

Cálculos Computacionales (Teóricos) de Estructuras Moleculares

**Emilio San Fabián Maroto
Juan Ferrer Casanova**

Alicante, Curso 2007/2008

Índice general

| | |
|---|----------|
| 1. Fundamentos de la Química Computacional | 1 |
| 1.1. La Mecánica Cuántica. | 2 |
| 1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer | 3 |
| 1.3. Funciones Monodeterminantes. El método Hartree-Fock | 5 |
| 1.3.1. Método SCF y aproximación L.C.A.O. (C.L.O.A.). | 6 |
| 1.4. Funciones de base | 9 |
| 1.4.1. Gaussians | 10 |
| 1.4.2. Gamess | 11 |
| 1.4.3. Ecce-NwChem | 13 |
| 1.4.4. Características de algunas Funciones de Base | 14 |
| 1.4.5. Pseudopotenciales | 16 |
| 1.5. Funciones de onda multideterminantes | 20 |
| 1.5.1. Interacción de Configuraciones | 20 |
| 1.5.2. Métodos Perturbativos o perturbacionales | 22 |
| 1.5.3. Coupled Clusters o Clusters acoplados (CC) | 24 |
| 1.5.4. Métodos multi-configuracionales | 26 |
| 1.6. Los métodos del Funcional Densidad | 27 |
| 1.6.1. Funcionales | 27 |
| 1.6.2. Derivada Funcional | 28 |
| 1.6.3. Matrices Densidad Reducidas y Densidad Electrónica | 29 |
| 1.6.4. El Teorema de Hohenberg y Kohn | 30 |
| 1.6.5. Método de Kohn y Sham | 32 |
| 1.6.6. Las Ecuaciones de Kohn y Sham | 34 |

| | |
|---|-----------|
| 1.6.7. Método de Kohn y Sham con Intercambio Exacto | 36 |
| 1.6.8. Aproximación Perturbativa | 37 |
| 1.7. Métodos semiempíricos | 38 |
| 1.7.1. Errores medios: | 40 |
| 1.7.2. Problemas del MNDO: | 40 |
| 1.7.3. Mejoras y problemas del AM1 | 40 |
| 2. Mecánica Molecular. | 43 |
| 2.1. Introducción. | 43 |
| 2.2. Potenciales | 44 |
| 2.3. EL ALCHEMY. | 49 |
| 2.3.1. Ecuación de energía | 49 |
| 2.3.2. Comandos más usuales en el uso de ALCHEMY | 53 |
| 2.4. Amber | 54 |
| 2.4.1. Descripción | 55 |
| 3. Aplicaciones de la Química Computacional | 57 |
| 3.1. Programas de cálculo | 57 |
| 3.2. Paquetes Gaussian | 58 |
| 3.2.1. Tipos y métodos de cálculos | 59 |
| 3.2.2. Introducción de datos. | 66 |
| 3.2.3. Ejemplos: | 66 |
| 3.2.4. Análisis de los ficheros de salida | 68 |
| 4. Herramientas gráficas | 69 |
| 4.1. Molden | 70 |
| 4.2. gOpenMol | 70 |
| 4.3. Molekel | 71 |
| 4.4. Ghemical | 72 |
| 4.5. Átomos en Moleculas | 72 |
| 4.6. XMol | 72 |

| | |
|--|------------|
| <i>ÍNDICE GENERAL</i> | III |
| 4.7. RasMol | 73 |
| 4.8. Xmgr, Grace | 73 |
| 4.9. gnuplot | 73 |
| 5. Ejercicios | 75 |
| A. Funcionales DFT | 89 |
| A.1. Funcionales de intercambio | 90 |
| A.1.1. Locales | 90 |
| A.1.2. No locales, con correcciones del gradiente | 91 |
| A.1.3. No locales meta-GGA | 93 |
| A.2. Funcionales de correlación | 94 |
| A.2.1. Aproximación Local | 94 |
| A.2.2. Correcciones de Auto-correlación | 97 |
| A.2.3. Correcciones Dependientes del Gradiente | 99 |
| A.2.4. Funcionales Meta-GGA | 108 |
| A.2.5. Funcionales híbridos HF - DF | 108 |
| A.2.6. Funcionales para Densidades multireferenciales | 111 |
| A.3. References no incluidas: | 115 |
| B. Comandos UNIX de uso frecuente | 117 |
| C. Notas sobre el editor <i>vi</i>, <i>vim</i>, <i>gvim</i> | 121 |
| C.1. Comandos "vi" ("vim") de uso frecuente | 121 |
| D. Edición de textos científicos y técnicos con \LaTeX | 125 |
| D.1. Introducción: | 125 |
| D.2. Contenidos: | 126 |

Capítulo 1

Fundamentos de la Química Computacional

Introducción

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

Ver la pag. web:
<http://www.ccl.net/cca/documents/dyoung/topics-framed/compchem.html>, en la que David Young[124] nos muestra su "Introduction to Computational Chemistry", con, entre otros, los siguientes contenidos:

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

Como decíamos, estos cálculos matemáticos se sustentan en unos fundamentos teóricos. En la actualidad la única teoría capaz de dar una interpretación a las ecuaciones de movimiento de sistemas del tamaño de las moléculas es la Mecánica Cuántica, lo que no quita para que, con ayuda de ciertos modelos, se utilicen cálculos basados en Mecánica Clásica (ver p.e. *Introduction to Computational Chemistry* de F. Jensen [51]).

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

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

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

1.1. La Mecánica Cuántica.

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

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

Y es una función de las coordenadas de las partículas que componen el sistema, y del tiempo: $\Psi(q, t)$,

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

Y para obtener los valores de esas propiedades:

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

$$\beta = \langle B \rangle = \frac{\langle \Psi | B | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.1)$$

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

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

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad o \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} H\Psi \quad (1.2)$$

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

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

$$\Psi(q, t) = \Psi_0(q)\varphi(t) \quad H\Psi = H\Psi_0(q)\varphi(t) = \varphi(t)H\Psi_0(q) \quad (1.3)$$

Y se llega a dos ecuaciones:

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

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

Esta es la ecuación de autovalores para estados estacionarios.

$$H \Psi_0(q) = E \Psi_0(q) \quad \Psi = \Psi_0(q) e^{-iEt/\hbar} \quad (1.4)$$

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

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

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

- El de incertidumbre ($\Delta a \cdot \Delta b \geq \frac{1}{2}[A, B]$ ó $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{1}{2}\hbar$)
- El de correspondencia de Bohr
- El principio de superposición de estados (a veces éste se presenta como un postulado de la Mecánica Cuántica)

Alguna nota más sobre las funciones de onda:

Dependen de las coordenadas espaciales, de la coordenada de **espín** de cada electrón y del tiempo.

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

1.2. La aproximación de Born-Oppenheimer

Para una molécula, con N núcleos y n electrones, su hamiltoniano sería:

$$H = T + V = T^n + T^e + V^{en} + V^{ee} + V^{nn} \quad (1.5)$$

$$T^n = \sum_A^N \left(-\frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 \right) \quad (1.6)$$

$$T^e = \sum_{\mu}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 \right) \quad (1.7)$$

$$V^{en} = \sum_{\mu}^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{\mu A}} \quad (1.8)$$

$$V^{ee} = \sum_{\mu < \nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} = \sum_{\mu}^n h_{\mu} + \sum_{\mu < \nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (1.9)$$

$$V^{nn} = \sum_{A < B}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (1.10)$$

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

$$\Psi(R_Q, x_q) \quad (1.11)$$

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

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

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

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

$$\Psi(R_Q, x_q) = \Phi(R_Q) \Psi_R^e(x_q) \quad (1.12)$$

de forma que ahora puedo resolver:

$$H^e \Psi_R^e(x_q) = E^e \Psi_R^e(x_q) \quad (1.13)$$

siendo

$$H^e = T^e + V^{ee} + V^{en} \quad (1.14)$$

Lógicamente la energía total será:

$$E^{BO} = E^e + V^{nn} \quad (1.15)$$

1.3. Funciones Monodeterminantales. El método Hartree-Fock

(Ver el artículo de Roothaan [102] y la página web de Dustin T. Fermann: Hartree-Fock)

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

Hartree, en primer lugar, intenta obtener un operador monoelectrónico, ya que parte de funciones que son producto de funciones monoelectrónicas, (Modelo de Partículas Independientes)

$$\Psi = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n) \quad (1.16)$$

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

$$dq_j = \phi_j^*(r)\phi_j(r)d\tau \quad (1.17)$$

$$\rho_j = \int \phi_j^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.18)$$

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

$$E_{p_i}^j = e \int_V \frac{\phi_j(r_j)\phi_j(r_j)}{r_{ij}} d\tau_j = V_{ij}^{effect} \quad (1.19)$$

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

$$V_i^{effect} = \sum_{j \neq i}^n \int \frac{\phi_j\phi_j}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j = \sum_{j \neq i}^n J_j(\vec{r}_i) \quad (1.20)$$

Construyo así un nuevo hamiltoniano H^H :

$$H^H = \sum_{i=1}^n h_i \quad / h_i = h_i^0 + V_i^{effect} = h_i^0 + \sum_{j \neq i}^n J_j(\vec{r}_i) \quad (1.21)$$

$$h_i^0 = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (1.22)$$

que no es el real del sistema, pero tiene la ventaja respecto al no perturbado H^0 de que considera de algún modo las repulsiones interelectrónicas. Además, podemos escribir,

$$\Psi^H = \prod_{i=1}^n \phi_i \quad (1.23)$$

con lo que puedo desglosar el problema de \mathbf{n} electrones en \mathbf{n} problemas de 1 electrón:

$$\{h_i \phi_i = \epsilon_i \phi_i\} \quad (1.24)$$

Que en principio podríamos resolver variacionalmente (Ver el libro de Epstein [29]).

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

El problema estriba en que debo conocer la función de onda para tener el H^H definido y resolver la ecuación secular, para obtener ϵ_i y ϕ_i . Aquí es donde emplea el método variacional, con la ayuda de un potente método matemático denominado SCF (Self-consistent-field). Se parte de un conjunto de funciones aleatorias, $\{\phi_i^{(0)}\}$ (generalmente construidas como combinación lineal de un conjunto de funciones de base $\{\chi_k\} : \phi_i^{(0)} = \sum_k C_{ik}^{(0)} \chi_k$ (Aproximación C.L.O.A. o LCAO), y así construyo unos operadores $J_i^{(0)}$, después $h_i^{(0)}$ y los aplico a una función desconocida ($\phi_i^{(1)} = \sum_k C_{ik}^{(1)} \chi_k$), donde $C_{ik}^{(1)}$ son los parámetros variacionales.

$$h_i^{(0)} \phi_i^{(1)} = \epsilon_i^{(1)} \phi_i^{(1)} \quad (1.25)$$

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

$$h_i^{(n)} \phi_i^{(n+1)} = \epsilon_i^{(n+1)} \phi_i^{(n+1)} \quad \text{en que} \quad (1.26)$$

$$\phi_i^{(n+1)} \cong \phi_i^{(n)} \quad \text{y} \quad \epsilon_i^{(n+1)} = \epsilon_i^{(n)} \quad (1.27)$$

1.3. FUNCIONES MONODETERMINANTALES. EL MÉTODO HARTREE-FOCK 7

con lo que se ha logrado la autoconsistencia, y tendremos los resultados finales :

$$\{\phi_i^{SCF}\}\{\epsilon_i^{SCF}\} \text{ SELF CONSISTENT FIELD} \quad (1.28)$$

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

$$\phi_{nlm_l} = R_n(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \quad (1.29)$$

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

Inconvenientes:

- El más importante es que no introduce exactamente la interacción inter-electrónica, y el potencial de campo central no es real. Las repulsiones entre electrones las trata como un promedio, con lo que dos electrones tienen una cierta probabilidad de estar en la misma posición (cosa no factible ya que la repulsión culombiana sería infinito). Es el error relacionado con la energía de correlación electrónica.
- Otro inconveniente es que con la función de Hartree se asocia un electrón i al orbital ϕ_i , pero los electrones son partículas indistinguibles, y cualquier electrón puede estar bien definido por cualquiera de los orbitales atómicos.

La solución a esto la dan Fock y Slater, simplemente tomando la función de onda de Slater, en la cual las partículas (los electrones) ya son indistinguibles.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} | \phi_1 \phi_2 \dots \phi_n | \quad (1.30)$$

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

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} | \phi_1(1)\phi_1(2)\phi_2(3)\phi_2(4) \dots \phi_{n/2}(n-1)\phi_{n/2}(n) | \quad (1.31)$$

viene dada por la expresión :

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i^0 + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) = 2 \sum_{i=1}^m \epsilon_i^0 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.32)$$

siendo

$$\epsilon_i^0 = \langle \phi_i(\mu) h_\mu^0 \phi_i(\mu) \rangle \quad (1.33)$$

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

$$K_{ij} = \langle \phi_i(\mu) \phi_j(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_j(\nu) \phi_i(\nu) \rangle \quad (1.35)$$

además, se tienen que :

$$0 < K_{ij} \leq J_{ij} \quad (1.36)$$

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

En este caso, la función de prueba es un producto de orbitales atómicos, contruidos como combinación de un conjunto de funciones de base. Si aplicamos el método variacional se llega a un conjunto de ecuaciones de pseudoautovalores monoeléctricas:

$$\{F_i \phi_i = \epsilon_i \phi_i\} \quad (1.37)$$

siendo F_i el operador de FOCK :

$$F_i = h_i^0 + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_j(i) - K_j(i)) \quad (1.38)$$

tal que

$$h_i^0 = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{n_n} \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (1.39)$$

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

$$K_j(i) \phi_i(\mu) = \phi_j(\mu) \int \frac{\phi_j(1) \phi_i(1)}{r_{\mu 1}} d\mathbf{r}_1 \quad (1.41)$$

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

$$\epsilon_i = \langle \phi_i F \phi_i \rangle = \epsilon_i^0 + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_j(i) - K_j(i)) \quad (1.42)$$

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

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

$$\{F_\beta \phi_i^\beta = \epsilon_i^\beta \phi_i^\beta\} \quad (1.44)$$

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

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

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

Siguiendo con el caso del sistema de capa cerrada, podemos escribir que

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i^0 + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^{n/2} (\epsilon_i + \epsilon_i^0) \quad (1.45)$$

Lo que nos dice que la energía total es la suma de los autovalores HF y las energías de interacción de los electrones con el núcleo (considerando que cada electrón está descrito por orbital SCF).

Como ya indicamos, la solución final depende del conjunto de funciones de base, el cual al menos ha de tener un número de funciones igual al de orbitales que necesitemos. Sin embargo, podemos aumentar el conjunto de funciones de base (en principio, lo mejor es usar un conjunto infinito), y además de que los orbitales que obtengamos, y la función total, serán mejores (más próximos a los exactos). (Hablar del orden de llenado de los orbitales). También nos aparecerán otros orbitales cuya energía será mayor y que no estarán ocupados por electrones. Son los orbitales **virtuales**, en contraposición a los **ocupados**. La mejora en la función y en la energía, no es lineal con el número de funciones de base, y así llega un momento que dicha mejora deja de ser perceptible, y se dice que tenemos la solución Hartree-Fock límite o que el conjunto de funciones de base es HF límite.

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

1.4. Funciones de base

(Ver <http://www.ccl.net/cca/documents/basis-sets/>)

1. Funciones de tipo **Slater**:

$$r^{n-1}e^{-\alpha r} \quad (1.46)$$

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

2. Funciones de tipo **Gaussianas**:

$$r^l e^{-\alpha r^2} \quad (1.47)$$

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

En la actualidad, hay dos direcciones Web de donde se pueden tomar la mayoría de las bases existentes:

GaussianBasis Set Order Form,

EMSL Basis set

Sobre Pseudopotenciales, ver: Institut for Theoretical Chemistry, Stuttgar

Segmented Gaussian Basis Set

1.4.1. Gaussians

Los tipos más usuales de funciones de base que aparecen en programas como el Gaussian son:

| | | | | | |
|---------|---------|----------|----------|----------|----------|
| GEN | 4-31G | 6-31G | 6-311G | LP-31G | LP-41G |
| STO-NG | 4-31G* | 6-31G* | 6-311G* | LP-31G* | LP-41G* |
| STO-NG* | 4-31G** | 6-31G** | 6-311G** | LP-31G** | LP-41G** |
| | 3-21G | 3-21G* | 3-21G** | | |
| | 3-21+G | 3-21+G* | 3-21+G** | | |
| 4-21G | 4-21G* | 4-21G** | | | |
| 6-21G | 6-21G* | 4-21G** | | | |
| D95 | D95* | D95** | D95V | D95V* | D95V** |
| SEC | SEC* | SEC** | | | |
| CEP-4G | CEP-31G | CEP-121G | | | |
| LANL1MB | LANL1DZ | LANL2MB | LANL2DZ | | |

6-31G, 6-311G, D95, y CEP pueden llevar además funciones difusas (+ ó ++) y diversas funciones de polarización (f, 2d, 3d, 2df, 3df para átomos pesados, y d, 2p, 3p, 2pd, 3pd para el hidrógeno), p.e. 6-31+g(d,p) o 6-31++g(2d,p) o 6-311g(df,pd).

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

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

1.4.2. Gamess

En otros como el Gamess, las bases son análogas, pero se escriben de forma distinta:

\$BASIS group (optional)

```

GBASIS = MINI - Huzinaga's 3 gaussian minimal basis set.
             Available H-Rn.
          = MIDI - Huzinaga's 21 split valence basis set.
             Available H-Rn.
          = STO - Pople's STO-NG minimal basis set.
             Available H-Xe, for NGAUSS=2,3,4,5,6.
          = N21 - Pople's N-21G split valence basis set.
             Available H-Xe, for NGAUSS=3.
             Available H-Ar, for NGAUSS=6.
          = N31 - Pople's N-31G split valence basis set.
             Available H-Ne,P-Cl for NGAUSS=4.
             Available H-He,C-F for NGAUSS=5.
             Available H-Kr, for NGAUSS=6, note that the
             bases for K,Ca,Ga-Kr were changed 9/2006.
          = N311 - Pople's "triple split" N-311G basis set.
             Available H-Ne, for NGAUSS=6.
             Selecting N311 implies MC for Na-Ar.
          = DZV - "double zeta valence" basis set.
             a synonym for DH for H,Li,Be-Ne,Al-Cl.
             (14s,9p,3d)/[5s,3p,1d] for K-Ca.
             (14s,11p,5d)/[6s,4p,1d] for Ga-Kr.
          = DH - Dunning/Hay "double zeta" basis set.
             (3s)/[2s] for H.
             (9s,4p)/[3s,2p] for Li.
             (9s,5p)/[3s,2p] for Be-Ne.
             (11s,7p)/[6s,4p] for Al-Cl.
          = TZV - "triple zeta valence" basis set.
             (5s)/[3s] for H.
             (10s,3p)/[4s,3p] for Li.
```

(10s,6p)/[5s,3p] for Be-Ne.
 a synonym for MC for Na-Ar.
 (14s,9p)/[8s,4p] for K-Ca.
 (14s,11p,6d)/[10s,8p,3d] for Sc-Zn.
 = MC - McLean/Chandler "triple split" basis.
 (12s,9p)/[6s,5p] for Na-Ar.
 Selecting MC implies 6-311G for H-Ne.
 = CCn - Dunning-type Correlation Consistent basis
 sets, officially called cc-pVnZ.
 Use n = D,T,Q,5,6 to indicate the level of
 polarization. These provide a hierarchy of
 basis sets suitable for recovering the
 correlation energy.
 Available for H-He, Li-Ne, Na-Ar, Ca, Ga-Kr
 = ACCn - As CCn, but augmented with a set of diffuse
 functions, e.g. aug-cc-pVnZ.
 = CCnC - As CCn, but augmented with tight functions
 for recovering core and core-valence
 correlation, e.g. cc-pCVnZ.
 = ACCnC- As CCn, but augmented with both tight and
 diffuse functions, e.g. aug-cc-pCVnZ.
 = PCn - Jensen Polarization Consistent basis sets.
 n = 0,1,2,3,4 indicates the level of
 polarization. (n=0 is unpolarized, n=1 is
 DZP, n=2 is TZP, etc.). These provide a
 hierarchy of basis sets suitable for DFT and
 HF calculations.
 Available for H, C,N,O,F, Si,P,S,Cl
 = APCn - As PCn, but augmented with a set of diffuse
 functions.

* * * Effective Core Potential (ECP) bases * * *

GBASIS = SBKJC- Stevens/Basch/Krauss/Jasien/Cundari
 valence basis set, for Li-Rn. This choice
 implies an unscaled -31G basis for H-He.

= HW - Hay/Wadt valence basis.
 This is a -21 split, available Na-Xe,
 except for the transition metals.
 This implies a 3-21G basis for H-Ne.

* * * Model Core Potential (MCP) bases * * *

GBASIS = MCP-DZP, MCP-TZP, MCP-QZP -
 a family of double, triple, and quadruple zeta
 quality valence basis sets, which are akin to the
 correlation consistent sets, in that these include
 increasing levels of polarization (and so do not
 require "supplements" like NDFUNC or DIFFSP) and

must be used as spherical harmonics (see ISPHER).
These are available for main group atoms, Li-Rn.

= IMCP-SR1 and IMCP-SR2 -

valence basis sets to be used with the improved
MCPs with scalar relativistic effects.

These are available for transition metals except
La, and the main group elements B-Ne, P-Ar, Ge,
Kr, Sb, Xe, Rn.

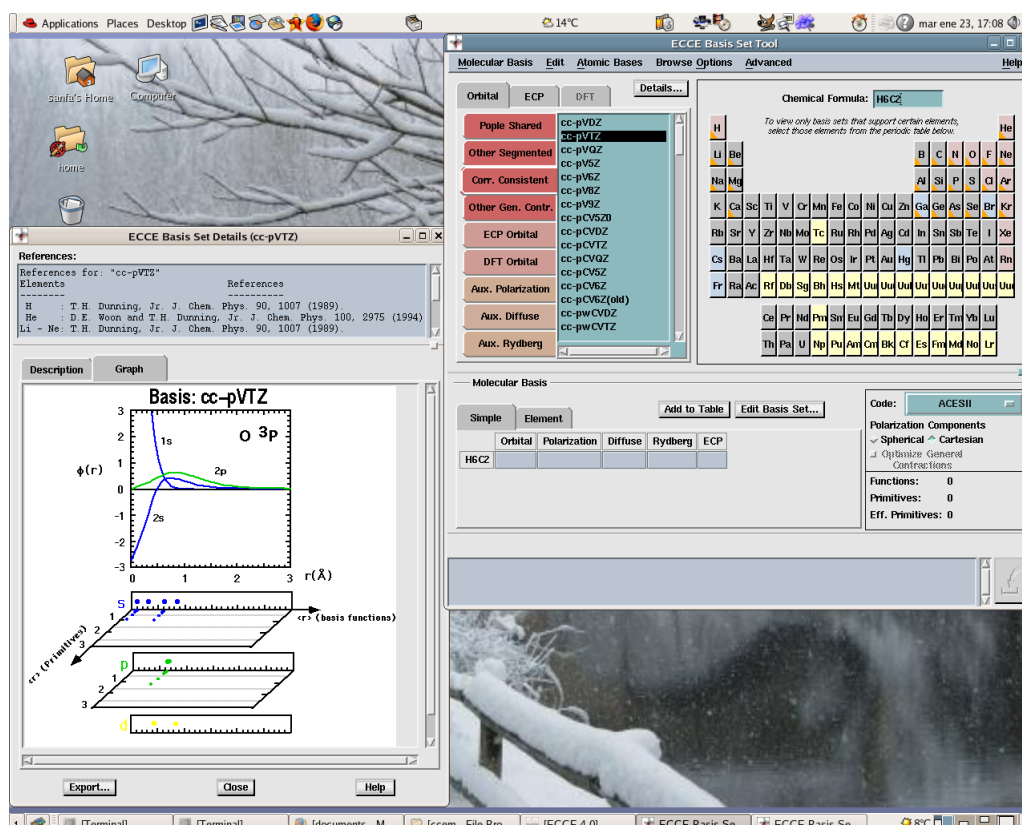
The 1 and 2 refer to addition of first and second
polarization shells, so again don't use any of the
"supplements" and do use spherical harmonics.

= IMCP-NR1 and IMCP-NR2 -

closely related valence basis sets, but with
nonrelativistic model core potentials.

1.4.3. Ecce-NwChem

El programa Ecce, tiene una forma gráfica de lanzar tanto el NwChem como el
Gaussian, las bases se pueden ver de una forma más bonita:



1.4.4. Características de algunas Funciones de Base

STO-NG

Los exponentes y los coeficientes de la contracción para los sistemas de la base de STO-NG fueron obtenidos por ajustes de mínimos cuadrados a O.As de tipo Slater, con factores de escala optimizados para diversas moléculas. Se obligó a que los exponentes de s y p para la capa de valencia fueran iguales.

3-21G

El conjunto de base 3-21G contiene el mismo número de gaussianas primitivas que la base de STO-3G, pero los electrones de la valencia se describen con dos funciones por OA, en vez de una. En la mayoría de los casos la base 3-21G da los resultados que son tan buenos como los de las bases más costosas 4-31G y 6-31G.

3-21G++

La base 3-21G++ agrega una capa difusa (s,p) a los elementos Li-Cl y una sola s difusa al hidrógeno. Estos exponentes fueron optimizados para 8 aniones pequeños usando la base 3-21G, a nivel del HF, por Clark et al.. Frisch, Pople y Binkley han reoptimizado los exponentes en el nivel MP4 para los sistemas neutros y los aniones.

3-21G*

La base 3-21G* agrega un sólo conjunto de funciones d (6 términos) a los elementos Na-Ar para considerar la participación de las funciones d en los enlaces de la segunda fila. Los autores sugieren que la base 3-21G* sea considerada una base polarizada completa.

cc-pVDZ

La idea básica de los conjuntos de funciones de bases consistentes correladas, es que las funciones que contribuyen aproximadamente con la misma cantidad de energía de la correlación deben ser agrupadas juntas. Para el hidrógeno los exponentes de polarización fueron determinados optimizándolos en el nivel CI-SD para la molécula de hidrógeno en su estado fundamental. Los exponentes (s,p) para el B-Ne fueron optimizados en cálculos atómicos Hartree-Fock para el estado fundamental. Los exponentes de polarización fueron optimizados en el nivel CI-SD. Los coeficientes de la contracción de p para el Li, Be, Na y Mg se han basado en cálculos de sus estados excitados 2-P.

cc-pVDZ(seg-opt)

El algoritmo de eliminación usado para reducir las longitudes de la contracción

fue descrito en un artículo por E.R. Davidson (Chem. Phys. Lett. 260, 514 (1996)). En la práctica, la cantidad de ahorros dependerá del cálculo que se realice. Por ejemplo, un RHF + cálculo del gradiente, con G-94, en una CPU del SGI R10000 con la base cc-pVDZ ha producido lo siguiente:

| | SCF+Gradient |
|---|--------------|
| Molecule=C6H6 (benzene) | CPU (sec) |
| Original format (as in G94) | 126 |
| Breaking apart the individual primitives | 84 |
| Current optimized format | 77 |
| Energies differed by $\sim 10^{-9}$ Hartree and gradients differed by ~ 0.00001 Eh/ao. | |
| ** | |
| Molecule=CCl4 | CPU (sec) |
| Original format (as in G94) | 638 |
| Breaking apart the individual primitives | 307 |
| Current optimized format | 157 |
| ** | |
| Molecule=Br2 | CPU (sec) |
| Original format | 692 |
| Current optimized format | 154 |

aug-cc-pVDZ

Las funciones difusas para el Li, Be, Na y Mg son de D.E. Woon y T.H. Dunning. Las funciones adicionales de core/valence que se agregan a los exponentes originales cc-pVDZ son de D. Woon y de T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. 103. 4572 (1995).

