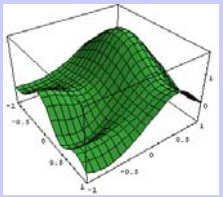
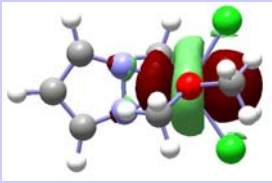
Notas del curso de doctorado Química Computacional

Parte I. Fundamentos de Química Cuántica.

Conceptos básicos de mecánica cuántica



La ecuación de Schrödinger



En Mecánica Cuántica el comportamiento de un sistema está descrito por una función de onda, Ψ. La función de onda es una solución la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

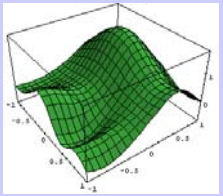
$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

operador hamiltoniano:

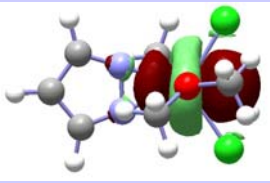
$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

energía cinética + energía potencial

$$i = \sqrt{-1} \qquad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$



La ecuación de Schrödinger



Cuando el operador hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, la función de onda del sistema $\Psi(q,t)$, que depende de las coordenadas de cada partícula y del tiempo t, puede escribirse como

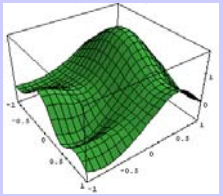
$$\Psi(q,t) = \Phi(q)\cdot\chi(t)$$

sustituyendo ecuación de Schöedinger dependiente del tiempo

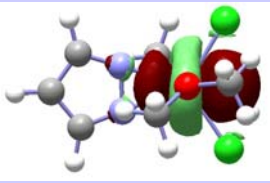
$$i\hbar\frac{\partial\left(\Phi(q)\cdot\chi(t)\right)}{\partial t} = \hat{H}\left(\Phi(q)\cdot\chi(t)\right)$$

como $\Phi(q)$ y H no dependen del tiempo

$$\Phi(q)i\hbar\frac{\partial\chi(t)}{\partial t} = \chi(t)\cdot\hat{H}\Phi(q)$$



La ecuación de Schrödinger



Reordenando,

$$i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\Phi(q)} \hat{H}\Phi(q) = E$$

Para que se cumpla la igualdad entre los dos primeros miembros se requiere que el valor de cada uno de ellos sea independiente de los valores de las variables q y t respectivamente. Esto sólo es posible si ambos son iguales a un valor constante E.

$$i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = E \rightarrow \boxed{\chi(t) = e^{-i\hbar E t}}$$

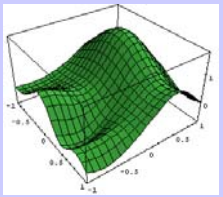
$$\boxed{\hat{H}\Phi(q) = E\Phi(q)}$$

ecuación Schrödinger independiente del tiempo

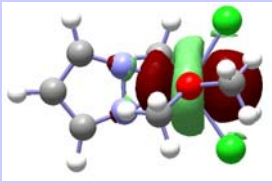
Función de onda total:

$$\boxed{\psi(q,t) = \Phi(q) e^{-i\hbar E t}}$$

factor de fase



La ecuación de Schrödinger



La ecuación de Schrödinger para una molécula.

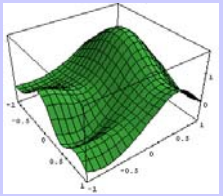
$$\hat{H}\Psi(r,R) = E\Psi(r,R)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \qquad \hat{T} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m}\sum_i \nabla^2 = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m}\sum_i \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

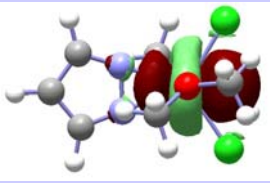
El operador hamiltoniano general para un sistema de N núcleos y n electrones

$$\hat{H} = \left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla^2_{r_i}}_{\hat{T}_e} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M_L}\sum_L \nabla^2_{R_L}}_{\hat{T}_N} \underbrace{+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |r_i - r_j|}}_{\hat{V}_{ee}} \underbrace{+\frac{1}{2}\sum_{L\neq J}\frac{Z_L Z_J e^2}{4\pi\varepsilon_0 |R_L - R_J|}}_{\hat{V}_{NN}} \underbrace{-\sum_{i,L}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |r_i - R_L|}}_{\hat{V}_{Ne}} \right]$$

Una digresión: unidades atómicas

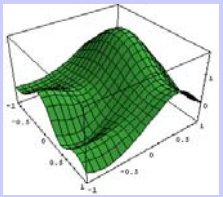


Unidades atómicas

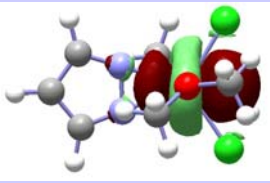


Magnitud	Definición	Nombre	S.I.
Longitud	$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	bohr	5,29177 10^{-11} m
Masa	m_e		9,10939 10^{-31} kg
Carga	e		1,60218 010^{-19} C
Energía	$E_h = \frac{m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 \hbar^2}$	hartree	4,35975 10^{-18} J
Momento angular	$\hbar$		1,05457 10^{-34} J.s
Tiempo	$\frac{\hbar}{E_h}$		2,41888 10^{-17} s
Permitividad	$1/4\pi$		8,85419 10^{-12} $J^{-1}.C^2.m^{-1}$
Potencial eléctrico	$\frac{E_h}{e}$		27,2114 V
Momento dipolar eléctrico	$e \cdot a_0$		8,87836 10^{-30} C.m
Densidad de flujo magnético	$\frac{\hbar}{e \cdot a_0}$		2,35052 10^5 T
Momento dipolar magnético	$\frac{e\hbar}{m_e}$		1,85480 10^{-23} $J.T^{-1}$

La superficie de energía potencial



Aproximación Born-Oppenheimer



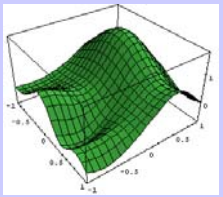
La ecuación de Schrödinger para una molécula.

$$\hat{H}\Psi(r,R) = E\,\Psi(r,R)$$

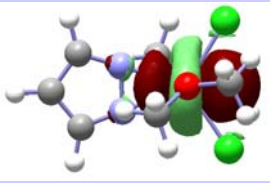
El operador hamiltoniano general para un sistema de N núcleos y n electrones

$$\hat{H} = \left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M_L}\sum_L \nabla^2_{R_L}}_{\hat{T}_N} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla^2_{r_i}}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |r_i - r_j|}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{L\neq J}\frac{Z_L Z_J e^2}{4\pi\varepsilon_0 |R_L - R_J|}}_{\hat{V}_{NN}} \underbrace{-\sum_{i,L}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |r_i - R_L|}}_{\hat{V}_{Ne}} \right]$$

