

Tipos de funciones de base:

Si las funciones STO describen mejor las características de los orbitales
Se necesita un menor número de funciones STO que de GTOs para obtener resultados de calidad similar.

¿Por qué usar funciones GTO?

En cálculos SCF se calculan $\sim k^4/8$ integrales de tipo:

$$(\mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D) = \int dr_1 dr_2 \phi_{\mu}^{A*}(r_1) \phi_{\nu}^B(r_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^{C*}(r_2) \phi_{\sigma}^D(r_2)$$

ϕ_{μ}^A Función de base centrada en el núcleo A

Evaluar las integrales bielectrónicas de cuatro centros es muy costoso computacionalmente.

Para las funciones STO no hay soluciones analíticas de las integrales de cuatro centros por lo que hay que resolverlas numéricamente

Tipos de funciones de base:

El producto de 2 GTO en diferentes centros = 1 GTO x una constante:

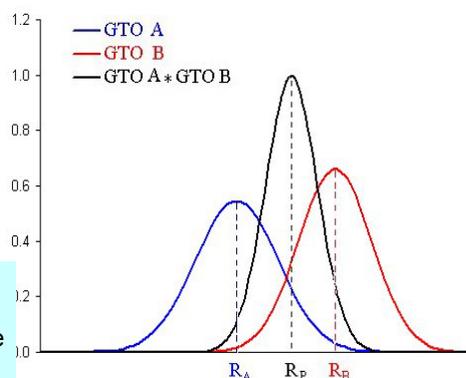
$$\phi_{\alpha, R_A}^{GTO} \phi_{\beta, R_B}^{GTO} = K_{AB} \phi_{p, R_P}^{GTO}$$

donde $p = \alpha + \beta$ $R_P = \frac{\alpha R_A + \beta R_B}{\alpha + \beta}$ $K_{AB} = \left[\frac{2\alpha\beta}{(\alpha + \beta)\pi} \right]^{3/4} e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} |R_A - R_B|^2}$

Al usar funciones GTO las integrales bielectrónicas de 4 centros se convierten en integrales bielectrónicas de 2 centros, que pueden calcularse más rápida y eficientemente.

¿Cuál escoger?

STO	GTO
Mejor descripción	Peor descripción
Computacionalmente costosas	Computacionalmente eficientes



Tipos de funciones de base:

GTOs:

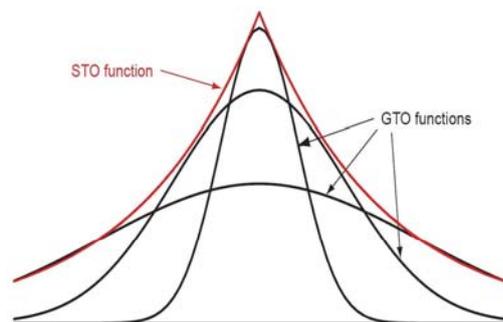
Funciones Primitivas (FP):

Cada orbital es representado por una función GTO

Funciones Contraídas (FC):

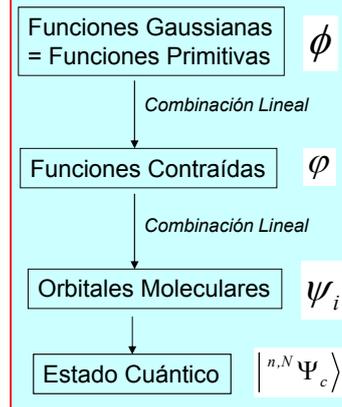
Cada orbital es representado por una función que se obtiene como combinación lineal de un conjunto de PF.