Notese que los conjuntos de base para el Ga-Kr, están pensadas para el uso con 14 orbitales congelados, es decir (1s, 2s, 2px, 2py, 2pz, 3s, 3px, 3py, 3pz, 3d(z²), 3d(x²-y²), 3dxy, 3dxz, 3dyz) orbitarios atómicos. Éste no es el defecto en gaussian, que mantiene el 3d activo.

Roos Augmented Double Zeta ANO

Los conjuntos de base de ANO de Widmark, Malmqvist, Persson y Roos, se basan en cálculos CI-SD de la capa de valencia para átomos. Sin embargo, en contraste con las contracciones ANO de Almlöf y Taylor, estas contracciones se basaron no sólo en los estados fundamentales atómicos, sino también en los iones positivos y negativos y polarizados por un campo eléctrico.

También se consideraron algunos estados electrónicos "low-lying" para algunos átomos. Por ejemplo, el estado singulete D del oxígeno fue incluido en el proceso por medio de un promedio.

Los primitivos conjuntos del Gaussian para la primera fila de elementos se basa en el conjunto de van Duijneveldt (13s, 8p), aumentado con una capa extra de funciones difusas. Los elementos de la segunda fila fueron derivados en una manera análoga

a partir de un conjunto (16s, 11p). Las primitivas para los metales de transición se basaron en el conjunto [20s,12p,9d] de H. Partridge, J. Chem. Phys., 90, 1043 (1989).

Ahlrichs VDZ

Estos sistemas de la base fueron obtenidos optimizando los exponentes y los coeficientes en el estado fundamental al nivel ROHF.

1.4.5. Pseudopotenciales

Hay-Wadt MB (n+1) ECP

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

Cualquier discrepancia entre los números contenidos en estos conjuntos de base y el artículo de JCP es atribuible al archivo obtenido de Jeff en el laboratorio del nacional de Los Alamos. Los elementos más allá del Kr incluyen las correcciones relativistas de 1-electrón de Darwin y de la masa-velocidad, en sus definiciones.

Hay-Wadt VDZ (n+1) ECP

LANL2DZ ECP

Esta familia de conjuntos de funciones de base es una colección de todos los electrones y conjuntos de ECP diseñados para mimetizar la familia de LANL2DZ en Gaussian 9x.

CRENBL ECP

Los ECPs para Cf, Es, Fm y Md se describen en J. Chem. Phys. 106, 5133 (1997)

Representan versiones actualizadas

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

CRENBS ECP

| | State | UHF (noneq) | ROHF (noneq) | ROHF (equiv) | ROHF HF Limit (equiv) | UB3LYP |
|-------------------|-------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|-------------|
| STO-3G | 3-P | -73.804150 | -73.804150 | -73.804150 | -74.80940 | -74.034862 |
| | 1-S | -126.132546 | -126.132546 | -126.132546 | -128.54710 | -126.926402 |
| | 2-P | -454.542192 | -454.542192 | -454.542192 | -459.48207 | -455.118129 |
| 3-21G | 3-P | -74.393657 | -74.392512 | -74.391782 | -74.80940 | -74.660293 |
| | 1-S | -127.132546 | -127.803824 | -127.803824 | -128.54710 | -128.203679 |
| | 2-P | -457.276552 | -457.276414 | -457.276096 | -459.48207 | -457.945732 |
| 6-311++G(3df,3pd) | 3-P | -74.809340 | -74.802916 | NA | -74.80940 | -75.090913 |
| | 1-S | -128.526632 | -128.526632 | NA | -128.54710 | -128.960400 |
| | 2-P | -459.477184 | -459.471451 | NA | -459.48207 | -460.168402 |
| cc-pVDZ | 3-P | -74.792166 | -74.787513 | -74.786188 | -74.80940 | -75.068497 |
| | 1-S | -128.488776 | -128.488776 | -128.488776 | -128.54710 | -128.909439 |
| | 2-P | -459.471143 | -459.467181 | -459.466832 | -459.48207 | -460.158464 |
| aug-cc-pVDZ | 3-P | -74.796601 | -74.790958 | NA | -74.80940 | -75.077163 |
| | 1-S | -128.496350 | -128.496350 | -128.496350 | -128.54710 | -128.927993 |
| | 2-P | -459.472781 | -459.468478 | -459.467951 | -459.48207 | -460.161471 |
| Ahlrichs VDZ | 3-P | NA | NA | -71.572305 | -74.80940 | |
| | 1-S | -122.746034 | -122.746034 | -122.746034 | -128.54710 | |
| | 2-P | NA | NA | -442.209256 | -459.48207 | |
| aug-cc-pV6Z | 3-P | -74.8189614 | -74.812378 | NA | -74.80940 | -75.100460 |
| | 1-S | | | | | -128.980878 |
| | 2-P | -459.4899117 | NA | NA | -459.48207 | -460. |

Cuadro 1.1: Átomos de Oxígeno (3P), Neon (1S) y Cloro (2P)

Stuttgart RLC ECP Martin/Sundermann Stuttgart Relativistic

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

-
- 1) (G03 CEP-4G) Stevens/Basch/Krauss ECP minmal basis
JCP81-6026 CJC70-612 JCP98-5555
 - 2) (G03 CEP-31G) Stevens/Basch/Krauss ECP split valence basis
JCP81-6026 CJC70-612 JCP98-5555
 - 3) (G03 CEP-121G) Stevens/Basch/Krauss ECP triplet-split basis
JCP81-6026 CJC70-612 JCP98-5555
 - 4) (G03 LANI2MB) Los Alamos ECP Hay Wadt
JCP82-270 JCP82-284 JCP82-299
 - 5) (G03 LANL2DZ) Los Alamos ECP plus DZ P. J. Hay and W. R. Wadt,
J. Chem. Phys. 82, 270,284,299 (1985)
 - 6) (G03 SDD) Stuttgart/Dresden ECP
CPL89-418
 - 7) As: M.M. Hurley, L.F. Pacios, P.A. Christiansen,R.B. Ross and W.C. Ermler,
JCP-84-6840 (4s, 4p)
Bi:
Se: M.M. Hurley, L.F. Pacios, P.A. Christiansen, R.B. Ross and W.C. Ermler,
JCP-84-6840 (4s, 4p)
Pt: R.B. Ross, J.M. Powers, T. Atashroo, W.C. Ermler, L.A. LaJohn, and P.A. Christiansen,
JCP-93-6654 (5d, 6s, 6p)
 - 8) As: M.M. Hurley, L.F. Pacios, P.A. Christiansen,R.B. Ross and W.C. Ermler,
JCP-84-6840a (3d, 4s, 4p)
Bi: S.A. Wildman, G.A. Dilabio, P.A. Christiansen
JCP-107-9975 (5d, 6s, and 6p)
Se: M.M. Hurley, L.F. Pacios, P.A. Christiansen, R.B. Ross and W.C. Ermler,
JCP-84-6840 (3d, 4s, 4p)
Pt: R.B. Ross, J.M. Powers, T. Atashroo, W.C. Ermler, L.A. LaJohn, and P.A. Christiansen,
JCP-93-6654 (5s,5p,5d,6s)
 - 9) SBKJC-VDZ Stevens/Basch/Krauss/Jasien/Cundari -21G relativistic ECP
Chem. Phys. 98, 5555 (1993)
 - 10) CRENBL-ecp Christiansen et al. Large Orbital Basis, Small Core Pot
WTBS S. Huzinaga and M. Klobukowski, Chem. Phys. Lett. 212, 260 (1993)
18 368 -2234.23860667 2 minutes 0.1 seconds.
-

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

1.5. Funciones de onda multideterminantales

1.5.1. Interacción de Configuraciones

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

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

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

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

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

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

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

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

ciones posibles estará dado únicamente por el número de electrones y el número de orbitales virtuales.

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

$$\begin{aligned}
 \Psi_{full-CI} = & \Psi_0 \quad (\text{configuración de referencia}) \\
 & + \sum_i^a \Psi_i^a \quad (\text{excitaciones simples}) \\
 & + \sum_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (\text{excitaciones dobles}) \\
 & + \sum_{ijk}^{abc} \Psi_{ijk}^{abc} \quad (\text{excitaciones triples}) \\
 & + \dots \quad (\text{etc})
 \end{aligned} \tag{1.48}$$

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

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

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

$$\Psi_{CISD} = \Psi_0 + \sum_{i,a} C_i^a \Psi_i^a + \sum_{ij,a,b} C_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \tag{1.49}$$

El truncamiento del desarrollo $\Psi_{full-CI}$ en la forma Ψ_{CISD} o cualquier otra forma que no incluya todas las posibles excitaciones (i.e., que no sea full-CI) conduce a un error que, en inglés, se conoce como **size consistency** y que podríamos llamar en español consistencia de tamaño. Básicamente, lo que sucede es que la energía CISD (o cualquier CI truncada) de un sistema de N subsistemas idénticos no es igual a la suma de las N energías CISD de cada uno de los subsistemas. En particular, la energía de correlación por monómero calculada usando CISD para un sistema de N monómeros guarda la siguiente relación con la energía de cada monómero individual

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

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

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

La falta de consistencia de tamaño.

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

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

$$E_{CISD} = E_{HF} + \sum_{i < j} \sum_{a < b} C_{ij}^{ab} [(ij|ab) - (ia|jb)] \quad (1.50)$$

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

$$(ij|ab) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{i\mu} C_{j\nu} C_{a\lambda} C_{b\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (1.51)$$

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

(Ver la página de C. David Sherrill del Center for Computational Quantum Chemistry en University of Georgia: http://zopyros.ccqc.uga.edu/lec_top/ci/ci.html)

Sobre la corrección de Davidson: http://www.ccc.uga.edu/lec_top/davidcorr/davidcorr.html

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

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

1.5.2. Métodos Perturbativos o perturbacionales

El método posiblemente más popular para el cálculo de la energía de correlación, hasta la utilización masiva de los funcionales de la teoría del Funcional de la Densidad, está basado en la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos (MBPT)

y sus realizaciones concretas. La idea general en la teoría perturbacional es que el Hamiltoniano puede dividirse en dos partes, en la forma

$$H_{exacto} = H_0 + \lambda H_1 \quad (1.52)$$

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

$$H_0 \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)} \quad E^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | H_0 | \Psi^{(0)} \rangle \quad (1.53)$$

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

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

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

$$E_{corr}^{MP2} = \sum_{i,j,a,b} \frac{2(ia|jb) - ib|ja)}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} (ia|jb) \quad (1.54)$$

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

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

mismo en distintos sistemas y puede llevar a notorios errores en la predicción de energías relativas.

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

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

(Ver: http://zopyros.ccqc.uga.edu/lec_top/pt/ptlec.html de Gregory S. Tschumper).

1.5.3. Coupled Clusters o Clusters acoplados (CC)

Los métodos de clusters acoplados coupled clusters (CC) tienen una filosofía similar a la de los métodos perturbacionales, pero aquí la función a optimizar es exponencial, en lugar de lineal. Así, en lugar de expresar la función de onda como en la ecuación [52] lo hacemos en la forma

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

donde el operador T es una suma de operadores de cluster

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots \quad (1.55)$$

Cada operador de cluster T^i aplicado a la función de onda de referencia provoca todas las excitaciones de orden i , por lo cual, por ejemplo, la aplicación del operador T^2 genera todas las configuraciones doblemente excitadas, etc.

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

$$T_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij} \hat{t}_{ij} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j \quad (1.56)$$

donde

$$\hat{t}_i \equiv \sum_{\alpha} t_i^{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger} a_i \quad (1.57)$$

$$\hat{t}_{ij} \equiv \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} a_a^{\dagger} a_b^{\dagger} a_i a_j \quad (1.58)$$

con

$$a_p^\dagger |\phi_q \cdots \phi_s\rangle = |\phi_p \phi_q \cdots \phi_s\rangle \quad (1.59)$$

$$a_p |\phi_p \phi_q \cdots \phi_s\rangle = |\phi_q \cdots \phi_s\rangle \quad (1.60)$$

(En general:

$$T_n = \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{ij \dots ab \dots} t_{ij \dots}^{ab \dots} a^\dagger b^\dagger \dots a_i a_j \dots \quad (1.61)$$

Nótese que debido a los productos de operadores, la función de onda CCD contiene los mismos términos que la CI del mismo orden, pero también términos adicionales. En efecto, de la ecuación [50] obtenemos

$$\Psi_{(CCD)} = \Psi_0 (1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \dots) \quad (1.62)$$

$$\Psi_{CCD} = \Psi_0 + \sum_{i,j,a,b} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{i,j,k,l,a,b,c,d} t_{ijkl}^{abcd} \Psi_{ijkl}^{abcd} + \dots \quad (1.63)$$

donde los dos primeros términos son los mismos que surgen de un tratamiento CI, pero los términos siguientes están presentes sólo en CCD. Estos términos hacen que CCD, a diferencia de CI, sea consistente con el tamaño del sistema, con lo que elimina uno de los problemas de aquella. 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 mas 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.

http://zopyros.ccqc.uga.edu/lec_top/cc/html/review.html de T. Daniel Crawford and Henry F. Schaefer III. .

1.5.4. Métodos multi-configuracionales

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

El caso más conocido de método multi-configuracional es el llamado SCF multiconfiguracional (MCSCF). En este método se seleccionan ciertas configuraciones electrónicas (i.e., determinantes de Slater) formados en base a una cierta configuración de referencia. Usualmente estos determinantes se seleccionan en base a una cierta "intuición química" ya que, obviamente, el tamaño del cálculo a realizar lo hace impracticable mas allá de ciertos límites. A continuación, se optimizan, utilizando el teorema variacional, los coeficientes de la combinación lineal de determinantes, pero, simultáneamente, en cada ciclo se reoptimizan los coeficientes de los orbitales moleculares individuales en lugar de dejarlos fijos a sus valores HF (tal como se hace en la CI).

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

Otra forma de MCSCF es la conocida con el nombre de enlace de valencia generalizado (generalized valence bond, GVB) desarrollado por Goddard y colaboradores. En este caso el MCSCF es realizado incluyendo un número muy pequeño de configuraciones electrónicas, con el propósito de describir bien un estado electrónico que es inherentemente multiconfiguracional (como un singulete de capa abierta, por ejemplo) o la disociación homolítica de un enlace. El nombre surge porque usualmente las configuraciones electrónicas a incluir se seleccionan mediante un análisis de enlace de valencia de las distribuciones electrónicas.

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

Ver: CASSCF and MCSCF, Yukio Yamaguchi

1.6. Los métodos del Funcional Densidad

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

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

Una buena referencia para ponerse al día es el reciente libro de W. Koch y M.C. Holthausen [54] y los fundamentos se encuentran muy claramente desarrollados en la tesis de José María Pérez Jordá, Univ. Alicante 1992. En la red podéis ver la dirección <http://www.ccl.net/cca/documents/DFT/dft-overview/dft.html.shtml>, escrita por Jan K. Labanowski, aunque es tal la evolución de los métodos, que está un tanto obsoleta.

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

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (1.64)$$

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

En primer lugar veamos algunos conceptos previos.

1.6.1. Funcionales

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

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

$$E = E[\Psi] = \int \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{H} \Psi^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (1.65)$$

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

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

$$E_0 = E[\Psi_0] \leq E[\Psi] \quad (1.66)$$

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

1.6.2. Derivada Funcional

Supongamos que el orbital ϕ_i minimiza al funcional $E[\phi_1, \dots, \phi_i, \dots, \{\bar{\phi}_i\}]$, dado por la ecuación (1.65). Supongamos que tenemos una función arbitraria $\delta\phi(\mathbf{r})$, pero con las restricciones de que ella y su primera derivada se anulen en el límite del sistema, y que además tenga derivadas primeras y segundas continuas en todo su dominio. Entonces, dado un número ϵ , la expresión

$$E[\phi_1, \dots, \phi_i + \epsilon\delta\phi, \dots, \{\bar{\phi}_i\}] \quad (1.67)$$

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

$$\left(\frac{d}{d\epsilon} E[\phi_1, \dots, \phi_i + \epsilon\delta\phi, \dots, \{\bar{\phi}_i\}] \right)_{\epsilon=0} = 0. \quad (1.68)$$

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

El primer paso es poner la anterior derivada en la forma

$$\left(\frac{d}{d\epsilon} E[\phi_1, \dots, \phi_i + \epsilon\delta\phi, \dots, \{\bar{\phi}_i\}] \right)_{\epsilon=0} = \int \frac{\delta E}{\delta\phi_i(\mathbf{r})} \delta\phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \quad (1.69)$$

La cantidad $\frac{\delta E}{\delta\phi_i(\mathbf{r})}$ es la *derivada funcional de E con respecto a ϕ_i* en el punto \mathbf{r} , y, en general, para cada valor de \mathbf{r} , puede ser a su vez un funcional de ϕ_i . Si la derivada funcional existe se dice que el funcional es diferenciable. Courant y Hilbert han descrito como poner la derivada (1.68) en la forma (1.69) para los tipos más frecuentes de funcionales.

El segundo paso es consecuencia del *lema fundamental del cálculo de variaciones* : si la función $\delta\phi(\mathbf{r})$ se anula en el límite del sistema, y tiene derivadas primeras y segundas continuas, entonces de la relación (1.69) se deduce necesariamente que

$$\frac{\delta E}{\delta\phi_i(\mathbf{r})} = 0. \quad (1.70)$$

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

1.6.3. Matrices Densidad Reducidas y Densidad Electrónica

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

$$\Gamma^N = \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (1.71)$$

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

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

$$\Gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N-1) \int \Gamma^N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (1.72)$$

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

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

$$\gamma(\mathbf{x}'; \mathbf{x}) = \frac{1}{N-1} \int \Gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \quad (1.73)$$

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

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \gamma(\mathbf{r}\alpha, \mathbf{r}\alpha) \quad (1.74)$$

$$\rho_\beta(\mathbf{r}) = \gamma(\mathbf{r}\beta, \mathbf{r}\beta) \quad (1.75)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r}) \quad (1.76)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\sigma_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (1.77)$$

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

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.78)$$

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

$$E = E[\Gamma] = -\frac{1}{2} \int \left[\nabla^2 \gamma(\mathbf{x}'; \mathbf{x}) \right]_{\mathbf{x}'=\mathbf{x}} d\mathbf{x} + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\Gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (1.79)$$

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

1.6.4. El Teorema de Hohenberg y Kohn

Pierre Hohenberg y Walter Kohn [46] nos dice que la energía de un sistema de N electrones es un funcional de su densidad electrónica.

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

donde el funcional $F[\rho_0]$:

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

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

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

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

Dos sistemas de N electrones descritos por operadores Hamiltonianos cuyos respectivos potenciales externos difieren en más de una constante no pueden tener estados fundamentales con la misma densidad electrónica. En otras palabras, salvo una

constante aditiva, *el potencial externo queda determinado por la densidad electrónica del estado fundamental.*

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

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

$$E = E[\rho] \equiv \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (1.80)$$

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

$$F[\rho] = E[\rho] - \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.81)$$

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

$$\langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (1.82)$$

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

$$\langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle - \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle, \quad (1.83)$$

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

$$E[\rho'] - \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E[\rho] \quad (1.84)$$

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

$$F[\rho'] + \int v(\mathbf{r})\rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E[\rho] \quad (1.85)$$

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

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

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

1.6.5. Método de Kohn y Sham

El método de Kohn y Sham[55] constituye sin lugar a dudas el más utilizado en cálculos prácticos dentro de la teoría del funcional de la densidad.

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

El Funcional de Intercambio y Correlación

Sistemas No Interactantes

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

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (1.86)$$

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

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

El Funcional $T_s[\rho]$

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

$$T_s[\rho] = \left\langle \Phi_0 \left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 \right| \Phi_0 \right\rangle. \quad (1.87)$$

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

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

$$T_s[\rho] = \min \left\langle \Phi_\rho \left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 \right| \Phi_\rho \right\rangle. \quad (1.88)$$

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

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

- Ser ortonormales,

$$\int \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (1.89)$$

- Dar lugar a la densidad ρ ,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.90)$$

Por ejemplo, si la densidad que buscamos es la que corresponde al estado fundamental de un sistema no interactuante con potencial externo $v(\mathbf{r})$, el problema se reduce a calcular el estado fundamental Φ_0 , y luego aplicar la definición (1.87), ambas cosas sencillas debido a la ausencia de términos bielectrónicos en el Hamiltoniano.

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

El Funcional de Intercambio y Correlación

Kohn y Sham definieron el funcional de intercambio y correlación como

$$E_{xc}[\rho] = Q[\rho] - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T[\rho] - T_s[\rho]. \quad (1.91)$$

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

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

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

$$E[\rho] \equiv \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (1.92)$$

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

1.6.6. Las Ecuaciones de Kohn y Sham

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

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

$$\int \phi_i(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (1.93)$$

$$\int \bar{\phi}_i(\mathbf{r})\bar{\phi}_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (1.94)$$

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

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.95)$$

$$\rho_\beta(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\beta} |\bar{\phi}_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.96)$$

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

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

$$\begin{aligned}
E[\rho] \equiv E[\{\phi_i\}, \{\bar{\phi}_i\}] &= \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \\
&- \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\beta} \int \bar{\phi}_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \bar{\phi}_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&- \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \epsilon_{ij} \left[\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right] \\
&- \sum_{i=1}^{N_\beta} \sum_{j=1}^{N_\beta} \bar{\epsilon}_{ij} \left[\int \bar{\phi}_i^*(\mathbf{r}) \bar{\phi}_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right]. \tag{1.97}
\end{aligned}$$

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

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

Ecuaciones de Kohn y Sham y Potencial de Intercambio y Correlación

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

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) + \mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \tag{1.98}$$

para orbitales α , y

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) + \bar{\mu}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \bar{\psi}_i(\mathbf{r}) = \bar{\epsilon}_i \bar{\psi}_i(\mathbf{r}), \tag{1.99}$$

para orbitales β . En estas ecuaciones¹, $\varphi(\mathbf{r})$ es el potencial de Coulomb,

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}' \tag{1.100}$$

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

$$\mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho_\alpha(\mathbf{r})}, \tag{1.101}$$

¹ Obsérvese que no aparecen multiplicadores de Lagrange del tipo ϵ_{ij} y $\bar{\epsilon}_{ij}$, como en (1.97). Ello es debido a que las ecuaciones de Kohn y Sham (como ocurre en el caso Hartree-Fock) son invariantes bajo una transformación unitaria de los orbitales, y siempre es posible poner la matriz de multiplicadores de Lagrange en forma diagonal.

y, análogamente, para electrones β ,

$$\bar{\mu}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho_{\beta}(\mathbf{r})}. \quad (1.102)$$

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

$$E_{\text{xc}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}; \rho_{\alpha}, \rho_{\beta}, \rho_{\alpha,x}, \rho_{\beta,x}, \rho_{\alpha,y}, \rho_{\beta,y}, \rho_{\alpha,z}, \rho_{\beta,z},) d\mathbf{r}, \quad (1.103)$$

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

$$\rho_{\alpha,x} \equiv \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial x}. \quad (1.104)$$

Las otras cinco cantidades se definen análogamente.

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

$$\mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial(\rho \epsilon_{\text{xc}})}{\partial \rho_{\alpha}} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial(\rho \epsilon_{\text{xc}})}{\partial \rho_{\alpha,x}} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial(\rho \epsilon_{\text{xc}})}{\partial \rho_{\alpha,y}} - \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial(\rho \epsilon_{\text{xc}})}{\partial \rho_{\alpha,z}}, \quad (1.105)$$

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

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

1.6.7. Método de Kohn y Sham con Intercambio Exacto

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

$$E_{\text{xc}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = E_{\text{x}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] + E_{\text{c}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]. \quad (1.106)$$

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

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

$$\mu_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_X}{\delta \rho_\alpha} + \frac{\delta E_C}{\delta \rho_\alpha} \quad (1.107)$$

(con una expresión análoga para el componente β). Al término $\frac{\delta E_C}{\delta \rho_\alpha}$ se le denomina *potencial de correlación* y se le representa por $\mu_C(\mathbf{r})$. Resulta que la derivada funcional de $E_X[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ con respecto a ρ_α no es otra cosa que el operador de intercambio \hat{K}_α de la teoría Hartree-Fock (la demostración es inmediata como consecuencia de la definición dada a $E_X[\rho_\alpha, \rho_\beta]$). Esto nos permite escribir las ecuaciones de Kohn y Sham (1.98) como

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) + \hat{K}_\alpha + \mu_C(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.108)$$

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

$$\left[\hat{\mathcal{F}}_\alpha + \mu_C(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.109)$$

o, con otras palabras, cuando se utiliza el funcional de intercambio exacto, las ecuaciones de Kohn y Sham toman la misma forma que las ecuaciones de Hartree-Fock, pero con un término perturbativo debido a la energía de correlación (para electrones β , las ecuaciones son análogas). Estas ecuaciones se denominan las *ecuaciones de Kohn y Sham con intercambio exacto*². También llamadas por Parr ecuaciones de Hartree-Fock-Kohn-Sham.

1.6.8. Aproximación Perturbativa

Para obtener la energía total usaremos una aproximación simple, pero precisa, debida a Stoll, Pavlidou y Preuss. Estos autores supusieron que el potencial de correlación $\mu_C(\mathbf{r})$ presente en (1.109) es lo suficientemente pequeño como para tener muy poco efecto sobre el operador de Fock, de manera que los orbitales de Kohn y Sham serán casi iguales a los orbitales Hartree-Fock. Como consecuencia, si ρ_{KS} y ρ_{HF} son respectivamente las densidades Kohn y Sham y Hartree-Fock, tendremos que

$$\rho_{KS}(\mathbf{r}) \approx \rho_{HF}(\mathbf{r}), \quad (1.110)$$

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

$$E_{KS}[\rho_{KS}] \approx E_{KS}[\rho_{HF}] = E_{HF} + E_C[\rho_{HF}] \quad (1.111)$$

$$E_C[\rho_{KS}] \approx E_C[\rho_{HF}], \quad (1.112)$$

² En este contexto, *exacto* no significa que obtendremos un valor *idéntico al experimental*, sino que obtendremos el valor Hartree-Fock exacto. Por eso hay casos en que un funcional de intercambio aproximado da resultados más parecidos a los experimentales que el funcional de intercambio exacto.