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_e$$



Aproximación Born-Oppenheimer



La masa de los núcleos M_L es mucho mayor que la de los electrones m_e, que se mueven a mayor velocidad. Parece razonable separare el movimiento electrónico y nuclear, de modo que

$$\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{r};\mathbf{R}) \cdot \chi(\mathbf{R})$$

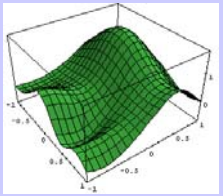
Función de onda completa

coordenas electrones

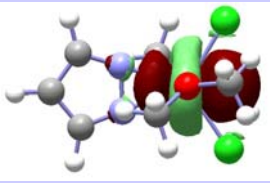
coordenadas núcleos (*átomos*)

función ónda electrónica para posiciones fijas de los núcleos ***R***

función onda núclear



Aproximación Born-Oppenheimer

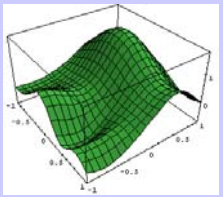


$\Phi(\mathbf{r};\mathbf{R})$ se obtiene resolviendo la parte electrónica de la ecuación de Scrhöedinger

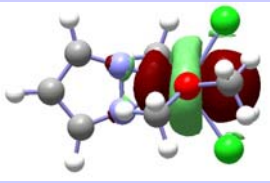
$$\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla^2_{r_i}}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|r_i - r_j\right|}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_{i,L}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|r_i - R_L\right|}}_{\hat{V}_{Ne}}\right]\Phi(\mathbf{r};\mathbf{R}) = \mathrm{E}_{\mathrm{el}}(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{r};\mathbf{R})$$

Esta ecuación describe el movimiento de los electrones cuando los núcleos están en posiciones fijas con coordenadas **R**. La función de onda electrónica $\Phi(\mathbf{r};\mathbf{R})$ y la energía $E_{el}(R)$ dependen de las coordenadas nucleares **R**.

"clumped nuclei approximation"



Aproximación Born-Oppenheimer



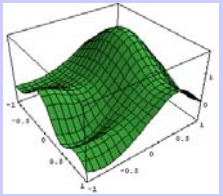
$\chi(\mathbf{r};\mathbf{R})$ se obtiene resolviendo la parte nuclear de la ecuación de Scrhöedinger

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2_R}_{\hat{T}_N} + \underbrace{U(\mathbf{R})\chi(\mathbf{R})}_{\hat{V}_{NN}} = E\chi(\mathbf{R})$$

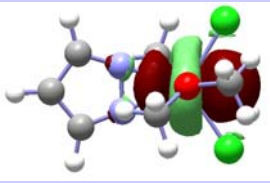
En esta ecuación U(**R**) representa el potencial efectivo al que están sujetos los núcleos.

$$U(\mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R}) + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\varepsilon_0 |R_I - R_J|}}_{\hat{V}_{NN}}$$

U(**R**) es conocida como la **superficie de energía potencial o función de energía potencial de los núcleos**.



Aproximación Born-Oppenheimer



Aproximaciones.

(1) El conjunto de funciones propias del operador hermítico $\mathbf{H_e}$ suministra una base completa de funciones para el espacio de Hilbert, de modo que la función exacta debería escribirse como

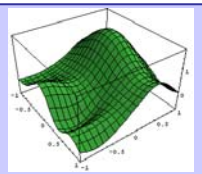
$$\Psi = \sum_i \chi_i(\mathbf{R}) \cdot \Phi_i(\mathbf{r};\mathbf{R})$$

(2) Se ha supuesto que el operador

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2}\sum_L \frac{1}{M_L}\nabla^2_{R_L}$$

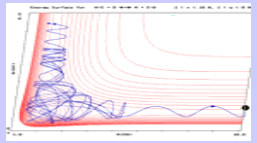
no actua sobre $\Phi_i(\mathbf{r};\mathbf{R})$.

Sin embargo, como esta función depende paramétricamente de las coordenadas de los núcleos, en regiones donde la función de onda electrónica varia rápidamente (dos SEP energía regiones energías muy próximas) las derivadas $\partial\Phi_i/\partial R_L$ y $\partial^2\Phi_i/\partial R_L^{\,2}$ tienen valores apreciable y se *rompe la aproximación de Born-Oppenheimer*.