$$\phi_{n,l} = N r^{n-1} e^{-\zeta r^2}$$



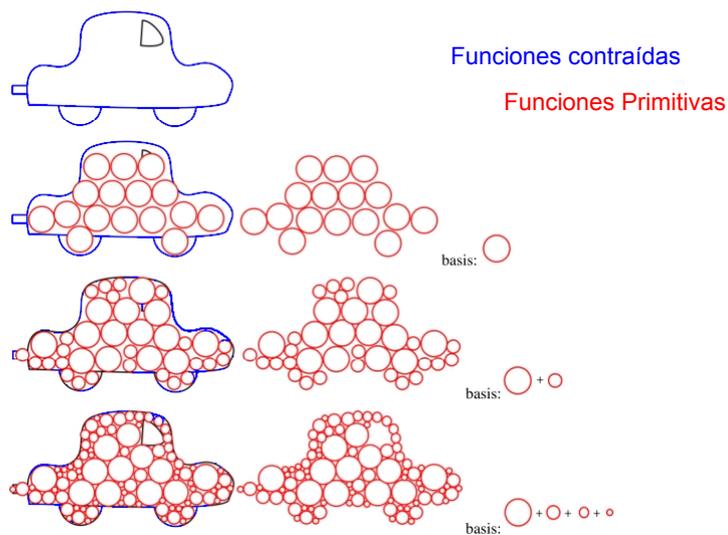
$$\varphi_{\mu}(r) = \sum_{a=1}^M c_{a\mu} \phi_a(\zeta_{a\mu}, r)$$

M = extensión de la contracción



Tipos de funciones de base:

$$\varphi_{\mu}(r) = \sum_{a=1}^M c_{a\mu} \phi_a(\zeta_{a\mu}, r)$$



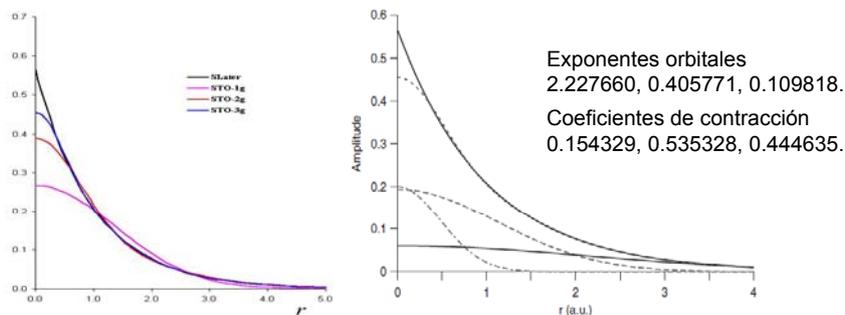
Gaussianas contraídas:

$$\varphi_{\mu}(r) = \sum_{a=1}^M c_{a\mu} \phi_a(\zeta_{a\mu}, r)$$

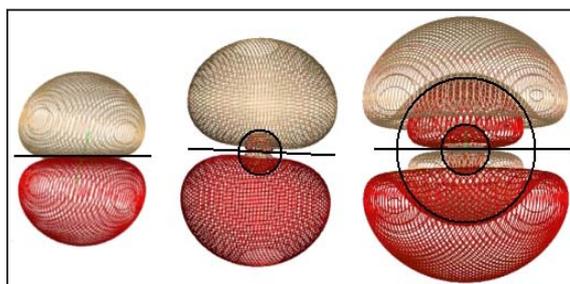
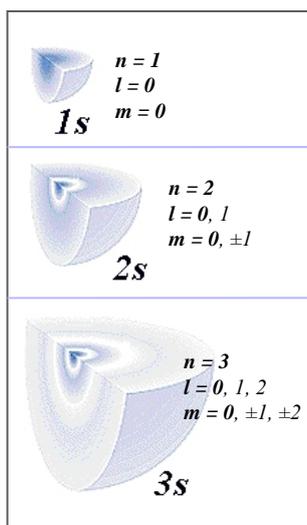
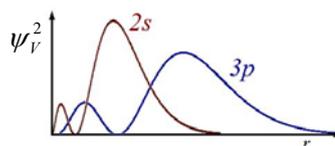
Hehre, Stewart, and Pople (1969) fueron los primeros en estimar coeficientes de contracción y exponentes óptimos para reproducir STOs con GTOs contraídas para un gran número de átomos de la Tabla Periódica.

STO-MG por 'Slater-Type Orbital approximated by M Gaussians' ($M = 2-6$)

Mientras mayor M mejor resultado pero mayor costo computacional, con STO-3G representando la combinación óptima entre velocidad y exactitud.



