

Funciones de base:

Conjunto de funciones matemáticas a partir de las cuales se construye la función de onda.

Para átomos hidrogenoides se puede obtener la expresión exacta de la función de onda (orbitales atómicos 1s, 2s, 2p, etc) y éstas pueden utilizarse para construir funciones más complejas que representen por ejemplo a los orbitales moleculares.

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

Ψ OM, función desconocida
 $\{\varphi_s\}$ Funciones conocidas
Conjunto de bases, *basis set*

El éxito de los cálculos está directamente relacionado con la correcta elección de la base.

- Número de funciones

(cuanto mayor sea la base mejor será la representación)

- Tipo de funciones de base

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

Tipos de funciones de base:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{Radial}} \underbrace{Y_{l,m}(\theta, \varphi)}_{\text{Angular}}$$

Angular

Armónicos Esféricos:

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



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



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



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



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



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



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



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



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



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



Radial

Funciones de Slater
(STO, Slater Type Orbitals)

Funciones Gaussianas
(GTO, Gaussian Type Orbitals)

Tipos de funciones de base:

Funciones de Slater
(STO, Slater Type Orbitals):

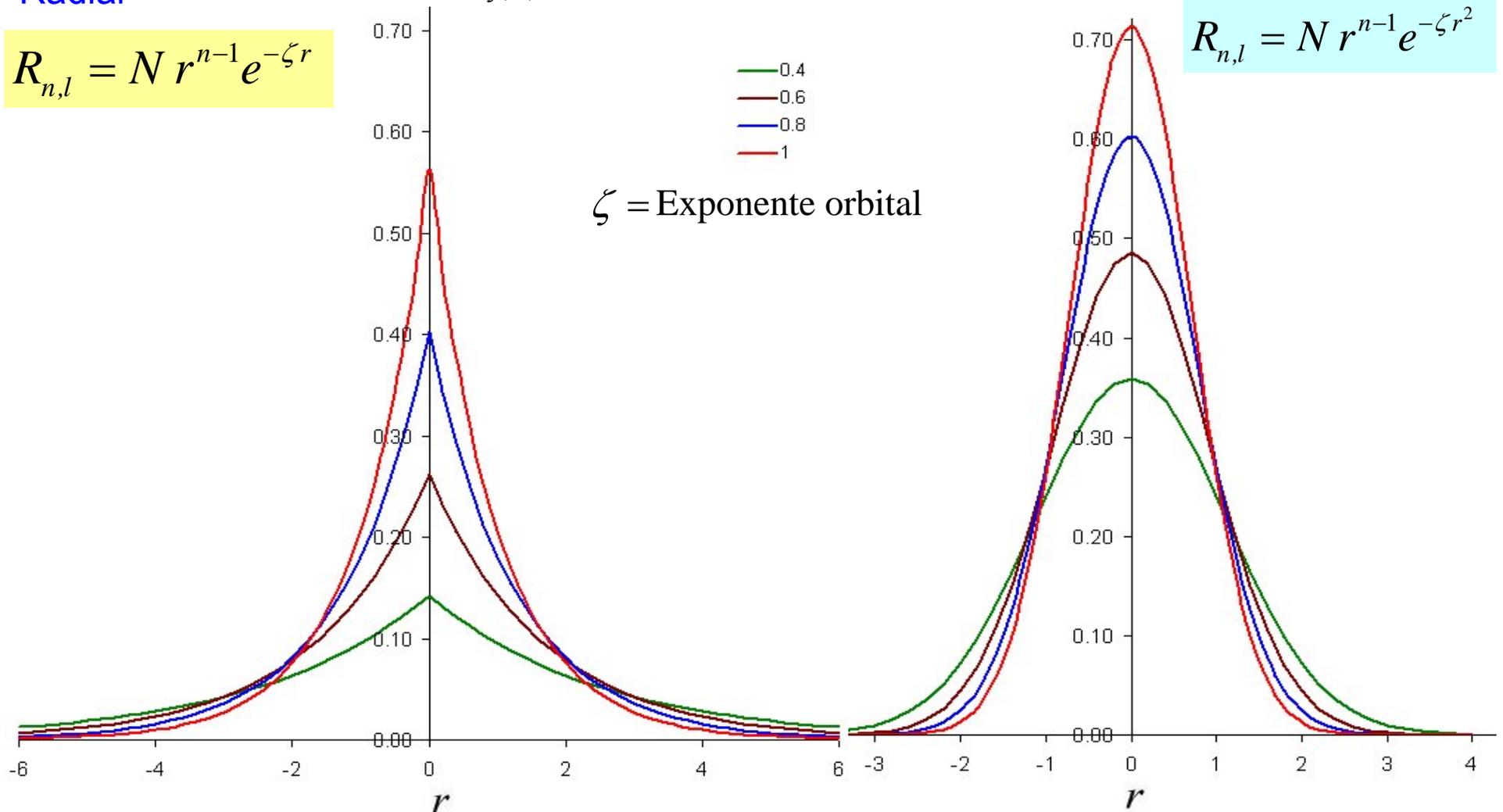
Funciones Gaussianas
(GTO, Gaussian Type Orbitals):

Radial

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

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

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



Tipos de funciones de base:

Funciones de Slater
(STO, Slater Type Orbitals):

Funciones Gaussianas
(GTO, Gaussian Type Orbitals):