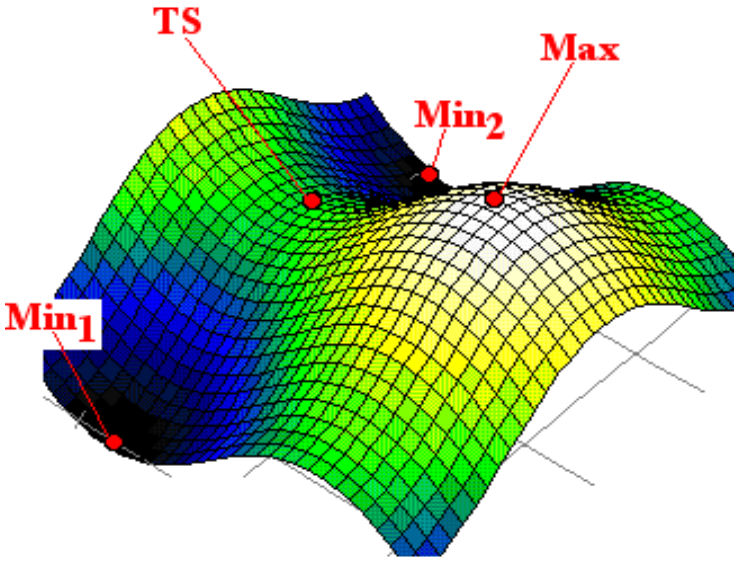


Dinámica de reacciones

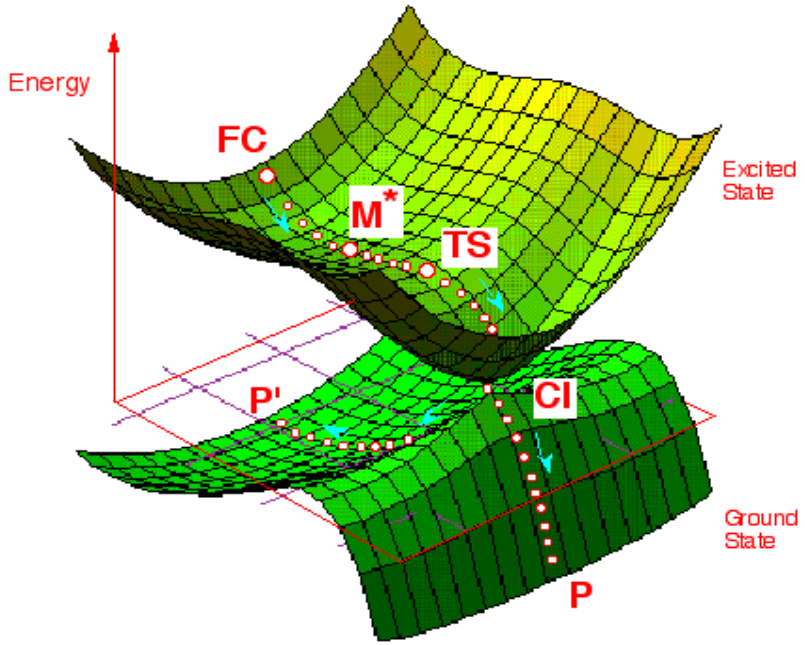
Procesos adiabáticos y no adiabáticos.



Proceso adiabático: una sola superficie



Proceso no adiabático: míltiples superficies

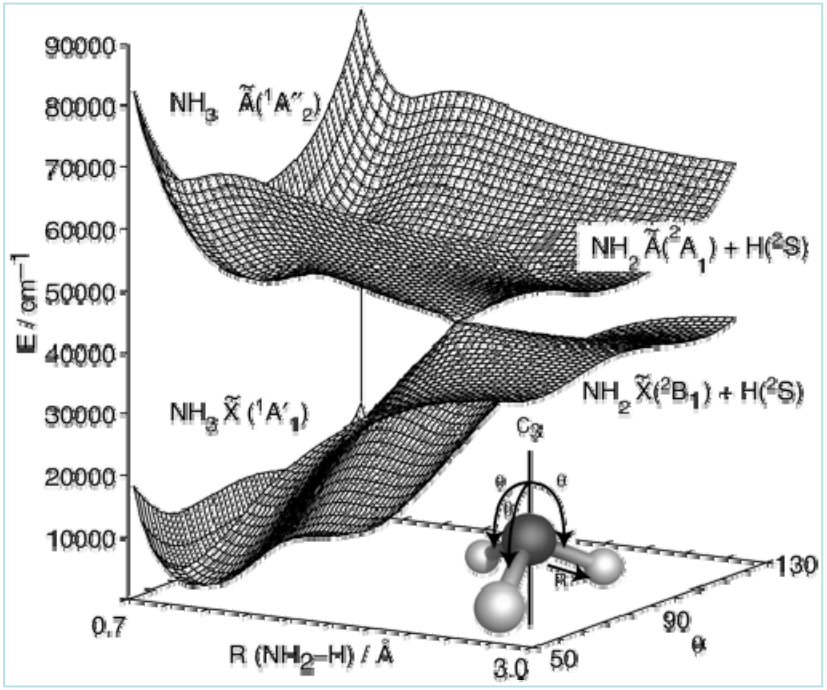


Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ-v.

En un algunos experimentos se ha observado que β varia con la velocidad del fragmento o el estado cuántico de los fotofragmentos.
Ejemplo: fotodisociación NH_3 (216 nm). Detección espectroscopía traslacional del hidrógeno.
Aunque la absorción lleva al estado excitado A^1A_2“, que correlaciona con el estado A^2A_1 del fragmento NH_2, este se forma en el estado $X\ ^2B_1$ que corresponde a la disociación en el estado fundamental.

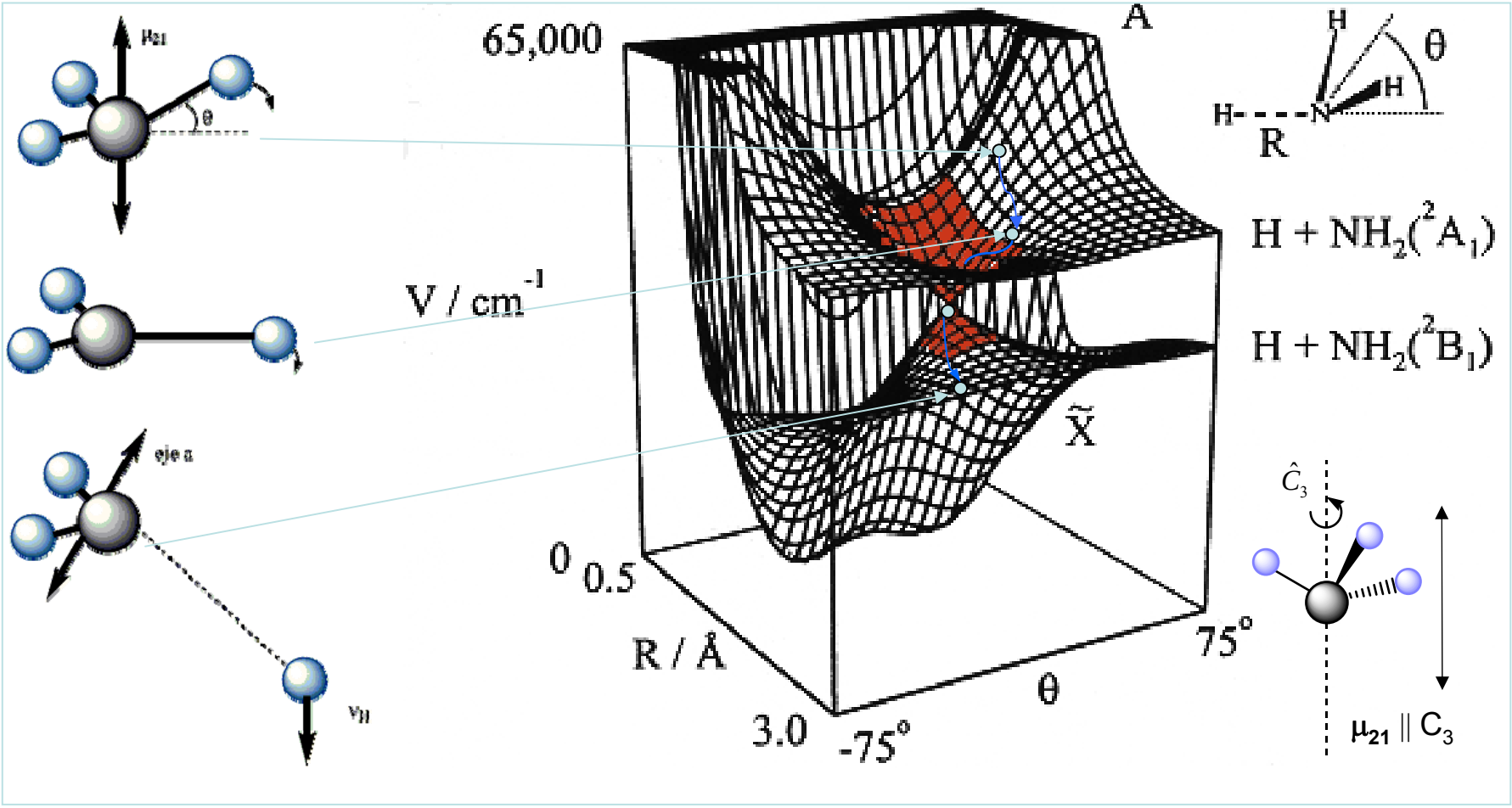
Hipótesis: La disociación se produce por el cruce desde el estado A^1A_2" al estado X^1A_1' mediante una intersección cónica en geometrías NH_3 planas con el enlace H_2N --H extendido.