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

La aproximación (1.110) ha sido testeada para átomos y moléculas pequeñas y se cumple bastante exactamente para varios funcionales usados corrientemente. Puesto que la energía total Kohn y Sham se calcula variacionalmente, el error introducido al utilizar la aproximación (1.111) será muy pequeño, porque este error es de segundo orden con respecto al error en la densidad. Esto ha sido confirmado para varios sistemas y funcionales con errores siempre menores que unos pocos mHartrees (por arriba). Un error similar se ha encontrado para la aproximación (1.112), y, además, se ha visto que los funcionales utilizados son bastante insensibles a cambios en la densidad (con mejora del conjunto de base, o el uso de la densidad exacta o de una densidad de mayor calidad en vez de la densidad Hartree-Fock).

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

1.7. Métodos semiempíricos

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

De todos es conocido el popular y sencillo método de Hückel, o el del Orbital Molecular del Electrón Libre (FE MO) cuyos fundamentos podéis encontrar en cualquier libro de texto (p.e. ver el I.N. Levine [63]), pero aquí nos ceñiremos a los que surgieron a partir del método de Pariser-Parr-Pople (PPP) que tienen en común la aproximación ZDO (Zero Differential Overlap- Solapamiento nulo), y que son aplicables a cualquier sistema molecular, y no sólo las moléculas conjugadas planas, como es el caso de los anteriores. Una clara revisión es el artículo de Stewart [112] y el anterior libro [63].

Un apartado teórico más amplio está en:

Métodos semiempíricos.

Semiempirical methods

Programas para utilizar estos métodos, los podéis ver en :

http://cmm.info.nih.gov/modeling/guide_documents/tocs/computation_software.html

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

$$\langle s_A s_a | s_B s_B \rangle = \langle s_A s_A | p_B p_B \rangle = \langle p_A p_A | p_B p_B \rangle = \langle AA | BB \rangle \quad (1.113)$$

- Integrales mono-electrónicas monocéntricas:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B \langle \mu\mu | BB \rangle \quad (1.114)$$

En MNDO, AM1 y PM3

$$Z_B \langle \mu\mu | BB \rangle = Z_B \langle \mu\mu | ss \rangle \quad (1.115)$$

En MINDO/3

$$Z_B \langle \mu\mu | BB \rangle = Z_B \langle AA | BB \rangle \quad (1.116)$$

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

MNDO, AM1 y PM3 :

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \frac{1}{2} (\beta_\mu + \beta_\nu) \quad (1.117)$$

MINDO/3:

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \beta_{AB} (I_\mu - I_\nu) \quad (1.118)$$

Es una de las principales diferencias.

- Integral de repulsión core-core.

MINDO/3:

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \left[\langle AA | BB \rangle + \left(\frac{1}{R_{AB}} - \langle AA | BB \rangle \right) e^{-\alpha_{AB} R_{AB}} \right] \quad (1.119)$$

En MNDO es similar:

$$E_N(A, B) = Z_A Z_B \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle \left[1 + e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}} \right] \quad (1.120)$$

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

Ver tablas 7 y 14 del artículo de Steward [112]

1.7.1. Errores medios:

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

1.7.2. Problemas del MNDO:

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

1.7.3. Mejoras y problemas del AM1

El AM1 Mejora:

- Fortaleza de los enlaces de hidrógeno.

- Barreras de activación.
- Compuestos hipervalentes del P.

Problemas del AM1:

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

Ver la pag.: Semiempirical Quantum Mechanics

Capítulo 2

Mecánica Molecular.

2.1. Introducción.

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

La mecánica molecular trata las moléculas como una matriz de átomos gobernados por un grupo de funciones de potencial de mecánica clásica. (Ver las páginas web: Molecular Mechanics Methods y Molecular Mechanics), una página donde aparece en forma agradable los modelos de *stretching*, *bending*, torsional, Van der Waals y electrostaticos.

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

Entre los más conocidos y que mejor funcionan están los MM2, MM3 y MMX, (Ver p.e.: Allinger/mm2mm3.html). Todos ellos usan términos anarmónicos para la distancia y el ángulo de enlace. Otro método que proporciona resultados similares o mejores es el MMFF94, (Merch Molecular Force Field), que está parametrizado a partir de cálculos *ab initio*, y aunque es análogo al MM3, está más dirigido al cálculo de proteínas y sistemas de interés biológico. El AMBER es otro programa con su propio método de mecánica molecular, pero sólo con términos armónicos y diagonales, es decir sin términos cruzados ángulo-distancia, que sí tienen los MM anteriores. Sin embargo presenta la mejora de los parámetros de cargas atómicas. Este programa se diseñó para el cálculo de biomoléculas y modela bien los enlaces de hidrógeno. Mencionar también el CHARMM de Karplus, parametrizado con datos experimentales, y los CFF.

De todas formas, los problemas que plantea son los propios de un método cuyo

modelo es muy aproximado, y depende de muchos parámetros, no sabiendo a priori si son los correctos para nuestro problema. Otro problema es el ajustar las interacciones electrostáticas a los de Mecánica Molecular, (sólo el AMBER lo hace más o menos bien)

La anarmonicidad es muy importante.

Hay una discusión sobre sus resultados en biochem218.stanford.edu/Varma.pdf

2.2. Potenciales

El potencial de cualquier distancia interatómica dada r es descrito por una curva de Morse, ver fig. 2.1. La energía mínima se produce a una longitud de enlace de equilibrio, r_0 . La expresión para una curva Morse es, sin embargo, complicada y requiere mucho tiempo computacional, mucho más que otros tipos de funciones de potencial. Este no es el problema crítico sino que la gran mayoría de moléculas tienen longitudes de enlace en un rango muy limitado, porción sombreada en la figura 2.1, en la misma se muestra el ajuste a una de las funciones de potencial más simples, Ley de Hooke cuya expresión es:

$$V = \frac{(r - r_0)^2}{2}$$

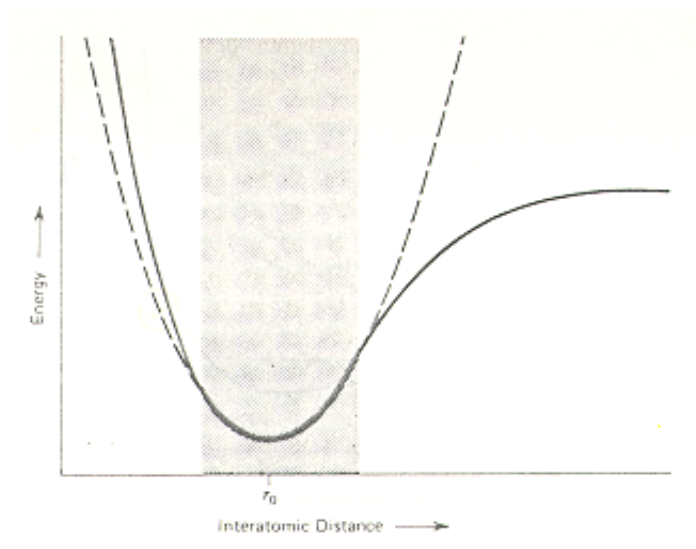


Figura 2.1: Curva de energía potencial con la aproximación de la ley de Hooke.

donde V es la energía potencial y k es una constante, es particularmente simple de calcular y de llevar a cabo en programas de ejecución muy rápida, por tanto es muy usada en muchos campos de fuerza. Los únicos problemas que pueden surgir son para moléculas con enlaces muy grandes y son causados usualmente por efectos estéricos. Estas moléculas pueden tener longitudes de enlace que están fuera del área sombreada (figura 2.1), resultando entonces que la función ley de Hooke no es toda lo apropiada que se desearía. Esta situación puede ser mejorada añadiendo un termino proporcional $(r - r_0)^3$ a la expresión anterior. Esta función resultante también tiene sus limitaciones, pero puede rendir una aproximación considerable para moléculas con múltiples efectos estéricos

El segundo tipo de función es el potencial del ángulo de enlace (angle-bending potential). Este es en principio del mismo tipo que la función anterior (tensión de enlace bond-stretching). La energía potencial aumenta al deformar un ángulo de enlace dado lejos de su valor óptimo θ_0 . Ya que la función normalmente usada es $(\theta - \theta_0)^2$, aunque se pueden incluir términos de orden mayor.

Desde que comenzaron hasta nuestros días los estudios con campos de fuerza usualmente se incluyen estos dos tipos de funciones, siendo usadas sobre estimación de estructuras sin una geometría optimizada para calcular las energías aproximadas.

Los cálculos modernos de campos de fuerza contienen más tipos de funciones de potencial diseñadas para dar un buen ajuste a los datos experimentales. La más importante de estas funciones adicionales son los potenciales de torsión. La combinación de las funciones de potencial bond-stretching, angle-bending y torsional es lo que se conoce como valencia del campo de fuerza debido a que esta describe las propiedades normalmente atribuidas al enlace químico.

La valencia de campos de fuerza es, sin embargo, no adecuadas para cálculos cuantitativos de alta calidad. Los campos de fuerza para cualquier aplicación incluyen las llamadas funciones de van der Waals usadas para tener en cuenta las interacciones estéricas. La inclusión de las interacciones estéricas en la mecánica molecular de campo de fuerza no esta exenta de problemas. Las repulsiones estéricas nunca pueden separarse completamente del resto de interacciones, siendo por tanto difíciles de definir y fuertemente dependientes de otras funciones de potencial usadas en el campo de fuerza.

Otro tipo de interacciones que deben de ser consideradas en moléculas con grupos polares, son las producidas por las cargas. Las cargas basadas en estos grupos y asociadas al momento dipolar afectan a la energía de la molécula ya que pueden interactuar con cualquier otro grupo. Por lo tanto es común el uso de términos electrostáticos e interacciones dipolo-dipolo en los campos de fuerza. Como las cargas de un determinado grupo son relativamente constantes, se hace más fácil el estudiar las interacciones carga-carga mediante un simple cálculo electrostático. El momento dipolar total de una molécula se representa como un vector resultante de la suma de los dipolos atribuidos a cualquier enlace. Generalmente la conformación o isómero en el que el momento dipolar total es el más bajo es la más estable. El cálculo del momento dipolar total es fácil si la geometría ha sido optimizada.

Cualquiera de estos tipos de funciones de potencial se entiende que son transferibles de molécula a molécula. De manera que para un tipo de enlace dado, se asume que tiene las mismas características en cualquier molécula en el que se encuentre. Siendo esto una buena aproximación. En algunos casos, por ejemplo cuando hay interacciones fuertes entre enlaces, esta aproximación puede producir su rotura.

El propósito de un programa de mecánica molecular es determinar la estructura y energía óptima de una molécula basándose en los modelos mecanísticos definidos por los campos de fuerza, por tanto la entrada de datos en el programa debe de definir la estructura de comienzo para la molécula a estudiar. Esto implica tomar coordenadas cartesianas (x,y,z) para cada uno de los átomos así como definir los enlaces entre ellos. En la práctica frecuentemente solo se definen los átomos pesados, todos menos el hidrógeno, siendo estos añadidos por el programa cuando sea necesario. En cuanto a los enlaces se requiere que se introduzcan definidos atendiendo estrictamente a la valencia clásica, por ejemplo, para átomos de carbono, pueden ser cualquiera de los siguientes tipos, sp^3 , sp^2 o sp , estando definido cada uno por un campo de fuerza diferente. Esto es un contrapunto con los cálculos de orbital molecular donde el estado electrónico determina el patrón de unión, por lo que no es necesario en dichos cálculos definir los enlaces en los datos de entrada.

El primer paso en los cálculos de mecánica molecular es determinar las distancias interatómicas, ángulos de enlace y ángulos de torsión en la geometría inicial. Los valores obtenidos serán los utilizados por las diferentes funciones de potencial para calcular una energía estérica inicial, la cual es la suma de las energías de potencial calculadas para cada enlace, ángulo de enlace, ángulo de torsión y pares de átomos no enlazados, es importante resaltar que la energía estérica es específica del campo de fuerza y no se corresponde con la definición clásica de energía tensional, aunque si esta relacionado con el calor de formación. Debido a que el resto de factores que puedan intervenir permanecen constantes durante la optimización de la estructura, es suficiente el variar los parámetros antes indicados para encontrar un mínimo de energía con respecto a la energía estérica.

En un principio las optimizaciones de geometría eran mediante pasos descendentes en cuanto a la energía, o mediante procedimientos de búsqueda de patrones de energía, pero estas técnicas hoy han sido reemplazadas por las que se denominan técnicas de optimización, tales como el método Newton-Raphson, el cual usa segundas derivadas para evaluar analíticamente la energía molecular con respecto a los parámetros geométricos. Los primeros métodos de fuerzas atómicas (gradientes o primeras derivadas) fueron calculados por métodos de diferencias finitas (en la figura 2.2 se muestra una curva de potencial típica. El método de diferencias finitas calcula el gradiente de la curva tomando como punto de inicio uno cualquiera, calculando la energía y produciendo cambios en la geometría mediante aumentos pequeños en r (δr en la figura 2.2), la energía es recalculada y la diferencia de energías entre los dos puntos, δE es utilizada para determinar el gradiente, $\delta E/\delta r$. Asumiéndose que la distancia desde el mínimo es proporcional al gradiente y que la geometría es alterada para obtener la siguiente estructura, la cual debería estar más cerca del mínimo.

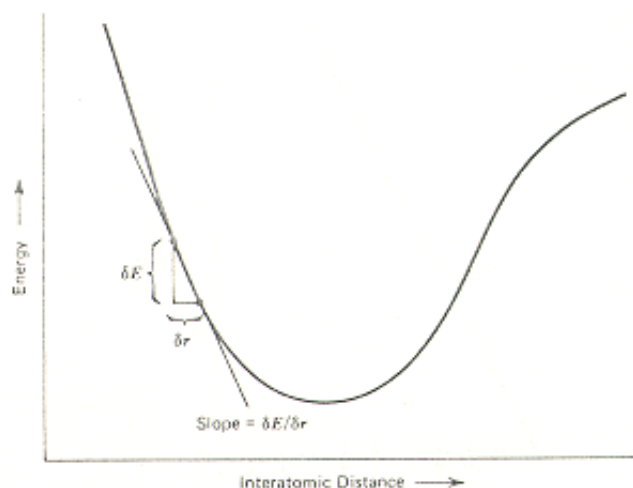
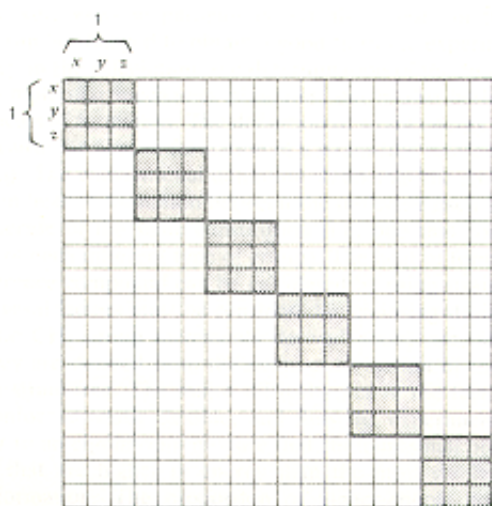


Figura 2.2: Método de las diferencias finitas.

Los programas modernos determinan la primera derivada dE/dr , y la segunda, d^2E/dr^2 , analíticamente. Las funciones de potencial de campo de fuerza son particularmente susceptibles para este tipo de tratamiento, ya que al derivar se obtienen expresiones relativamente simples y por tanto fácilmente evaluables. Las segundas derivadas, o constantes de fuerza, indican la curvatura de la función de energía potencial, y por tanto pueden ser usadas para estimar la posición del mínimo. El procedimiento completo Newton-Raphson implica el cálculo de matrices de derivadas segundas (matrices de constantes de fuerza), consistente en matrices de $3n \times 3n$ elementos para una molécula de n átomos. La dimensión $3n$ corresponde a los tres grados de libertad (movimiento en x , y , z) para cualquier átomo. Sin embargo para la optimización de la geometría se requiere tan solo $3n-6$ grados de libertad ya que las tres translaciones y las 3 rotaciones no producen cambios en la energía. Estos seis grados de libertad son eliminados de la matriz de constante de fuerza, calculando la inversa de la matriz se obtiene la energía mínima de la geometría. Este proceso se repite hasta que converge la energía mínima calculada para cada geometría con el mínimo de la función de potencial.

El cálculo de esta matriz ($3n \times 3n$) no es absolutamente necesario en los cálculos de mecánica molecular. Muchos elementos que implican movimientos en x , y y z , de diferentes átomos son muy pequeños, pudiendo solo calcular las matrices 3×3 atribuibles a átomos individuales (matrices diagonales 3×3 de la matriz $3n \times 3n$) (figura 2.2). Esta técnica se conoce como el *Método del bloque diagonal* (block diagonal method), que requiere calcular sólo $9n$ elementos, como aproximación que es, se

pierde información sobre la naturaleza de la superficie de potencial, por contra al utilizar esta optimización se gana en rapidez y frecuentemente permite el que se pueda realizar la optimización. Los programas de mecánica molecular usan normalmente este tipo de métodos para la optimización. Una vez realizada la optimización, dicha geometría puede ser utilizada para calcular diversas propiedades como, momento dipolar, momento de inercia, etc.. El calor de formación puede ser calculado a partir de la energía estérica para un grupo o para un enlace por el método de incremento.



The elements of the force constant matrix used in the block diagonal Newton-Raphson method.

El siguiente paso es el cálculo de la energía tensional, para ello se utilizan los calores de formación experimentales. La definición convencional de energía tensional es la diferencia entre el calor de formación de la molécula y la energía (calor de formación) de las moléculas ó grupos que la constituyen libres.

(Ver Cap.2 de ref.[51])

2.3. EL ALCHEMY.

El alchemy es un programa de mecánica molecular usado para la primera aproximación en la optimización de la geometría, más concretamente para construir la molécula y una vez realizada la construcción, una primera optimización. La minimización de la energía la realiza mediante un gradiente sobre una ecuación de campo de fuerza la cual es dependiente de la posición de los átomos de la molécula seleccionada. La minimización esta diseñada para manejar los metales con precisión.

El número de átomos que se pueden manejar depende en general de la cantidad de memoria disponible y de la conectividad de la molécula en particular.

La minimización continua hasta que una de las siguientes condiciones se alcance:

- El número de interacciones exceda a cierto limite (limite que se configura por uno mismo en el sistema).
- La diferencia en la energía de una interacción con la siguiente disminuya por debajo de un umbral (también se define en la configuración del sistema).
- El gradiente total (la suma de las derivadas primeras parciales de los términos de energía) cae por debajo del cuadrado el valor umbral.
- También se puede interrumpir la minimización por el usuario.

2.3.1. Ecuación de energía

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

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

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

str= bond stretching

ang=angle bending

tor =torsion deformation

vdw=van der Waals interactions

oop=out-of-plane bending

ele=electrostatic interactions

Energía de tensión de enlace (Bond stretching)

$$E_{str} = \sum_{i=1}^{Nbonds} \frac{K_i^d}{2} (d_i - d_i^0)^2$$

donde:

d_i = longitud del enlace i

d_i^0 = longitud de equilibrio para el enlace i

K_i^d = constante de fuerza de tensión de enlace

Los dos últimos parámetros están tabulados.

Energía del ángulo de enlace (angle bending)

$$E_{ang} = \sum_{i=1}^{Nangles} \frac{k_i^\theta}{2} (\theta_i - \theta_i^0)^2$$

donde:

θ_i = ángulo entre dos enlaces adyacentes

θ_i^0 = valor de equilibrio para el ángulo i

k_i^θ = constante de fuerza del ángulo de enlace

Los dos últimos parámetros están tabulados.

Energía torsional (ángulo de torsión) (torsional energy)

$$E_{tor} = \sum_{i=1}^{Ntors} \frac{k_i}{2} (1 + \text{sign}(\tau_i) * \cos(|\tau_i| * \omega_i))$$

con:

ω_i = ángulo de torsión

k_i^ω = constante de fuerza del ángulo de torsión

τ_i = periodicidad

$\text{sign}(x) = -1 \quad (x < 0)$

Los valores de periodicidad y de las constantes de fuerza están tabulados.

Energía de van der Waals.

$$E_{vdw} = \sum_{i=1}^{N_{atoms}} \sum_{j=i+1}^{N_{atoms}} E_{ij} \left(\frac{1,0}{a_{ij}^{12}} - \frac{2,0}{a_{ij}^6} \right)$$

donde:

$$E_{ij} = \sqrt{E_i E_j}$$

siendo E_i y E_j las constantes de van der Waals para los átomos i y j (kcal/mol)

$$a_{ij} = \frac{r_{ij}}{R_i + R_j}$$

r_{ij} = distancia entre el átomo i y el j (D)

R_i = radio de van der Waals del átomo i

E_{vdw} es la suma de las interacciones 1-4 e interacciones más distantes. Los valores de E_i y R_i están tabulados.

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

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

siendo:

k^{δ_i} = constante de enlace fuera del plano para el átomo tipo δ_i ((kcal/mol².)

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

Energía electrostática (este término es opcional)

$$E_{ele} = 332,17 \sum_{i=1}^{N_{atoms}} \sum_{j=i+1}^{N_{atoms}} \frac{Q_i Q_j}{D_{ij} r_{ij}}$$

donde:

D_{ij} = valor de la función dieléctrica para los átomos i y j.

Q_i = carga atómica neta para el átomo i (e^-)

r_{ij} = distancia entre los átomos i y j (D)

332.17 es un factor de conversión a unidades.

ALCHEMY usa la función dieléctrica $D_{ij} = r_{ij}$.

Por lo tanto, el término de energía electrostática se puede simplificar quedando la función como:

$$E_{ele} = 332,17 \sum_{i=1}^{Natoms} \sum_{j=i+1}^{Natoms} \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}^2}$$

2.3.2. Comandos más usuales en el uso de ALCHEMY

Add Añade hidrógenos a todos los átomos con falta de valencias o no completas. Los hidrógenos son añadidos de manera que preservan la geometría de los átomos.

Fragment Carga y muestra un fragmento almacenado para su uso en las moléculas en construcción.

Delete Borra cualquier molécula, átomoS seleccionados, o todos los hidrógenos y valencias incompletas de la molécula.

Atom Esta opción desconecta un átomo de la molécula para cambiar un hidrógeno por valencias incompletas o para cambiar los tipos de átomos.

Molecule Usar esta opción para borrar la pantalla.

Hydrogens Elimina todos los hidrógenos y valencias incompletas antes de la minimización.

Connect Añade un enlace entre dos átomos desconectados en la pantalla principal.

Disconnect Elimina un enlace entre dos átomos en la pantalla principal.

Center Centra una molécula o un átomo en la pantalla.

Molecule Si se elige -?- center Molecule -?- en el submenu, el nuevo centro será, las coordenadas medias de todos los átomos.

Atom Si se elige -?- center Atom -?- del submenu, ALCHEMY transada la molécula al lugar donde el átomo elegido quede en el centro.

Duplicate Copia un fragmento o molécula de una ventana a otra.

Move Mueve un fragmento o molécula de una ventana a otra.

Measure Mide la longitud de enlace, los ángulos de enlace y los ángulos de torsión. Es decir nos da el valor de alguno de los parámetros geométricos intramoleculares.

Length distancia entre dos átomos en D.

Angle ángulo de enlace entre tres átomos en .

Torsion medida del ángulo de torsion entre 4 átomos.

Alter Sirve para alterar las distancias, ángulos de enlaces y ángulos de torsión. Posee las mismas opciones que measure.

Twist Permite realizar cambios conformacionales de la molécula fácilmente.

Chiral Localiza y asigna todos los centros quirales y los invierte si se desea.

Invert Molecule Esta opción puede generar el enantiomero de una molécula (ej. convierte a D- las L-).

Invert Atom Invierte los átomos de una molécula dos a dos.

Label Centers Pone etiquetas a todos los centros quirales, designándolos como R ó S.

Fit Compara dos moléculas usando el procedimiento de mínimos cuadrados aplicados a pares de átomos.

Fuse Produce la fusión de dos anillos formando una estructura combinada.

Para producir una fusión, recordar:

emparejar todos los átomos que sean coincidentes

seleccionar al menos tres pares de átomos

valencias incompletas no son utilizables

emparejar átomos del mismo tipo, a menos que uno tenga valencia incompleta

las valencias incompletas no deben de emparejarse con cualquier otra

Charge Calcula la carga atómica puntual que será usada en el termino de energía electrostática durante la minimización usando el método de Gasteiger-Marselli. También sirve para eliminar todas las cargas o para calcular las cargas formales o entrar las cargas formales manualmente.

Minimize Optimiza la geometría de la molécula.

Atom menu Permite elegir un átomo determinado para unir a la molécula en construcción.

MM2 Atom Types menu Modifica los tipos de átomos al tipo apropiado MM2 preparando un fichero que sirva de entrada a dicho programa.

2.4. Amber

Introducción.

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

Existe el Amber 8. Aquí disponemos del Amber 6 (1999), el cual representa un cambio significativo respecto a la anterior versión, el amber 5, que fue lanzado en 1997.

Ver: AMBER User Manual

Y CESCO - Amber, de donde se ha tomado la siguiente información:

2.4.1. Descripción

El conjunto completo de aplicaciones de AMBER incluye un grupo de programas preparatorios (LEaP (xleap) y PROTONATE), programas de cálculo de energías (SANDER, SANDER_CLASSIC, GIBBS, NMODE y ROAR) y programas de análisis (ANAL, CARNAL, PTRAJ, NMANAL/LMANAL y MM-PBSA).

Las principales funcionalidades de los programas de cálculo de energías son:

SANDER Es el programa básico de minimización de la energía, dinámica molecular y cálculo de refinamientos RMN. Proporciona protocolos estándar para la minimización y la dinámica molecular y se puede utilizar para realizar cualquier tipo de cálculo excepto los cálculos de energía libre.

SANDER_CLASSIC Es una versión modificada del módulo sander de la versión AMBER5 que ha sido especialmente optimizada para la ejecución paralela en un Cray T3D/T3E y que incorpora el código "One-Window Free Energy Grid" (OWFEG) para la optimización de sistemas ligando/inhibidor.

GIBBS Es el módulo que se encarga de los cálculos de la energía libre entre dos estados. La energía libre se calcula mediante una serie incremental de pasos que conectan los dos estados físicos a través de una serie de estados intermedios que no son necesariamente estados físicos.

NMODE Este módulo permite calcular los modos normales de vibración así como numerosas propiedades termoquímicas del sistema.