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

Radial

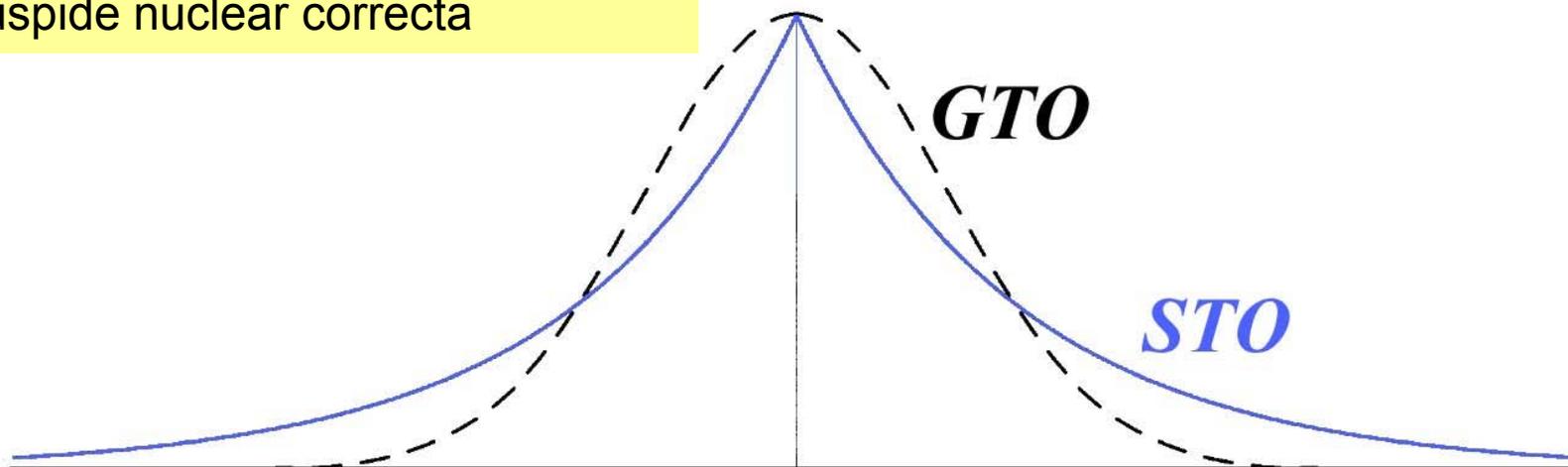
$$R_{n,l} = N r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

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

ζ = Exponente orbital

-muy similares a los orbitales atómicos hidrogenoides exactos
-forma asintótica correcta
-cúspide nuclear correcta

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



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:

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

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

Evaluar las integrales bielectrónicas de cuatro centros es complicado y costoso computacionalmente.

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.

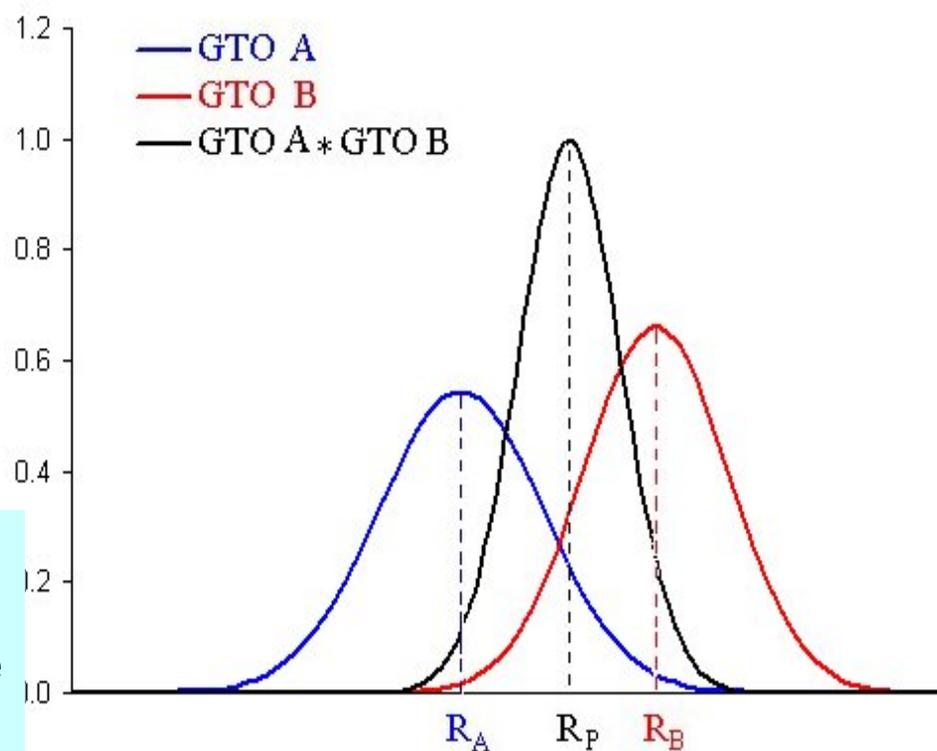
¿Cuál escoger?

STO

Mejor descripción
Computacionalmente
complicadas

GTO

Peor descripción
Computacionalmente
eficientes



Tipos de funciones de base:

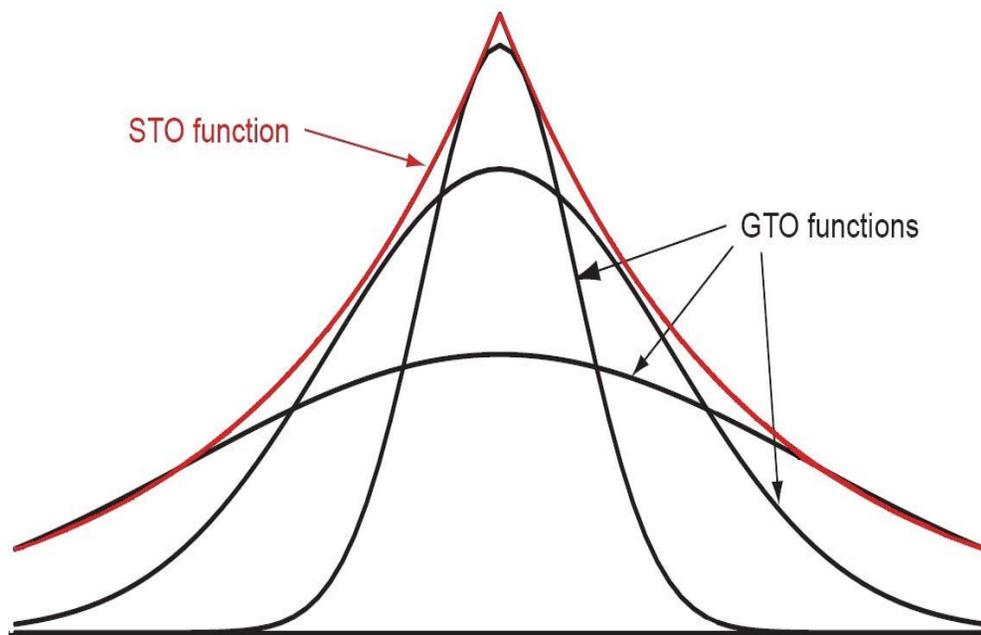
GTOs:

Funciones Primitivas (FP):

Cada orbital es representado por una función STO o GTO

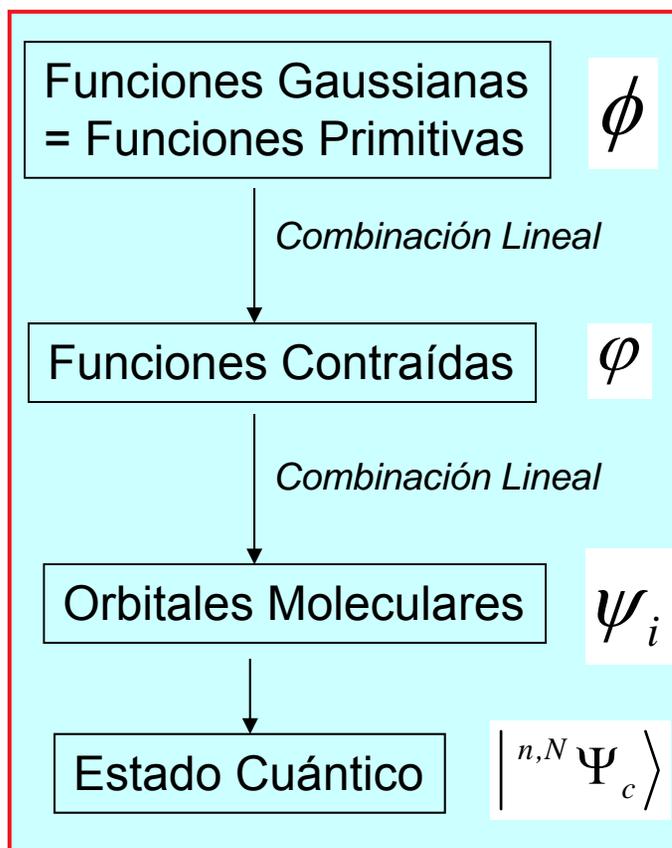
Funciones Contraídas (FC):

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



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

M = extensión de la contracción

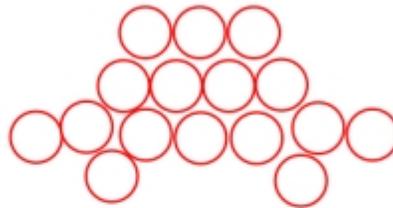
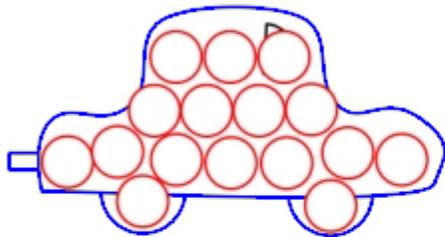
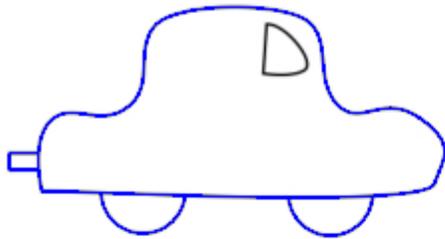


Tipos de funciones de base:

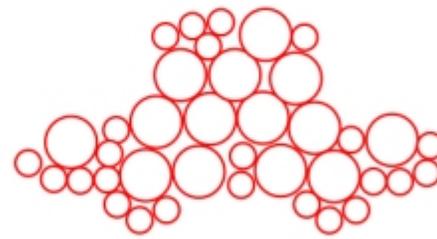
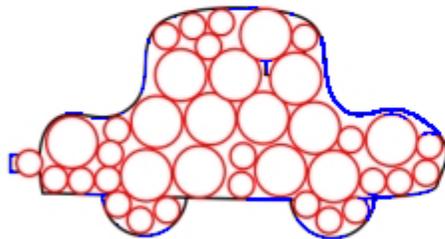
$$\varphi_{\mu}(r) = \sum_{a=1}^M c_{a\mu} \phi_a(\zeta_{a\mu}, r)$$