Representación de partes de las SEPs de los estados X y Ã del NH_3 expresados como función de las coordenadas R(H-NH2) y el ángulo de flexión fuera del plano θ. θ es proporcional a la coordenada de inversión del NH_3 cuando R = R_e, y se transforma en la rotación sobre el eje a del fragmento NH_2 cuando $R\rightarrow\infty$.

Dinámica de los procesos de fotodisociación y predisociación.

La distribución de velocidades de los fotofragmentos. Correlación μ-v



Para configuraciones alejadas de la planaridad, (a) en las proximidades de la intersección cónica la molécula evoluciona hacia la planariadad, (b) la molécula continúa flexionándose al pasar cónica (c) el H se separa con una componente de la velocidad apreciable en la dirección original de μ_{21}.

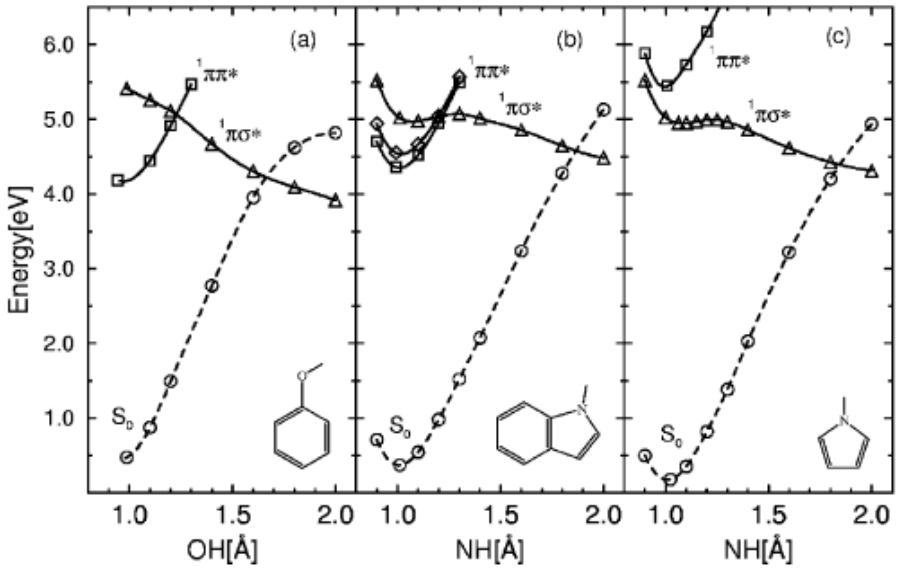
Ab initio studies

Multireference ab initio methods to explore:

1) Excited-state potential-energy surfaces

2) Photochemical reaction paths

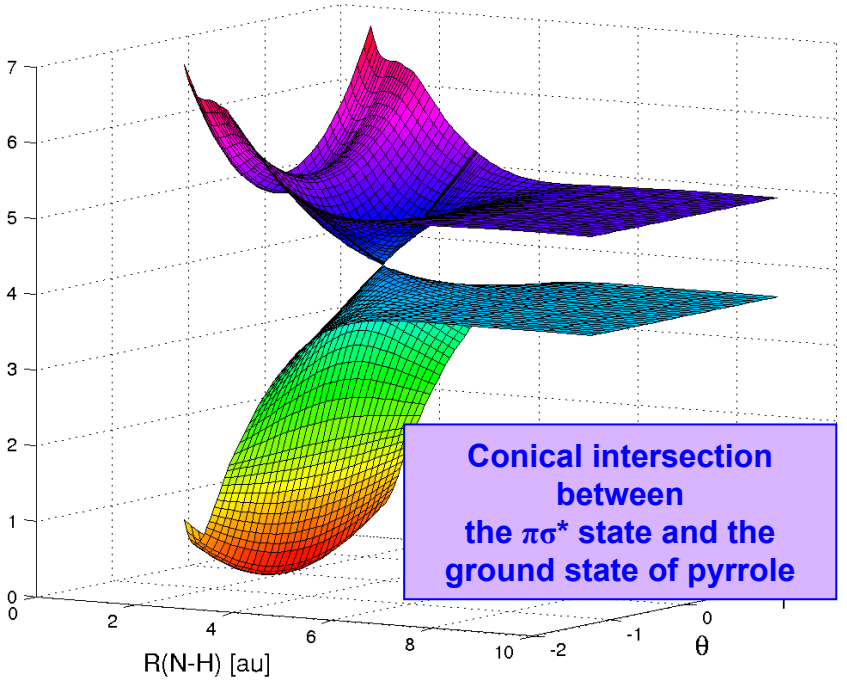
3) Conical intersections



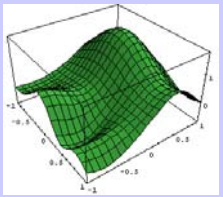
Potential energy profiles of the lowest singlet states of (a) phenol, (b) indole, (c) pyrrole

Applications

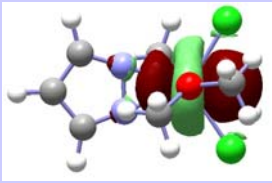
- Photochemistry of biomolecules
  - ✓ aromatic amino acids (tryptophan and tyrosine)
  - ✓ DNA and RNA bases.
- Isolated systems and solvated complexes in water or ammonia



