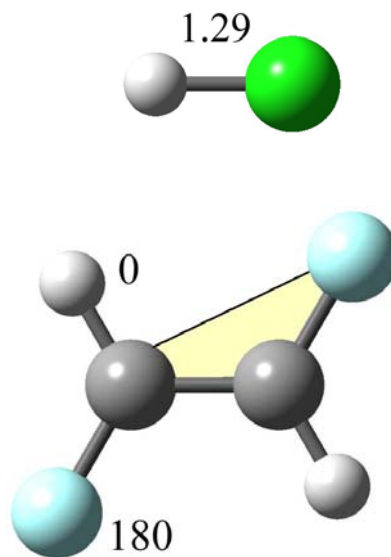
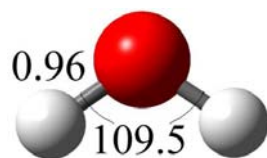


Definiendo una Molécula:

Coordenadas:

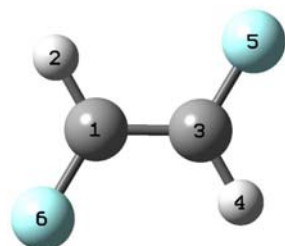
- Cartesianas (x, y, z)
- Internas (Matriz Z)
 - r (distancia de enlace)
 - a (ángulo de enlace)
 - d (ángulo dihédrico)
- Redundantes



Cartesianas

```
%chk=F2et_Z.chk
%mem=6MW
%nproc=1
# hf/3-21g
Difluoroeteno-trans
```

Atom	x	y	z
O	1		
C	0.32467534	-0.84415583	0.00000000
H	-0.74532466	-0.84415583	0.00000000
C	0.99994965	0.33082147	0.00000000
H	2.06994965	0.33082147	0.00000000
F	0.32726641	1.50129029	-0.00000000
F	0.99735857	-2.01462466	0.00000000



Matriz-Z

```
%chk=F2et_Z.chk
%mem=6MW
%nproc=1
#hf/3-21g
```

Difluoroeteno-trans

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
O	1						
C							
H	1	B1	2	A1			
C	1	B2		A2			
H	3	B3	1	A3	2		D1
F	3	B4	1	A3	2		D2
F	1	B5	3	A4	4		D3

B1	1.07000000
B2	1.35520000
B3	1.07000000
B4	1.35000000
B5	1.35000000
A1	119.88652694
A2	119.88652694
A3	120.22694612
A4	120.22694612
D1	180.00000000
D2	0.00000000
D3	0.00000000

Métodos más Comunes en Química Computacional:

- Ab-initio
- Semiempíricos
- Funcionales de la densidad (DFT)
- Mecánica Molecular
- Dinámica Molecular y Simulaciones Montecarlo

Ab-initio

- Pueden mejorarse sistemáticamente para aumentar su exactitud
- No es necesario parametrizar o calibrar con respecto al experimento
- Permite describir geometrías, propiedades, energética y reactividad
- Computacionalmente costosos
- Tratamiento estricto de la distribución electrónica por medio de la ecuación de Schrödinger:

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

$$\hat{H} = - \sum_i^{\text{Partículas}} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j}^{\text{Partículas}} \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

$$\hat{H} = + \sum_i^{\text{electrones}} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i^{\text{núcleos}} \sum_j^{\text{electrones}} \frac{Z_i}{r_{ij}} + \sum_{i < j}^{\text{electrones}} \sum \frac{1}{r_{ij}}$$

Ab-initio

Tiene en cuenta el efecto promedio de la repulsión electrónica, pero no las interacciones e⁻ - e⁻

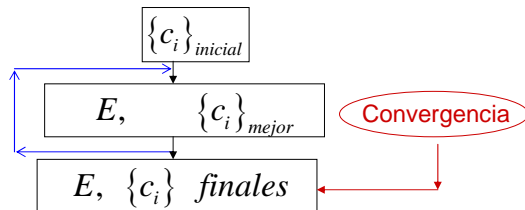
Hartree-Fock (HF):

-Central Field approximation $\sum \frac{1}{r_{ij}}$

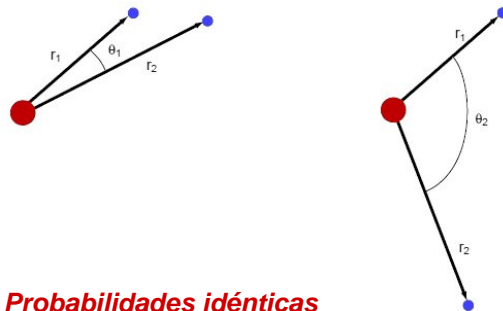
-MO-LCAO

$$\Psi = \sum_k^n c_k \chi_k = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + c_3 \chi_3 + \dots + c_n \chi_n$$