Funciones contraídas

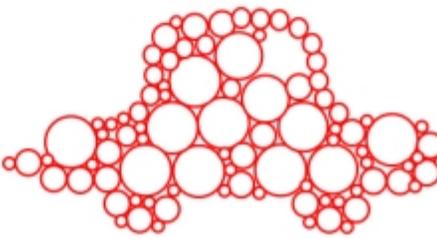
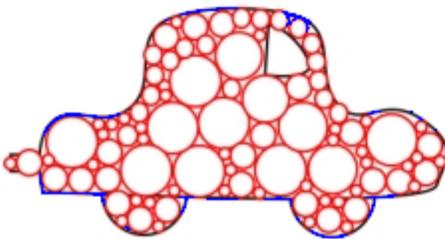
Funciones Primitivas



basis: 



basis:  + 



basis:  +  +  + 

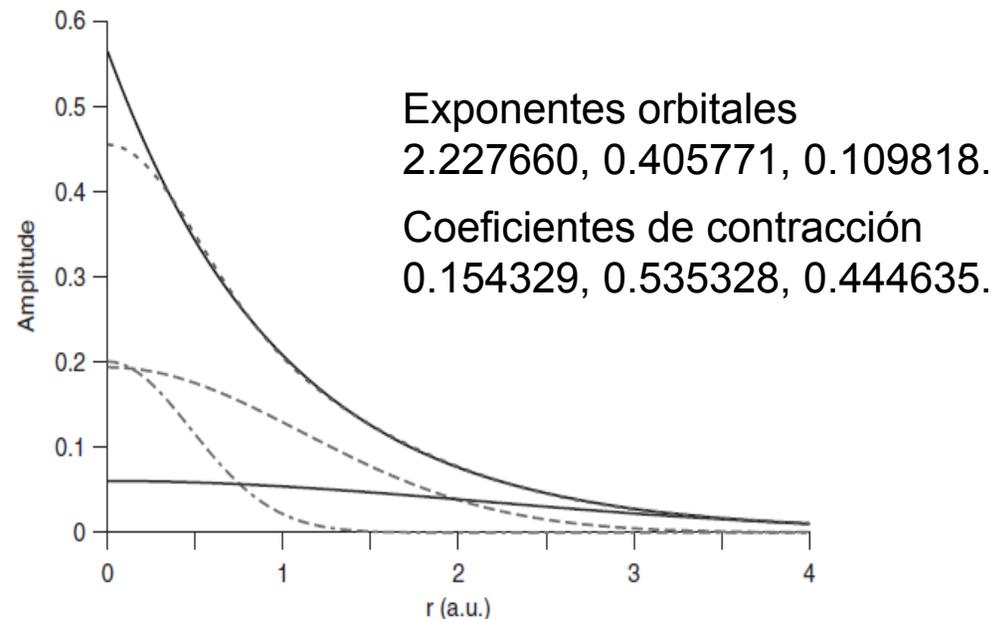
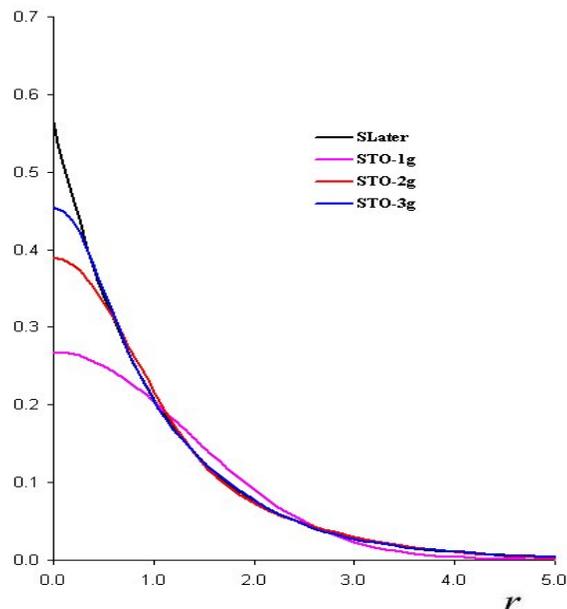
Gaussianas contraídas:

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

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.

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**)

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

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

-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) ajustadas para imitar a un orbital tipo Slater (STO)

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

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 (con exponentes diferentes):

H y He: **2** (minima 1)

$$\varphi = c_I \varphi_I + c_{II} \varphi_{II}$$

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

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

Triple Z:

Tres funciones contraídas por cada orbital atómico:

H y He: **3**

$$\varphi = c_I \varphi_I + c_{II} \varphi_{II} + c_{III} \varphi_{III}$$

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) :

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 difusa (pequeño ζ) multiplicada por un coeficiente

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

$$\varphi_{II}^1 = c_3\phi_3$$

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

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

$$\varphi_I^3 = [c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3]$$

$$\varphi_{II}^1 = c_4\phi_4$$

$$\varphi^{31} = c_I\varphi_I^3 + c_{II}\varphi_{II}^1$$

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**

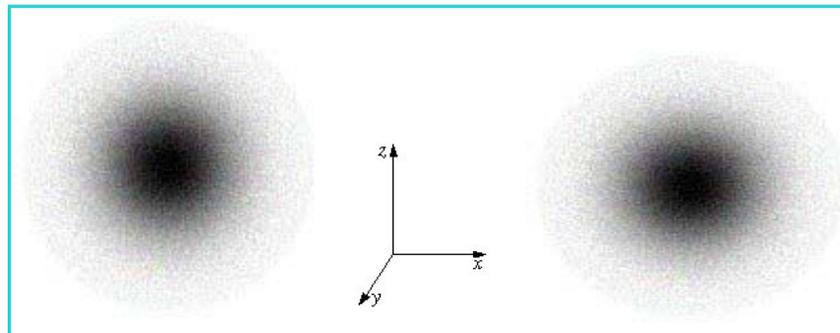
-cada e⁻ de la capa interna se describe con una FC, combinación lineal de 6 FP

-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:

6-311+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

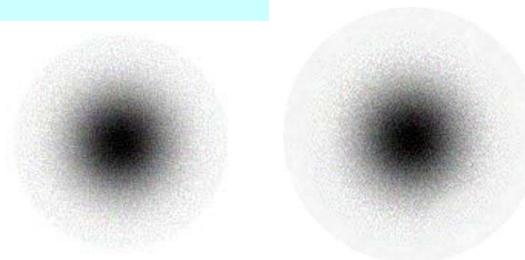
-A cada átomo (\neq H) se le añade un conjunto de orbitales **d (ó f)**

-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**



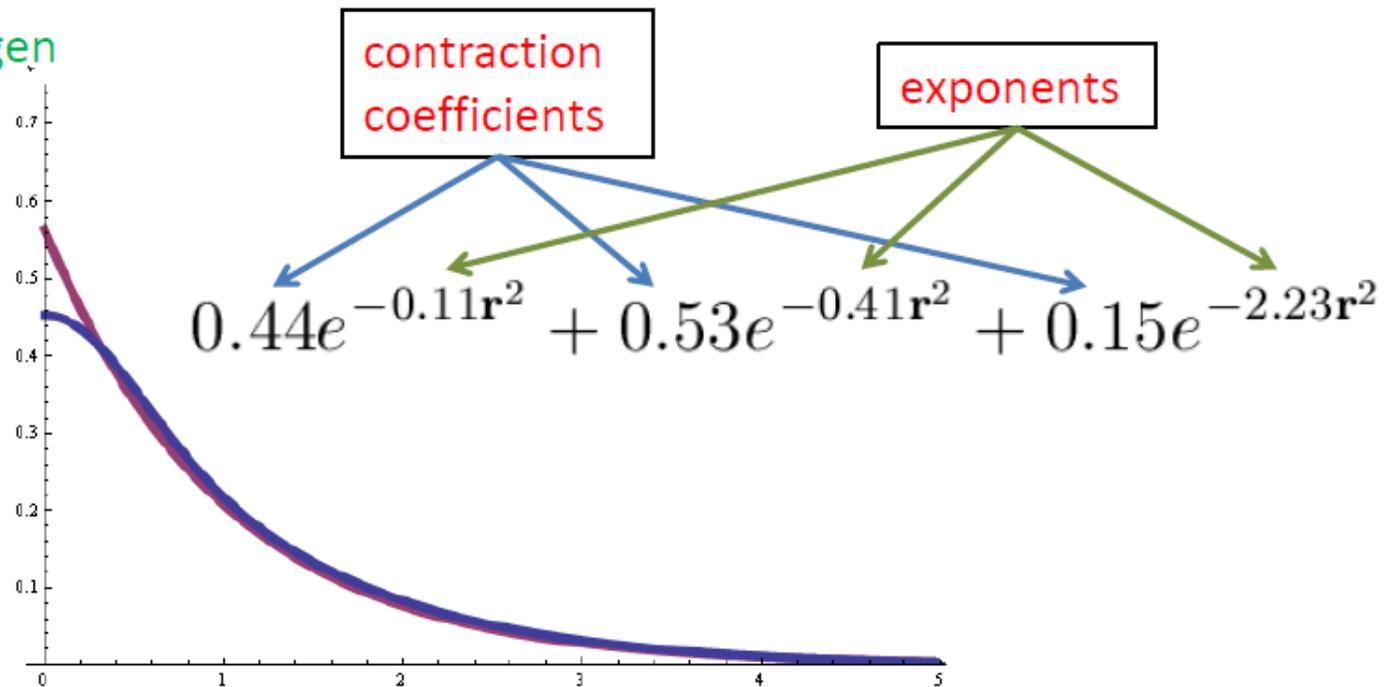
Exponents and contraction coefficients

Basis sets are essential input data for calculations. Gaussian bases are represented by two kinds of numbers:

- 1) Exponents
- 2) Contraction coefficients

$$G_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{N_{\alpha}} c_{\nu} e^{-\zeta_{\nu} \mathbf{r}}$$

Example: STO-3G
basis for hydrogen



Example: Silicon 6-31G basis set

- The corresponding exponents for s - and p -type contractions are equal but coefficients in s - and p -type contractions are different.
- Gaussian primitives are normalized here since coefficients for basis functions consisting of one primitive (last row) are exactly 1.
- The basis set above represents the following contraction $(16s,10p) \rightarrow [4s,3p]$

```
#BASIS SET: (16s,10p) -> [4s,3p]
Si S
16115.9000000    0.00195948
2425.5800000    0.01492880
553.8670000     0.07284780
156.3400000    0.24613000
50.0683000     0.48591400
17.0178000     0.32500200
Si SP
292.7180000    -0.00278094    0.00443826
69.8731000    -0.03571460    0.03266790
22.3363000    -0.11498500    0.13472100
8.1503900     0.09356340    0.32867800
3.1345800     0.60301700    0.44964000
1.2254300     0.41895900    0.26137200
Si SP
1.7273800     -0.24463000    -0.01779510
0.5729220     0.00431572     0.25353900
0.2221920     1.09818000     0.80066900
Si SP
0.0778369     1.00000000     1.00000000
```

↑
↑
↑
 Exponents s-coefficients p-coefficients

Figure 4: 6-31G basis set for silicon.