Las gaussianas contraídas tienen otra característica deseable: presentan comportamiento nodal adecuado. Mientras las primitivas fallan para describir nodos radiales (ej orbital 2s), como los coeficientes de las contraídas pueden tener signo positivo o negativo éste problema queda resuelto sin mayor complicación.

Forma de orbitales atómicos:**Nodos radiales**

$n=2$ $l=1$ nodos tot. = $n-l=1$ nodos no esf. = $l=1$ nodos esf. = 0	$n=3$ $l=1$ nodos tot. = $n-l=2$ nodos no esf. = $l=1$ nodos esf. = 1	$n=4$ $l=1$ nodos tot. = $n-l=3$ nodos no esf. = $l=1$ nodos esf. = 2
---	---	---

Funciones de base:GTO:Bases Mínimas:

Se usan sólo las funciones imprescindibles para representar todos los electrones del sistema (una función contraída por cada orbital atómico).

H y He: una función s (1s) (**total 1**) **1 orbital, 2 spin-orbitales**

Elementos del segundo período (Li-Ne): dos funciones s (1s y 2s) y un conjunto de 3 funciones p (px, py, pz). (**total 5**)

Elementos del tercer período (Na-Ar): tres funciones s (1s, 2s y 3s), y dos conjuntos de 3 funciones p (2p y 3p). (**total 9**)

Ej: STO-3G

$$\varphi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$$

$$\phi_{n,l} = N r^{n-1} e^{-\zeta r^2}$$

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

-Cada FC = 3 gaussianas primitivas combinadas (FP)

Los exponentes orbitales STO (ζ) y los coeficientes de contracción se optimizan para reproducir funciones STO o para minimizar energías (variacionalmente) y se mantienen fijos en los cálculos.

Falta de flexibilidad para describir cambios en los orbitales atómicos cuando hay enlaces químicos.

Funciones de base:GTO:Doble Z:

Dos funciones contraídas por cada orbital atómico :

H y He: **2** (mínima 1)

$$\varphi = c_I\phi_I + c_{II}\phi_{II}$$

Elementos del segundo período (Li-Ne): **10** (mínima 5)

Elementos del tercer período (Na-Ar): **18** (mínima 9)

Triple Z:

Tres funciones contraídas por cada orbital atómico:

H y He: **3**

$$\varphi = c_I\phi_I + c_{II}\phi_{II} + c_{III}\phi_{III}$$

Elementos del segundo período (Li-Ne): **15**

Elementos del tercer período (Na-Ar): **27**

Flexibilidad en el tamaño.

Funciones de base:GTO:Valencia desdoblada (SV) :

Bases de Pople:



John Pople

3-21G

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

$$\varphi^3 = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$$

-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 (con ζ más pequeño) multiplicada por un coeficiente

$$\varphi_i^2 = [c_1\phi_1 + c_2\phi_2] \quad \varphi_{ii}^1 = \phi_3 \quad \varphi^{21} = c_I\varphi_i^2 + c_{II}\varphi_{ii}^1$$

6-31G

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

$$\varphi^6 = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 + c_5\phi_5 + c_6\phi_6$$

-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

$$\varphi_i^3 = [c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3] \quad \varphi_{ii}^1 = \phi_4 \quad \varphi^{31} = c_I\varphi_i^3 + c_{II}\varphi_{ii}^1$$

Funciones de base:GTO:Valencia desdoblada (SV) :

$$\varphi_\mu(r) = \sum_{a=1}^M c_{a\mu} \phi_a(\zeta_{a\mu}, r)$$

BASIS="3-21G"

```

H 0
S 2 1.00
    5.44717800  0.15628500
    0.82454700  0.90469100
S 1 1.00
    0.18319200  1.00000000

```

```

C 0
S 3 1.00
    172.25600000  0.06176690
    25.91090000  0.35879400
    5.53335000  0.70071300

```

```

SP 2 1.00
    3.66498000 -0.39589700  0.23646000
    0.77054500  1.21584000  0.86061900
SP 1 1.00
    0.19585700  1.00000000  1.00000000