Conical intersection between the πσ* state and the ground state of pyrrole

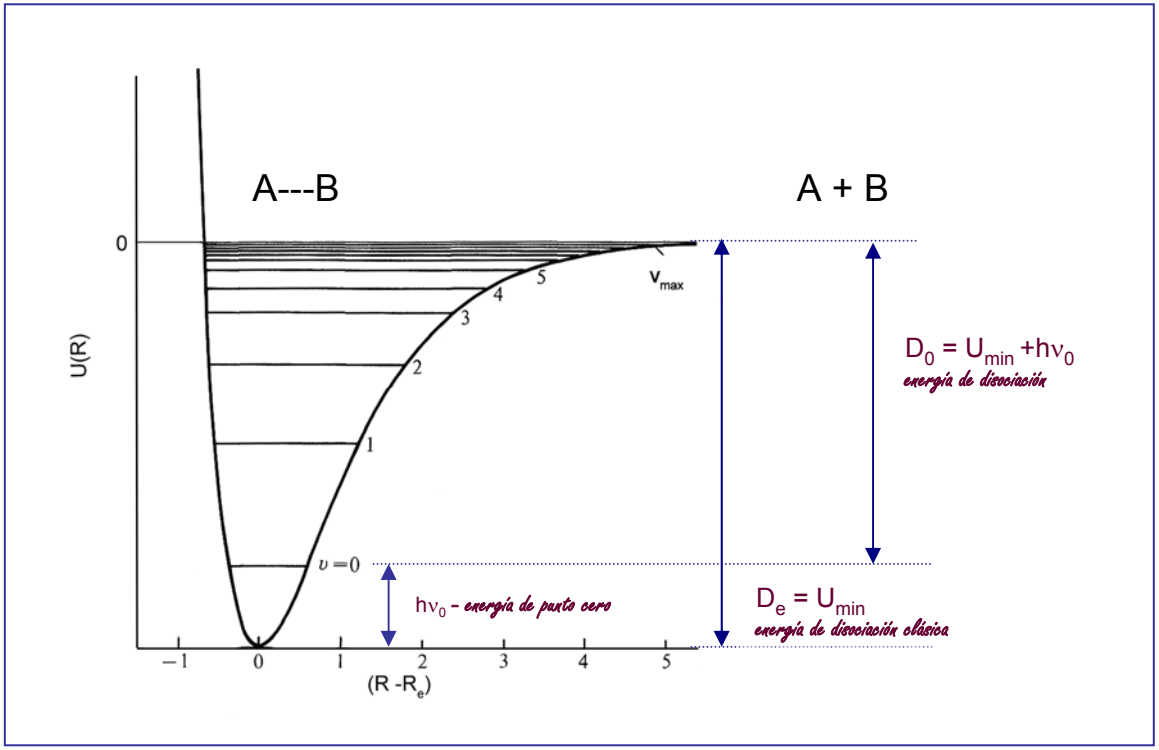


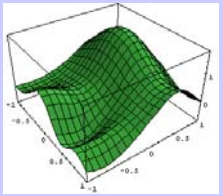
Superficies de Energía Potencial



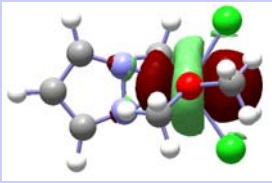
Moléculas diatómicas.

Para una molécula diatómica U(**R**) es función de la distancia internuclear R y puede representarse con una curva de energía potencial.



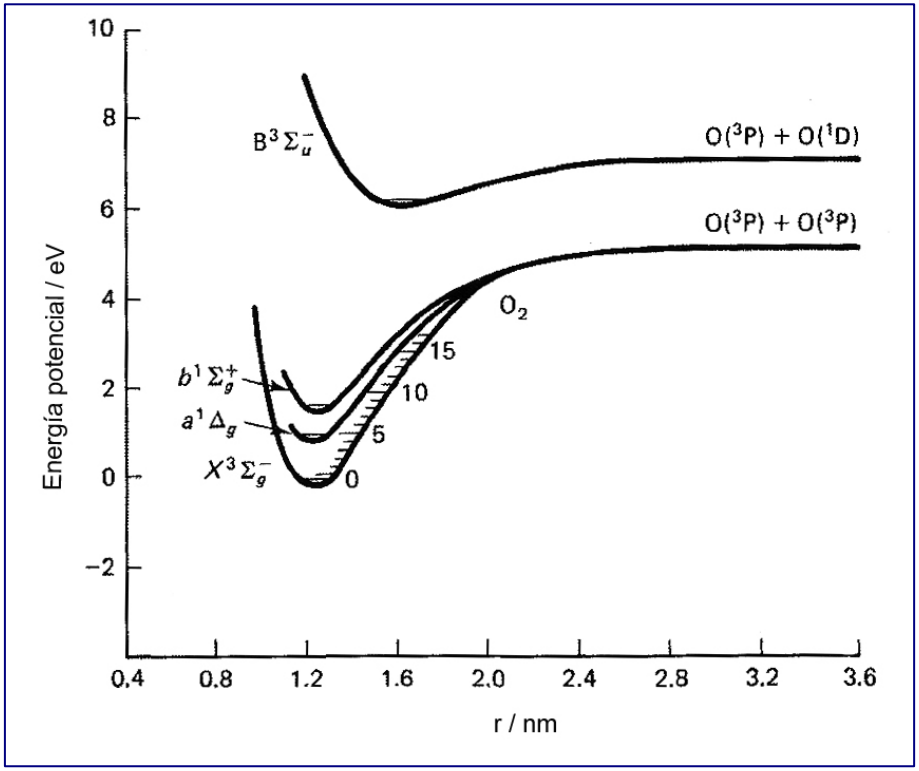


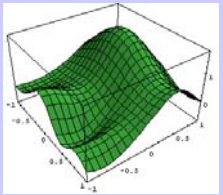
Superficies de Energía Potencial



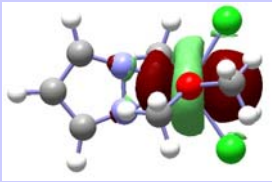
Moléculas diatómicas.

Para una molécula diatómica U(**R**) es función de la distancia internuclear R y puede representarse con una curva de energía potencial.





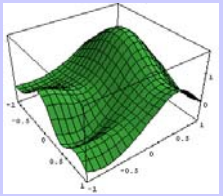
Superficies de Energía Potencial



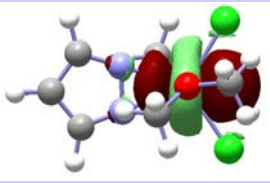
Moléculas poliatómicas.