ROAR Es una versión del programa sander que incorpora nuevas funcionalidades que no se encuentran en este módulo. El cambio principal es la posibilidad de definir parte del sistema como una sección de mecánica cuántica de manera que se puedan realizar cálculos combinados.

Capítulo 3

Aplicaciones de la Química Computacional

3.1. Programas de cálculo

Existen un gran cantidad de programas de calculo de estructuras moleculares, ver por ejemplo las páginas 550, 551 y 585 del Levine [63], o en las páginas 533 y 637 en *Química Cuántica* del mismo autor [64].

También podéis ver:

- Computational Chemistry List (CCL)(Ver la lista de software)
- GAUSSIAN, The Official Gaussian Home Page
- AMBER , Molecular Dynamics Program
- GAMESS ab initio program
y PCGAMESS
- DALTON, The Dalton Quantum Chemistry Program:
- DGauss. Density functional theory quantum mechanics
- THE COLUMBUS Quantum chemistry programs The programs are designed primarily for extended multi-reference (MR).
- VB2000, an ab initio electronic structure package for performing modern VB calculations:
- PSI3, Este paquete incluye la posibilidad de cálculos Hartree-Fock, coupled cluster, complete-active-space self-consistent-field, y multi-reference configuration interaction.
- Programas de SCHÖDINGER (Jaguar y MacroModel, entre otros).

- Extensible Computational Chemistry Environment (Ecce)
- NWChem
- Ghemical
- MOPAC, Semi-Empirical Electronic Structure:
y <ftp://esca.atomki.hu/mopac7>

Aunque hay muchos programas que permiten hacer cálculos moleculares mecano-cuánticos, a lo largo de este curso sólo nos referiremos a tres de ellos, el Gaussian[31, 33, 32], el Gamess[86] y el NWChem[12].

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

Para una breve introducción a los programas:

Por ejemplo, el Gamess, tiene este cuadro relativo a sus capacidades:

| | SCFTYP= | RHF | ROHF | UHF | GVB | MCSCF |
|-------------------|---------|------|------|-----|-----|-------|
| | | — | — | — | — | — |
| Energy | | CDPF | CDP | CDP | CDP | CDPF |
| analytic gradient | | CDPF | CDP | CDP | CDP | CDPF |
| numerical Hessian | | CDPF | CDP | CDP | CDP | CDP |
| analytic Hessian | | CDP | CDP | - | CDP | - |
| MP2 energy | | CDPF | CDP | CDP | - | CDP |
| MP2 gradient | | CDPF | DP | CDP | - | - |
| CI energy | | CDP | CDP | - | CDP | CDP |
| CI gradient | | CD | - | - | - | - |
| CC energy | | CD F | - | - | - | - |
| EOM energy | | CD | - | - | - | - |
| DFT energy | | CDPF | CDP | CDP | - | - |
| DFT gradient | | CDPF | CDP | CDP | - | - |
| MOPAC energy | | yes | yes | yes | yes | - |
| MOPAC gradient | | yes | yes | yes | - | - |

El NWChem, presenta unas posibilidades similares, que se pueden ver en:

http://www.emsl.pnl.gov/docs/nwchem/capabilities/nwchem_capab.html

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

3.2. Paquetes Gaussian

The Absolute Beginners Guide to Gaussian

Los comandos podeis verlos en: Gaussian 03 Online Manual

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

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

Como cálculos post-SCF incluye los de configuration interaction (CI) basado en un función de onda monodeterminantal con simples y/o dobles excitaciones (CID or CISD), y los perturbativos Moller-Plesset (MP2, MP3 y MP4, MP5). Calcula gradientes analíticos para las energías MP2, MP3, MP4DQ, MP4SDQ, CID, CISD, CCD y CCSD.

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

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

3.2.1. Tipos y métodos de cálculos

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

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

Tenemos también los habituales “*niom*”, la inclusión de efectos de solvatación (SRCF), (Modelo de Onsager, Polarizable Continuum Model (PCM), autoconsistente iso-densidad PCM (SCI-PCM))

Métodos cuánticos clásicos

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

- Métodos autoconsistentes (SCF):

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

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

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

- Métodos post-SCF:

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

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

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

Métodos del Funcional Densidad

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

- Funcionales de Intercambio Locales:

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

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

- Funcionales de Intercambio Con Correcciones del Gradiente:

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

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

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

G96 Funcional de intercambio de P. M. W. Gill, Mol. Phys. 89, 433 (1996) (Ver C. Adamo and V. Barone, J. Comp. Chem. 19, 419 (1998)).

PBE Funcional de . P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

O Funcional modificado de Becke, por Handy (OPTX) (N. C. Handy and A. J. Cohen, Mol. Phys. 99, 403 (2001)).

- Funcionales de correlación locales:

VWN Funcional de Vosko, Wilk y Nusair. (funcional III en S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980)).

VWN5 Funcional V de Vosko, Wilk y Nusair. (es el bueno....)

PL Perdew 1981 (J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)).

- Funcionales de correlación locales:

LYP Lee, Yang y Parr (C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988), ver también B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, Chem. Phys. Lett. 157, 200 (1989)).

P86 Correcciones a su funcional local, por Perdew 1986 (J. P. Perdew, Phys. Rev. B 33, 8822 (1986)).

PW91 Perdew 1991 (Ver el de intercambio)

B95 Definido como parte de su funcional híbrido parametrizado , con correcciones "time-dependent" (A. D. Becke, J. Chem. Phys. 104, 1040 (1996)).

PBE El funcional con corrección de gradientes de Perdew, Burke and Ernzerhof.

- Funcionales híbridos:

B3LYP Es el más popular

B3P86

B1B95

B1LYP

MPW1PW91

B98

B97x

PBE1PBE

BHandH

BHandHLYP

- Funcionales que no se pueden combinar:

VSXC , de van Voorhis and Scuseria's i -dependant gradient-corrected correlation functional? (T. Van Voorhis and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 109, 400 (1998)).

HCTH A. D. Boese and N. C. Handy, J. Chem. Phys. 114, 5497 (2001).

Estudio de estados excitados

- CI-Singles para estados excitados en general.
- Time-dependent (HF y DFT).

Los procedimientos G1 y G2 (y G3) [101, 27, 26]

Son procedimientos ya estándar en los nuevo Gaussian, cuyo objetivo es obtener buenas *geometrías de equilibrio*, *energías electrónicas* o más bien *calores de formación* y *frecuencias vibracionales*.

El G1 consta de los siguientes pasos:

1. Búsqueda de la geometría óptima con la base 6-31G* a nivel HF.
2. A partir de la anterior geometría, se vuelve a optimizar a nivel MP2(Full)/6-31G*.
3. Calculo energético MP4SDTQ(FC)/6-311G**//MP2/6-31G* (E_A)
4. Consideración de defecto de la base por funciones difusas:

$$\Delta E(+) = E_{MP4SDTQ(FC)/6-311G+**} - E_A$$

5. Consideración de defecto de la base por funciones de polarización:

$$\Delta(2df) = E_{MP4SDTQ(FC)/6-311G(2df)**} - E_A$$

6. Corrección de interacción de configuraciones:

$$\Delta(QCI) = E_{QCISD(T)/6-311G**} - E_A$$

Cálculo de la energía combinada:

$$E_{combinada} = E_A + \Delta(+) + \Delta(2df) + \Delta(QCI)$$

7. Adición de las correcciones necesarias para el átomo de hidrógeno y la molécula H_2 :

0.00019 hartrees por cada electrón de valencia desapareado.

0.00307 hartrees por cada electrón de valencia apareado.

Esto proporciona el denominado $\Delta(Higer Level Correction) = -0,19n_\alpha - 5,95n_\beta$ donde n_α y n_β son los electrones α y β de valencia.

$$E_e = E_{combinada} + \Delta(HLC)$$

8. Cálculo de la frecuencia de vibración y del "Zero Point Energy" (ZPE) al nivel HF/631G* , escalándolo por un factor 0.8929.

Todo esto va encaminado a obtener energías de reacción con una precisión del orden de las Kcal/mol. Así, llegan a ≈ 2 Kcal/mol para los sistemas de la primera fila y de unas 3 Kcal/mol para los de la segunda fila.

Tiene problemas conocidos - y otros desconocidos-, tales como:

- Problemas para el Li y el Be.
- La dependencia en los electrones apareados, presenta discontinuidades en las SEP.
- Es inadecuado para tripletes.
- Problemas con el SO_2 , SiO_2 .

Surge así el **G2**, que es un G1 mejorado:

$$E(G2) = E(G1) + \Delta_1 + \Delta_2 + 1,14n_{pares}$$

$$\Delta_1 = \Delta(+2df) - \Delta(+) - \Delta(2df)$$

$$\Delta_2 = \Delta(3df, 2p) = E_{MP2/6-311+G(3df,2p)} - E_{MP2/6-311+G(2df,p)}$$

Implica un único cálculo nuevo, $E_{MP2/6-311+G(3df,2p)}$

Mejora sensiblemente, pero continúan los problemas para tripletes con O_2 , S_2 y para el SO_2 .

Actualmente está en marcha el procedimiento G3 (G1, G2, G2MP2, G3, G3MP2, G3B3, G3MP2B3)

Los procedimientos CBS-4M, CBS-Lq, CBS-Q, CBS-QB3, CBS-APNO

Son los métodos de Peterson y colaboradores para el cálculo con mucha precisión de la energía, y se denominan CBS (Complete Basis Set) (Ver G. A. Petersson, T. G. Tensfeldt, and J. A. Montgomery Jr., J. Chem. Phys. 94, 6091 (1991). y J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, J. Chem. Phys. 112, 6532 (2000))

Métodos Semiempíricos

Los métodos que permite calcular son:

HUCKEL**CNDO, INDO, MINDO3, MNDO****ZINDO/S****AM1****PM3****Otros tipos de cálculos**

- Incorpora métodos de dinámica molecular, como BOMD - (Born-Oppenheimer Molecular Dynamics) o ADMP (Atom-Centered Density Matrix Propagation).
- Se pueden incorporar condiciones de contorno periódicas: PBC (Periodic Boundary Conditions).
- Efectos de solvente:
 - Modelo de Onsager para las energías¹ , grads. y freqs. (HF y DFT)
 - Modelo continuo polarizado (PCM) para las energías y gradientes (HF y DFT)
 - Superficies de Isodensidades PCM (I-PCM) energías*
 - "Self-Consistent Isodensity Surface" modelo continuo polarizado (SCI-PCM) energías y gradientes (HF DFT)

¹ Disponible para HF, DFT, MP2, MP3, MP4, CI, CCD y QCI(SDQ), CI, CID, CISD, CCD y QCISD.

Propiedades Moleculares

- Frecuencias vibracionales y modos normales
- Intensidades infrarrojas (HF, DFT y MP2)
- Intensidades de Raman (HF, DFT y MP2)
- Frecuencias proyectadas perpendiculares a un camino de la reacción
- Tensores shielding NMR y susceptibilidades magnéticas (HF, DFT y MP2)
- Dicroísmo vibracional circular (VCD) y constantes rotacionales (HF y DFT)
- Momentos multipolares hasta hexadecapole
- Potenciales electrostáticos (Help, CHelpG, Merz-Kollman-Singh)
- Potencial electrostático, densidad electrónica, gradiente de densidad y Laplacian en una rejilla automáticamente generada
- Átomos en Moléculas, órdenes en enlace y otras propiedades
- Energía electrostática y Términos de contacto de Fermi
- Análisis orbitales naturales
- Análisis del enlace en orbitales naturales (NBO)
- Polarizabilidades e hyperpolarizabilidades
- Análisis de población
- Densidades de espín
- Acoplamiento Aproximado espín-orbita entre estados (CASSCF)
- Constantes de acoplamiento spin-spin.
- Tensores g y otros tensores del espectro hiperfino.
- Acoplamiento armónico vibración-rotación. Vibración anarmónica
- Espectro Raman
- Propiedades ópticas: Optical Rotations/Optical Rotary Dispersion. Electronic Circular Dichroism (ECD).

3.2.2. Introducción de datos.

Ruta. Una ruta o camino debe ser especificado para que funcione el programa. Es una o varias líneas que empieza con el carácter `#` y contiene unos comandos específicos. Estos comandos nos indican:

- El tipo de cálculo (SINGLE POINT, OPTIMIZATION, etc.).
- Procedimiento para el cálculo de la energía (HARTREE-FOCK, MP2, etc.)
- El conjunto de funciones de base (STO-3G, 4-31G, etc.).
- Diversas opciones (FROZEN CORE, por ejemplo).

Estas ordenes deben estar separados por espacios, por comas o por uno de los caracteres `['` y `']`, que se incluyen para permitir cierta notación estándar (`'CISD-FC/6-31G'`, por ejemplo).

Hay dos formas para introducir opciones a esas ordenes:

```
ORDEN=OPTION                [GUESS=READ, por ejemplo.]
ORDEN(OPTION,OPTION,...)    [OPT(TS,CALCFC)]
ORDEN=(OPTION,OPTION,...)   [OPT=(TS,CALCFC)]
```

Puedes ver si tu ruta es correcta con ayuda del `testrt`, que lee la línea de ordenes y te indica la ruta resultante.

Conjuntos de funciones de base. Por defecto se selecciona la base STO-3G.

Los comandos de RUTA 5D, 6D, 7F, y 10F mandan sobre los valores por defecto.

(Ver la sección de Bases 1.4)

Configuración electrónica. Carga y multiplicidad

Configuración nuclear. Átomos y su geometría, para el sistema a estudiar. (Coordenadas cartesianas, generalizadas, matriz-Z.)

Otros datos necesarios P.e. el guess,.....

El Gaussian 03 presenta las siguientes novedades:

3.2.3. Ejemplos:

Veamos un ejemplo concreto, un cálculo de optimización de geometría de la molécula de agua, con una base cc-PVDZ, mediante un cálculo híbrido DFT como el B3LYP:

Gaussian03:

```
%Chk=h2o-G03.chk
#P rB3LYP/cc-pvdz 6D 10F Opt=() SCF=() iop(5/33=1) Pop=(Full)
```

```
h2o-G03
```

```
0 1 ! charge and multiplicity
O      0.00000      0.00000      0.00000
H      0.922641      0.652406      0.00000
H     -0.922641      0.652406      0.00000
```

Gamess:

```
$contrl scftyp=rhf DFTTYP=B3LYP runtyp=optimize icharg=0 nzvar=3 $end
$system mwords=5 timlim=30 $end
$basis gbasis=accd $end
$guess guess=huckel $end
$data
Molecule h2o. Base 3-21G
C1
O 8 0.00000 0.00000 0.00000
H 1 0.922641 0.652406 0.00000
H 1 -0.922641 0.652406 0.00000
$end
$zmat izmat(1)=1,1,2, 1,1,3, 2,1,2,3 $end
```

NWChem:

```
scratch_dir /home/scr
permanent_dir /home/sanfa/h2o-NWC
Title "h2o-NWC"
```

```
Start h2o-NWC
```

```
echo
```

```
charge 0
```

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

```
end

ecce_print /home/sanfa/h2o-NWC/ecce.out

basis "ao basis" cartesian print
  H library "cc-pVDZ"
  O library "cc-pVDZ"
END

dft
  mult 1
  XC b3lyp
  grid fine
  mulliken
end

driver
  default
end

task dft optimize
```

3.2.4. Análisis de los ficheros de salida

Capítulo 4

Herramientas gráficas

No son fundamentales para el análisis de los resultados, pero lo hace más agradable, y además estamos en el tiempo de las imágenes.

Ayudan a ver la geometría del sistema, su evolución en una optimización o un camino de reacción, la forma de su densidad electrónica, su *volumen*, los orbitales moleculares y, si se han calculado, los potenciales electrostáticos y modos vibracionales.

En las páginas web

Molecular Graphics Applications in the CSB y

Universal Molecular Modeling Software List,

tenemos una lista bastante amplia del software gráfico (y otros) que existe.

En la página Web: <http://scsg9.unige.ch/fln/eng/toc.html>, teneis los tipos de representacion gráfica molecular, y sus fundamentos teóricos para su construcción.

En <http://www.chem.swin.edu.au/> Hay de todo, el proyecto AIM, técnicas de química computacional, información para mverte en la red con programas de química....

Otro ejemplo de página es: <http://www.ch.ic.ac.uk/> (Department of Chemistry del Imperial College London.)

Si te interesa hacer una "película", puedes tomar diversas imagenes y juntarlas con utilidades como:

- *gifsicle* -d 10 -loop files.... *whirlgif*
- *png2swf* Fichero .swf (Flash) que se ve en internet.
- Algo con el Transfig y fig2dev, relacionados con Xfig.

Exiten muchos paquetes gráficos, una lista de algunos de ellos puede ser esta:

| | |
|----------|---------|
| Molden | Molekel |
| gOpenMol | Jmol |
| RasMol | WebMO |
| Tinker | Gabedit |
| Raster3D | Molgen |

La mayoría tiene versiones para Windows y Linux, y para algunos hay que comprar la licencia de uso.

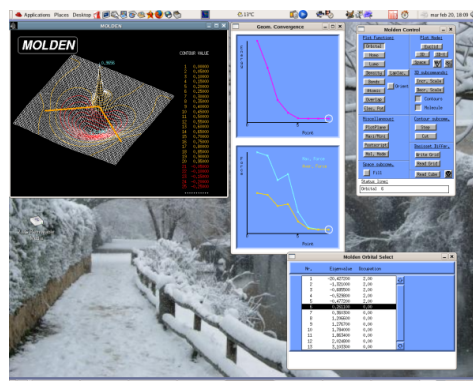
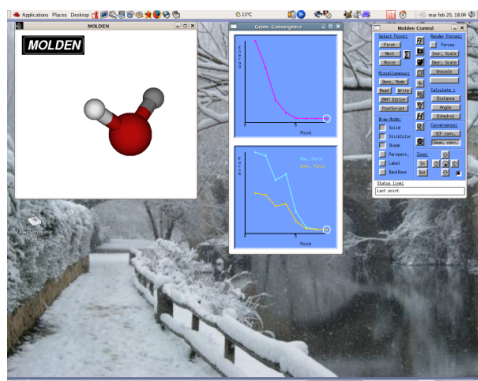
También se pueden incluir aquí otros paquetes ya vistos, con *interfaces* gráficas, como ECCE y Ghemical.

Veamos con un poco más de detenimiento algunos de ellos:

4.1. Molden

El nombre del programa gráfico Molden[110] significa Densidad Molecular, y es para representar dicha densidad.

Representa muy fácilmente los resultados de un cálculo Gaussian, (Hay que poner en la Ruta las palabras "GFINPUT" para que escriba la base, y luego, para que escriba los orbitales moleculares "IOP(6/7=1)" para Gaussian anteriores al 94 o bien "IOP(6/7=3)" para las últimas versiones.



Para su utilización simplemente escribir:

```
molden inputfile > outputfile &
```

En la red se puede encontrar una presentación sobre él.

4.2. gOpenMol

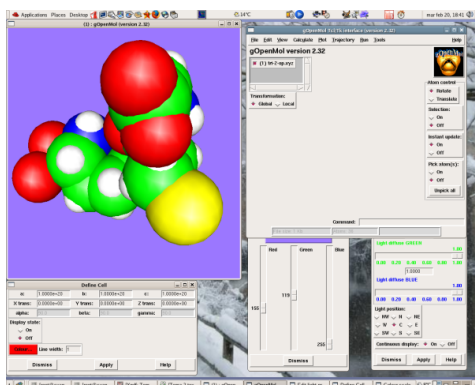
El gOpenMol es otro paquete gráfico, tal vez más sofisticado que el Molden, pero al tiempo más complicado de utilizar. Esta diseñado y mantenido por Leif Laaksonen (Leif.Laaksonen@csc.fi). del Center of Scientific Computing CSC de Finlandia

Para utilizar los resultados de un Gaussian 98, bien lo haces a través de su fichero "checkpoint" formateado. o generas un "grid" con la palabra "CUBE" en el fichero "file.cube", para a a continuación con la utilidad

```
gcube2plt -ifile.cube -ofile.plt (-mXXX) [-p]
```

generas los ficheros "file.plt" y "file.crd", de donde lee las coordenadas y la densidad o el orbital molecular XXX

(A veces no funciona la opción de sacar resultados con "eps", por lo que he tenido que pedirlos como "rgb" y después: "convert file.rgb file.eps"



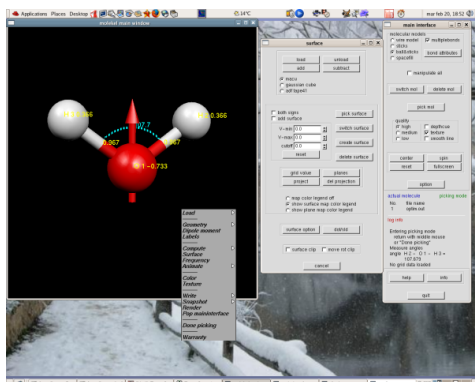
Existe un tutorial para seguir unos ejemplos muy instructivos hecho por Scott Anderson, donde también se puede obtener el manual

4.3. Molekel

Paquete gráfico molecular para la visualización de resultados de estructura atómica y molecular obtenidos con GAUSSIAN, GAMESS-US, ADF y otros programas.

Muy sencillo de instalar en Linux, y con versión para Windows.

Con el Gaussian03, tenía un problema, que se resuelve simplemente con editar el fichero de salida del Gaussian y cambiar *Gaussian 03* por *Gaussian 98*.

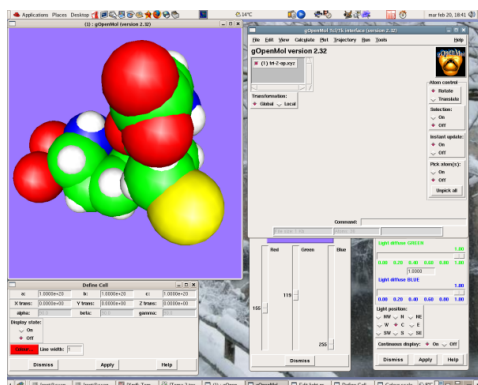


do.

Con manual-tutorial incluido.

4.4. Ghemical

El *ghemical* es otro paquete gráfico, que construye moléculas y hace cálculos de mecánica molecular y semiempíricos (y, en teoría, cuánticos más sofisticados con "mpqc") directamente. Como ya se sugiere, está muy ligado al paquete **mpqc** (The Massively Parallel Quantum Chemistry Program) y al **mopac7**.



The ghemical homepage

4.5. Átomos en Moléculas

Bader estudió las relaciones existentes entre la función densidad, su topología y las propiedades moleculares tales como zonas del espacio asignables a cada átomo de una molécula, las líneas de enlace, la posición de los núcleos,... Toda esta información la puede obtener a partir del estudio de la densidad electrónica de una molécula,

Hay una muy buena referencia y un curso sobre sus ideas y aplicaciones, tanto en el libro:

Richard F.W. Bader."Theoretical Investigations of Molecular Structure and Reactivity" R. F. W. Bader, Atoms in Molecules - A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, 1990.

como en la dirección Web:

AIMPAC

Los métodos AIM están incorporados en el Gaussian 98.

4.6. XMol

Este visor de estructuras moleculares lee ficheros tipo "pdb", "xyz", "gau" y "mop". Su referencia es:

XMol, versión 1.3.1, Minnesota Supercomputer Center, Inc., Minneapolis MN, 1993.

4.7. RasMol

Este visor de estructuras moleculares lee ficheros tipo "pdb" y "xyz".

Y toda la información sobre él la podéis encontrar en :

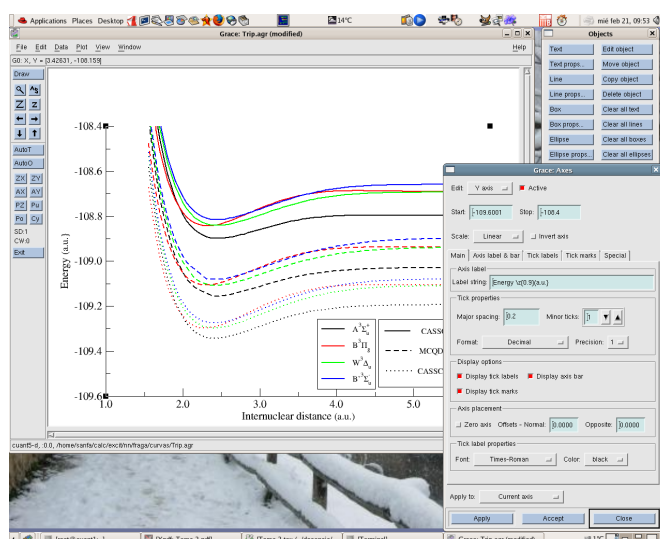
RasMol Home Page Contents

Manual

4.8. Xmgr, Grace

Programas muy útiles para representaciones bidimensionales.

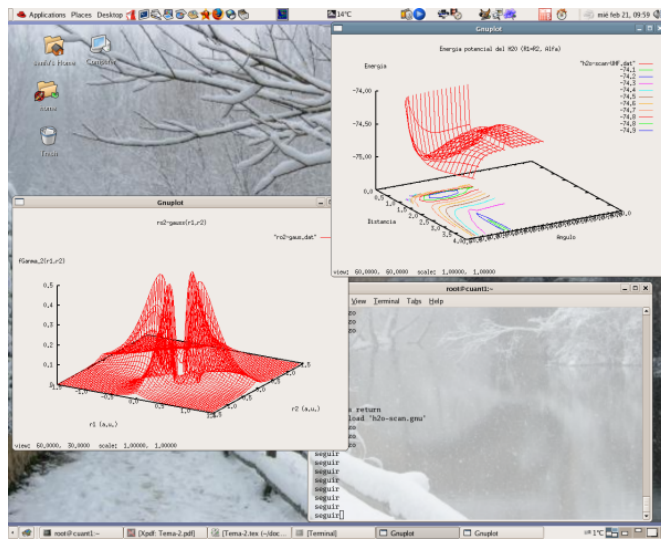
Trabajan en Unix (linux), con X11 y en Windows.



4.9. gnuplot

Programa para representaciones bi- y tri-dimensionales.

Suele venir con las distribuciones de linux.



documentación.

Y tiene buena

Capítulo 5

Ejercicios

Realizar los siguientes cálculos con el programa Gaussian:

1. Análisis del efecto de las bases y diferencias entre *restricted* - *unrestricted*: Cálculos sobre el átomo de flúor utilizando conjuntos de funciones de base de muy diferente calidad. (3-21G, cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ) ¹.
2. Estudio de la energía de correlación obtenida con diversos métodos (CISD, MP4, CCSD, BLYP-HFB). Realizar los cálculos para el mismo átomo de flúor y una buena base de las utilizada previamente, p.e. cc-pVTZ ².
3. (Ejercicio propuesto en ICC) Ver la convergencia de la energía total hacia la energía "exacta".

Veamos el cálculo de la energía de correlación con diferentes métodos para la molécula de H_2O .

