 ($\pi \rightarrow \pi^*$) | NObs | 9.94 | 9.33 | 9.20 | 9.40 | 10.24 | 9.77 | 9.76 |
| Singlet Rydberg Excited States | | | | | | | | |
| 1 1B_2 ($n \rightarrow 3s$) | 7.11 | 8.54 | 8.53 | 6.46 | 6.71 | 6.18 | 7.48 | 7.21 |
| 2 1A_2 ($n \rightarrow 3p$) | 8.37 | 9.37 | 9.36 | 7.29 | 7.55 | 7.09 | 8.53 | 8.11 |
| 2 1B_2 ($n \rightarrow 4s$) | 9.26 | 9.51 | 9.54 | 7.46 | 7.68 | 7.55 | 8.94 | 8.19 |

Tabla 4.1: Cálculos del espectro UV del formaldehído, utilizando la base aug-cc-PVTZ, para una geometría del estado fundamental obtenida con B3LYP/aug-cc-PVTZ:

| fundamental | CIS | CISD | EOMCCSD | HF-TDP | B3LYP | PBE0 | | | |
|-------------|-------------|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------|---------|--------|
| | -113.914202 | | -114.312172 | -113.914202 | -114.552147 | -114.416085 | | | |
| excitados: | 1A_2 | 4.6215 | 4.0931 | 1A_2 | 4.4433 | 1A_2 | 3.9681 | 1A_2 | 3.9761 |
| | 1B_2 | 8.5458 | 6.6517 | 1B_2 | 7.2167 | 1B_2 | 6.4688 | 1A_1 | 7.5502 |
| | 1B_2 | 9.3710 | 7.5801 | 1B_2 | 8.1122 | 1A_1 | 7.2921 | 1B_2 | 6.7165 |
| | 1A_1 | 9.5162 | 7.7287 | 1A_1 | 8.1995 | 1B_2 | 7.4614 | 1B_2 | 7.6880 |
| | 1A_1 | 9.8084 | 9.6389 | 1A_2 | 8.6396 | 1A_1 | 9.5453 | 1A_2 | 8.2170 |
| | 1B_1 | 9.9499 | 9.4824 | 1B_1 | 9.3809 | 1B_1 | 9.7098 | 1B_2 | 9.0153 |
| | 1A_2 | 9.9908 | 8.0546 | 1A_1 | 9.7613 | 1A_2 | 9.9868 | 1B_1 | 9.0542 |
| | 1A_2 | 11.2399 | 10.9222 | 1A_2 | 10.5542 | 1A_2 | 11.1813 | 1A_1 | 9.2019 |
| | 1B_1 | 11.2708 | 10.8257 | 1B_1 | 11.0436 | 1B_1 | 11.2581 | 1A_1 | 9.4012 |
| | | | | | | | | 1A_1 | 9.5997 |

Tabla 4.2: Cálculo de estados excitados del Formaldehido con la base aug-cc-pVTZ:

Figura 4.1: Espectro UV del formadehido, calculado con diversos métodos, y la base aug-cc-pVTZ



Bibliografía

- [1] A. Szabo y N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Macmillan Publishing, New York, 1982).
- [2] R. G. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [3] W. Koch y M. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Wiley-VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany, 2000).
- [4] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (John Wiley & Sons, West Sussex, 2002).
- [5] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models* (John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England, 2002).
- [6] *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, editado por S. Wilson (John Wiley & Sons Ltd., England, 2003).
- [7] C. Trindle y D. Shillady, *Electronic structure modeling: connections between theory and software* (CRC Press, Boca Raton, 2008).
- [8] P. Atkins y F. R.S., *Molecular Quantum Mechanics*, 5ª ed. (Oxford University Press Inc., New York, 2011).
- [9] H. Eyring, t. l. J. Walter, y G. E. Kimball, *Quantum Chemistry* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1944).
- [10] R. McWeeny y B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (Academic Press, London, 1969).
- [11] P. Mezey, *Potential Energy Hypersurfaces*, Vol. 53 de *Studies in Physical and Theoretical Chemistry* (Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1987).
- [12] E. Clementi y C. Roetti, *Roothaan-Hartree-Fock Atomic Wavefunctions*, Vol. 14 de *Atomic Data and Nuclear Data Tables* (Academic Press, New York, 1974).
- [13] A. McLean y R. McLean, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **26**, 197 (1981).
- [14] S. Fraga, K. Saxena, y J. Karwowski, *Handbook of Atomic Data* (Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam, 1976).