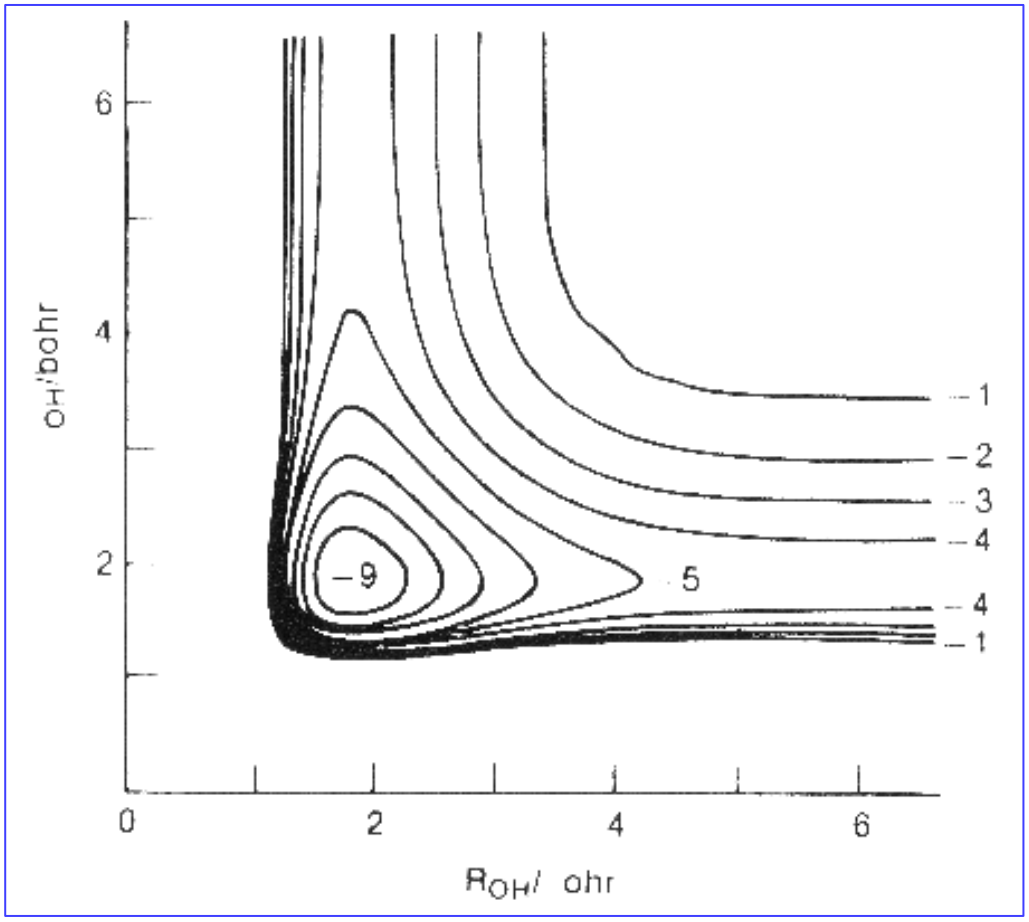
Para una molécula poliatómica con N átomos, la hipersuperficie de energía potencial es una función de 3N - 6 variables. Una función de tres variables no puede representarse gráficamente y en general se representa U(**R**) en la coordenada z frente a otras dos coordenadas x, y, mientras se mantiene el resto de las variables fijas.

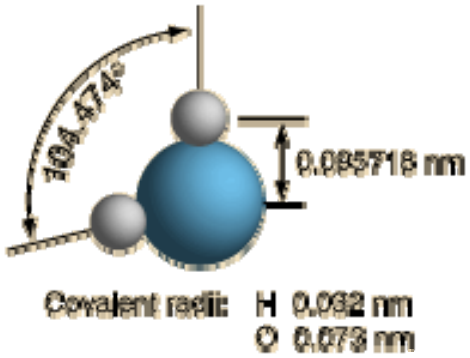
Por ejemplo, en un sistema triatómico ABC, U(**R**) depende de 3*3-6 = 3 coordenadas R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}, o de dos coordenadas y un ángulo. Para dibujar la hipersuperficie necesitamos un espacio de cuatro coordenadas. Es habitual fijar el ángulo $\widehat{ABC}$ y representar U(R_{AB}, R_{BC}, $\widehat{ABC}$ constante) para distintos valores del ángulo $\widehat{ABC}$.



Superficies de Energía Potencial



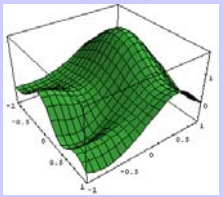




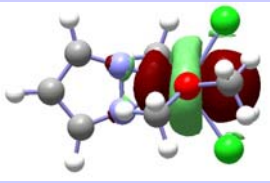
Diagramas de contorno de la superficie para H_2O con un ángulo de enlace de 104.5 º. Note la simetría del potencial alrededor de la diagonal.

Energías en eV y distancias en bohr.

Adaptado de las figura 4.10 de Levine y Bernstein (1987)

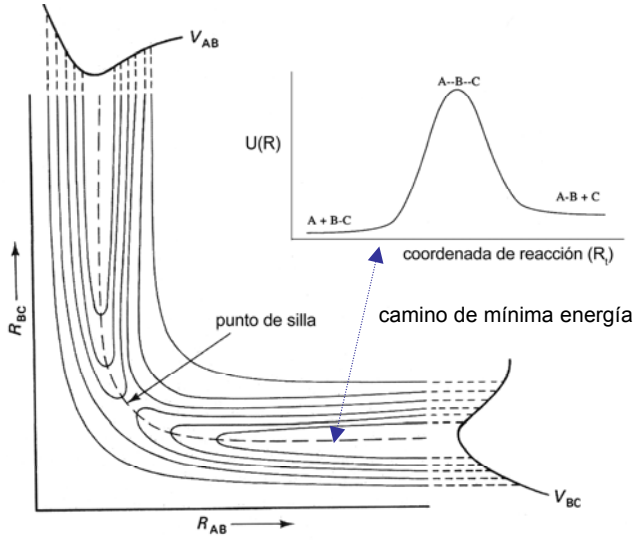


Superficies de Energía Potencial

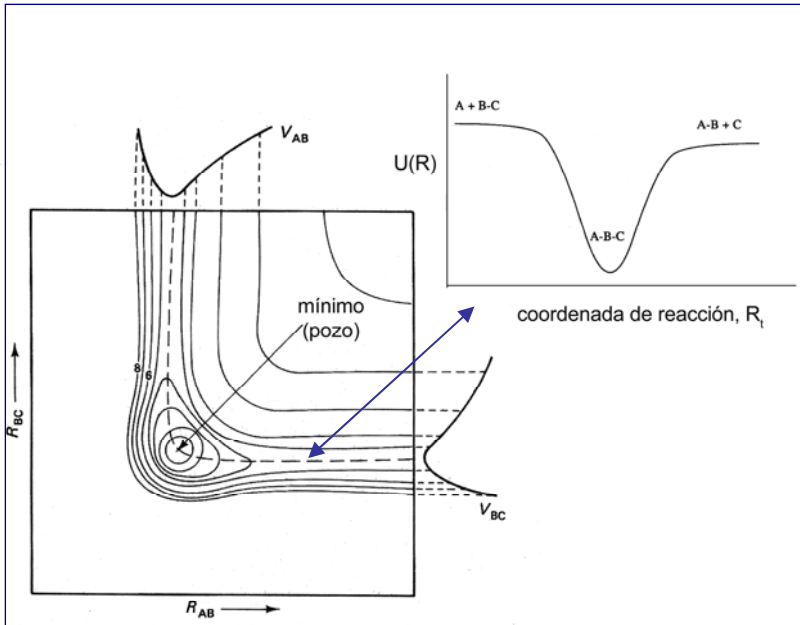


Reacciones químicas.