```

exponentes

coeficientes

coeficientes

$$\varphi^3 = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$$

$$\varphi^{21} = c_I\varphi_i^2 + c_{II}\varphi_{ii}^1$$

$$\varphi_i^2 = [c_1\phi_1 + c_2\phi_2]$$

$$\varphi_{ii}^1 = \phi_3$$

Funciones de base:SV + Polarización:6-311G(d) \equiv 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

-A cada átomo (\neq H) se le añaden 6 orbitales **d** (ó 10 **f**)

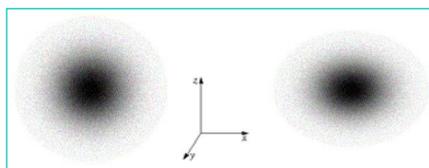
6-311G(d,p) \equiv 6-311G**

-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

-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

Flexibilidad en la forma

GTO:SV + Polarización + Difusas:Química Cuántica6-311+G(d) \equiv 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

-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**)

6-311++G(d,p) \equiv 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

-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**

Flexibilidad en el tamaño, pero para r grandes

Ej. ANIONES

Bases de Pople:

Algunas características:

Se utilizó el principio variacional para obtener los valores óptimos de los exponentes orbitales y los coeficientes de contracción. O sea se seleccionó un conjunto de átomos y/o moléculas y para éstos se encontraron los valores de exponentes y coeficientes que minimizan la energía HF.

Éstas bases también se conocen como de *contracción segmentada*. Lo que implica que las funciones primitivas utilizadas para una función de base ya no se utilizan para otras funciones con el mismo momento angular. (Por ejemplo no hay funciones primitivas comunes para los orbitales 1s y 2s del carbono)

Notas:

Si bien mientras mayor la base mejor los resultados, en general los resultados obtenidos con la base 4-31G son inferiores que los obtenidos con la 3-21G, siendo ésta menos costosa computacionalmente.

Actualmente la base 6-21G se considera obsoleta.

Bases de Pople:

Basis Set	Applies to	Polarization Functions	Diffuse Functions
3-21G	H-Xe		+
6-21G	H-Cl	* or **	
4-31G	H-Ne	* or **	
6-31G	H-Kr	through (3df,3pd)	+, ++
6-311G	H-Kr	through (3df,3pd)	+, ++

hydrogen 1 1.0078	beryllium 4 9.0122																	helium 2 4.0026															
lithium 3 6.941	boron 5 10.811	scandium 21 44.956	titanium 22 47.887	vanadium 23 50.942	chromium 24 51.996	manganese 25 54.938	iron 26 55.845	cobalt 27 58.933	nickel 28 58.693	copper 29 63.546	zinc 30 65.39	gallium 31 69.723	germanium 32 72.61	arsenic 33 74.922	seleñum 34 78.96	bromine 35 79.904	krypton 36 83.80	neon 10 20.180															
potassium 19 39.098	calcium 20 40.078	yttrium 39 88.906	zirconium 40 91.224	niobium 41 92.906	molybdenum 42 95.94	technetium 43 98	ruthenium 44 101.07	rhodium 45 101.07	palladium 46 106.42	silver 47 107.87	cadmium 48 112.41	indium 49 114.82	tin 50 118.71	antimony 51 121.76	tellurium 52 127.60	iodine 53 126.90	xenon 54 131.29	argon 18 39.948															
rubidium 37 85.468	strontium 38 87.62	barium 56 137.33	hafnium 72 178.49	tantalum 73 180.95	tungsten 74 183.84	rhenium 75 186.21	osmium 76 190.23	iridium 77 192.22	platinum 78 195.08	gold 79 196.97	mercury 80 200.59	thallium 81 204.38	lead 82 207.2	bismuth 83 208.98	polonium 84 [209]	astatine 85 [210]	radon 86 [222]	chlorine 17 35.453															
cesium 55 132.91	barium 56 137.33	lanthanum 57-70 *	lutetium 71 174.97	hafnium 72 178.49	tantalum 73 180.95	tungsten 74 183.84	rhenium 75 186.21	osmium 76 190.23	iridium 77 192.22	platinum 78 195.08	gold 79 196.97	mercury 80 200.59	thallium 81 204.38	lead 82 207.2	bismuth 83 208.98	polonium 84 [209]	astatine 85 [210]	radon 86 [222]															
francium 87 [223]	radium 88 [226]	actinium 89-102 * * *	thorium 90 [232]	protactinium 91 [231]	uranium 92 [238]	neptunium 93 [237]	plutonium 94 [244]	americium 95 [243]	curium 96 [247]	berkelium 97 [247]	californium 98 [251]	einsteinium 99 [252]	fermium 100 [257]	mendelevium 101 [258]	nobelium 102 [259]	lawrencium 103 [260]	rutherfordium 104 [261]	bohrium 105 [262]	hassium 106 [263]	meitnerium 107 [263]	darmstadtium 108 [265]	roentgenium 109 [266]	copernicium 110 [266]	nihonium 111 [268]	flerovium 112 [268]	tennessine 113 [269]	oganesson 114 [269]	unnilium 115 [270]	ununium 116 [270]	unbinium 117 [271]	untrium 118 [272]	ununseptium 119 [272]	ununoctium 120 [272]