Iterativamente → Self-Consistent-Field (SCF)



HF: la probabilidad de encontrar a un electrón en una posición determinada, depende de su distancia al núcleo pero no de la distancia entre él y los otros electrones



Møller-Plesset Perturbation Theory (MPn)

Incluye la **correlación electrónica** como una perturbación a la función de onda HF

$$H = H^{(0)} + \lambda H'$$

$$\Psi = \Psi + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \lambda^4 \Psi^{(4)} + \dots$$

$$E = E + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \lambda^4 E^{(4)} + \dots$$

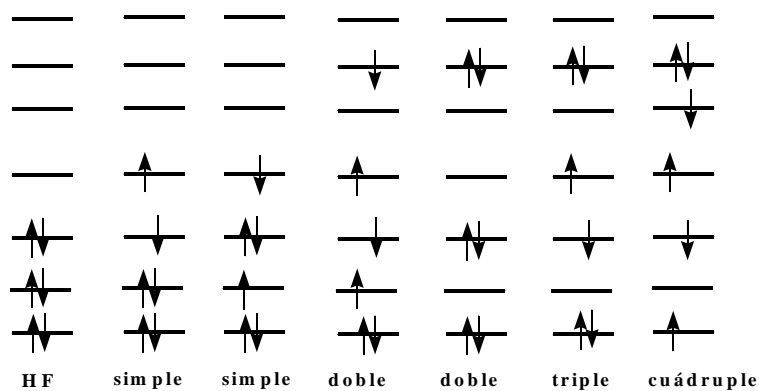
MP2

MP3

MP4

- Es el método más económico de introducir la correlación electrónica
- Buenos resultados para propiedades moleculares
- Converge en la mayoría de los casos
- Corrige de 80-90 % de la correlación electrónica para capa cerrada
- No debe usarse con bases pequeñas (< 6-31G*)
- Funciona bien para geometrías cercanas a la de equilibrio
- No se aplica a estados excitados
- Los cálculos de capa abierta pueden presentar errores de contaminación de spin
- No es variacional

Interacción de Configuraciones (CI):



N electrones, M funciones de base (M>N)

Cada uno de los posibles arreglos de los N electrones en los M orbitales recibe el nombre de **configuración electrónica**.

Interacción de Configuraciones (CI):

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \sum_{r,a} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \dots$$

↓ Estado Base
↓ Excitaciones Simples
↓ Dobles
↓ Triples

Full CI → Computacionalmente Imposible

Solución:
Truncamiento

$$\Psi_{CISD} = c_0 \Psi_0 + \sum_{r,a} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs}$$

Geometrías muy buenas incluso con bases pequeñas
Propiedades como PI, momento dipolo, etc. con buena exactitud
~ el 93 % de la E correlación
No es consistente con el tamaño

MCSCF: Multi-Configuration Self Consistent Field

Los métodos configuracionales pueden considerarse como métodos CI donde no sólo los coeficientes de la combinación lineal de determinantes de Slater se optimizan por el principio variacional, sino que en cada ciclo se optimizan los coeficientes de los orbitales moleculares individuales (en lugar de dejarlos fijos a sus valores HF como en una CI).

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \sum_{r,a} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \dots$$

$$\Psi_0 = \sum_k^n c_k \chi_k = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + c_3 \chi_3 + \dots + c_n \chi_n$$

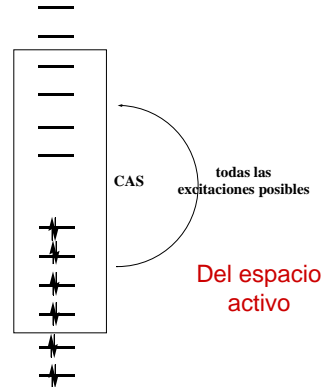
MCSCF: Multi-Configuration Self Consistent Field

CASSCF: Complete Active Space SCF

Se dividen los OM en subconjuntos dependiendo de cómo van a ser usados para construir la función de onda en:

1. Orbitales activos
2. Orbitales inactivos y
3. Orbitales externos (secundarios o virtuales)

- (1) + (2) orbitales ocupados
 - (3) Orbitales vacíos o virtuales
- (2) Se mantienen doblemente ocupados en todas las configuraciones