Un cálculo full-CI, relaizado en J. Chem. Phys. 104 (1996) 8007, con la base cc-pVDZ y la geometría: $R_{OH} = 0.9755 \text{ \AA}$, $\angle_{HOH} = 110.6^\circ$, nos proporciona una energía HF de -76.02404 au. y una enegía full-CI de -76.24186 au.

Realiza cuatro cálculos con la siguiente ruta:

```
#P method=(FULL)/cc-pVDZ},
```

donde "method" es uno de estos: MP5, CISD o CCSD(T), y finalmente BLYP y HFB (sin "=(FULL)").

Un cálculo MP5 automáticamente da las energías MP2, MP3 y MP4, y el CCSD(T) también nos muestra la energía CCSD.

La energía de correlación que nos proporciona una base determinada es la diferencia entre la Full-CI y la HF.

¹Utilizar **SCF=Tight** en la ruta y **%mem=25MW**, si utilizais bases mayores, como cc-pV6Z

²Si se usa aug-cc-pVQZ es necesario utilizar algo más de memoria: **%mem=10MW**, sobre todo para CISD y CCSD. El cálculo MP5 con bases grandes exige un disco enorme para guardar las integrales moleculares (**#MaxDisk=1GB**)

- ¿Qué porcentaje de la anterior energía de correlación dan los métodos MP2, MP3, MP4, MP5, CISD, CCSD, CCSD(T) y BLYP?. Compararlos con los de la tabla 11.7 de ICC:

| Method | MP2 | MP3 | MP4 | MP5 | CCSD | CCSD(T) | CISD | CISDT | CISDTQ |
|--------|------|------|------|------|------|---------|------|-------|--------|
| % Ec | 94.0 | 97.0 | 99.5 | 99.8 | 98.3 | 99.7 | 94.5 | 95.8 | 99.9 |

Cuadro 5.1: % de la energía de correlación recuperada por los diferentes métodos.

La energía total, Born-Oppenheimer y no -relativista, puede ser calculada, a partir de datos experimentales, en -76.438 ± 0.003 au. (J. Chem. Phys. 106 (1997) 7706).

La HF-límite (es decir la HF con un conjunto de funciones base "infinito") se puede estimar en -76.0675 au.

- ¿Cual es la energía de correlación "experimental"?
- ¿Que porcentaje de energía de correlación "experimental" obtenemos con los cálculos hechos con la base cc-pVDZ?.
- ¿Cual es el error debido a la base, para la energía HF y para la de correlación?

Realiza el cálculo anterior con la base **cc-pVTZ**:

- ¿Cual es el error de esta base para la energía HF y la de correlación?
- ¿Qué porcentaje de energía de correlación experimental nos dan estos cálculos?
- ¿Cuales son tus conclusiones?

4. Curvas de Energía Potencial (CEP) de la molécula F_2 :

- Con las bases **3-21G**, **cc-pVTZ**. Calcularlas a nivel RHF, UHF, CISD, UCISD³, B3LYP y UB3LYP ⁴.
- Representar gráficamente (xmgrace) los resultados.

5. Optimización de geometrías y obtención de frecuencias vibracionales (HF, B3LYP, CISD).

- Para la molécula F_2 con las dos bases anteriores. (Calcular la energía de disociación) ($R_e = 1,412 \text{ \AA}$, $\omega_e = 891 \text{ cm}^{-1}$ (923 cm^{-1})).
- Para la molécula de H_2O , con una base cc-pVDZ. ($d = 0,958 \text{ \AA}$, $\alpha = 104,5^\circ$, $\omega_e : 3832, 1648, 3943$).

³Poner %mem=50MW.

⁴Empezar los cálculos desde 0.9 hasta 5.0 \AA y al revés, desde 5.0 hasta 0.9, y utilizar GUESS=(core,MIX) (Si se utiliza otro guess pueden salir resultados anómalos).

- Para el sistema cuya geometría inicial se ha construido con el ALCHEMY. Primero con un método semiempírico (AM1, PM3), y después a nivel HF y B3LYP con la base 3-21G.
- Análisis gráfico de los resultados con el programa "molden".
- De un aminoácido, como la alanina($CH_3 - CH(NH_2)COOH$) a nivel RHF, con la base 3-21G y con los métodos semiempíricos AM1 y PM3. La geometría inicial se puede obtener con el ALCHEMY, el "ghemical" o bien con el programam CORINA, este ejemplo esta en la siguiente página web: <http://www2.ccc.uni-erlangen.de/services/3d.html>
- Cálculo de algún sistema en que estéis interesados, a un nivel aceptable para su tamaño.

Bibliografía

- [1] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mpw and mpw1pw models. *The Journal of Chemical Physics*, 108(2):664–675, 1998.
- [2] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The pbe0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13):6158–6170, 1999.
- [3] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Physically motivated density functionals with improved performances: The modified perdew–burke–ernzerhof model. *The Journal of Chemical Physics*, 116(14):5933–5940, 2002.
- [4] J. A. Alonso and L. A. Girifalco. A non-local approximation to the exchange energy of the non-homogeneous electron gas. *Solid State Commun.*, 24:135, 1977.
- [5] J. A. Alonso and L. A. Girifalco. Nonlocal approximation to the exchange potential and kinetic energy of an inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 17:3735, 1978.
- [6] O. A. V. Amaral and R. McWeeny. Simple molecular wavefunctions with correlation corrections. *Theor. Chim. Acta*, 64:171–180, 1983.
- [7] A. D. Becke. Hartree-fock exchange energy of an inhomogeneous electron gas. *Int. J. Quantum Chem.*, 23:1915, 1983.
- [8] A. D. Becke. On the large-gradient behavior of the density functional exchange energy. *J. Chem. Phys.*, 85:7184, 1986.
- [9] A. D. Becke. Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: A coordinate-space model. *J. Chem. Phys.*, 88:1053, 1988.
- [10] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38(6):3098–3100, 1988.
- [11] F. W. Bobrowicz and W. A. Goddard III. The self-consistent field equations for generalized valence bond and open-shell hartree-fock wave functions. In H. F. Schaefer, III, editor, *Methods of Electronic Structure Theory*, pages 79–127. Plenum, New York, 1977.

- [12] E. J. Bylaska, W. A. de Jong, K. Kowalski, T. P. Straatsma, M. Valiev, D. Wang, E. Aprà, T. L. Windus, S. Hirata, M. T. Hackler, Y. Zhao, P.-D. Fan, R. J. Harrison, M. Dupuis, D. M. A. Smith, J. Nieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, A. A. Auer, M. Nooijen, E. Brown, G. Cisneros, G. I. Fann, H. Früchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J. A. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dyall, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, L. Pollack, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave, H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong, and Z. Zhang. Nwchem, a computational chemistry package for parallel computers, version 5.0, 2006.
- [13] W. J. Carr, Jr. Energy, specific heat, and magnetic properties of the low-density electron gas. *Phys. Rev.*, 122:1437, 1961.
- [14] W. J. Carr, Jr, R. A. Coldwell-Horsfall, and A. E. Fein. Anharmonic contribution to the energy of a dilute electron gas-interpolation for the correlation energy. *Phys. Rev.*, 124:747, 1961.
- [15] W. J. Carr, Jr and A. A. Maradudin. Ground-state energy of a high-density electron gas. *Phys. Rev. A*, 133:371, 1964.
- [16] V. Carravetta and E. Clementi. Water-water interaction potential: An approximation of the electron correlation contribution by a functional of the scf density matrix. *J. Chem. Phys.*, 81:2646, 1984.
- [17] M. Causa, R. Colle, R. Dovesi, A. Fortunelli, and C. Pisani. Correlation correction to the hartree-fock total energy of solids. ii. *Phys. Scripta*, 38:194, 1988.
- [18] M. Causa, R. Dovesi, C. Pisani, R. Colle, and A. Fortunelli. Correlation correction to the hartree-fock total energy of solids. *Phys. Rev. B*, 36(2):891–897, 1987.
- [19] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45(7):566–569, 1980.
- [20] E. Clementi and S. J. Chakravorty. A comparative study of density functional models to estimate molecular atomization energies. *J. Chem. Phys.*, 93(4):2591–2602, 1990.
- [21] R. Colle, R. Montagnani, P. Riani, and O. Salvetti. Calculation of some electronic excited states of formaldehyde. *Theor. Chim. Acta*, 49:37, 1978.
- [22] R. Colle, F. Moscardo, P. Riani, and O. Salvetti. V-n vertical transition of planar ethylene. *Theor. Chim. Acta*, 44:1–7, 1977.
- [23] R. Colle and O. Salvetti. Approximate calculation of the correlation energy for the closed shells. *Theor. Chim. Acta*, 37:329, 1975.

- [24] R. Colle and O. Salvetti. Approximate calculation of the correlation energy for the closed and open shells. *Theor. Chim. Acta*, 53:55, 1979.
- [25] R. Colle and O. Salvetti. Generalization of the colle-salvetti correlation energy method to a many-determinant wave function. *J. Chem. Phys.*, 93(1):534–544, 1990.
- [26] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, and J.A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 112(3):1125–1132, 2000.
- [27] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, and J.A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 109(18):7764–7775, 1998.
- [28] P.A.M. Dirac. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 26:376–, 1930.
- [29] S.T. Epstein. *The Variational Method in Quantum Chemistry*. Academic-Press, Inc, London, 1974.
- [30] P. Fantucci, S. Polezzo, V. Bonacic-Koutecky, and J. Koutecky. Approximate calculations of correlation energy using one-electron density-functional procedures: application to li_n and na_n clusters. *J. Chem. Phys.*, 92(11):6645–6654, 1990.
- [31] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople. *Gaussian94, Revision D.4*. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [32] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople. *Gaussian 03, Revision C.02*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

- [33] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, Jr. J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople. *Gaussian98, Revision A.7*. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [34] R. Gaspar. Über eine approximation des hartree-fockschen potentials durch eine iniverselle potentialfunktion. *Acta Phys. Hung.*, 3:263–286, 1954.
- [35] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner. Correlation energy of an electron gas at high density. *Phys. Rev.*, 106:364, 1957.
- [36] P. Gombas. *Die Statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen*. Springer Verlag, Viena, 1949.
- [37] P. Gombas. *Pseudopotentials*. Springer-Verlag, New York, 1967.
- [38] O. V. Gritsenko, A. A. Bagaturyants, and G. M. Zhidomirov. On the construction of the effective pair correlation function with the fixed zero value at the points where two electron positions coincide. *Int. J. Quantum Chem.*, 30:791–797, 1986.
- [39] O. V. Gritsenko and G. M. Zhidomirov. Correlation energy correction as a density functional. a model of the pair distribution function and its application to the first and second row atoms and hydrides. *Chem. Phys.*, 116:21–32, 1987.
- [40] O. Gunnarsson and R. O. Jones. Density functional calculations for atoms, molecules and clusters. *Phys. Scripta*, 21:394, 1980.
- [41] O. Gunnarsson, M. Jonson, and B. I. Lundqvist. Exchange and correlation in atoms, molecules and solids. *Phys. Lett. A*, 59(3):177–179, 1976.
- [42] O. Gunnarsson, M. Jonson, and B. I. Lundqvist. Exchange and correlation in inhomogeneous electron systems. *Solid State Commun.*, 24:765, 1977.
- [43] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Phys. Rev. B*, 13(10):4274–4298, 1976.
- [44] J. G. Harrison, R. A. Heaton, and C. C. Lin. Self-interaction correction to the local density hartree-fock atomic calculations of excited and ground states. *J. Phys. B*, 16:2079–2091, 1983.

- [45] L. Hedin and B. I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials. *J. Phys. C*, 4:2064, 1971.
- [46] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 136:864, 1964.
- [47] C. D. Hu and D. C. Langreth. A spin dependent version of the langreth-mehl exchange-correlation functional. *Phys. Scripta*, 32:391, 1985.
- [48] C. D. Hu and D. C. Langreth. Beyond the random-phase approximation in nonlocal-density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 33(2):943–959, 1986.
- [49] K. Burke J. P. Perdew and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Letters*, 77(18):3865–3868, October 1996. ...We present a simple derivation of a simple GGA, in which all parameters (other than those in LSD) are fundamental constants.
- [50] J. F. Janak, V. L. Moruzzi, and A. R. Williams. Ground state thermomechanical properties of some cubic elements in the local-density formalism. *Phys. Rev. B*, 12:1257, 1975.
- [51] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, West Sussex, 2002.
- [52] Y. S. Kim and R. G. Gordon. Study of the electron gas approximation. *J. Chem. Phys.*, 60:1842, 1974.
- [53] L. Kleinman and T. Tamura. Ma-brueckner correlation energy. *Phys. Rev. B*, 40(6):4191–4193, 1989.
- [54] W. Koch and M.C. Holthausen. *Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany, 2000.
- [55] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*, 140:1133, 1965.
- [56] J. B. Krieger and Y. Li. Accurate orbital-independent density-functional potential including self-interaction correction. *Phys. Rev. A*, 39(11):6052–6055, 1989.
- [57] J. B. Lagowski and S. H. Vosko. An analysis of local and gradient-corrected correlation energy functionals using electron removal energies. *J. Phys. B*, 21:203–228, 1988.
- [58] D. C. Langreth and M. J. Mehl. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Phys. Rev. B*, 28(4):1809, 1983.
- [59] D. C. Langreth and J. P. Perdew. Exchange-correlation energy of a metallic surface: Wave-vector analysis. *Phys. Rev. B*, 15:2884, 1977.

- [60] D. C. Langreth and J. P. Perdew. Theory of nonuniform electronic systems. i. analysis of the gradient approximation and generalization that works. *Phys. Rev. B*, 21:5469, 1980.
- [61] D. C. Langreth and S. H. Vosko. Response functions and nonlocal approximations. *Adv. Quantum Chem.*, 21:175–199, 1990.
- [62] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785, 1988.
- [63] I.N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, 2000.
- [64] I.N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, 2001.
- [65] M. Levy. Density functional theory. In J. Jortner and B. Pullman, editors, *Perspectives in Quantum Chemistry*, pages 1–17. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1989.
- [66] M. Levy. Constrained-search formulation and recent coordinate scaling in density-functional theory. *Adv. Quantum Chem.*, 21:69–95, 1990.
- [67] M. Levy. Nonlocal correlation energy functionals and coupling constant integration. In J. K. Labanowski and J. W. Andzelm, editors, *Density Functional Methods in Chemistry*, pages 175–191. Springer-Verlag, New York, 1991.
- [68] M. Levy and H. Ou-Yang. Nonuniform coordinate scaling requirements for exchange-correlation energy. *Phys. Rev. A*, 42(1):651–652, 1990.
- [69] M. Levy and J. P. Perdew. Hellmann-feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms. *Phys. Rev. A*, 32:2010, 1985.
- [70] Y. Li and J. B. Krieger. Exchange-only density-functional theory in an exactly soluble model. *Phys. Rev. A*, 39:992, 1989.
- [71] G. C. Lie and E. Clementi. Study of the electronic structure of molecules. xxi. correlation energy corrections as a functional of the hartree-fock density and its application to the hydrides of the second row atoms. *J. Chem. Phys.*, 60(4):1275–1287, 1974.
- [72] G. C. Lie and E. Clementi. Study of the electronic structure of molecules. xxii. correlation energy corrections as a functional of the hartree-fock type density and its application to the homonuclear diatomic molecules of the second row atoms. *J. Chem. Phys.*, 60(4):1288–1296, 1974.
- [73] I. Lindgren. A statistical exchange approximation for localized electrons. *Int. J. Quantum Chem.*, 5:411–420, 1971.
- [74] S. K. Ma and K. A. Brueckner. Correlation energy of an electron gas with a slowly varying high density. *Phys. Rev.*, 165:18, 1968.

- [75] R. McWeeny. Some recent advances in density matrix theory. *Rev. Mod. Phys.*, 32(2):335–369, 1960.
- [76] R. McWeeny. Present status of the correlation problem. In B. Pullman and R. G. Parr, editors, *The New World of Quantum Chemistry*, pages 3–31. Reidel, Dordrecht, 1977.
- [77] R. McWeeny and B. T. Sutcliffe. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London, 1969.
- [78] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem. Phys. Lett.*, 157:200, 1989.
- [79] F. Moscardó and G. Delgado-Barrio. Simple technique to obtain correlated energy curves: LiH calculations. *Int. J. Quantum Chem.*, 19:1, 1981.
- [80] F. Moscardó, M. Paniagua, and E. San-Fabian. Relative stability of the $^2a_{1g}$ and 2e_g states of the $c_2h_6^+$ ion. *Theor. Chim. Acta*, 53:377, 1979.
- [81] F. Moscardó, M. Paniagua, and E. San-Fabian. Theoretical study of the ethane ionization spectra within the correlation hole model. *Theor. Chim. Acta*, 54:53–58, 1979.
- [82] F. Moscardó, J. M. Pérez-Jordá, and E. San-Fabian. Density functionals and chemical bond, diatomic molecules. *J. Chim. Phys.*, 86(4):853–859, 1989.
- [83] F. Moscardó and E. San-Fabian. A density functional for the correlation energy, deduced in the framework of the correlation factor approach. *Int. J. Quantum Chem.*, 40:23–32, 1991.
- [84] F. Moscardó and E. San-Fabian. Density-functional formalism and the two-body problem. *Phys. Rev. A*, 44(3):1549–1553, 1991.
- [85] F. Moscardó and E. San-Fabian. Present status of density functional theories for the correlation energy of atoms and molecules. In S. Fraga, editor, *COMPUTATIONAL CHEMISTRY: Structure, Interactions and Reactivity*. Elsevier, 1992.
- [86] M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.J.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, and J.A.Montgomery. Gamess: General atomic and molecular electronic structure system. *J.Comput.Chem.*, 14:1347–1363, 1993.
- [87] H. Ou-Yang and M. Levy. Nonuniform coordinate scaling requirements in density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 42(1):155–160, 1990.
- [88] R. Pack and W. B. Brown. Cusp conditions for molecular wavefunctions. *J. Chem. Phys.*, 45:556, 1966.
- [89] R. G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.

- [90] P. W. Payne. Density functionals in unrestricted hartree-fock theory. *J. Chem. Phys.*, 71(1):490, 1979.
- [91] M. R. Pederson, R. A. Heaton, and C. C. Lin. Local-density hartree-fock theory of electronic states of molecules with self-interaction correction. *J. Chem. Phys.*, 80(5):1972–1975, 1984.
- [92] J. P. Perdew. Orbital functional for exchange and correlation: Self-interaction correction to the local density approximation. *Chem. Phys. Lett.*, 64:127, 1979.
- [93] J. P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 33(12):8822–8824, 1986.
- [94] J. P. Perdew. Size-consistency, self-interaction correction and derivative discontinuity in density functional theory. *Adv. Quantum Chem.*, 21:113–134, 1990.
- [95] J. P. Perdew, E. R. McMullen, and A. Zunger. Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: A simple analytic model and a challenge. *Phys. Rev. A*, 23:2785, 1981.
- [96] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048, 1981.
- [97] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Erratum: Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. [bold 77], 3865 (1996)]. *Physical Review Letters*, 78(7):1396–1396, 1997.
- [98] John P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais. Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [phys. rev. b 46, 6671 (1992)]. *Physical Review B (Condensed Matter)*, 48(7):4978–4978, 1993.
- [99] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46(11):6671–6687, September 1992.
- [100] J. M. Pérez-Jordá, E. San-Fabián, and F. Moscardó. Spectroscopic constants of diatomic molecules computed correcting hartree-fock or general-valence-bond potential-energy curves with correlation-energy functionals. *Phys. Rev. A*, 45(7):4407–4420, 1992.
- [101] J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, and L. A. Curtiss. Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies. *J. Chem. Phys.*, 90:5622, 1989.
- [102] C. C. J. Roothaan. A study of two-center integrals useful in calculations on molecular structure. i. *J. Chem. Phys.*, 19(12):1445, 1951.

- [103] E. San-Fabián. *Correlación Electrónica. Análisis de los Métodos del Funcional Densidad y del Factor de Correlación*. PhD thesis, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, 1984.
- [104] E. San-Fabián and F. Moscardó. Electron correlation in the coulomb hole model. comparison of methods. *J. Chem. Phys.*, 81:4008, 1984.
- [105] E. San-Fabián, J. M. Pérez-Jordá, and F. Moscardó. On the accuracy of correlation energy calculated by the correlation factor method: first- and second-row atoms. *Theor. Chim. Acta*, 77:207–212, 1990.
- [106] A. Savin. A combined density functional and configuration interaction method. *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp.*, 22:59, 1988.
- [107] A. Savin. Changes in l-shell correlation energies with a combined density functional and configuration interaction method. *J. Chim. Phys.*, 86(4):757–762, 1989.
- [108] A. Savin. Correlation contributions from density functionals. In J. K. Labanowski and J. W. Andzelm, editors, *Density Functional Methods in Chemistry*, pages 213–230. Springer-Verlag, New York, 1991.
- [109] A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss. An application of correlation energy density functionals to atoms and molecules. *Theor. Chim. Acta*, 70:407, 1986.
- [110] G. Schaftenaar and J.H. Noordik. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. *J. Comput.-Aided Mol. Design*, 14:123–134, 2000.
- [111] V. Shani, J. Gruenebaum, and J. P. Perdew. Study of the density-gradient expansion for the exchange energy. *Phys. Rev. B*, 26:4371, 1982.
- [112] J.J.P. Stewart. Mopac: A semiempirical molecular orbital program. *J. of Computer-Aided Molecular Design*, 4(1):1–105, 1990.
- [113] H. Stoll, E. Golka, and H. Preuss. Correlation energies in the spin-density functional formalism ii. applications and empirical corrections. *Theor. Chim. Acta*, 55:29, 1980.
- [114] H. Stoll, C. M. E. Pavlidou, and H. Preuss. On the calculation of correlation energies in the spin-density functional formalism. *Theor. Chim. Acta*, 49:143–149, 1978.
- [115] P. S. Svendsen and U. von Barth. Gradient expansion of the exchange energy from second-order density response theory. *Physical Review B (Condensed Matter)*, 54(24):17402–17413, 1996.
- [116] Jianmin Tao, John P. Perdew, ViktorÑ. Staroverov, and Gustavo E. Scuse-ria. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, 91(14):146401, 2003.

- [117] B. Y. Tong and L. J. Sham. Application of a self-consistent scheme including exchange and correlation effects to atoms. *Phys. Rev.*, 144(1):1–4, 1966.
- [118] U. von Barth and L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I. *J. Phys. C*, 5:1629, 1972.
- [119] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58:1200, 1980.
- [120] E. Wigner. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Trans. Faraday Soc.*, 34:678, 1938.
- [121] L. Wilk and S. H. Vosko. Estimates of non-local corrections to total, ionisation and single-particle energies. *J. Phys. C*, 15:2139, 1982.
- [122] L. C. Wilson and M. Levy. Nonlocal wigner-like correlation-energy density functional through coordinate scaling. *Phys. Rev. B*, 41(18):12930–12932, 1990.
- [123] Xin Xu and William A. Goddard III. The extended perdew-burke-ernzerhof functional with improved accuracy for thermodynamic and electronic properties of molecular systems. *The Journal of Chemical Physics*, 121(9):4068–4082, 2004.
- [124] D. Young. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. Wiley-Interscience, New York, 2001.

Apéndice A

Funcionales DFT

El problema de la teoría del Funcional densidad es que para obtener las energías y densidades del estado fundamental, precisamos conocer el funcional de intercambio-correlación exacto.

Dado que no se conoce, se han de introducir aproximaciones, y se formulan funcionales aproximados, que, históricamente, se han desglosado en funcionales de intercambio junto a otros funcionales de correlación.

$$E_x[\rho_\alpha, \rho_\beta]$$

$$E_c[\rho_\alpha, \rho_\beta]$$

Entre los funcionales de intercambio vamos a diferenciar los locales y aquellos otros que incluyen correcciones del gradiente de la densidad.

Para los funcionales de energía de correlación, distinguiremos a su vez los *locales*, con sin *corrección de auto-correlación*, aquellos que incluyen *corrección de gradiente*, y por último los funcionales que además de depender de la densidad, dependen de las matrices densidad reducidas de primer o de segundo orden¹. Se dice que una aproximación al funcional de energía de intercambio-correlación es *local* cuando viene dado por una expresión de la forma

$$E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\mathbf{r}, \quad (\text{A.1})$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta)$, que es la *energía de intercambio-correlación por electrón*, es una función que depende únicamente de las densidades de espín, pero no de sus gradientes, o de otras magnitudes como los orbitales.

El potencial de intercambio-correlación, $\mu_{xc}(\mathbf{r})$, asociado con un funcional local es simplemente

¹ No todos los funcionales pueden clasificarse dentro de este esquema. Como ejemplo, tenemos los funcionales deducidos a partir del concepto de *hueco de intercambio y correlación*, Como la “average-density approximation” de Gunnarsson, Jonson y Lundqvist [41], el “weighted-density method” de Gunnarsson, Jonson y Lundqvist [42], y de Alonso y Girifalco [4, 5], o el “modified weighted-density scheme” de Gunnarsson y Jones [40]. Para una revisión sobre el tema ver [89, sección 8.5].

$$\mu_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial(\rho\epsilon_{\text{xc}})}{\partial\rho_{\alpha}}, \quad (\text{A.2})$$

para electrones α , y

$$\bar{\mu}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial(\rho\epsilon_{\text{xc}})}{\partial\rho_{\beta}}, \quad (\text{A.3})$$

para electrones β .

Un caso particular muy importante de aproximación local es la *aproximación local gas de electrones* [55, 118], caso en que la función $\epsilon_{\text{xc}}(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta})$ es la *energía de intercambio-correlación por electrón de un gas de electrones uniforme con densidades de espín ρ_{α} y ρ_{β}* . Es la popular aproximación *Local Spin Density* o *LSD*.

La aproximación local gas de electrones (tanto para el intercambio como para la correlación) fue, históricamente, la primera que se utilizó [34, 55, 117, 118], y continua siendo una de las más empleadas actualmente.

A.1. Funcionales de intercambio

Thomas-Fermi-Dirac

La aproximación a la energía total más simple de todas, fue sugerida por Thomas-Fermi (Fermi, 1928; Thomas, 1927) para el término de energía cinética, y por Dirac (1930)² para el término de intercambio. El correspondiente funcional se denomina energía de Thomas-Fermi-Dirac. Esta teoría de Thomas-Fermi no predice los enlaces químicos.

La energía de un átomo es :

$$E_{TF}[\rho(r)] = T_{TF}[\rho(r)] - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr$$

A.1.1. Locales

Slater, X_{α} (S, X_{α})

El precursor de las aproximaciones al intercambio químico moderno fue el popular método X_{α} ,³ formulado por Slater en 1951 (Slater, 1951 & 1974, para una revisión

²En la actualidad, se considera que fue Bloch (1929) el primero, pero popularmente se achaca a Dirac.

