

Funciones de base:

$$\Psi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s$$

Ψ OM, función desconocida

$\{\chi_s\}$ Funciones conocidas
Conjunto de bases, *basis set*

El éxito de los cálculos radica en la correcta elección de la base.

- Número de funciones

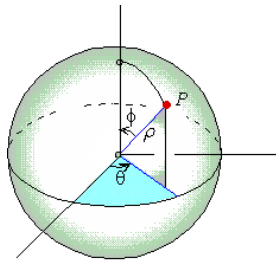
(cuanto más pequeña sea la base peor será la representación)

- Tipo de funciones de base

(cuanto mejor sea la función de base menor será el número de funciones requeridas para alcanzar el mismo nivel de precisión)

Se suelen expresar en función de los **Armónicos Esféricos**

Coordenadas Esféricas:



ρ, r : radio

ϕ : ángulo polar
(latitud)

θ : ángulo azimutal
(longitud)

$$x = r \operatorname{sen} \phi \cos \theta$$

$$y = r \operatorname{sen} \phi \operatorname{sen} \theta$$

$$z = r \cos \theta$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\phi = \arccos \left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right)$$

$$\theta = \begin{cases} \operatorname{arcsen} \left(\frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} \right) & \text{si } 0 \leq x \\ \pi - \operatorname{arcsen} \left(\frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} \right) & \text{si } x < 0 \end{cases}$$

Armónicos Esféricos: $Y_{l,m}(\theta, \phi)$

Parte angular de la solución de la **Ecuación de Laplace:**

$$\nabla^2 \Psi = 0$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_i^2} = 0$$

$$Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!}} \cdot e^{im\phi} \cdot P_{\ell}^m(\cos\theta)$$

Polinomios de Legendre:

$$P_{\ell}^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^{\ell} \ell!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \left(\frac{d}{dx}\right)^{\ell+m} (x^2-1)^{\ell}$$

$$\ell \geq 0 \quad -\ell < m < \ell$$

Y^2

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}}$$

$$Y_1^0(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos\theta$$

$$Y_1^1(\theta, \phi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin\theta e^{i\phi}$$

$$Y_2^0(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_2^1(\theta, \phi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi}$$

$$Y_2^2(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2\theta e^{2i\phi}$$

$$Y_3^0(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$$

$$Y_3^1(\theta, \phi) = -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \sin\theta (5\cos^2\theta - 1) e^{i\phi}$$

$$Y_3^2(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2\theta \cos\theta e^{2i\phi}$$

$$Y_3^3(\theta, \phi) = -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^3\theta e^{3i\phi}$$

Tipos de funciones de base:

Funciones de Slater
(STO, Slater Type Orbitals):

Funciones Gaussianas
(GTO, Gaussian Type Orbitals):

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r^2} Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

$\zeta =$ Exponente orbital

- exactas para el átomo de H
- se usan en cálculos atómicos
- forma asintótica correcta
- cúspide nuclear correcta
- integrales de 3 y 4 centros no pueden calcularse analíticamente
- Muy costoso**

- se desvanecen muy rápidamente para r grandes
- NO cúspide nuclear
- todas las integrales pueden calcularse analíticamente
- Computacionalmente eficientes**

STO:

-Base mínima (SZ): una función STO para cada capa interna y una para cada orbital atómico en la capa de valencia

-resultados cualitativos

-Doble zeta (DZ): dos funciones STO (con diferentes exponentes, ζ) para cada capa interna y una para cada orbital atómico en la capa de valencia

- 1 orb + cercano al núcleo ($> \zeta$) y uno + lejano ($< \zeta$)
- Permite > flexibilidad en la descripción de la nube electrónica
- Para átomos ligeramente negativos la densidad electrónica se expande
- Para átomos ligeramente positivos la densidad electrónica se contrae

-Valencia desdoblada (SV, split valence): 1 STO para cada capa interna y 2 para cada orbital atómico en la capa de valencia

- < # de funciones de base que DZ y \therefore cálculos más rápidos
- Calidad de resultados similar a DZ (los e⁻ internos se comportan similarmente en átomos y moléculas)

-DZ + Polarización (DZP): añade un conjunto de funciones 3d en la descripción de los átomos de la 1^{ra} y 2^{da} filas de la Tabla Periódica y un conjunto de funciones 2p a cada átomo de H.

- más flexibilidad en la forma de los orbitales
- Geometrías más adecuadas

-Difusas: Conjunto extra, con ζ muy pequeña

- Incrementa el tamaño de los orbitales
- Necesarias en sistemas con e⁻ lejanos a los núcleos: moléculas pares de e⁻ no compartidos, aniones, etc.

GTO:

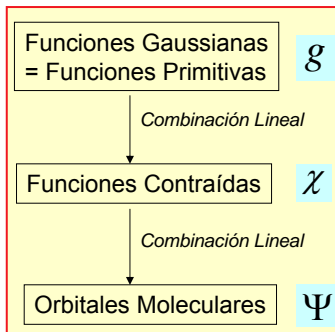
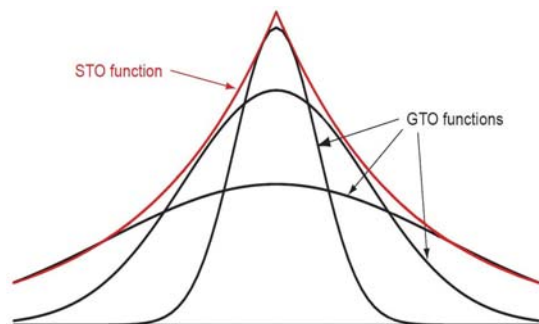
Funciones Primitivas (FP):

Cada orbital es representado por una función STO o GTO

Funciones Contraídas (FC):

Cada orbital es representado por una función que se obtiene como combinación lineal de un conjunto de PF.

$$\{FC\} \longrightarrow \text{Segmented basis sets}$$



GTO: **Bases Mínimas:**

Se usan sólo las funciones imprescindibles para representar todos los electrones del sistema.