Para una reacción elemental que implica N átomos, la superficie de energía potencial es una función de 3N - 6 variables. Una función de tres variables no puede representarse gráficamente de forma completa en una sola figura y, en general, se representa U(**R**) en la coordenada z frente a otras dos coordenadas x,y, mientras se mantiene el resto de las variables fijas.

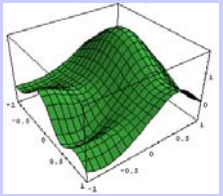


Diagramas de contorno para una reacción colineal A + BC →AB + C con una barrera de potencial.

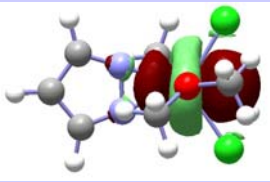


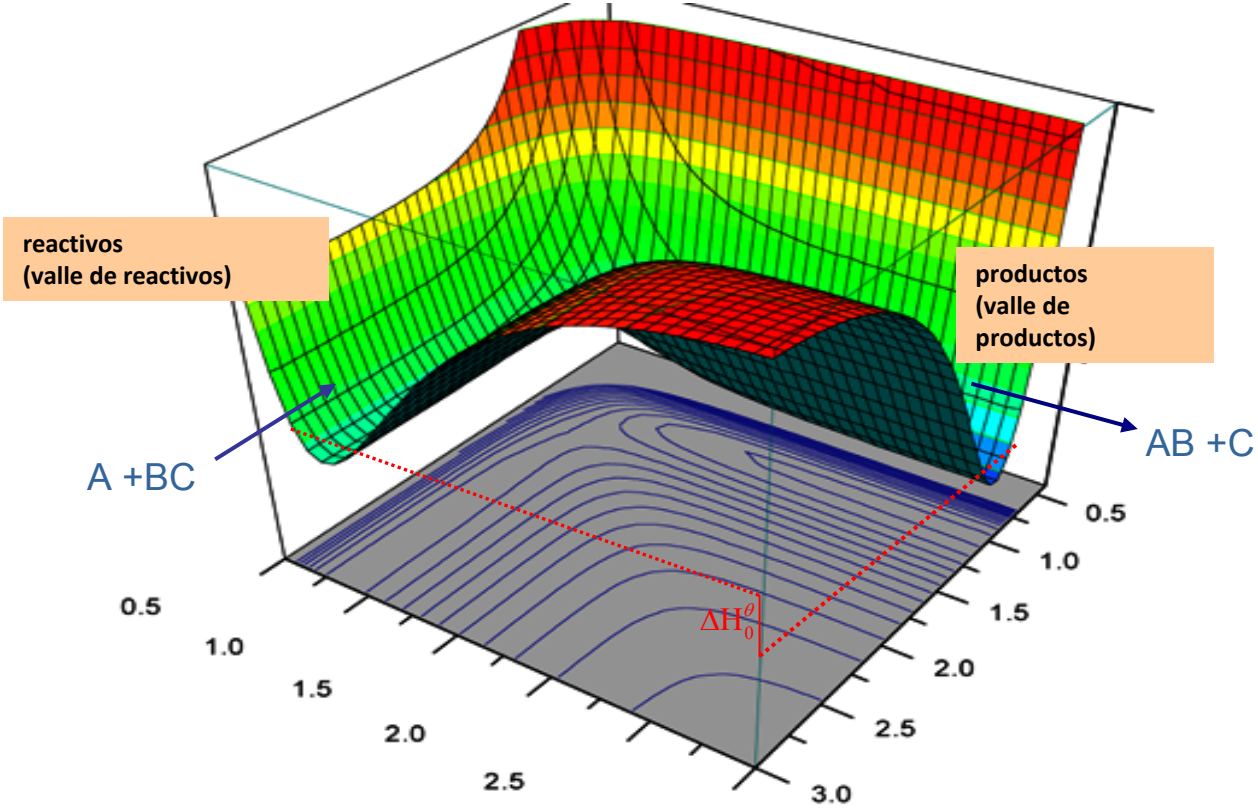
Diagramas de contorno para una reacción colineal A + BC →AB + C con un mínimo.

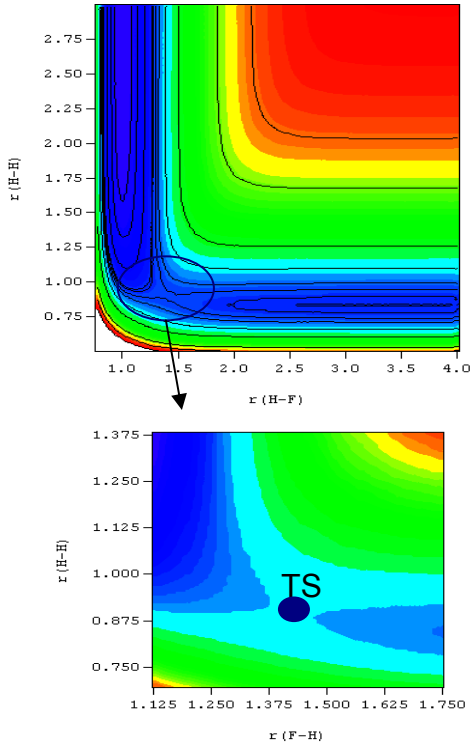
Steinfeld, Franciso, Hase (1998)
Adaptado de las figuras 7.5. y 7.6



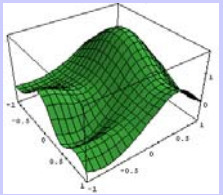
Superficie de Energía Potencial de una reacción