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	<i>through (3df,3pd)</i>	+,++
6-311G	H-Kr	<i>through (3df,3pd)</i>	+,++

hydrogen 1 H 1.0079																	helium 2 He 4.0026	
lithium 3 Li 6.941	beryllium 4 Be 9.0122											boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180	
sodium 11 Na 22.990	magnesium 12 Mg 24.305											aluminum 13 Al 26.982	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948	
potassium 19 K 39.098	calcium 20 Ca 40.078	scandium 21 Sc 44.956	titanium 22 Ti 47.867	vanadium 23 V 50.942	chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	copper 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.39	gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.61	arsenic 33 As 74.922	selenium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.80	
rubidium 37 Rb 85.468	strontium 38 Sr 87.62	yttrium 39 Y 88.906	zirconium 40 Zr 91.224	niobium 41 Nb 92.906	molybdenum 42 Mo 95.94	technetium 43 Tc [98]	ruthenium 44 Ru 101.07	rhodium 45 Rh 102.91	palladium 46 Pd 106.42	silver 47 Ag 107.87	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82	tin 50 Sn 118.71	antimony 51 Sb 121.76	tellurium 52 Te 127.60	iodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.29	
cesium 55 Cs 132.91	barium 56 Ba 137.33	57-70 *	lutetium 71 Lu 174.97	hafnium 72 Hf 178.49	tantalum 73 Ta 180.95	tungsten 74 W 183.84	mercury 75 Re 186.21	osmium 76 Os 190.23	iridium 77 Ir 192.22	platinum 78 Pt 195.08	gold 79 Au 196.97	mercury 80 Hg 200.59	thallium 81 Tl 204.38	lead 82 Pb 207.2	bismuth 83 Bi 208.98	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]
francium 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]	89-102 * *	lawrencium 103 Lr [260]	rutherfordium 104 Rf [261]	dubnium 105 Db [262]	seaborgium 106 Sg [266]	bohrium 107 Bh [264]	hassium 108 Hs [265]	meitnerium 109 Mt [268]	unnilium 110 Uun [271]	ununium 111 Uuu [272]	unbibium 112 Uub [277]	ununquadium 114 Uuq [289]					

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)

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 incluyendo métodos con 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	<i>included in definition</i>	<i>added via AUG- prefix (H-Ar, Sc-Kr)</i>
cc-pVTZ	H-Ar, Ca-Kr	<i>included in definition</i>	<i>added via AUG- prefix (H-Ar, Sc-Kr)</i>
cc-pVQZ	H-Ar, Ca-Kr	<i>included in definition</i>	<i>added via AUG- prefix (H-Ar, Sc-Kr)</i>
cc-pV5Z	H-Ar, Ca-Kr	<i>included in definition</i>	<i>added via AUG- prefix (H-Na, Al-Ar Sc-Kr)</i>
cc-pV6Z	H, B-Ne	<i>included in definition</i>	<i>added via AUG- prefix (H, B-O)</i>

1 H 1.0079																	2 He 4.0026	
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180	
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29	
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-70 * *	71 Lu 174.97	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-102 * *	103 Lr [262]	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [266]	107 Bh [264]	108 Hs [265]	109 Mt [268]	110 Uun [271]	111 Uuu [272]	112 Uub [273]	114 Uuq [285]					

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	<i>not available</i>
Li-Be	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h	<i>not available</i>
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	<i>not available</i>
Ca	5s,4p,2d	6s,5p,3d,1f	7s,6p,4d,2f,1g	8s,7p,5d,3f,2g,1h	<i>not available</i>
Sc-Zn	6s,5p,3d,1f	7s,6p,4d,2f,1g	8s,7p,5d,3f,2g,1h	9s,8p,6d,4f,3g,2h,1i	<i>not available</i>
Ga-Kr	5s,4p,2d	6s,5p,3d,1f	7s,6p,4d,2f,1g	8s,7p,5d,3f,2g,1h	<i>not available</i>