Bases de Dunning y colaboradores:

cc-pVXZ con X=D,T,Q,5,6,... (D=doble, T=triple, etc.)
 aug-cc-pVXZ (aug = funciones difusas)



Thom H. Dunning, Jr

El acrónimo cc-pVXZ es por 'correlation-consistent polarized Valence (Doble, Triple, etc.) Zeta'

La parte 'correlation-consistent' del nombre implica que los exponentes orbitales y los coeficientes de contracción fueron optimizados variacionalmente pero no sólo para cálculos HF sino también para cálculos con métodos que incluyen energías de correlación.

A diferencia de las bases de Pople en este caso se usa un esquema de *contracción general*. Esto quiere decir que se utiliza un conjunto único de funciones primitivas para construir todas las funciones contraídas, que se diferencian solamente en el conjunto de coeficientes de contracción óptimo en cada caso.

Este esquema tiene algunas ventajas técnicas sobre la contracción segmentada. Por ejemplo, en cuanto a la eficiencia computacional, las integrales que involucran el mismo tipo de funciones primitivas pueden calcularse una sola vez y almacenarse para ser usadas nuevamente cuando sea necesario.

Bases de Dunning y colaboradores:

Basis Set	Applies to	Polarization Functions	Diffuse Functions
cc-pVDZ	H-Ar, Ca-Kr	included in definition	added via AUG- prefix (H-Ar, Sc-Kr)
cc-pVTZ	H-Ar, Ca-Kr	included in definition	added via AUG- prefix (H-Ar, Sc-Kr)
cc-pVQZ	H-Ar, Ca-Kr	included in definition	added via AUG- prefix(H-Ar, Sc-Kr)
cc-pV5Z	H-Ar, Ca-Kr	included in definition	added via AUG- prefix (H-Na, Al-Ar Sc-Kr)
cc-pV6Z	H, B-Ne	included in definition	added via AUG- prefix (H, B-O)

