

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**

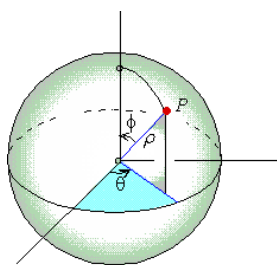
(cuanto más pequeña sea la base peor será la representación)

- **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)

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

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

$$z = r \cos \theta$$

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

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

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

Química Cuántica

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:

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

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

$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi}}$	
$Y_1^0(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos\theta$	
$Y_1^1(\theta, \phi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin\theta e^{i\phi}$	
$Y_2^0(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$	
$Y_2^1(\theta, \phi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi}$	
$Y_2^2(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2\theta e^{2i\phi}$	
$Y_3^0(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$	
$Y_3^1(\theta, \phi) = -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \sin\theta (5\cos^2\theta - 1) e^{i\phi}$	
$Y_3^2(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2\theta \cos\theta e^{2i\phi}$	
$Y_3^3(\theta, \phi) = -\frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^3\theta e^{3i\phi}$	

Química Cuántica

Tipos de funciones de base:

Funciones de Slater
(STO, Slater Type Orbitals):

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

- exactas para el átomo de H
- se usan en cálculos atómicos
- forma asintótica correcta
- cúspide nuclear correcta

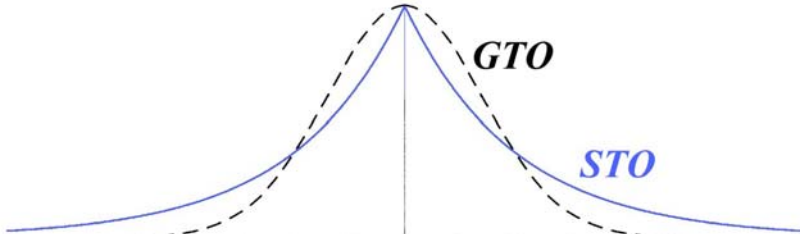
Funciones Gaussianas
(GTO, Gaussian Type Orbitals):

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

- se desvanecen muy rápidamente para r grandes
- NO cúspide nuclear

$\zeta =$ Exponente orbital

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



GTO

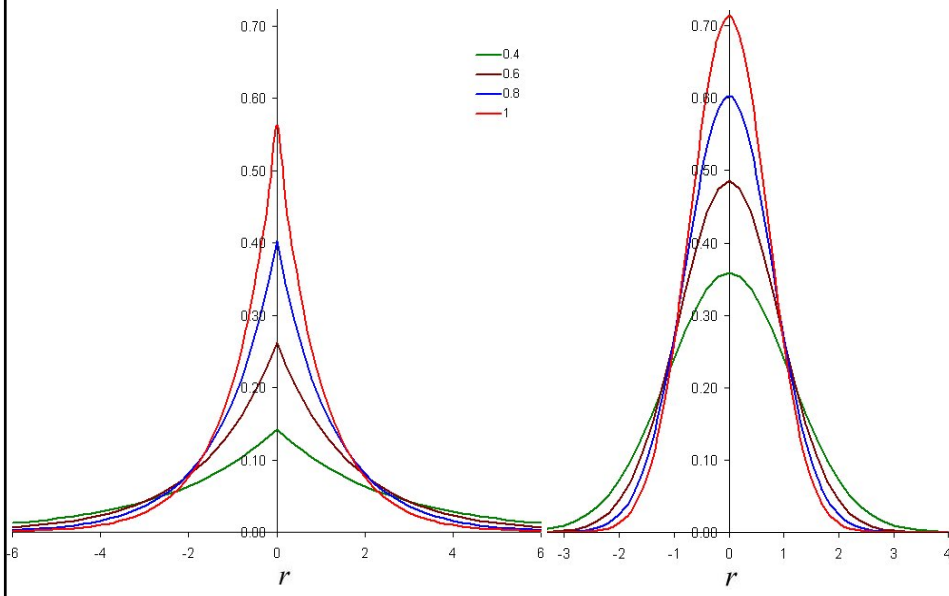
STO

Tipos de funciones de base:

Química Cuántica

Funciones de Slater

Funciones Gaussianas



Tipos de funciones de base:

Química Cuántica

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 complicado y costoso computacionalmente

Tipos de funciones de base:

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

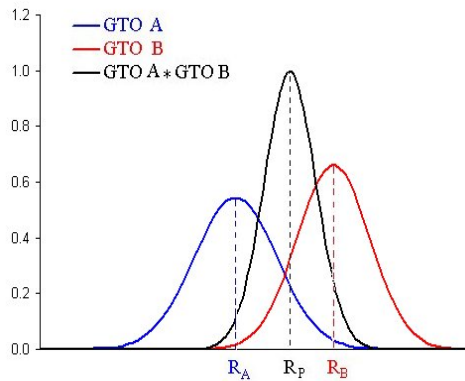
$$\phi_{\alpha, R_A}^{GTO} \phi_{\beta, R_B}^{GTO} = K_{AB} \phi_{p, R_p}^{GTO}$$

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 rápida y eficientemente.

¿Cuál escoger?

STO Mejor descripción Computacionalmente complicadas	GTO Peor descripción Computacionalmente eficientes
--	--



Tipos de funciones de base:

GTOs:

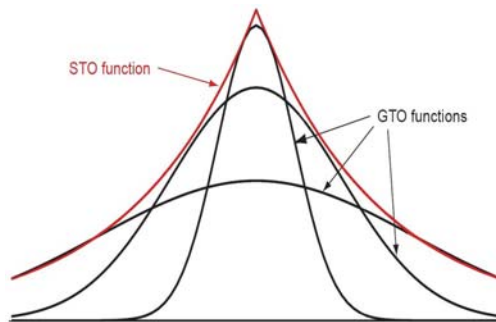
Funciones Primitivas (FP):

Cada orbital es representado por una función STO o GTO

Funciones Contraídas (FC):

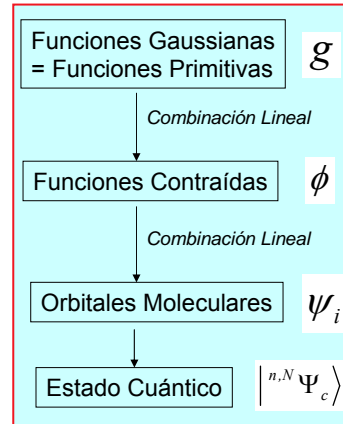
Cada orbital es representado por una función que se obtiene como combinación lineal de un conjunto de PF.

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



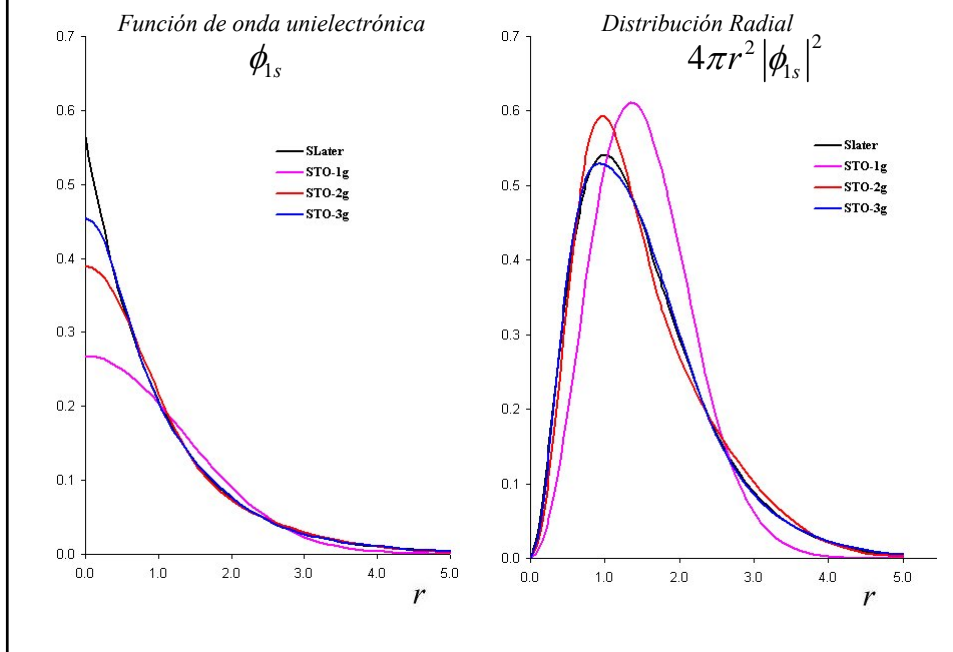
$$\phi_{\mu}(r - R_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} g_p(\zeta_{p\mu}, r - R_A)$$

$L = \text{extensión de la contracción}$



Tipos de funciones de base:

Química Cuántica



Funciones de base:

Química Cuántica

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.