H: una función s (1s)

Elementos del segundo período: dos funciones s (1s y 2s) y un conjunto de funciones p (px, py, pz).

Elementos del tercer período: tres funciones s (1s, 2s y 3s), y dos conjuntos de funciones p (2p y 3p).

Ej: STO-3G

$$\chi = c_1g_1 + c_2g_2 + c_3g_3$$

-1 FC para cada capa interna y 1 FC para cada orbital atómico de la capa de valencia

-Cada FC = 3 gaussianas combinadas (FP) para ajustar a un orbital tipo Slater (STO)

Los exponentes orbitales STO (ζ) se obtienen por cálculos atómicos, ajustados para un conjunto representativo de moléculas.

GTO: **Valencia desdoblada SV (bases de Pople) :**

3-21G

-cada e- de la capa interna se describe con una FC, combinación lineal de 3 FP

$$\chi = c_1g_1 + c_2g_2 + c_3g_3$$

-cada e- de la capa de valencia se describe con 2 funciones, una interna formada por combinación lineal de 2 FP y una externa = 1 FP difusa (pequeño ζ) multiplicada por un coeficiente

$$\chi = [c_1g_1 + c_2g_2] + c_3g_3 \quad (\zeta_I, \zeta_{II})$$

6-31G

-cada e- de la capa interna se describe con una FC, combinación lineal de 6 FP

$$\chi = c_1g_1 + c_2g_2 + c_3g_3 + c_4g_4 + c_5g_5 + c_6g_6$$

-cada e- de la capa de valencia se describe con 2 funciones, una interna formada por combinación lineal de 3 FP y una externa = 1 FP

$$\chi = [c_1g_1 + c_2g_2 + c_3g_3] + c_4g_4 \quad (\zeta_I, \zeta_{II})$$

GTO: **SV + Polarización:**

6-311G(d) ≡ 6-311G*

- cada e- de la capa interna se describe con una FC, combinación lineal de 6 FP
- cada e- de la capa de valencia se describe con 3 funciones, una formada por combinación lineal de 3 FP y dos = 1 FP ($\zeta_I, \zeta_{II}, \zeta_{III}$)
- A cada átomo ($\neq H$) se le añaden 6 orbitales **d** (ó 10 **f**)

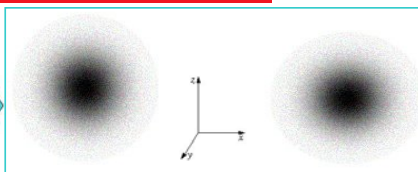
6-311G(d,p) ≡ 6-311G**

- cada e- de la capa interna se describe con una FC, combinación lineal de 6 FP
- cada e- de la capa de valencia se describe con 3 funciones, una formada por combinación lineal de 3 FP y dos = 1 FP ($\zeta_I, \zeta_{II}, \zeta_{III}$)
- A cada átomo ($\neq H$) se le añade un conjunto de orbitales **d** (ó **f**)
- A cada átomo de H se le añade un conjunto de orbitales **2p**

Ej. Añadiendo funciones 2p a la función 1s sobre un átomo de H

$$\chi = c_1 1s + c_2 2p_x + c_3 2p_y + c_4 2p_z$$

$$c_1, c_2 > 0$$
$$c_3, c_4 = 0$$



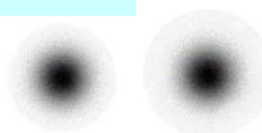
GTO: **SV + Polarización + Difusas:**

6-311G(d) ≡ 6-311+G*

- cada e- de la capa interna se describe con una FC, combinación lineal de 6 FP
- cada e- de la capa de valencia se describe con 3 funciones, una formada por combinación lineal de 3 FP y dos = 1 FP ($\zeta_I, \zeta_{II}, \zeta_{III}$)
- A cada átomo ($\neq H$) se le añade un conjunto de orbitales **d** (ó **f**)
- (át. $\neq H$) se le añade un conjunto de funciones difusas (**s, p_x, p_y, p_z**)

6-311G(d,p) ≡ 6-311++G**

- cada e- de la capa interna se describe con una FC, combinación lineal de 6 FP
- cada e- de la capa de valencia se describe con 3 funciones, una formada por combinación lineal de 3 FP y dos = 1 FP ($\zeta_I, \zeta_{II}, \zeta_{III}$)
- A cada átomo ($\neq H$) se le añade un conjunto de orbitales **d** (ó **f**)
- A cada átomo de H se le añade un conjunto de orbitales **2p**
- (át. $\neq H$) se le añade un conjunto de funciones difusas (**s, p_x, p_y, p_z**)
- (át. = H) se le añade una gaussiana difusa tipo **s**



Bases de Dunning-Huzinaga-Duijneveldt:

D95: Doble Zeta, formando las FC por combinación lineal de
9 FP s y **5 FP p**

Correlation-Consistent Basis Functions

cc-pVDZ: correlation consistent polarized Valence Doble Zeta

cc-pVTZ: triple zeta

cc-pVQZ: cuádruple zeta

cc-pV5Z: quintuple zeta

cc-pV6Z: séxtuple zeta

Las bases pueden ser aumentadas (*augmented*) por funciones difusas y se agrega el prefijo **aug** para indicarlo. Ej: **aug-cc-pVDZ**.