Hydrogen 1 H	Helium 2 He																																			
Lithium 3 Li	Beryllium 4 Be	Boron 5 B	Carbon 6 C	Nitrogen 7 N	Oxygen 8 O	Fluorine 9 F	Neon 10 Ne																													
Sodium 11 Na	Magnesium 12 Mg	Aluminum 13 Al	Silicon 14 Si	Phosphorus 15 P	Sulfur 16 S	Chlorine 17 Cl	Argon 18 Ar	Scandium 19 Sc	Titanium 20 Ti	Vanadium 21 V	Chromium 22 Cr	Manganese 23 Mn	Iron 24 Fe	Cobalt 25 Co	Nickel 26 Ni	Copper 27 Cu	Zinc 28 Zn	Gallium 29 Ga	Germanium 30 Ge	Arsenic 31 As	Selenium 32 Se	Bromine 33 Br	Krypton 34 Kr													
Rubidium 37 Rb	Sr	Yttrium 38 Y	Zirconium 39 Zr	Niobium 40 Nb	Molybdenum 41 Mo	Technetium 42 Tc	Ruthenium 43 Ru	Rhodium 44 Rh	Palladium 45 Pd	Silver 46 Ag	Cadmium 47 Cd	Indium 48 In	Tin 49 Sn	Antimony 50 Sb	Tellurium 51 Te	Iodine 52 I	Xenon 53 Xe	Cesium 55 Cs	Ba	* 56 La	* 57-70 Lu	* 71 Hf	* 72 Ta	* 73 W	* 74 Re	* 75 Os	* 76 Ir	* 77 Pt	* 78 Au	* 79 Hg	* 80 Tl	* 81 Pb	* 82 Bi	* 83 Po	* 84 At	* 85 Rn
Francium 87 Fr	Ra	* 88 Ac	* 89-102 Lr	* 103 Rf	* 104 Db	* 105 Sg	* 106 Bh	* 107 Hs	* 108 Mt	* 109 Uun	* 110 Uuu	* 111 Uub	* 112 Uuq	* 114 Uuq																						

Bases de Dunning y colaboradores:

Construida de manera sistemática:

Atoms	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z	cc-pV6Z
H	2s,1p	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h
He	2s,1p	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	not available
Li-Be	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h	not available
B-Ne	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h	7s,6p,5d,4f,3g,2h,1i
Na-Ar	4s,3p,1d	5s,4p,2d,1f	6s,5p,3d,2f,1g	7s,6p,4d,3f,2g,1h	not available
Ca	5s,4p,2d	6s,5p,3d,1f	7s,6p,4d,2f,1g	8s,7p,5d,3f,2g,1h	not available
Sc-Zn	6s,5p,3d,1f	7s,6p,4d,2f,1g	8s,7p,5d,3f,2g,1h	9s,8p,6d,4f,3g,2h,1i	not available
Ga-Kr	5s,4p,2d	6s,5p,3d,1f	7s,6p,4d,2f,1g	8s,7p,5d,3f,2g,1h	not available

de modo que la energía puede extrapolarse al límite de base completa, utilizando diferentes expresiones en función de X , por ejemplo

$$f(X) = f_{CBS} + \frac{a}{X^3} + \frac{b}{X^4}$$

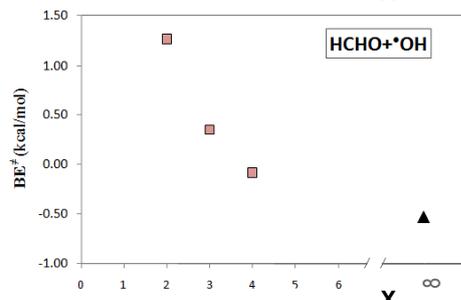
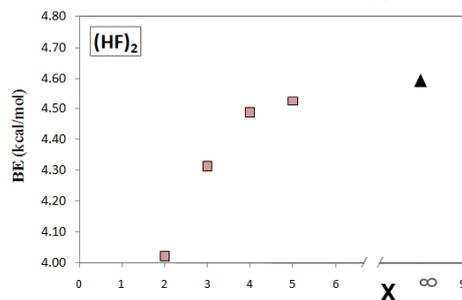
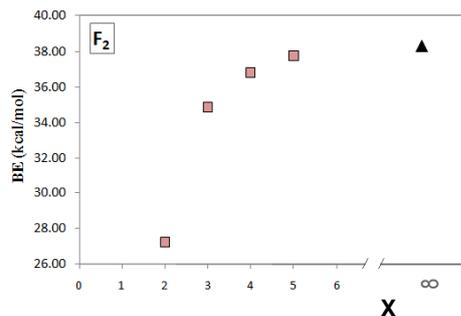
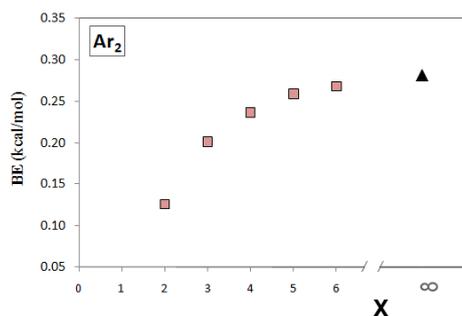
Otros esquemas
de extrapolación

Klopper W, Bak KL, Jørgensen P, Olsen J, Helgaker T
(1999) J Phys B: At Mol Opt Phys 32:R103.