³ α es debido a un parámetro α utilizado en su parametrización, es por esto que en vez de electrones con espín α o β , utilizaremos \uparrow y \downarrow

ver: Johnson 1973 & 1975). Se desarrolló como una aproximación a la solución de las ecuaciones HF, a partir del radio de Wigner-Seitz

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho^{-1/3}(r)$$

que es la distancia media entre un par de electrones, dice que el potencial es proporcional a $\frac{1}{r_s}$ (Toma el modelo de una esfera de radio r_s cargada uniformemente), o lo que es lo mismo, proporcional a $\rho^{1/3}(r)$ y el intercambio se describe como:

$$E_x[\rho(r)] \simeq C_x \int \rho(r) \rho^{1/3}(r) dr$$

Notese el valor local de dicho intercambio en relaccipn al no local:

$$E_x = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

Si se optimiza C_x , se obtiene la ecuación del método X_α :

$$E_{X_\alpha}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho_\uparrow^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) + \rho_\downarrow^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{A.4})$$

La energía de intercambio viene en función de las densidades de spín y de un parámetro ajustables α . Este parámetro fue empíricamente optimizado para cada átomo del sistema periódico (ver Slater, 1974, Schwartz, 1972 & 1974) y se encontró un valor óptimo entre 0.7–0.8 para átomos. Para el caso de un gas de electrones homogéneo, su valor es exactamente de $\frac{2}{3}$ (Gáspár, 1954).

Dirac [28]

$$E_x^{\text{Dirac}}[\rho] = E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (\text{A.5})$$

where $C_x = (3/4) (3/\pi)^{1/3} \simeq 0,7386$.

A.1.2. No locales, con correcciones del gradiente

Una aproximación utilizando expansiones en términos del gradiente hasta 4º orden(ver Ref. [115] sus citas) es la expresión que engloba los funcionales GEA:

$$\begin{aligned} E_x^{\text{GEA4}}[\rho] &= E_x^{\text{LDA}}[\rho] - \frac{5}{216\pi (3\pi^2)^{1/3}} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} d^3r - \frac{73}{64800\pi^3} \int \frac{(\nabla^2 \rho(\mathbf{r}))^2}{\rho^2(\mathbf{r})} d^3r \\ &+ \frac{1}{54\pi^3} \left(\frac{73}{1200} - L'_4 \right) \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2 \nabla^2 \rho(\mathbf{r})}{\rho^3(\mathbf{r})} d^3r, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

where $L'_4 = -0,091 \pm 0,03$.

B88 (Becke, 1988) (B)

La mayoría de los funcionales de intercambio se ha ido creando buscando mejoras al anterior funcional local, bien incluyendo correcciones locales, con correcciones del gradiente de la densidad, o como Becke, incorporando el concepto de hueco de correlación para su formulación, considerando la correcta conducta asintótica que debe tener. Tiene diversos funcionales, pero el más utilizado es su expresión del año 1988 [10]:

$$E_X = E_X^{LDA} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} d\mathbf{r} \quad (\text{A.7})$$

donde σ indica spín α o β y:

$$E_X^{LDA} = -C_X \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} d\mathbf{r} \quad (\text{A.8})$$

$$C_X = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{A.9})$$

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}} \quad (\text{A.10})$$

y la constante β se ha ajustado empíricamente a un valor de 0.0042 u.a.

Perdew y Wang de 1991. GGA-II (PW91)

Este funcional[99, 98] se engloba dentro de los que surgen como corrección con gradientes de la densidad al funcional de intercambio-correlación local, intentando, de alguna forma, simular los efectos de no-localidad del funcional exacto.

El funcional de intercambio, en unidades atómicas es :

$$E_X^{PW91}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} E_X^{PW91}[\rho_{\sigma}] \quad (\text{A.11})$$

donde

$$E_X^{PW91}[\rho] = \int \rho \varepsilon_x(r_s, 0) F(s) d\mathbf{r} \quad (\text{A.12})$$

$$\varepsilon_x(r_s, 0) = -\frac{3}{4\pi} k_F \quad s = \frac{|\nabla \rho|}{2k_F \rho} \quad (\text{A.13})$$

y

$$F(s) = \frac{1 + 0,19645s \cdot \sinh^{-1}(7,7956s) + (0,2743 - 0,1508e^{-100s^2})s^2}{1 + 0,19645s \cdot \sinh^{-1}(7,7956s) + 0,004s^4} \quad (\text{A.14})$$

Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE)

Su expresión [49, 97] es la siguiente:

$$E_X^{PBE}[\rho] = \int \rho \varepsilon_x(r_s, 0) F(s) d\mathbf{r} \quad (\text{A.15})$$

$$F(s) = 1 + 0,804 - \frac{0,804}{1 + \frac{0,21951}{0,804} s^2}. \quad (\text{A.16})$$

donde $s = |\nabla \rho| / (2\rho k_F)$, con $k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$.

Perdew y Wang de 1991 modificado por Adamo y Barone. (MPW)

En su referencia [1] nos presentan:

$$E_X^{mPW}[\rho] = \int \rho \varepsilon_x(r_s, 0) F(s) d\mathbf{r} \quad (\text{A.17})$$

$$F^{mPW}(s) = \frac{1 + 0,21516s \operatorname{arcsinh}(7,7956s) + (0,30042 - 0,17696e^{-100s^2}) s^2}{1 + 0,21516s \operatorname{arcsinh}(7,7956s) + 0,00228s^{3,73}}. \quad (\text{A.18})$$

PBE modificado por Adamo y Barone. (mPBE)

En su referencia [3] nos presentan:

$$E_X^{mPBE}[\rho] = \int \rho \varepsilon_x(r_s, 0) F(s) d\mathbf{r} \quad (\text{A.19})$$

$$F(s) = 1 + 0,21951 \frac{s^2}{1 + 0,157s^2} - 0,015 \left(\frac{s^2}{1 + 0,157s^2} \right)^2. \quad (\text{A.20})$$

Funcional de Gill (G96)**A.1.3. No locales meta-GGA****Funcional de Tao, Perdew, Staroverov y Scuseria (TPSS)**

[116]

$$E_x^{\text{TPSS}}[\rho] = \int f_x^{\text{TPSS}}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|, t(\mathbf{r})) d^3r = -C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) F^{\text{TPSS}}(p(\mathbf{r}), z(\mathbf{r})) d^3r, \quad (\text{A.21})$$

where $C_x = (3/4)(3/\pi)^{1/3}$ and

$$F^{\text{TPSS}}(p, z) = 1 + 0,804 - \frac{0,804}{1 + \frac{x}{0,804}}. \quad (\text{A.22})$$

In Eq. (A.22),

$$\begin{aligned} x = & \frac{1}{(1 + \sqrt{e}p)^2} \left[\left(\frac{10}{81} + c \frac{z^2}{(1 + z^2)^2} \right) p + \frac{146}{2025} \tilde{q}_b^2 - \frac{73}{405} \tilde{q}_b \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{3}{5} z \right)^2 + \frac{p^2}{2}} \right. \\ & \left. + \frac{1}{0,804} \left(\frac{10}{81} \right)^2 p^2 + 2\sqrt{e} \frac{10}{81} \left(\frac{3}{5} z \right)^2 + 0,21951 e p^3 \right], \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

where $c = 1,59096$, $e = 1,537$, $z = t^{\text{W}}/t$ with $t = (1/2) \sum_{i=1}^N \nabla \psi_i^* \cdot \nabla \psi_i$ and $t^{\text{W}} = (1/8) |\nabla \rho|^2 / \rho$,

$$p = \frac{|\nabla \rho|^2}{4 (3\pi^2)^{2/3} \rho^{8/3}}, \quad (\text{A.24})$$

and

$$\tilde{q}_b = \frac{9}{20} \frac{\alpha - 1}{\sqrt{1 + 0,4\alpha(\alpha - 1)}} + \frac{2}{3} p, \quad (\text{A.25})$$

where $\alpha = (t - t^{\text{W}}) / t^{\text{TF}}$ with $t^{\text{TF}} = (3/10) (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}$.

A.2. Funcionales de correlación

A.2.1. Aproximación Local

Para el gas de electrones, el funcional $E_c[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ no se conoce exactamente, aunque, a lo largo de los años, se ha logrado acumular más y más información sobre él (como, por ejemplo, valores límites para altas [35, 15] y bajas densidades [13, 14]), lo que ha dado lugar a aproximaciones progresivamente más precisas como las de Wigner [120], Gombas [36, 37], Carr y colaboradores [14, 15], Tong y Sham [117], Hedin y Lundqvist [45], von Barth y Hedin [118], Janak, Moruzzi y Williams [50], Gunnarsson y Lundqvist [43].

Ceperley y Alder [19] han logrado calcular valores muy precisos de la energía total de un gas de electrones para varias densidades y polarizaciones de espín, utilizando el método de *Quantum Monte Carlo*. De estas energías totales, por sustracción de la energía cinética $T_s[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ y de intercambio $E_x[\rho_\alpha, \rho_\beta]$, es posible obtener valores *tabulados* de la energía de correlación. La interpolación de estas tablas con expresiones que cumplan las condiciones límites para alta y baja densidad ha dado lugar a las expresiones más exactas disponibles en la actualidad para la energía de correlación de un gas de electrones uniforme: el funcional de Vosko, Wilk y Nusair [119] por una parte, y el funcional de Perdew y Zunger [96] por otra.

El Funcional de Vosko, Wilk y Nusair (VWN5)

El funcional local de Vosko, Wilk y Nusair [119] es la fórmula más exacta conocida en la actualidad para la energía de correlación por partícula de un gas de electrones. No sólo presenta el límite adecuado para alta y baja densidad, tanto para estados paramagnéticos como ferromagnéticos puros, sino que además ha sido parametrizada para valores intermedios de la densidad ajustándola por mínimos cuadrados a los valores de la energía de correlación calculados por Ceperley y Alder [19], considerados exactos.

El funcional que aquí se indica es el que aparece como VWN5 en el Gaussian, y corresponde al que los autores proponen como más adecuado.

Como el resto de los funcionales de energía, se define como:

$$E_C^{\text{VWN}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_C^{\text{VWN}}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.26})$$

donde

$$\epsilon_C^{\text{VWN}}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \epsilon_C^{\text{P}}(x) + \frac{\alpha_C(x)}{f''(0)} f(\xi) + \left[\epsilon_C^{\text{F}}(x) - \epsilon_C^{\text{P}}(x) - \frac{\alpha_C(x)}{f''(0)} \right] \xi^4 f(\xi), \quad (\text{A.27})$$

con

$$\xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (\text{A.28})$$

$$f(\xi) = \frac{(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \quad (\text{A.29})$$

$$f''(0) = \frac{4}{9(2^{1/3} - 1)} \quad (\text{A.30})$$

$$x = \sqrt{r_s} = \sqrt{\frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi(\rho_\alpha + \rho_\beta)} \right)^{1/3}}, \quad (\text{A.31})$$

siendo a_0 el radio de Bohr.

(Notar que : $a_0^3 r_s^3 \frac{4\pi}{3} = \frac{1}{\rho}$)

Las funciones $\epsilon_C^{\text{P}}(x)$, $\epsilon_C^{\text{F}}(x)$ y $\alpha_C(x)$, están todas ellas expresadas por la siguiente fórmula

$$A \left[\ln \frac{x^2}{X(x)} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \ln \frac{(x - x_0)^2}{X(x)} + \frac{2b(c - x_0^2)}{X(x_0)Q} \arctan \frac{Q}{2x + b} \right], \quad (\text{A.32})$$

con

$$X(x) = x^2 + bx + c \quad (\text{A.33})$$

$$Q = \sqrt{4c - b^2}. \quad (\text{A.34})$$

Los parámetros A , x_0 , b y c tienen valores diferentes para cada una de las tres funciones $\epsilon_C^{\text{P}}(x)$, $\epsilon_C^{\text{F}}(x)$ y $\alpha_C(x)$, como se especifica en la tabla A.1

| | A | x_0 | b | c |
|-------------------|-------------------|------------|---------|---------|
| $\epsilon_C^P(x)$ | 0.0310907 | -0.10498 | 3.72744 | 12.9352 |
| $\epsilon_C^F(x)$ | 0.0155453 | -0.32500 | 7.06042 | 18.0578 |
| $\alpha_C(x)$ | $-\frac{1}{6\pi}$ | -0.0047584 | 1.13107 | 13.0045 |

Cuadro A.1: Parámetros para las funciones ϵ_C^P y ϵ_C^F que representan respectivamente las energías de correlación por electrón para los casos paramagnético y ferromagnético, mientras que α_C es la *espín stiffness*. El resultado obtenido con estos parámetros está en unidades atómicas.

Con el funcional de Vosko, Wilk y Nusair se obtendrán los mejores resultados para gases de electrones, pero no necesariamente que se obtendrán también los mejores resultados para átomos y moléculas. Se pueden obtener resultados más parecidos a los experimentales utilizando aproximaciones locales más inexactas (inexactas en el sentido de dar lugar a resultados peores para gases de electrones). Por ejemplo, Wilk y Vosko [121] han encontrado que, para átomos, cuando se emplea en conjunción con una aproximación local para el intercambio, este funcional da lugar a energías totales *peores* que las obtenidas con el funcional de Gunnarsson y Lundqvist [43]. En cambio, si se utiliza el intercambio exacto, con el funcional de Vosko, Wilk y Nusair se obtienen las mejores energías totales (en este caso concreto de átomos).

El Funcional de Perdew y Zunger (PL)

Perdew y Zunger [96, apéndice C] también emplearon los datos de Ceperley y Alder [19] para obtener la energía de correlación de un gas de electrones mediante un ajuste de estos datos a una expresión que cumpliera las condiciones límites para altas y bajas densidades. Para ello emplearon las funciones $\epsilon_C^P(r_s)$ y $\epsilon_C^F(r_s)$, ambas definidas como

- Para $r_s \geq 1$,

$$\frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s}. \quad (\text{A.35})$$

- Para $r_s < 1$,

$$A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s. \quad (\text{A.36})$$

Cada función $\epsilon_C^P(r_s)$ y $\epsilon_C^F(r_s)$ viene determinada por un conjunto diferente de parámetros, como se especifica en la tabla A.2. La elección de los parámetros es tal que cada función y su primera derivada son continuas para $r_s = 1$.

Utilizando las funciones $\epsilon_C^P(r_s)$ y $\epsilon_C^F(r_s)$, Perdew y Zunger aproximaron la energía de correlación por electrón de un gas de electrones con densidades de espín ρ_α y ρ_β como

$$\epsilon_C^{PZ}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \epsilon_C^P(r_s) + [\epsilon_C^F(x) - \epsilon_C^P(x)] f(\xi), \quad (\text{A.37})$$

| | γ | β_1 | β_2 | A | B | C | D |
|---------------------|----------|-----------|-----------|---------|---------|--------|---------|
| $\epsilon_C^P(r_s)$ | -0.1423 | 1.0529 | 0.3334 | 0.0311 | -0.048 | 0.0020 | -0.0116 |
| $\epsilon_C^F(r_s)$ | -0.0843 | 1.3981 | 0.2611 | 0.01555 | -0.0269 | 0.0007 | -0.0048 |

Cuadro A.2: Parámetros para las funciones ϵ_C^P y ϵ_C^F que representan respectivamente las energías de correlación por electrón para los casos paramagnético y ferromagnético. El resultado obtenido con estos parámetros está en unidades atómicas.

donde

$$\xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (\text{A.38})$$

$$f(\xi) = \frac{(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \quad (\text{A.39})$$

$$r_s = \frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi(\rho_\alpha + \rho_\beta)} \right)^{1/3}, \quad (\text{A.40})$$

siendo a_0 el radio de Bohr. Perdew y Zunger reconocieron que esta interpolación para polarizaciones de espín intermedias es menos realista que la utilizada por Vosko, Wilk y Nusair. A pesar de esto, la diferencia entre ambas interpolaciones nunca es mayor que un 1.3%.

Con esta última expresión, el funcional local gas de electrones de Perdew y Zunger queda como⁴.

$$E_C^{\text{PZ}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_C^{\text{PZ}}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.41})$$

A.2.2. Correcciones de Auto-correlación

Por construcción, la aproximación local gas de electrones es exacta para un gas de electrones uniforme. Sin embargo, cuando se aplica a sistemas con menos electrones, tales como átomos o moléculas, sufre de un conocido defecto: sobreestima severamente la energía de correlación por un factor de aproximadamente dos [117, 52, 121, 96]. Siendo más específicos, la aproximación local da lugar a energías de correlación distintas de cero para sistemas mono-electrónicos. Una forma de corregir este defecto es a través de las llamadas *Correcciones de Auto-correlación* o *Self-Interaction Corrections* (SIC).

⁴ A pesar de que el funcional de Vosko, Wilk y Nusair se considera generalmente como el más exacto disponible, hay veces en que resulta conveniente utilizar el de Perdew y Zunger. Por ejemplo, cuando se utiliza el funcional de corrección de gradiente generalizada de Perdew [93], que ha sido parametrizado en conjunción con la aproximación local de Perdew y Zunger.

El Esquema de Stoll, Pavlidou y Preuss

La energía de correlación es debida a la interacción de cada electrón del sistema con todos los demás electrones, excluyendo por supuesto la interacción consigo mismo o *auto-correlación*.

Hay un esquema para corregir esta autocorrelación, desarrollado por Stoll, Pavlidou y Preuss [114], y que esta basado en la razonable suposición de que, aunque la correlación entre electrones con el mismo espín es importante en un gas de electrones, ésta debe ser bastante pequeña en sistemas finitos como átomos y moléculas⁵. Por ello, para tener un funcional adecuado para estos últimos sistemas, uno debe sustraer del funcional local, $E_C^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$, la contribución debida a la correlación entre electrones del mismo espín. Es decir,

$$E_C^{\text{SIC}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_C^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] - E_C^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, 0] - E_C^{\text{LSD}}[0, \rho_\beta]. \quad (\text{A.42})$$

Nótese que este funcional es *local* en el sentido de que sólo depende de las densidades de espín ρ_α y ρ_β . Obviamente, este funcional falla cuando se aplica a gases de electrones uniformes, pero da una energía de correlación nula en sistemas mono-electrónicos. Además, es un funcional que tiene *consistencia de tamaño* [113]. Para átomos y moléculas, donde la suposición realizada anteriormente es razonable, se obtienen resultados bastante buenos para la energía de correlación [114, 113, 109].

El Esquema de Perdew y Zunger

Existe otro procedimiento, extensamente utilizado, para corregir la auto-correlación. Este procedimiento, debido a Perdew y Zunger [96], en vez de depender de las densidades de espín como el Stoll, Pavlidou y Preuss, *depende de los orbitales*, aunque en cierta manera es análogo.

Dado un funcional local aproximado $E_C^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$, el correspondiente funcional con corrección de auto-correlación de Perdew y Zunger [96] es

$$E_C^{\text{SIC}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_C^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] - \sum_{i=1}^N E_C^{\text{LSD}}[\rho_i, 0], \quad (\text{A.43})$$

donde ρ_i es la densidad de i-esimo orbital.

Para el funcional de intercambio, la corrección correspondiente es [96]

$$E_x^{\text{SIC}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_x^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] - \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{2} \int \frac{\rho_i(\mathbf{r})\rho_i(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_x^{\text{LSD}}[\rho_i, 0] \right\}, \quad (\text{A.44})$$

⁵ Por ejemplo, un cálculo Hartree-Fock para el estado fundamental del helio (dos orbitales con diferente espín, $\phi_{1s\alpha}$ y $\phi_{1s\beta}$) tiene una energía de correlación de -0.04204 u.a.. En cambio, para el triplete más bajo (dos orbitales con el mismo espín, $\phi_{1s\alpha}$ y $\phi_{2s\alpha}$), la energía de correlación es -0.00098 a.u.. Sin embargo, la correlación entre electrones del mismo espín no siempre es despreciable. Becke ha estimado [9] que, aunque para átomos muy ligeros es relativamente poco importante, para átomos del final del segundo periodo o más pesados, la correlación entre electrones del mismo espín puede representar alrededor de un 20 % del total.

Con estas correcciones para el intercambio y correlación⁶ se obtienen valores exactos para sistemas mono-electrónicos. Este esquema es válido para *cualquier* funcional aproximado. Ni siquiera es necesario corregir funcionales locales. Krieger y Li [56] sugieren que un funcional con corrección de gradiente generalizada (que se discutirá en la próxima sección) puede ser un punto de partida más adecuado.

Tanto los funcionales como los potenciales de intercambio y correlación dependen *explícitamente* de los orbitales, con lo que la energía no es invariante bajo transformaciones unitarias, y a cada orbital le corresponde una ecuación de Kohn y Sham distinta (y no, como en el caso habitual, la misma ecuación para todos los orbitales con idéntico espín). Por eso, Perdew ha dicho [94] que “aunque es consistente con el teorema de Hohenberg y Kohn, SIC no es una teoría Kohn-Sham”. El hecho de tener diferentes potenciales para cada orbital puede paliarse *promediando* entre todos los potenciales y tomando la media como potencial común para todos los orbitales [56]. Se han descrito procedimientos [44, 91] para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham cuando se utiliza este esquema SIC.

Cabe destacar que, mientras que el funcional de Stoll, Pavlidou y Preuss no es exacto para gases de electrones uniformes, el de Perdew y Zunger si lo es (suponiendo que el sistema sea lo bastante extenso como para que los efectos de superficie sean despreciables [94]).

Las dos correcciones son muy similares, siendo la de Stoll, Pavlidou y Preuss ligeramente mejor.

Perdew, McMullen y Zunger [95] ha comparado los dos esquemas SIC y la aproximación local con las energías de correlación experimentales de átomos altamente ionizados. Estos autores han concluido que los tres esquemas tienen un comportamiento *incorrecto* proporcional a $\ln Z$ cuando $Z \rightarrow \infty$, siendo Z la carga nuclear, comportamiento que es diferente del correspondiente a las energías de correlación experimentales, que, bien tiende a una constante, como en la serie de 2 electrones, o bien es proporcional a Z , como en la serie de 4 electrones. Sin embargo, esto no representa un problema práctico serio, puesto que la correlación no es cualitativamente muy importante en iones con una gran carga positiva. Es más importante en átomos neutros y en aniones.

A.2.3. Correcciones Dependientes del Gradiente

Desde los primeros días de la teoría del funcional de la densidad se han propuesto correcciones a la aproximación local gas de electrones, que dependen del gradiente de la densidad, para tener en cuenta la inhomogeneidad de la densidad electrónica en átomos y moléculas [55, 74]. Los resultados obtenidos con estas primeras correcciones fueron bastante pobres. Por ejemplo, el funcional de Ma y Brueckner [74], entre otros defectos [53], sobre estima la correlación en un factor de 5 [61].

⁶ La corrección total para el intercambio y correlación fue adelantada por Perdew [92]. La corrección para el intercambio fue derivada, previamente al trabajo de Perdew y Zunger, pero en un contexto X_α , por Lindgren [73].

Posteriormente, Langreth, Perdew, Mehl y colaboradores desarrollaron una *corrección de gradiente generalizada* [59, 60, 58, 47, 48]. Esta corrección fue mejorada por Perdew [93], haciendo una separación más natural entre intercambio y correlación. La deducción de los funcionales con corrección de gradiente generalizada es complicada, sobre todo desde un punto de vista químico, pues se realiza en el espacio de momentos y emplea técnicas perturbativas diagramáticas avanzadas. La separación entre intercambio y correlación no es trivial, y, además, se han encontrado incorrecciones en algunos trabajos.

Existen otros procedimientos para obtener funcionales que dependan del gradiente de la densidad que son más asequibles desde un punto de vista Químico Cuántico. Uno de ellos, el de Becke [9], emplea el familiar concepto de *hueco de correlación*.

Finalmente, el esquema más reciente para construir funcionales que dependan del gradiente de la densidad se basa en el *escalado de coordenadas*. Por ejemplo, dada una densidad $\rho(\mathbf{r})$, y un número λ , definimos la densidad escalada ρ_λ como $\rho_\lambda(\mathbf{r}) = \lambda^3 \rho(\lambda \mathbf{r})$. También podemos definir densidades con *escalado no uniforme*, es decir, cuando sólo se escala una de las coordenadas cartesianas. Surge ahora la pregunta ¿que relación guarda la correlación $E_c[\rho_\lambda]$ con respecto a la correlación $E_c[\rho]$?. Se han demostrado varias relaciones rigurosas, muchas de ellas en forma de desigualdad, para diferentes casos ($\lambda = 0$, $\lambda = \infty$, escalado no uniforme). Para más detalle, ver los trabajos de Levy y Perdew [69], Ou-Yang y Levy [87, 68] y las revisiones de Levy [65, 66, 67]. El hecho importante es que estas relaciones rigurosas ponen ciertas restricciones en la forma del funcional de energía de correlación. Las restricciones, junto con una adecuada parametrización a algunos datos experimentales, dan lugar a funcionales de correlación dependientes del gradiente de calidad apreciable. Aquí citaremos el reciente funcional de Wilson y Levy [122].

Ma y Brueckner

Unos de los primeros [74], desarrollado por series perturbativas. Presenta problemas de raíces imaginarias.

$$E_C^{MB} = \frac{1}{2} \int \frac{\epsilon_C^0(\rho)}{\left(1 - \frac{B(\rho)|\nabla\rho|^2}{0,32\epsilon_C^0(\rho)}\right)^{0,32}} d\mathbf{r} \quad (\text{A.45})$$

con

$$\epsilon_C^0(\rho) = \rho \left(0,0622(Ln\rho^{-1/3} - 0,47747) - 0,096\right) \quad (\text{A.46})$$

$$B(\rho) = 0,00847\rho^{-4/3} \quad (\text{A.47})$$

El Funcional de Perdew (P86)

La forma del funcional de Perdew [93] es, en a.u.,

$$E_C^{\text{PER}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_C^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] + \int \frac{e^{-\Phi} C(\rho) |\nabla\rho|^2}{\delta\rho^{4/3}} d\mathbf{r} \quad (\text{A.48})$$

donde

$$\Phi = 1,745\tilde{f}\frac{C(\infty)}{C(\rho)}|\nabla\rho|\rho^{-7/6} \quad (\text{A.49})$$

$$C(\rho) = 0,001667 + \frac{0,002568 + 0,023266r_s + 7,389 \cdot 10^{-6}r_s^2}{1 + 8,723r_s + 0,472r_s^2 + 0,07389r_s^3} \quad (\text{A.50})$$

$$\delta = 2^{1/3} \sqrt{\left(\frac{1+\xi}{2}\right)^{5/3} + \left(\frac{1-\xi}{2}\right)^{5/3}} \quad (\text{A.51})$$

$$r_s = \frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi(\rho_\alpha + \rho_\beta)} \right)^{1/3} \quad (\text{A.52})$$

$$\xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}, \quad (\text{A.53})$$

donde a_0 es el radio de Bohr. Este funcional debe ser usado junto con la aproximación de Perdew y Zunger [96] para $E_C^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$. El parámetro \tilde{f} de la ecuación (A.49) se ha ajustado a 0,11 para reproducir la energía de correlación exacta del átomo de neón. Señalaremos también que Perdew ha dado [93] la expresión del potencial de correlación correspondiente a este funcional.