Funciones de base:Bases Mínimas:GTO:

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.

Funciones de base: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**

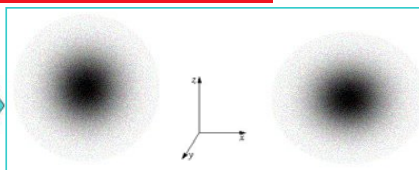
- cada e- de la capa interna se describe con una FC, combinación lineal de 6 FP
- cada e- de la capa de valencia se describe con 3 funciones, una formada por combinación lineal de 3 FP y dos = 1 FP ($\zeta_I, \zeta_{II}, \zeta_{III}$)
- A cada átomo ($\neq H$) se le añade un conjunto de orbitales **d**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

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

$$c_1, c_2 > 0$$

$$c_3, c_4 = 0$$



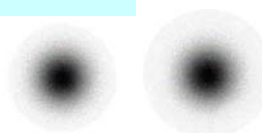
GTO: SV + Polarización + Difusas:

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

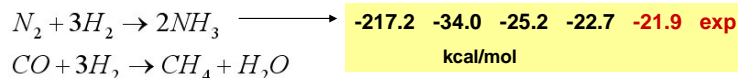
cc-pV6Z: séxtuple zeta

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

Funciones de base:

Energías electrónicas:

	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 SCF a menudo da resultados cualitativamente válidos al estudiar como cambia la energía en el transcurso de una reacción química

Es necesario estimar la energía de correlación electrónica para obtener resultados cuantitativos.

Funciones de base:*Química Cuántica*

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

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

PI	HF	CH4	H2O	NH3
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
 $HF > CH_4 > H_2O > NH_3$ excepto con base mínima

Resultados Cualitativos

Cargas parciales sobre cada H

	CH4	NH3	H2O	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	H2O	NH3
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 $H_2O > NH_3$ excepto con base mínima

Resultados Cualitativos

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

Funciones de base:*Química Cuántica*

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

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

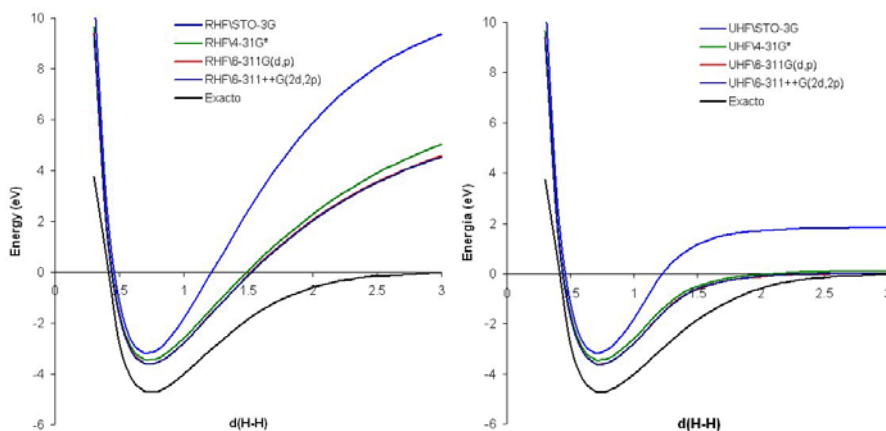
	NH3	H2O
STO-3G	104.2	100.0
4-31G	115.8	111.2
6-31G*	107.5	105.5
6-31G**	107.6	106.0
Cerca lím. HF	107.2	106.1
Experimental	106.7	104.5

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:

HF	d	E	eV	kcal
opt geom				
sto-3g	0.71224	-1.1175059	-3.198	-73.74
4-31g*	0.7301	-1.1268278	-3.451	-79.59
6-311g(d,p)	0.7355	-1.1324909	-3.605	-83.14
6-311++g(2d,2p)	0.7342	-1.1330245	-3.620	-83.47
exacto	0.7419	-1.1738674	-4.731	-109.10
exp	0.7412		-4.747	-109.46

El método HF si bien da resultados cualitativamente correctos, cuantitativamente a menudo falla en la descripción de propiedades de sistemas químicos porque no tiene en cuenta la correlación electrónica entre electrones de espines opuestos