David W. Schwenke (2005)
J Chem Phys 122, 014107.

Bases de Dunning y colaboradores:

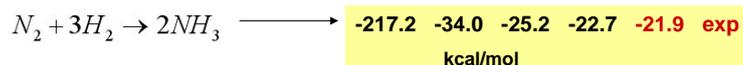
Extrapolaciones a base infinita



Funciones de base:

Energías electrónicas (Hartrees):

	Sto-3g	4-31g	6-31g**	HF limit
H ₂	-1.117	-1.127	-1.131	-1.134
N ₂	-107.196	-108.754	-108.942	-108.997
CO	-111.225	-112.552	-112.737	-112.791
CH ₄	-39.727	-40.14	-40.202	-40.225
NH ₃	-55.454	-56.102	-56.195	-56.225
H ₂ O	-74.963	-75.907	-76.023	-76.065



Las diferencias de E no satisfacen principio variacional alguno.

Muchas veces es difícil estimar el error en ellas.

Siempre que se usen conjuntos de base equivalentes para todas las especies involucradas, el error en diferencias de E (energías relativas) será mucho menor que el error en energías absolutas.

La aproximación HF a menudo da resultados cualitativamente válidos al estudiar como cambia la energía en el transcurso de una reacción química y al comparar caminos de reacción que compiten. Pero es necesario estimar la energía de correlación electrónica para obtener resultados cuantitativos.

Funciones de base:

Influencia del conjunto de funciones de bases en otras propiedades calculadas:

Potenciales de Ionización (Koopman, eV) diferentes moléculas Isoelectrónicas (10 e⁻)

PI	HF	CH ₄	H ₂ O	NH ₃
STO-3G	12.63	14.10	10.64	9.61
4-31G	17.09	14.78	13.61	11.27
6-31G*	17.09	14.83	13.55	11.46
6-31G**	17.06	14.78	13.52	11.46
Cerca lím. HF	17.69	14.86	13.80	11.65
Experimental	15.81	14.39	12.60	10.88

Se reproduce el orden correcto
HF > CH₄ > H₂O > NH₃ excepto con base mínima

Resultados Cualitativos

Cargas parciales sobre cada H

	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
STO-3G	0.03	0.10	0.13	0.15
4-31G	0.10	0.20	0.28	0.36
6-31G*	0.16	0.27	0.36	0.45
6-31G**	0.11	0.18	0.23	0.27

Resultados cualitativamente correctos (de acuerdo con electronegatividades)

No se pueden comparar resultados obtenidos con diferentes funciones de base

Momentos dipolares

μ	H ₂ O	NH ₃
STO-3G	0.679	0.703
4-31G	1.026	0.905
6-31G*	0.876	0.768
6-31G**	0.860	0.744
Cerca lím. HF	0.785	0.653
Experimental	0.728	0.579

Se reproduce el orden correcto H₂O > NH₃ excepto con base mínima

Resultados Cualitativos

La base 6-31G** aun no es adecuada para reproducir cuantitativamente (resultados sobreestimados)

Funciones de base:

Influencia del conjunto de funciones de bases en otras propiedades calculadas:

Distancias de enlace (Å)

	CH4	NH3	H2O	HF	N2	CO
STO-3G	1.083	1.033	0.990	0.956	1.134	1.146
4-31G	1.081	0.991	0.951	0.922	1.084	1.128
6-31G*	1.083	1.004	0.947	0.911	1.079	1.114
Cerca lím. HF	1.083	1.000	0.940	0.897	1.065	1.101
Experimental	1.084	1.011	0.957	0.917	1.097	1.128