El término dependiente del gradiente se anula para una densidad uniforme, de manera que este funcional recupera la forma local para gases de electrones uniformes, por lo que es exacto para estos sistemas. El funcional se ha probado con sistemas mono-electrónicos, dando una correlación casi nula [93], de manera que puede considerarse como un *funcional sin auto-correlación*. También proporciona buenas energías de correlación para átomos y moléculas [93, 109, 57].

El Funcional de Becke

La derivación del funcional de Becke [9] está basada en el concepto de *hueco*, un concepto familiar en Química Cuántica (ver, por ejemplo, sección 4.8 de [77], o, sección 2.4 de [89]).

Dentro de la teoría del funcional de la densidad también son útiles los huecos (de intercambio-correlación, de intercambio, y de correlación), aunque la definición es *diferente*. Esta definición requiere la llamada *conexión adiabática* [43, 59]: un Hamiltoniano \hat{H}_λ dependiente de un parámetro λ en la forma

$$\hat{H}_\lambda = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{\lambda}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} + \sum_{i=1}^N v_\lambda(\mathbf{r}_i), \quad (\text{A.54})$$

de manera que para cualquier λ en el intervalo $0 \leq \lambda \leq 1$, el Hamiltoniano \hat{H}_λ *siempre* tiene densidades de espín *idénticas* a la de nuestro sistema (que corresponde a $\lambda = 1$). Cuando $\lambda = 0$ tenemos el *sistema no interactuante*. Esta constancia de las densidades implica que el potencial externo v_λ debe depender de λ . Pues bien, en la teoría del funcional de la densidad, el *hueco de intercambio y correlación* se define como

$$h_{\text{xc}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int_0^1 h_\lambda^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\lambda, \quad (\text{A.55})$$

donde $h_{\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es el hueco de intercambio-correlación “tradicional” a que se ha aludido más arriba, correspondiente al Hamiltoniano \hat{H}_{λ} . Los símbolos σ y σ' representan las coordenadas de espín. Obsérvese que se han introducido 4 huecos dependientes del espín, $h_{\text{xc}}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, $h_{\text{xc}}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, $h_{\text{xc}}^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ y $h_{\text{xc}}^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Para una discusión más extensa, ver el libro de Parr y Yang, sección 8.5 de [89]. Aquí nos limitaremos a subrayar los aspectos esenciales para la derivación del funcional de Becke, que pueden resumirse en los siguientes:

- La energía de intercambio y correlación puede expresarse en función del hueco de intercambio y correlación de la siguiente forma [43, 59],

$$E_{\text{xc}} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \iint \frac{\rho_{\sigma}(\mathbf{r}_1) h_{\text{xc}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (\text{A.56})$$

- El hueco de intercambio y correlación puede descomponerse en un *hueco de intercambio* y un *hueco de correlación*,

$$h_{\text{xc}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h_{\text{x}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + h_{\text{c}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (\text{A.57})$$

de manera que la energía de intercambio y la energía de correlación pueden expresarse respectivamente en función de estos huecos como

$$E_{\text{x}} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \iint \frac{\rho_{\sigma}(\mathbf{r}_1) h_{\text{x}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (\text{A.58})$$

y

$$E_{\text{c}} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \iint \frac{\rho_{\sigma}(\mathbf{r}_1) h_{\text{c}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{A.59})$$

- La expresión de los huecos de intercambio se conoce exactamente,

$$h_{\text{x}}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{|\gamma_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{\rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1)} \quad (\text{A.60})$$

$$h_{\text{x}}^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{|\gamma_{\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{\rho_{\beta}(\mathbf{r}_1)} \quad (\text{A.61})$$

$$h_{\text{x}}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0 \quad (\text{A.62})$$

$$h_{\text{x}}^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0, \quad (\text{A.63})$$

donde γ_{α} y γ_{β} son las matrices densidad de primer orden *construidas con los orbitales de Kohn y Sham*⁷.

⁷ Obsérvese que el empleo de los orbitales de Kohn y Sham en vez de los orbitales Hartree-Fock para construir el hueco de intercambio implica que se está utilizando una definición de intercambio diferente de la definición de intercambio Hartree-Fock. La diferencia entre las dos definiciones es esta última utiliza los orbitales que dan lugar al determinante con menor energía total (los orbitales Hartree-Fock), mientras que la primera emplea los orbitales que dan lugar a la mínima energía cinética. Para más detalles ver [111, 58, 90, 70].

- Los anteriores huecos de intercambio son independientes del parámetro adiabático λ , así que podemos emplearlos para definir un *hueco de correlación dependiente de λ* ,

$$h_{c,\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h_{\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - h_{\mathbf{x}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (\text{A.64})$$

Obviamente, podemos expresar el hueco $h_{\mathbf{c}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ en función del hueco $h_{c,\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, análogamente a como se hizo en la ecuación (A.55) para el hueco de intercambio y correlación,

$$h_{\mathbf{c}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int_0^1 h_{c,\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\lambda. \quad (\text{A.65})$$

- Es bien sabido [43] que sólo el promedio esférico de un hueco alrededor del electrón de referencia situado en \mathbf{r}_1 contribuye a la energía. Denotaremos por $h_{c,\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, s)$ al *promedio esférico* del hueco $h_{c,\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ cuando el electrón de referencia está en \mathbf{r}_1 , y el segundo electrón se encuentra situado en una esfera de radio s centrada en \mathbf{r}_1 . Obsérvese que la notación empleada distingue entre huecos promediados esféricamente y huecos sin promediar únicamente por los argumentos, (\mathbf{r}_1, s) y $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ respectivamente. Análogas definiciones se aplican a los restantes huecos.
- Los huecos, promediados o no, deben cumplir unas “reglas de integración” (o “sum rules”)⁸,

$$\int h_{\lambda}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, s) ds = \int h_{\lambda}^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, s) ds = -1 \quad (\text{A.66})$$

$$\int h_{\lambda}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, s) ds = \int h_{\lambda}^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1, s) ds = 0 \quad (\text{A.67})$$

$$\int h_{\mathbf{x}}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, s) ds = \int h_{\mathbf{x}}^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, s) ds = -1 \quad (\text{A.68})$$

$$\int h_{\mathbf{x}}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, s) ds = \int h_{\mathbf{x}}^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1, s) ds = 0 \quad (\text{A.69})$$

$$\int h_{c,\lambda}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, s) ds = \int h_{c,\lambda}^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, s) ds = 0 \quad (\text{A.70})$$

$$\int h_{c,\lambda}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, s) ds = \int h_{c,\lambda}^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1, s) ds = 0. \quad (\text{A.71})$$

El funcional de energía de correlación de Becke [9] se basa en suponer un modelo para los huecos de correlación $h_{c,\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, s)$ que sea consistente con las siguientes restricciones:

- Las condiciones de cúspide de la matriz densidad de segundo orden correspondientes al Hamiltoniano \hat{H}_{λ} [88, 9].
- La expansión de Taylor en la coordenada s del hueco de intercambio esféricamente promediado, $h_{\mathbf{x}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, s)$, que ha sido calculada por Becke en un trabajo previo [7].

⁸ El hecho de que la aproximación local gas de electrones cumpla estas “reglas de integración”, junto con que sólo el promedio esférico de cada hueco contribuye a su correspondiente energía, ha sido esgrimido como la causa de que la aproximación local dé unos resultados mejores que los esperados. Los huecos de un sistema real y de un gas de electrones pueden ser muy diferentes entre sí, pero su promedio esférico es mucho más parecido [89, sección 8.5].

- Las reglas de integración (A.70) y (A.71).

El modelo propuesto depende de un parámetro, la *longitud de correlación* $z_{\sigma\sigma'}$, que es la distancia a la que el hueco $h_{C,\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, s)$ se anula (necesariamente debe existir al menos un punto donde el hueco se anule, debido a que su integral es cero). Se asume que las longitudes $z_{\sigma\sigma'}$ son independientes de λ .

Una vez que se tiene un modelo para los huecos $h_{C,\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, s)$, se integra sobre λ y sobre s para obtener la energía de correlación,

$$E_C = \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \int \int \int_0^1 \frac{\rho_\sigma(\mathbf{r}_1) h_{C,\lambda}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, s)}{s} d\mathbf{r}_1 ds d\lambda. \quad (\text{A.72})$$

El resultado obtenido, después de esta integración, constituye el funcional de Becke (en a.u.)

$$\begin{aligned} E_C^{\text{BEC}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] &= -0,8 \int \rho_\alpha \rho_\beta z_{\alpha\beta}^2 \left[1 - \frac{\ln(1 + z_{\alpha\beta})}{z_{\alpha\beta}} \right] d\mathbf{r} \\ &- 0,01 \int \rho_\alpha D_\alpha z_{\alpha\alpha}^4 \left[1 - \frac{2}{z_{\alpha\alpha}} \ln \left(1 + \frac{z_{\alpha\alpha}}{2} \right) \right] d\mathbf{r} \\ &- 0,01 \int \rho_\beta D_\beta z_{\beta\beta}^4 \left[1 - \frac{2}{z_{\beta\beta}} \ln \left(1 + \frac{z_{\beta\beta}}{2} \right) \right] d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (\text{A.73})$$

con

$$D_\alpha = \sum_{i\alpha} |\nabla \phi_{i\alpha}|^2 - \frac{(\nabla \rho_\alpha)^2}{4\rho_\alpha} \quad (\text{A.74})$$

$$D_\beta = \sum_{i\beta} |\nabla \phi_{i\beta}|^2 - \frac{(\nabla \rho_\beta)^2}{4\rho_\beta}, \quad (\text{A.75})$$

donde $\phi_{i\alpha}$ y $\phi_{i\beta}$ representan respectivamente orbitales de Kohn y Sham con espín α y β ⁹.

Finalmente, falta determinar las longitudes de correlación $z_{\alpha\beta}$, $z_{\alpha\alpha}$ y $z_{\beta\beta}$. Becke supuso que la longitud $z_{\sigma\sigma'}$ es proporcional a la suma de los radios del hueco de intercambio (o de Fermi) para electrones de espín σ y σ' , es decir,

$$z_{\sigma\sigma'} = c_{\sigma\sigma'} (R_F^\sigma + R_F^{\sigma'}) \quad (\text{A.76})$$

A continuación se da una definición precisa de radio del hueco de Fermi. De las propiedades resumidas anteriormente, se deduce que el intercambio puede escribirse como

$$E_x = -\frac{1}{2} \int \rho_\alpha \langle s_\alpha^{-1} \rangle d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int \rho_\beta \langle s_\beta^{-1} \rangle d\mathbf{r}, \quad (\text{A.77})$$

donde $\langle s_\sigma^{-1} \rangle$ es la *media del inverso del radio* del hueco de Fermi $|h_x^{\sigma\sigma}|$ en el punto de referencia \mathbf{r} ,

$$\langle s_\sigma^{-1} \rangle = \int \frac{1}{s} |h_x^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}, s)| ds. \quad (\text{A.78})$$

⁹ En la práctica, se suelen emplear los orbitales Hartree-Fock en vez de los de Kohn y Sham, cambio que introduce un error despreciable [78].

Esta interpretación sugiere la siguiente definición para el radio de Fermi R_F^σ ,

$$R_F^\sigma = \frac{1}{\langle s_\sigma^{-1} \rangle}. \quad (\text{A.79})$$

Ahora, suponiendo que tengamos un funcional de intercambio aproximado que se exprese como

$$E_x[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho_\alpha \epsilon_x^\alpha d\mathbf{r} + \int \rho_\beta \epsilon_x^\beta d\mathbf{r}, \quad (\text{A.80})$$

podemos, tras comparar con (A.77), expresar los radios de Fermi de la siguiente forma,

$$R_F^\alpha = -\frac{1}{2\epsilon_x^\alpha} \quad (\text{A.81})$$

$$R_F^\beta = -\frac{1}{2\epsilon_x^\beta}. \quad (\text{A.82})$$

En principio puede utilizarse cualquier funcional de intercambio. Becke a particularizado empleando un funcional que propuso él mismo en un trabajo anterior [8], con lo que los radios se expresan (en a.u.) como

$$R_F^\alpha = \frac{1}{3 \left(\frac{3}{4\pi} \rho_\alpha \right)^{1/3} + 2a \frac{(\nabla \rho_\alpha)^2}{\rho_\alpha^{4/3}} \left[1 + b \frac{(\nabla \rho_\alpha)^2}{\rho_\alpha^{8/3}} \right]^{-4/5}}, \quad (\text{A.83})$$

$$R_F^\beta = \frac{1}{3 \left(\frac{3}{4\pi} \rho_\beta \right)^{1/3} + 2a \frac{(\nabla \rho_\beta)^2}{\rho_\beta^{4/3}} \left[1 + b \frac{(\nabla \rho_\beta)^2}{\rho_\beta^{8/3}} \right]^{-4/5}}, \quad (\text{A.84})$$

con $a = 0,00375$ y $b = 0,007$.

Finalmente, los valores de las constantes de proporcionalidad entre las longitudes de correlación y los radios de Fermi se ajustan empíricamente para reproducir las energías de correlación de los átomos de helio y neón, siendo sus valores

$$c_{\alpha\beta} = c_{\beta\alpha} = 0,63, \quad (\text{A.85})$$

$$c_{\alpha\alpha} = c_{\beta\beta} = 0,96. \quad (\text{A.86})$$

Las energías de correlación obtenidas con este funcional son similares a las obtenidas con el funcional de Perdew [93]. Para aplicaciones del funcional de Becke en átomos y moléculas, ver el trabajo de Miehlich y colaboradores [78]. Para el comportamiento del funcional de Becke ante el escalado de coordenadas, ver el trabajo de Wilson y Levy [122] y Levy [67]

El Funcional de Wilson y Levy

La expresión del funcional de Wilson y Levy [122] es (en a.u.)

$$E_C^{\text{WL}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \frac{(a\rho + b|\nabla\rho|\rho^{-1/3})\sqrt{1-\xi^2}}{c + d(|\nabla\rho_\alpha|\rho_\alpha^{-4/3} + |\nabla\rho_\beta|\rho_\beta^{-4/3}) + r_s} d\mathbf{r}, \quad (\text{A.87})$$

siendo $a = -0,74860$, $b = 0,06001$, $c = 3,60073$, $d = 0,90000$, y

$$\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta \quad (\text{A.88})$$

$$r_s = \frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi(\rho_\alpha + \rho_\beta)} \right)^{1/3} \quad (\text{A.89})$$

$$\xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}, \quad (\text{A.90})$$

donde a_0 es el radio de Bohr.

El Funcional de Lee-Yang-Parr (LYP)

Lee, Yang y Parr[62], utilizan el funcional de Colle y Salvetti, que después veremos, para transformarle en un auténtico funcional de la densidad. Consideran el término de energía cinética de "Weizsacker" para transformar los el funcional de C.S. en el caso Hartree-Fock, llegando a dos expresiones, para capa cerrada y abierta respectivamente:

$$E_c = -a \int \frac{1}{1 + d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[C_F \rho^{5/3} - 2t_w + \left(\frac{1}{9}t_w + \frac{1}{18}\nabla^2\rho \right) \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\} d\mathbf{r}, \quad (\text{A.91})$$

$$E_c = -a \int \frac{\gamma(\mathbf{r})}{1 + d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + 2b\rho^{-5/3} \left[2^{2/3}C_F\rho_\alpha^{8/3} + 2^{2/3}C_F\rho_\beta^{8/3} - \rho t_w + \frac{1}{9}(\rho_\alpha t_w^\alpha + \rho_\beta t_w^\beta) + \frac{1}{18}(\rho_\alpha \nabla^2\rho_\alpha + \rho_{\beta\text{eta}} \nabla^2\rho_{\beta\text{eta}}) \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\} d\mathbf{r}, \quad (\text{A.92})$$

donde $a = 0,04918$, $b = 0,132$, $c = 0,2533$ y $d = 0,349$

$$t_w = \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} - \frac{1}{8} \nabla^2\rho \quad (\text{A.93})$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2,871234 \quad (\text{A.94})$$

$$\gamma(\mathbf{r}) = 2 \left[1 - \frac{\rho_\alpha^2(\mathbf{r}) + \rho_\beta^2(\mathbf{r})}{\rho^2(\mathbf{r})} \right] \quad (\text{A.95})$$

Funcional de Perdew y Wang 91 (PW91)

Junto a su potencial de intercambi tienen el de correlación [99, 98]

$$E_c^{\text{PW91}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c^{\text{PW91}}(r_s(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r}), t(\mathbf{r})) d^3r, \quad (\text{A.96})$$

where $t = |\nabla\rho| / (2gk_s\rho)$ with $g = ((1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}) / 2$, $k_s = \sqrt{(4/\pi) k_F}$, and $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$, and

$$\varepsilon_c^{\text{PW91}}(r_s, \zeta, t) = \varepsilon_c^{\text{PW92}}(r_s, \zeta) + H_0(r_s, \zeta, t) + H_1(r_s, \zeta, t). \quad (\text{A.97})$$

In Eq. (A.97), $\varepsilon_c^{\text{PW92}}(r_s, \zeta)$ is the local part [99]. $H_0(r_s, \zeta, t)$ is given by

$$H_0(r_s, \zeta, t) = \frac{g^3 \beta^2}{2\alpha} \ln \left(1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right), \quad (\text{A.98})$$

where $\alpha = 0,09$, $\beta = \nu C_c(0)$ with $\nu = (16/\pi)(3\pi^2)^{1/3}$ and $C_c(0) = 0,004235$, and

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{e^{-2\alpha\varepsilon_c^{\text{PW92}}/(g^3\beta^2)} - 1}. \quad (\text{A.99})$$

$H_1(r_s, \zeta, t)$ is given by

$$H_1(r_s, \zeta, t) = \nu \left(C_c(r_s) - C_c(0) - \frac{3}{7}c_x \right) g^3 t^2 e^{-100g^4(k_s^2/k_F^2)t^2}, \quad (\text{A.100})$$

where $c_x = -0,001667$ and

$$C_c(r_s) = \frac{0,002568 + 0,023266r_s + 7,389 \cdot 10^{-6}r_s^2}{1 + 8,723r_s + 0,472r_s^2 + 0,07389r_s^3} + 0,001667. \quad (\text{A.101})$$

Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE)

Su expresión [49, 97] es la siguiente:

$$E_c^{\text{PBE}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c^{\text{PBE}}(r_s(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r}), t(\mathbf{r})) d^3r, \quad (\text{A.102})$$

where $t = |\nabla\rho| / (2gk_s\rho)$ with $g = ((1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}) / 2$, $k_s = \sqrt{(4/\pi)k_F}$, and $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$, and

$$\varepsilon_c^{\text{PBE}}(r_s, \zeta, t) = \varepsilon_c^{\text{PW92}}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t). \quad (\text{A.103})$$

In Eq. (A.103), $\varepsilon_c^{\text{PW92}}(r_s, \zeta)$ is the local part [99] and

$$H(r_s, \zeta, t) = \gamma g^3 \ln \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right), \quad (\text{A.104})$$

where $\beta = 0,066725$, $\gamma = (1 - \ln 2) / \pi^2$, and

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{e^{-\varepsilon_c^{\text{PW92}}/(\gamma g^3)} - 1}. \quad (\text{A.105})$$

Funcional de Xu and Goddard III [123]:

$E_c^{\text{xPBE}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$, igual que el $E_c^{\text{PBE}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$, pero con $\beta = 0,089809$ and $\gamma = 0,020434$.

Funcional (B96)

A.2.4. Funcionales Meta-GGA

Funcional de Tao, Perdew, Staroverov y Scuseria (TPSS)

[116]

$$E_c^{\text{TPSS}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int f_c^{\text{TPSS}}(\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r}), |\nabla \rho_\uparrow(\mathbf{r})|, |\nabla \rho_\downarrow(\mathbf{r})|, t_\uparrow(\mathbf{r}), t_\downarrow(\mathbf{r})) d^3r, \quad (\text{A.106})$$

where

$$f_c^{\text{TPSS}} = \rho \varepsilon_c^{\text{revPKZB}} \left(1 + 2,8 \left(\frac{t^{\text{W}}}{t} \right)^3 \varepsilon_c^{\text{revPKZB}} \right). \quad (\text{A.107})$$

In Eq. (A.107), $t = (1/2) \sum_{i=1}^N \nabla \psi_i^* \cdot \nabla \psi_i$, $t^{\text{W}} = (1/8) |\nabla \rho|^2 / \rho$, and

$$\varepsilon_c^{\text{revPKZB}} = \varepsilon_c^{\text{PBE}} \left(1 + C(\zeta, \xi) \left(\frac{t^{\text{W}}}{t} \right)^2 \right) - (1 + C(\zeta, \xi)) \left(\frac{t^{\text{W}}}{t} \right)^2 \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \frac{\rho_\sigma}{\rho} \tilde{\varepsilon}_{c, \sigma}, \quad (\text{A.108})$$

where $\varepsilon_c^{\text{PBE}}$ is Eq. (A.103),

$$C(\zeta, \xi) = \frac{0,53 + 0,87\zeta^2 + 0,50\zeta^4 + 2,26\zeta^6}{\left(1 + \frac{1}{2}\xi^2 \left((1 + \zeta)^{-4/3} + (1 - \zeta)^{-4/3} \right) \right)^4}, \quad (\text{A.109})$$

with $\xi = |\nabla \zeta| / \left(2(3\pi^2\rho)^{1/3} \right)$, and

$$\tilde{\varepsilon}_{c, \sigma} = \max \left(\varepsilon_c^{\text{PBE}}(\rho_\sigma, 0, |\nabla \rho_\sigma|, 0), \varepsilon_c^{\text{PBE}}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, |\nabla \rho_\uparrow|, |\nabla \rho_\downarrow|) \right). \quad (\text{A.110})$$

A.2.5. Funcionales híbridos HF - DF

El intercambio HF viene dado por:

$$E_x^{\text{HF}}[\{\psi_i\}] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (\text{A.111})$$

Funcional B3LYP

En el Gaussian está implementada una ligera variante del funcional híbrido con tres parámetros de Becke y Lee-Yang-Parr (Becke3LYP) (A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.)

La forma genérica del funcional es la siguiente:

$$E_x(LSDA)+E_c(LSDA)+a_0*(E_x(HF)-E_x(LSDA))+a_x*\Delta-E_x(B88)+a_c*\Delta-E_c(P91)$$

Pero el funcional utilizado en el Gaussian tiene la forma:

$$(1-a_0)*E_x(LSDA)+a_0*E_x(HF)+a_x*\Delta-E_x(B88)+a_c*E_c(LYP)+(1-a_c)*E_c(VWN)$$

Donde tenemos el intercambio de Slater, el intercambio Hartree-Fock y la corrección del funcional de intercambio de Becke-88, el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr y el funcional local de correlación de Vosko, Wilk y Nusair, respectivamente.

Notar que el funcional e correlación de LYP incluye el VWN como local.

Los valores de los coeficientes determinados por Becke son:

$$a_0 = 0,20 \quad a_x = 0,72 \quad a_c = 0,81$$

Las citas relevantes son:

A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.

C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.

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

Esto está indicado en la documentación del GAMESS:

Note that B3LYP in GAMESS is based in part on the VWN5 correlation functional. Since there are five formulae in the VWN paper for local correlation, other programs may use other formulae, and therefore generate different B3LYP energies. For example, NWChem's manual says it uses the "VWN 1 functional with RPA parameters as opposed to the prescribed Monte Carlo parameters":

```

B3LYP Method XC Potential
Hartree-Fock (Exact) Exchange 0.200
Slater Exchange Functional 0.800 local
Becke 1988 Exchange Functional 0.720 non-local
Lee-Yang-Parr Correlation Functional 0.810
VWN I RPA Correlation Functional 0.190 local

```

but NWChem can be made to use the VWN5 formula by:

```
xc Hfexch 0.20 slater 0.80 becke88 nonlocal 0.72 lyp 0.81 vwn_5 0.19
```

If you use some other program, its B3LYP energy will be different from GAMESS if it does not employ VWN5.

El Gaussian03, utiliza la misma expresión que el NWChem.

Funcionales BHandH y BHandHLYP

Los funcionales que en el Gaussian 92/DFT se emplean al utilizar estas claves son:

$$BHandH : 0,5 * E_x(LSDA) + 0,5 * E_x(HF) + E_c(LYP)$$

$$BHandHLYP : 0,5 * E_x(LSDA) + 0,5 * E_x(HF) + 0,5 * \Delta - E_x(B88) + E_c(LYP)$$

Pero esto no sigue así en los restantes Gaussian, ni coincide con los propuestos por Becke en 1993, hay que ver las opciones del Gaussian que utilizas en cada momento.

Ahora, para el G92/DFT, un funcional se puede expresar como:

$$P_2 * E_x(HF) + P_1 * (P_4 * E_x(local) + P_3 * E_x(non-local)) + P_6 * E_c(local) + P_5 * E_c(non-local)$$

Por ejemplo, la ruta para generar el funcional de Becke tipo "half-and-half" seria:

| | |
|---------------------------|-----------|
| # LSDA I0p(5/45=10000500) | P1 and P2 |
| # I0p(5/46=00000500) | P3 and P4 |
| # I0p(5/47=00000500) | P5 and P6 |

donde $P_1 = 1,0$, $P_2 = 0,5$, $P_3 = P_5 = 0$. y $P_4 = P_6 = 0,5$

Como referencia para los métodos "half-and-half" ver:

A. D. Becke, "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories," J. Chem. Phys. 98, 1372 (1993).

Funcional híbrido de Adamo y Barone [2]

$$E_{xc}^{PBE0}[\{\psi_i\}] = E_{xc}^{PBE}[\rho] + \frac{1}{4} \left(E_x^{HF}[\{\psi_i\}] - E_x^{PBE}[\rho] \right), \quad (A.112)$$

donde $E_x^{PBE}[\rho]$ y $E_c^{PBE}[\rho]$ vienen dadas por las Eqs. (A.16) y (A.102), respectivamente.

A.2.6. Funcionales para Densidades multireferenciales

Si definimos el funcional de *energía de correlación multireferencial* o *CI*, $E_{\text{C,CI}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$, como aquel que añadido a la energía total CI, da lugar a la energía total exacta. En esta sección vamos a discutir el problema de encontrar aproximaciones fiables a este funcional.

Está claro que los funcionales descritos en las secciones anteriores, tanto los locales, como las correcciones de auto-correlación y de gradiente, no pueden constituir muy buenas aproximaciones a $E_{\text{C,CI}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$. Ello es debido a que estos funcionales han sido desarrollados dentro de la definición de energía Hartree-Fock¹⁰, con lo que, si se utilizaran para aproximar $E_{\text{C,CI}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$, darían lugar a una sobrevaloración de $E_{\text{C,CI}}$, o *doble cuenta de la energía de correlación*: la correlación extra incluida en la energía CI es contada de nuevo al calcular el funcional $E_{\text{C,CI}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$.