- [15] S. Fraga, *Química Teórica. Estructura, Interacciones y Reactividad* (C.S.I.C., Madrid, 1987).
- [16] V. Shevoroshkin, *Sciences* **30**, 20 (1990).
- [17] T. Helgaker, P. Jørgensen, y J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (John Wiley & Sons Inc., Chichester, 2004).
- [18] D. E. Woon y T. H. Dunning, *The Journal of Chemical Physics* **101**, 8877 (1994).
- [19] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, y G. A. Petersson, *The Journal of Chemical Physics* **110**, 2822 (1999).
- [20] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, y G. A. Petersson, *The Journal of Chemical Physics* **112**, 6532 (2000).
- [21] V. Vasilyev, *Computational and Theoretical Chemistry* **1115**, 1 (2017).
- [22] M. Krauss y W. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 357 (1984).
- [23] P. J. Hay y W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
- [24] S. F. Boys y F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- [25] J. R. Collins y G. A. Gallup, *Chem. Phys. Lett.* **123**, 56 (1986).
- [26] L. Turi y J. J. Dannenberg, *The Journal of Physical Chemistry* **97**, 2488 (1993).
- [27] S. Simon, M. Duran, y J. J. Dannenberg, *The Journal of Chemical Physics* **105**, 11024 (1996).
- [28] J. E. Rode y J. C. Dobrowolski, *Chemical Physics Letters* **360**, 123 (2002).
- [29] R. Hoffmann, *The Journal of Chemical Physics* **40**, 2480 (1964).
- [30] R. Pariser y R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466 (1953).
- [31] J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
- [32] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, y D. H. Lo, *Journal of the American Chemical Society* **97**, 1294 (1975).
- [33] M. J. S. Dewar y W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- [34] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, y J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [35] J. J. P. Stewart, *Journal of Computational Chemistry* **10**, 209 (1989).
- [36] J. J. P. Stewart, *Journal of Computational Chemistry* **10**, 221 (1989).
- [37] J. Stewart, *Journal of Molecular Modeling* **13**, 1173 (2007).
- [38] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models* (John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England, 2004).

- [39] J. M. Turney *et al.*, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science **2**, 556 (2012).
- [40] 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. 51–78.
- [41] R. Shepard, Adv. Chem. Phys. **69**, 63 (1987).
- [42] B. Roos, Adv. Chem. Phys. **69**, 399 (1987).
- [43] G. M. J. Barca *et al.*, The Journal of Chemical Physics **152**, 154102 (2020).
- [44] J. Stanton, J. Gauss, M. Harding, y P. S. *et al.*, CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package, for the current version, see <http://www.cfour.de>.
- [45] M. Kállay, MRCC, a string-based quantum chemical program suite, see also M. Kállay, P. R. Surján, J. Chem. Phys. **115**, 2945 (2001) as well as: <http://tc03.fkt.bme.hu/>.
- [46] C. Møller y M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- [47] M. L. Leininger, W. D. Allen, H. F. S. III, y C. D. Sherrill, J. Chem. Phys. **112**, 9213 (2000).
- [48] N. C. Handy y H. F. S. III, J. Chem. Phys. **81**, 5031 (1984).
- [49] M. S. Gordon *et al.*, J. Chem. Phys. **110**, 4199 (1999).
- [50] B. O. Roos *et al.*, en *Advances in Chemical Physics* (John Wiley & Sons, Inc., , 2007), pp. 219–331.
- [51] A. Dreuw y M. Head-Gordon, Chemical Reviews **105**, 4009 (2005), PMID: 16277369.
- [52] X. Blase, I. Duchemin, y D. Jacquemin, Chem. Soc. Rev. **47**, 1022 (2018).
- [53] M. Merchán y B. Roos, Theor. Chim. Ac. **92**, 227 (1995).