CC: Pares acoplados (Coupled Clusters)

Aproximación de pares electrónicos independientes (IEPA)

Calcula la energía de correlación de cada par, independientemente del resto
Reduce el problema de $N e^-$ a $N(N-1)/2$ problemas bielectrónicos

$$\Psi_{IEPA} = \Psi_0 + \sum_{r < s} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs}$$

IEPA : -Equivalente a DCI para cada par independiente
-No puede llegarse a la E correlación exacta ya que no se tiene en cuenta el acoplamiento entre los pares

CC: Introduce el acoplamiento entre pares

CC: Pares acoplados (Coupled Clusters)

$$C_{abcd}^{rstu} \cong C_{ab}^{rs} * C_{cd}^{tu} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline a \rightarrow r & a \rightarrow r \\ \hline b \rightarrow s & b \rightarrow t \\ \hline c \rightarrow t & c \rightarrow s \\ \hline d \rightarrow u & d \rightarrow u \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|} \hline |\dots abcd \dots\rangle \rightarrow |\dots rstu \dots\rangle \\ \hline |\dots abcd \dots\rangle \rightarrow |\dots rtsu \dots\rangle \\ \hline |\dots rstu \dots\rangle = -|\dots rtsu \dots\rangle \\ \hline \end{array}$$

$$C_{abcd}^{rstu} \cong C_{ab}^{rs} * C_{cd}^{tu} = C_{ab}^{rs} * C_{cd}^{tu} - \langle C_{ab}^{rs} * C_{cd}^{tu} \rangle$$

$$= C_{ab}^{rs} C_{cd}^{tu} - C_{ac}^{rs} C_{bd}^{tu} + C_{ad}^{rs} C_{bc}^{tu} - C_{ab}^{rt} C_{cd}^{su} + C_{ac}^{rt} C_{bd}^{su} - C_{ad}^{rt} C_{bc}^{su}$$

$$+ C_{ab}^{ru} C_{cd}^{st} - C_{ac}^{ru} C_{bd}^{st} + C_{ad}^{ru} C_{bc}^{st} + C_{ab}^{tu} C_{cd}^{rs} - C_{ac}^{tu} C_{bd}^{rs} + C_{ad}^{tu} C_{bc}^{rs}$$

$$- C_{ab}^{su} C_{cd}^{rt} + C_{ac}^{su} C_{bd}^{rt} - C_{ad}^{su} C_{bc}^{rt} + C_{ab}^{st} C_{cd}^{ru} - C_{ac}^{st} C_{bd}^{ru} + C_{ad}^{st} C_{bc}^{ru}$$

$$\Psi_{CC} = \Psi_0 + \sum_{r<s} C_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} C_{ab}^{rs} * C_{cd}^{tu} \Psi_{abcd}^{rstu} + \dots$$

- consistente con el tamaño
- recupera mucha energía de correlación (comparando vs. MP2)
- muy costoso (mucho más que MP2).

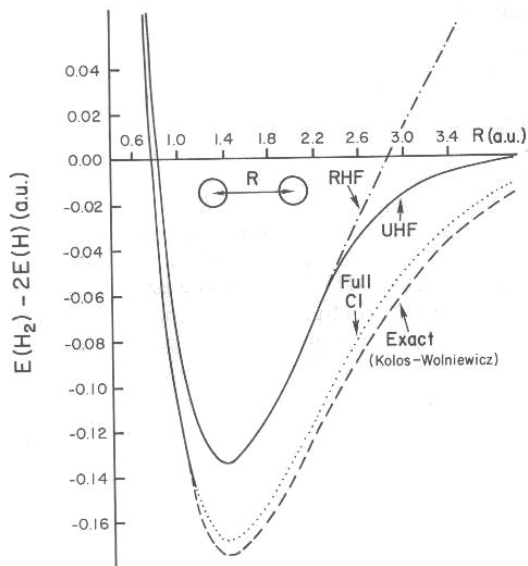


Figure 4.3 6-31G** potential energy curves for H₂.

Métodos Ab-initio:

Exactitud relativa:

$HF \ll MP2 < CISD \cong MP4 \cong CCSD < CCSD(T) < Full CI$

Fuentes de error:

1. La aproximación de Born-Oppenheimer
2. El uso de conjuntos de base incompletos
3. Correlación electrónica incompleta
4. No inclusión de efectos relativistas

Desventaja: Computacionalmente caros

Ventaja: Para moléculas muy pequeñas (<15 e-) resultados muy exactos
Para muchas moléculas de interés real, resultados de exactitud comparable al experimento