Otro inconveniente del empleo de estos funcionales para aproximar a $E_{\text{C,CI}}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ es que la descripción obtenida con ellos ya no tendría consistencia de tamaño, aunque la función de onda CI de partida si la tuviera. Tomemos por ejemplo una función de onda GVB [11]. Como el método GVB puede dar lugar a estados con la simetría de spin correcta, tendríamos que *las densidades de espín serían diferentes* para un sistema cuasi-disociado (con los átomos a una gran distancia) y para la suma de los átomos componentes aislados (con los átomos en la misma posición que en el caso anterior, pero sin interacción entre ellos). Como estos funcionales dependen en general de las densidades de espín, ello daría lugar a diferentes estimaciones de la energía de correlación para el sistema cuasi-disociado y para la suma de componentes aislados.

Recientemente se ha propuesto [84] una forma simple de transformar estos funcionales para que eviten la doble cuenta de la energía de correlación. Es bien sabido [77] que las densidades de espín Hartree-Fock ρ_α y ρ_β cumplen las siguientes relaciones

$$\rho(\mathbf{R}) = \rho_\alpha(\mathbf{R}) + \rho_\beta(\mathbf{R}) \quad (\text{A.113})$$

$$\Gamma(\mathbf{R}) = 2\rho_\alpha(\mathbf{R})\rho_\beta(\mathbf{R}), \quad (\text{A.114})$$

donde $\Gamma(\mathbf{R})$ es la parte diagonal de la matriz reducida de segundo orden cuando ambos electrones se encuentran en la misma posición \mathbf{R} . De estas relaciones podemos despejar las cantidades ρ_α y ρ_β en función de $\rho(\mathbf{R})$ y $\Gamma(\mathbf{R})$ para obtener

$$\rho_\alpha(\mathbf{R}) = \frac{\rho(\mathbf{R}) + \sqrt{\rho(\mathbf{R})^2 - 2\Gamma(\mathbf{R})}}{2} \quad (\text{A.115})$$

$$\rho_\beta(\mathbf{R}) = \frac{\rho(\mathbf{R}) - \sqrt{\rho(\mathbf{R})^2 - 2\Gamma(\mathbf{R})}}{2}. \quad (\text{A.116})$$

Estas últimas relaciones sólo son ciertas para el caso Hartree-Fock. Pues bien, el procedimiento de Moscardó y SanFabián [84] para evitar la doble cuenta de la energía

¹⁰ Estos funcionales se parametrizan para reproducir *exactamente* la energía de correlación Hartree-Fock (en el sentido de diferencia entre las energías totales exacta y Hartree-Fock) para ciertos sistemas. Por ejemplo, un funcional local gas de electrones reproduce el gas de electrones, el funcional de corrección de gradiente de Perdew reproduce el átomo de argón, el de Becke los átomos de helio y neón.

de correlación consiste simplemente en reemplazar, en cualquier funcional dependiente de las densidades de espín, los valores de ρ_α y ρ_β por las ecuaciones (A.115) y (A.116). El procedimiento mejora considerablemente el comportamiento de estos funcionales cuando se emplea con densidades CI.

A lo largo de los años, se han propuesto cierto número de funcionales de energía de correlación desarrollados de acuerdo con la definición de energía de correlación CI. Por ejemplo, los trabajos de Lie-Clementi [71, 72], Savin [106, 107], Colle-Salvetti [23, 24], Gritsenko y colaboradores [38, 39], o Moscardó-SanFabián [83]. Un resumen interesante de Savin ha sido publicado recientemente [108]. Aquí vamos a revisar brevemente algunos funcionales, concretamente los de Lie-Clementi, Colle-Salvetti y Moscardó-SanFabián.

El Funcional de Lie y Clementi

El funcional de Lie y Clementi [71, 72] puede considerarse un funcional semi-empírico, más que deducido a partir de un modelo de la densidad o de la función de onda. En palabras de sus autores [71]:

“En el estudio de un funcional de la densidad hay principalmente dos caminos disponibles: bien uno reinvestiga la *derivación formal* del funcional, o bien uno testea un funcional dado (comparando su validez con datos experimentales) y lo modifica empíricamente, si es necesario. Hemos elegido esta segunda alternativa.”

Lie y Clementi tomaron un funcional local previo de Gombas [36, 37],

$$E_C^{\text{LC}}[\rho] = \int \left[a_1 \frac{\rho^{1/3}}{a_2 + \rho^{1/3}} + b_1 \ln(1 + b_2 \rho^{1/3}) \right] \rho \, d\mathbf{r} , \quad (\text{A.117})$$

y reemplazaron la densidad ρ por una densidad modificada ρ_m que depende de la densidades de los orbitales naturales ρ_i y de los correspondientes números de ocupación n_i ,

$$\rho_m = \sum_i n_i e^{-(2-n_i)^2/2} \rho_i \quad (\text{A.118})$$

Como consecuencia, un orbital “solitario”, con número de ocupación unidad ($n_i = 1$) no contribuye a la energía de correlación tanto como un electrón apareado ($n_i = 2$), de manera que, de alguna forma, se evita la doble cuenta de la energía de correlación (recordemos que para un función de onda CI, los orbitales naturales tienen números de ocupación menores que 2). Además, como este funcional no depende de las densidades de espín, tiene *consistencia de tamaño*. Finalmente, las constantes de la ecuación (A.117) se reparametrizaron empíricamente a los valores $a_1 = b_1 = 0,02096$, $a_2 = 1,2$ y $b_2 = 2,39$ (en a.u.).

Lie y Clementi utilizaron este funcional $E_C^{\text{LC}}[\rho_m]$ para corregir curvas de energía potencial MCSCF de hidruros [71] y dímeros [72] del segundo periodo, y de estas curvas corregidas obtuvieron constantes espectroscópicas *correladas*. Para otras aplicaciones recientes de este funcional ver [104, 82, 100].

El Funcional de Colle y Salvetti

Colle y Salvetti [23, 24] escribieron la función de onda exacta del sistema como el producto de una función CI aproximada, Ψ_{CI} (que puede ser, como caso particular, un determinante Hartree-Fock) multiplicada por un factor de correlación. Después de considerable manipulación algebraica y algunas aproximaciones (para una discusión detallada ver el trabajo de San-Fabián [103]) se obtiene la siguiente expresión para la energía de correlación (en a.u.):

$$E_{\text{C}}^{\text{CS}}[\rho, \Gamma_{\text{CI}}, \Gamma_{\text{HF}}] = -0,37588\pi \int \frac{\Gamma_{\text{CI}}(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \mathbf{R}, \mathbf{R})}{(\beta + 0,8)\beta^2} \left(1 + 0,173K \frac{e^{-0,58/\beta}}{\beta^2}\right) d\mathbf{R}, \quad (\text{A.119})$$

donde K y β se definen como

$$K = \left(\frac{\nabla_{\mathbf{r}}^2 \Gamma_{\text{CI}}(\mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}, \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}; \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}, \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2})}{\Gamma_{\text{CI}}(\mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}, \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}; \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}, \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2})} \right)_{\mathbf{r}=\mathbf{0}} \quad (\text{A.120})$$

y

$$\beta = q \left[1 + \frac{\nu}{2} \left(\frac{(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \Gamma_{\text{CI}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2')}{\Gamma_{\text{CI}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2')} - \frac{(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \Gamma_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2')}{\Gamma_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2')} \right)_{\substack{\mathbf{r}_1'=\mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r}_2'=\mathbf{r}_2 \\ \mathbf{r}=\mathbf{0}}}^2 \right] \rho(\mathbf{R})^{1/3}, \quad (\text{A.121})$$

y $q = 2,29$, $\nu = 7,0$. \mathbf{R} se expresa como $(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$ y \mathbf{r} como $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$.

Esta fórmula para la energía de correlación depende de tres cantidades: la densidad ρ obtenida de Ψ_{CI} , y las matrices reducidas de segundo orden Γ_{HF} y Γ_{CI} obtenidas respectivamente a partir de Ψ_{HF} (el determinante Hartree-Fock) y de Ψ_{CI} , ambas con el spin promediado¹¹.

Cuando Ψ_{CI} es la función de onda Hartree-Fock, β se simplifica a $q\rho^{1/3}$, de manera que todo el funcional queda reducido a una fórmula mucho más simple [23] que da buenas estimaciones de la energía de correlación Hartree-Fock para un extenso conjunto de sistemas [22, 21, 80, 81, 79, 6, 76, 104, 18, 17, 105, 30]. Esta fórmula simplificada fue reparametrizada más tarde por Carravetta y Clementi [16, 20], y Lee, Yang y Parr [62] la han modificado para obtener un verdadero funcional de la densidad que depende únicamente de las densidades de spin.

Este funcional evita la doble cuenta de la correlación. Conforme se van empleando mejores Ψ_{CI} , β se hace más grande, y la ecuación (A.119) da *menos* energía de correlación. Cuando Ψ_{CI} se convierte en la función de onda exacta, Colle y Salvetti demostraron que β tenía un valor infinito en todo el espacio, de manera que no se obtiene *ninguna* energía de correlación.

Un inconveniente de este método es la gran complejidad de las expresiones para K y β . La función Ψ_{HF} se toma como determinante con mayor coeficiente (absoluto) en la expansión CI Ψ_{CI} . Esto no es rigurosamente exacto para funciones de onda GVB

¹¹ Para ambas Γ_{HF} y Γ_{CI} se ha empleado el criterio de normalización de McWeeny [75, 77].

o MCSCF, donde tal determinante no sería igual a la función de onda Hartree-Fock. Como consecuencia, en estos últimos casos, los resultados *no tendrán consistencia de tamaño*, porque la β de la molécula disociada no será $q\rho^{1/3}$, como debería ser para átomos libres. Por último, queremos resaltar que Colle y Salvetti han desarrollado recientemente [25] una nueva fórmula para su uso con funciones de onda MCSCF.

El Funcional de Moscardó y San-Fabián

El funcional de Moscardó y San-Fabián [83] también se ha derivado dentro del formalismo del factor de correlación. El funcional depende de ρ , pero, a diferencia del de Colle y Salvetti, sólo depende de la parte diagonal de $\Gamma_{\text{CI}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$:

$$E_{\text{C}}^{\text{MSF}}[\rho, \Gamma_{\text{CI}}] = (N - 1) \int \epsilon_{\text{C}}[\rho, t, \beta] d\mathbf{r} \quad (\text{A.122})$$

donde N es el número de electrones, y,

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{C}}[\rho, t, \beta] = & \frac{2\rho^2}{\pi^{1/2}\beta^4 t^{3/2}} \left\{ \phi^2 \left(\frac{\beta^2}{2a} + \frac{\alpha\beta\pi^{1/2}}{2a^{3/2}} + \frac{\alpha^2}{2a^2} \right) \right. \\ & + \phi \left[\left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right) \beta^2 + \frac{\alpha\pi^{1/2}}{2} \left(\frac{1}{b^{3/2}} - \frac{1}{a^{3/2}} \right) \beta \right] \\ & \left. - \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{2a} \right) \beta^2 \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.123})$$

$$t(\mathbf{r}) = \pi^{-1} \left[\frac{(N-1)\rho^2}{\Gamma_{\text{CI}}(\mathbf{r})} \right]^{2/3}, \quad (\text{A.124})$$

$$\phi = \frac{\sqrt{C_2^2 + 4C_1C_3} - C_2}{2C_1}, \quad (\text{A.125})$$

$$C_1 = \frac{\pi^{1/2}}{2a^{3/2}}\beta^2 + \frac{2\alpha}{a^2}\beta + \frac{3\alpha^2\pi^{1/2}}{4a^{5/2}}, \quad (\text{A.126})$$

$$C_2 = \pi^{1/2} \left(\frac{1}{b^{3/2}} - \frac{1}{a^{3/2}} \right) \beta^2 + 2\alpha \left(\frac{1}{b^2} - \frac{1}{a^2} \right) \beta, \quad (\text{A.127})$$

$$C_3 = \pi^{1/2} \left(\frac{1}{b^{3/2}} - \frac{1}{2a^{3/2}} \right) \beta^2, \quad (\text{A.128})$$

$$a = 2 + \frac{\rho^{2/3}}{t\beta^2}, \quad (\text{A.129})$$

$$b = 1 + \frac{\rho^{2/3}}{t\beta^2}, \quad (\text{A.130})$$

$$\alpha = \frac{1}{2}, \quad (\text{A.131})$$

y β se toma como en la ecuación (A.121), pero con $q = 1,8$ y $\nu = 1,5$ (hay otras opciones para β [83]). La forma de la expresión de $\epsilon_{\text{C}}[\rho, t, \beta]$ es tal que cuando Ψ_{CI} es la función de onda exacta ($\beta = \infty$), la correlación obtenida por el funcional (A.122) también es cero.

Al igual que para el funcional de Colle y Salvetti, en este caso también se ha tomado como función de onda Hartree-Fock al determinante con mayor coeficiente

(en valor absoluto) de Ψ_{CI} . Como consecuencia, cuando se utiliza con funciones de onda GVB o MCSCF, este método *tampoco tiene consistencia de tamaño*. Por otra parte, su dependencia explícita en N da lugar, incluso cuando Ψ_{CI} es la función Hartree-Fock, a una correlación para un sistema disociado que es diferente de la suma de las energías de correlación de los componentes aislados. Afortunadamente, ambos efectos tienden a cancelarse mutuamente.

Una excelente revisión del funcional de Moscardó y San-Fabián, donde se incluye un estudio compativo con otros funcionales, ha sido publicado recientemente [85].

A.3. References no incluidas:

Barth, von U., Hedin L. (1979), *Phys. Rev. A*, **20**, 1693.

Bloch F. (1929), *Z. Physik*, **57**, 545.

Gáspár R. (1954), *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.*, **3**, 263.

Fermi E. (1928), *Z. Physik*, **48**, 73.

Johnson B.G. (1995), In: *Modern Density Functional Theory – A Tool for Chemistry, Theoretical and Computational Chemistry, Volume 2*, Seminario J. and Politzer P., Editors, pp. 169 – 219, Elsevier, Amsterdam, 1995.

Johnson B.G., Gill P.M.W, Pople J.A. (1993), **J. Chem. Phys.**, **98**, 5612.

Johnson K.H. (1973) *Adv. Quant. Chem.*, **7**, 143.

Johnson K.H. (1975) *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 39.

Schwartz K. (1972), *Phys. Rev. B*, **5**, 2466.

Schwartz K. (1974), *Theor. Chim. Acta*, **34**, 225.

Slater J.C. (1951), *Phys. Rev.*, **81**, 385.

Slater J.C. (1968), *Quantum Theory of Matter*, McGraw-Hill, New York.

Slater J.C. (1974), *Quantum Theory of Molecules and Solids, Volume 4, The self-consistent field for molecules and solids*, McGraw-Hill, New York.

Thomas L.H. (1927), *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **23**, 542.

Apéndice B

Comandos UNIX de uso frecuente

on alguno los de la página web sugerida, aquí teneis una tabla con los comandos más utilizados y comunes a la mayoría de las máquinas.

| | | |
|----------------|--------------------------|--|
| exit | | salir de sesión (en rigor, cerrar shell) |
| logout | | lo mismo que <code>.exit</code> |
| Cntrl-D | | lo mismo que <code>.exit</code> |
| apropos | | Preguntar por algún concepto |
| | apropos print | |
| man | | Ayuda sobre comandos |
| | man lpr | |
| pwd | | directorio de trabajo actual ? |
| ls | | listar el contenido de un directorio |
| | ls | |
| | ls *est* | |
| | ls -a | |
| | ls -l | |
| | ls -al *.hoy | |
| | ls -F | |
| | ls /u/ls | |
| mkdir | | crear directorios |
| | mkdir Pruebas | |
| | mkdir Pruebas/UNIX | |
| | mkdir Pruebas/vi Borrame | |

| | | |
|---------------------------|---|--|
| cd | cd Pruebas cd ./UNIX cd ../vi cd /u/ls cd | cambiar de directorio |
| mv | mv resultado res.hoy | renombrar |
| ln | ln Test2.hoy T2 | dar un nombre adicional a un fichero existente |
| rm | rm test1.hoy rm -i Test2.hoy | eliminar ficheros P E L I G R O S O !!!!! |
| cp | cp /u/ls/Notas-X.txt Notas-U.txt cp /u/ls/Notas-VI.txt . | copiar |
| rmdir | rmdir Borrarme | eliminar directorios vacios |
| chmod | chmod o+w Notas-VI.txt chmod uo-w Notas-VI.txt | cambiar los modos de acceso de ficheros |
| echo | echo hola echo \$USER echo \$HOME \$SHELL \$PATH | emite un mensaje |
| find | find / -name Notas.tex -print | Buscar un fichero |
| more cat | cat test1.hoy cat > Test2.hoy Primera linea del test 2 [Enter] Segunda linea [Enter] etc [Enter] [Cntl-D] cat Test2.hoy cat test1.hoy Test2.hoy ¿resultado | mostrar el contenido de un fichero mostrar el contenido de un fichero |

| | | |
|---------------------------------|--|--|
| grep | grep 'test' Notas-UNIX.txt grep -i 'test' Notas-UNIX.txt grep -iv 'test' *UNIX.txt | extraccion selectiva de texto (muy amplio) |
| Comando > fichero | echo "f pa hoy"> test1.hoy | redirigir output a un fichero |
| Comando >> fichero | echo "frase">> resul | redirigir output a la cola de un fichero |
| Comando1 ; Comando2 | pwd ; ls | ejecutar mas de un comando por linea |
| Comando1 Comando2 | ls -F grep '/' grep '=' *.txt grep -iv 'ot' | output de Com1 es input de Com2 Que hace esto ? Y esto ? |
| passwd | | cambiar palabra clave |
| ps | | identificar los procesos corrientes |
| Cntl-V (Cntl-C) | | cancelar el proceso corriente |
| Cntl-S | | hacer una pausa en la pantalla |
| Cntl-Q | | reanudar la pantalla |
| wc fichero | | estadisticas de un fichero (lineas, palabras, caracteres) |
| df | | estado de los sistemas de ficheros |
| zcat | zcat file.tar.Z tar xvf - | Descomprimir un fichero |
| mdir | | listar el contenido de un disquette |
| mformat | | dar formato a un disquette |
| mdel fichDOS | | borrar "fichDOS" del disquete |
| mcopy -t fDOS fUNIX | | leer un fichero del disquette |
| mcopy fUNIX fDOS | | escribir un fichero en el disquette |

Apéndice C

Notas sobre el editor *vi*, *vim*, *gvim*

Hay varios tutoriales en la red, sobre *vi*, y sobre *vim*.

Durante la edición de un fichero con el editor "vi"("vim")se puede estar en dos "modos"de trabajo: **modo de inclusión de texto** y **modo de emisión de comandos**. Lo habitual es estar pasando constantemente de un modo a otro. La mayoría de los comandos se emiten con las teclas "normales", lo que hace a "vi"("vim") independiente del tipo de teclado que se use. Es frecuente que al emitir un comando se entre automáticamente en modo de texto; esto se indica mas abajo con la clave [TEXTO] tras la información del comando en cuestión.

C.1. Comandos "vi"("vim") de uso frecuente

| | |
|-----------------|--|
| ESC | Abandonar el modo de inclusión de texto para volver al modo de comandos; también se usa para cancelar comandos. (Usarlo en caso de duda) |
| Cntl-F | Avanzar una pagina hacia adelante |
| Cntl-B | Avanzar una pagina hacia atrás |
| Cntl-L | Refrescar la pantalla |
| G | Cursor al final del fichero |
| 1G | Cursor al principio del fichero |
| \$ | Cursor al final de la linea |
| 0 (cero) | Cursor al principio de la linea |

| | |
|-------------------|---|
| a | Añadir texto a continuacion del cursor [TEXT0] |
| i | Insertar texto en la posicion del cursor [TEXT0] |
| A | Añadir texto al final de la linea [TEXT0] |
| I | Insertar texto al principio de la linea [TEXT0] |
| o | Añadir una linea debajo de la del cursor [TEXT0] |
| O | Añadir una linea encima de la del cursor [TEXT0] |
| u | Deshacer el último cambio realizado |
| :red | Rehace los cambios deshechos con "u" o ":u" |
| x | Borrar un caracter (y ponerlo automaticamente en el ALMACEN) |
| D | Borrar el resto de la linea (a la derecha del cursor) |
| dw | Borrar una palabra (hasta el primer blanco a la dcha. del cursor) |
| dd | Borrar la linea entera |
| 8x | Borrar 8 caracteres |
| 2dw | Borrar 2 palabras |
| 7dd | Borrar 7 lineas |
| p | Poner el contenido del ALMACEN temporal a continuacion del cursor |
| P | Poner el contenido del ALMACEN temporal antes del cursor |
| s | Substituir un caracter por texto [TEXT0] |
| 15s | Substituir 15 caracteres por texto [TEXT0] |
| r | Substituir un solo caracter por otro nuevo, sin entrar en modo de TEXT0 |
| R | Sobreescribir [TEXT0] |
| J | Unir la linea del cursor y la siguiente |
| i[ENTER] | Romper una linea en dos |
| . | Repetir el último cambio realizado |
| yy | Poner la linea presente en el almacen temporal |
| 5yy | Poner cinco lineas en el almacen |
| :w | Guardar en el fichero que se esta editando los cambios realizados (Aconsejable ejecutarlo de vez en cuando) |
| :w! | Idem, forzandolo si fuese necesario. |
| :w Fichero | Guardar en el fichero "Fichero" |
| :wq | Guardar y salir de "vi". |
| :wq! | Idem, forzandolo si fuese necesario. |

NOTA: Cada vez que se borra texto, el texto borrado pasa a un ALMACEN temporal, de donde elimina lo que estuviese almacenado previamente.

| | |
|-----------------------|--|
| :q | Salir de "vi", si no se han realizado cambios desde la última vez que se han salvado. |
| :q! | Salir de "vi. ^{en} todo caso. No se guardan aquellos cambios que no se hayan salvado. |
| :set nu | Visualizar los numeros de las lineas |
| :set nonu | Ocultar los numeros de las lineas |
| + | Ir a la linea siguiente |
| - | Ir a la linea anterior |
| :+8 | Ir a la linea que esta 8 puestos más abajo |
| :-9 | Ir a la linea que esta 9 puestos más arriba |
| :6 | Ir a la linea numero 6 |
| ma | Marcar la linea del cursor con la etiqueta 'a'. (Sólo puede usarse una letra) |
| 'a | Ir a la linea marcada con 'a'. |
| :\$ | Ir a la última linea del fichero, "\$". |
| :P,U d | Borrar las lineas entre P y U, ambas incluidas. P y U son identificadores de lineas, es decir, numeros de lineas o etiquetas. Ejemplos: :6,'a d borrar las lineas entre la "6z la 'a' :'a,'b d borrar las lineas entre la 'a' y la "b" :'a,\$ d borrar las lineas desde 'a' hasta el final |
| :P,U w Fichero | Escribir en el fichero "Fichero" las lineas comprendidas entre P y U, ambas incluidas |
| :r Fichero | Leer el contenido del fichero "Ficheroz ponerlo a continuacion de la linea del cursor. |

| | |
|--|--|
| /texto/ ?texto? n N | Buscar, hacia adelante, la aparicion de "texto". Buscarlo hacia atras. Continuar la busqueda en la direccion elegida. Continuar la busqueda en la direccion opuesta. /i.ad/ busca iXad, donde X es cualquier caracter /i...ad/ busca iXXad, donde XX son dos caracteres cualesquiera |
| :P,U s/texto viejo/texto nuevo/ | Substituir texto desde las lineas P a U; solo la primera vez que aparezca en cada linea. Ejemplos: :1,\$ s/hola/adios/ substituir el primer "hola" de cada linea del fichero por 'adios' |
| :P,U s/texto viejo/texto nuevo/g | Substituir texto desde las lineas P a U; todas las veces que aparezca. :a,\$ s/hola/adios/g substituir todos los "hola" por 'adios' desde la linea marcada 'a' hasta el final |
| :set ic | Ignorar mayusculas/minusculas en busquedas y substituciones |
| :set noic | No ignorarlas |
| :set ai | Auto-margen: cada nueva linea aparece con el mismo margen que la linea anterior. |
| :set noai | (Util cuando se escriben ficheros FORTRAN) No auto-margen. |
| abb ABREV texto | Definicion de una abreviatura (ABREV en este caso) para "texto" |
| >> | Desplaza una linea hacia la derecha 5>> Que hace esto ? |
| << | Desplaza una linea hacia la izquierda |

Apéndice D

Edición de textos científicos y técnicos con L^AT_EX

D.1. Introducción:

La mayoría de programas de tratamiento de textos son de composición visual o WYSIWYG (What You See Is What You Get), lo que el autor escribe y ve en la pantalla del ordenador es, aproximadamente, lo que aparecerá impreso.

Son muy fáciles de aprender a usar, pero no permiten indicar el estilo en el que se quiere componer cada una de las partes de un trabajo científico, ni dan apoyo a la indicación de la estructura del trabajo: división del trabajo en apartados, la situación del resumen y de la lista de referencias, etc.

La escritura de textos científicos necesita no solo caracteres de texto y mecanismos para indicar el estilo de cada una de las partes de un escrito, sino también muchos caracteres especiales, mecanismos para escribir fórmulas matemáticas complejas, para componer tablas, para incluir referencias bibliográficas, etc. Así llegamos al desarrollo de los nombrados sistemas de composición lógica.

TeX es un sistema de composición lógica, creado por D. Knuth, que se ha convertido en lo más habitual para el tratamiento de textos académicos y científicos, sobretudo de textos que incluyen muchos elementos de notación matemática, como tesis y tesis doctorales, apuntes de asignaturas, artículos de revistas científicas, comunicaciones a congresos, libros técnicos y científicos, etc., con una calidad tipográfica comparable a la de las mejores editoriales científicas.

LaTeX es una versión de Tex creada por L. Lamport, que incluye definiciones de la estructura de los principales tipos de trabajos científicos, artículos, libros, informes de investigación, transparencias, etc., además de facilidades para programar otros tipos de estructuras.

D.2. Contenidos:

1. Introducción
2. Aspectos básicos
 - Composición de texto ordinario
 - Efectos especiales
 - Referencias cruzadas
 - Composición de textos matemáticos
 - Tratamiento de la bibliografía
 - Dibujos, figuras y tablas
3. Aspectos avanzados
 - Matemáticas superiores
 - Gráficos y colores
 - Uso de BibTex
 - Creación de un índice alfabético
 - Modificación de clases y estilos de documentos
4. Presentaciones tipo "Power Point" con \LaTeX .

Manual-pdf

Manual-html

Manuales de CervanTEX