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

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

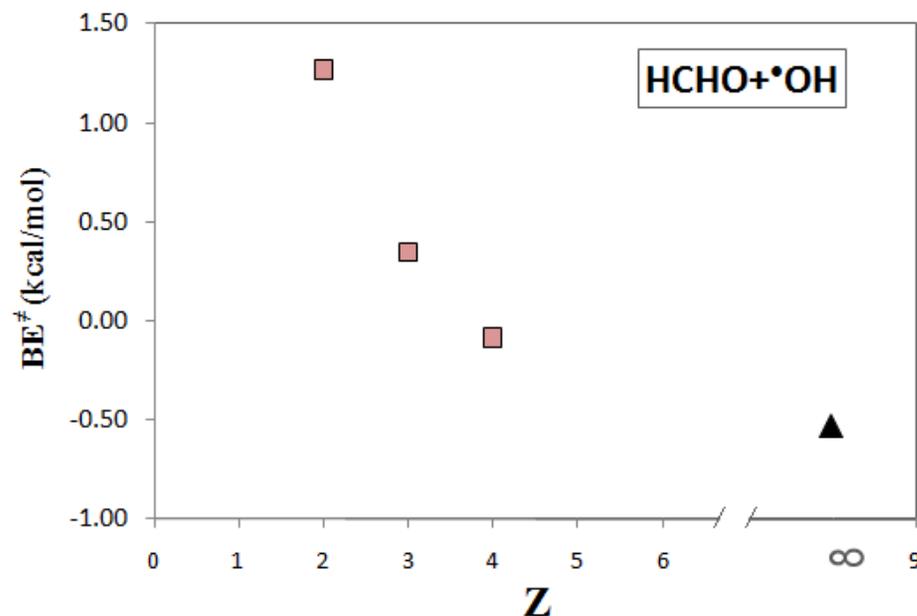
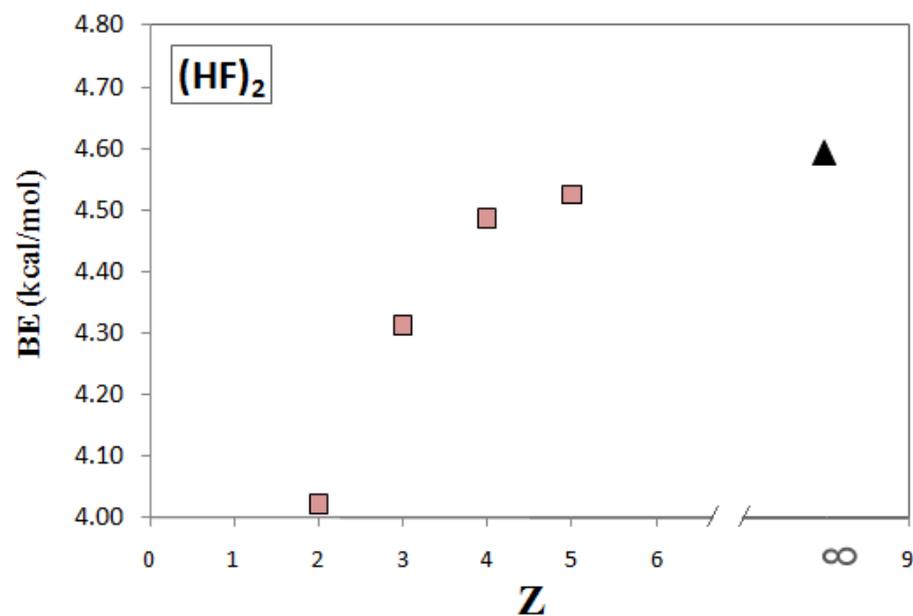
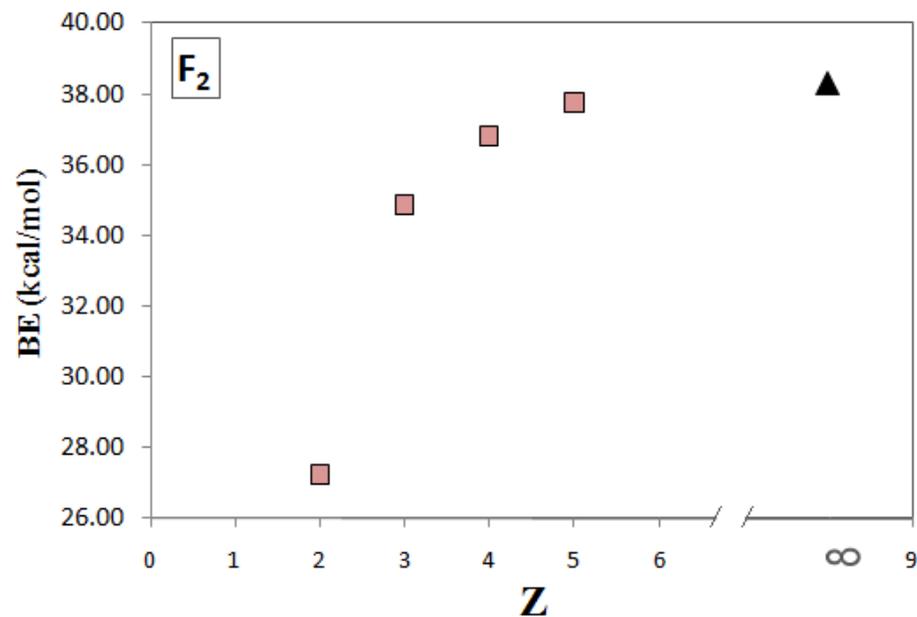
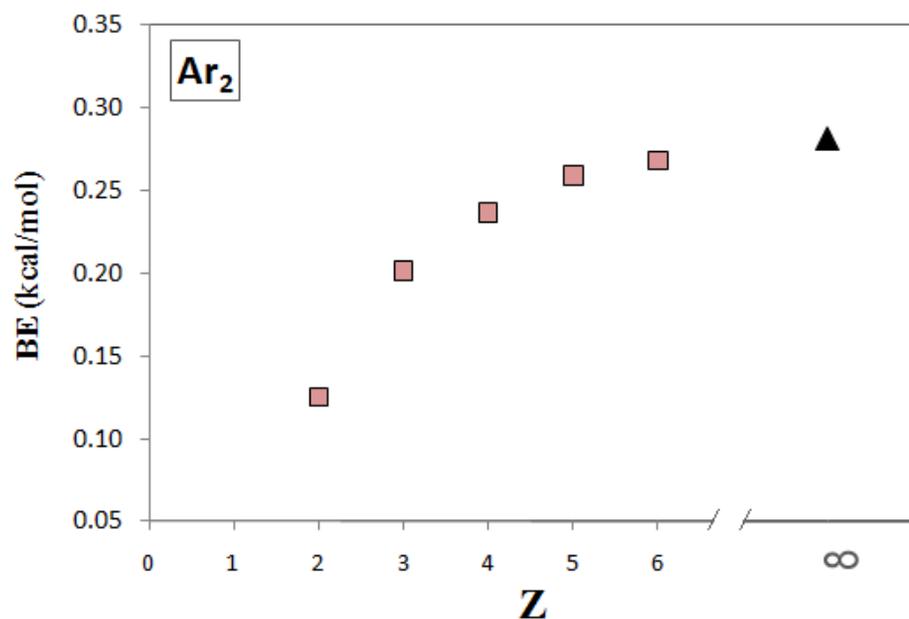
Klopper W, Bak KL, Jørgensen P, Olsen J, Helgaker T
(1999) J Phys B: At Mol Opt Phys 32:R103.