En general resultados buenos

El error suele ser mayor para enlaces entre 2 átomos pesados que para aquellos que involucran átomos de H

Las distancias de enlace que predice el límite HF son más cortas que las reales

Ángulos de enlace

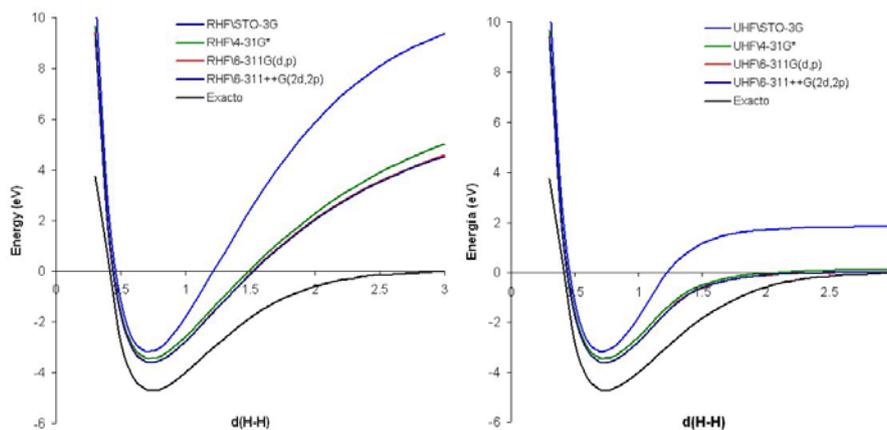
	NH3	H2O
STO-3G	104.2	100.0
4-31G	115.8	111.2
6-31G*	107.5	105.5
6-31G**	107.6	106.0
Cerca lím. HF	107.2	106.1
Experimental	106.7	104.5

La base 4-31G da los peores resultados

Se necesitan funciones de polarización (d) para obtener descripciones cuantitativas de los ángulos de enlace (si sólo se usan funciones s y p, en NH3 se obtiene plano)

En general no se necesitan bases demasiado extensas para obtener geometrías razonablemente buenas

Funciones de base:



Las soluciones de capa cerrada no describen correctamente el comportamiento para distancias grandes

Las soluciones de capa abierta SI describen correctamente el comportamiento para distancias grandes

Las soluciones empleando base mínima sobreestiman la energía de enlace y predicen distancias de equilibrio menores que las correctas

*Funciones de base:***RESUMIENDO**

- Las funciones de bases son funciones matemáticas a partir de las cuales se construye la función de onda (pueden ser de varios tipos: STO, GTO, ondas planas, etc).
- Las más usadas son las GTO contraídas y dentro de estas las de Pople y Dunning (y la aproximación de valencia desdoblada).
- Mientras mayor sea el conjunto de funciones de bases mejores serán los valores de energías absolutas, pero mayor el tiempo de cómputo.
- Los métodos de función de onda tienen una mayor dependencia del tamaño del conjunto de funciones de bases que DFT.
- Es de esperar que mientras mayor sea la base mejores sean también los valores de energías relativas, pero hay que recordar que éstas no cumplen principio variacional alguno (la mejor energía relativa puede ser la mayor).

*Funciones de base:***RESUMIENDO**

- El uso de GTO contraídas permite la descripción de nodos radiales y mejora la descripción en las regiones más cercanas y alejadas del núcleo (con respecto a las primitivas).
- El uso de funciones doble Z, triple Z, etc. da flexibilidad en el tamaño.
- El uso de funciones de polarización da flexibilidad en la forma (es importante incluir doble polarización cuando hay átomos de H involucrados en el proceso a estudiar).
- El uso de funciones difusas es necesario para obtener buenas descripciones a r muy grandes (necesarias para aniones)
- Las funciones cc-pVXZ (o aug-cc-pVXZ) permiten obtener valores extrapolados a base infinita.
- La calidad de los resultados no depende sólo del conjunto de funciones de bases, también depende del método de cálculo.