Otros esquemas
de extrapolación

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

Bases de Dunning y colaboradores:

Extrapolaciones a base infinita



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:

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>CH₄>H₂O>NH₃ 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 H₂O>NH₃
excepto con base mínima*

Resultados Cualitativos

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

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

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

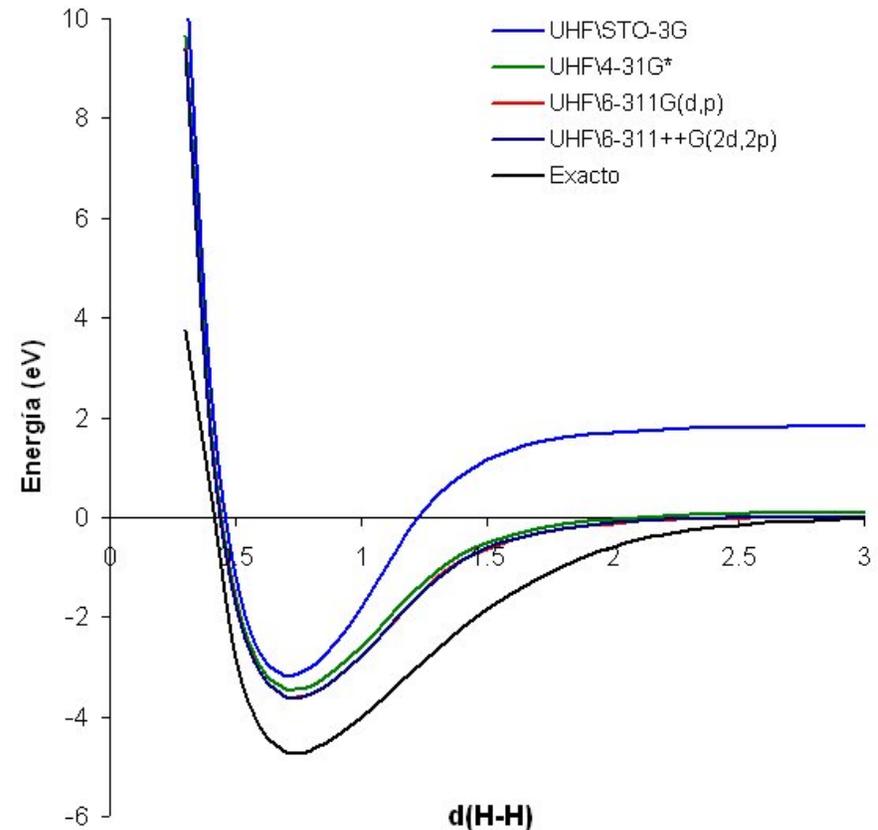
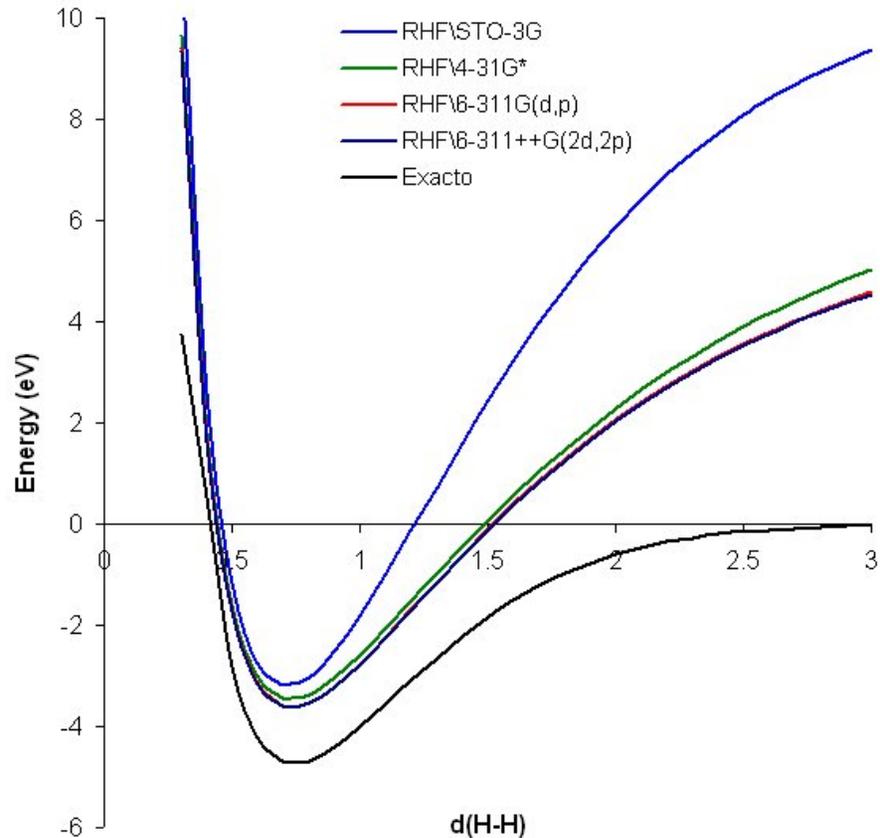
Ángulos de enlace		
	NH3	H2O
STO-3G	104.2	100.0
4-31G	115.8	111.2
6-31G*	107.5	105.5
6-31G**	107.6	106.0
Cerca lím. HF	107.2	106.1
Experimental	106.7	104.5

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



Problemas

1.- Para las moléculas C_2 , N_2 , O_2 y F_2 :

Obtenga los valores de la primera energía de ionización (utilizando el método Δ SCF) y la energía de disociación de enlace con el método MP2 y los siguientes conjuntos de funciones de base:

- a) 6-311G
- b) 6-311G(d,p)
- c) 6-311++G(d,p)

Discuta los resultados, incluyendo comparaciones con los datos experimentales.

2.- Obtenga la energía electrónica de su molécula de trabajo usando los métodos HF y MP2, y los siguientes conjuntos de funciones de base:

- a) STO-3G
- b) 6-311G
- c) 6-311G(d,p)
- d) 6-311++G(d,p)

Discuta los resultados teniendo en cuenta el principio variacional.