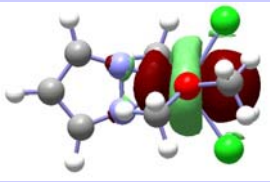


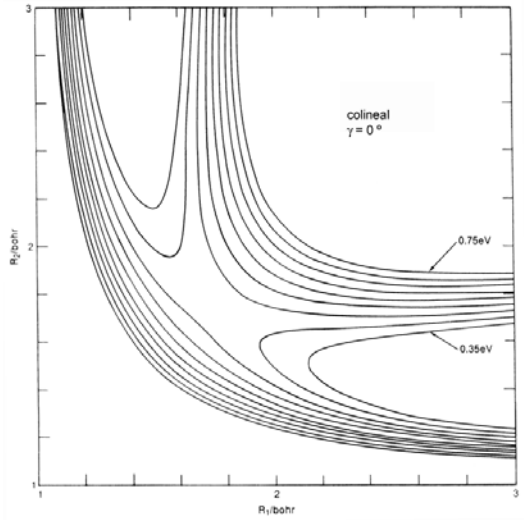


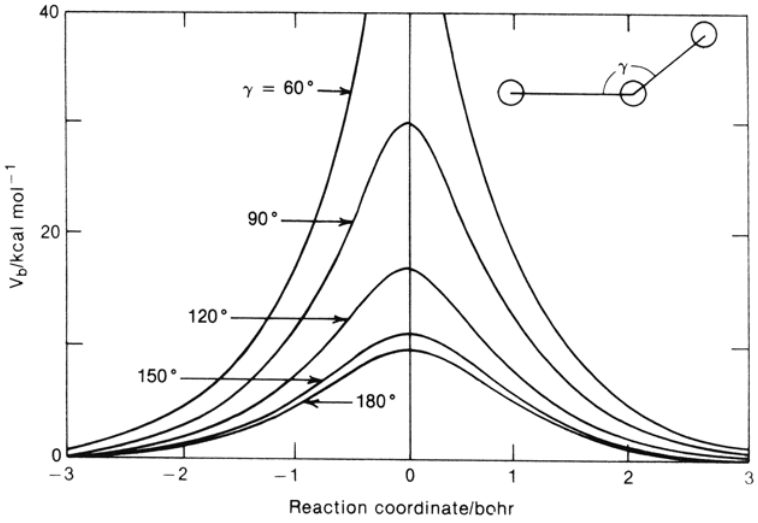
Superficie FH_2 (Muckerman V)
P. A. Whitlock y J. T. Muckerman, J. Chem. Phys.. 61, 4624 (1974)

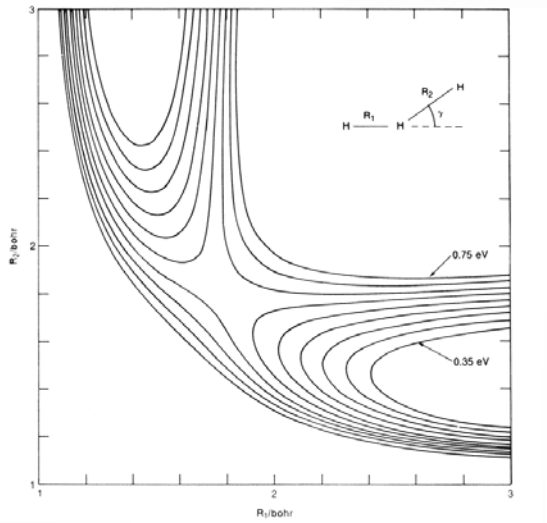


Superficie de Energía Potencial de una reacción





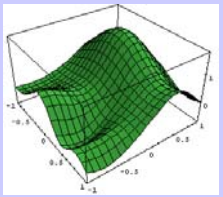




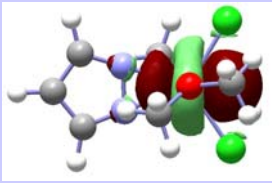
Izquierda. Diagramas de contornos de la superficie para H_3 en las geometrías colineal $\gamma = 0^o$ y angular $\gamma = 50^o$.

Arriba. Variación de la barrera de reacción con el ángulo γ.

Adaptado de las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 de Levine y Bernstein (1987)



Superficies de Energía Potencial



Moléculas poliatómicas.

Para una molécula poliatómica con N átomos, la hipersuperficie de energía potencial es una función de 3N - 6 variables. Una función de tres variables no puede representarse gráficamente y en general se representa U(**R**) en la coordenada z frente a otras dos coordenadas x,y, mientras se mantiene el resto de las variables fijas.

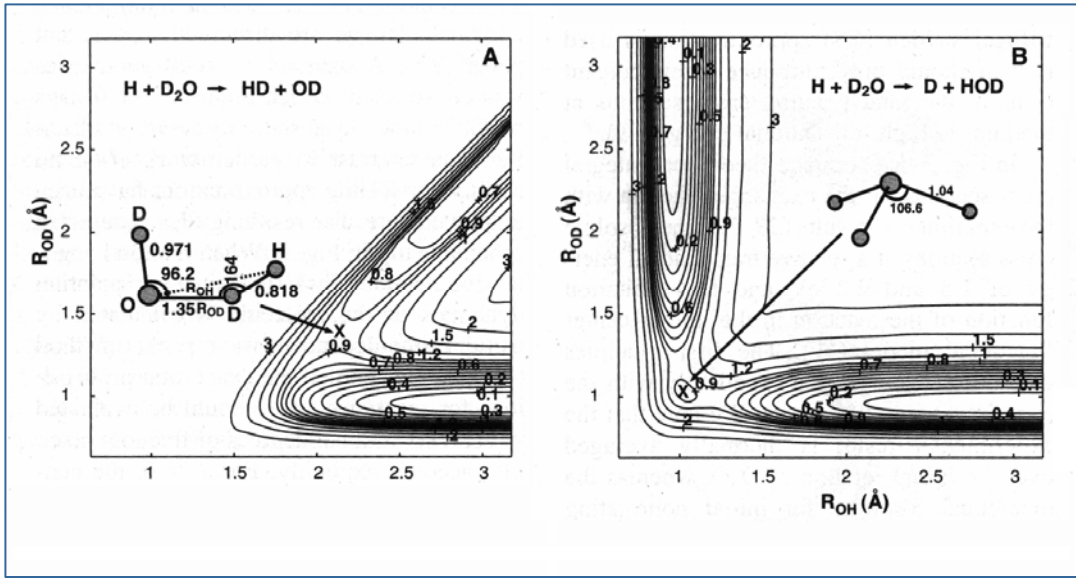
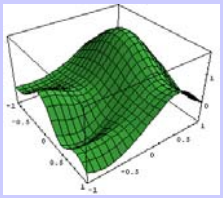
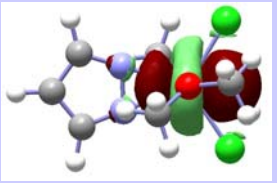
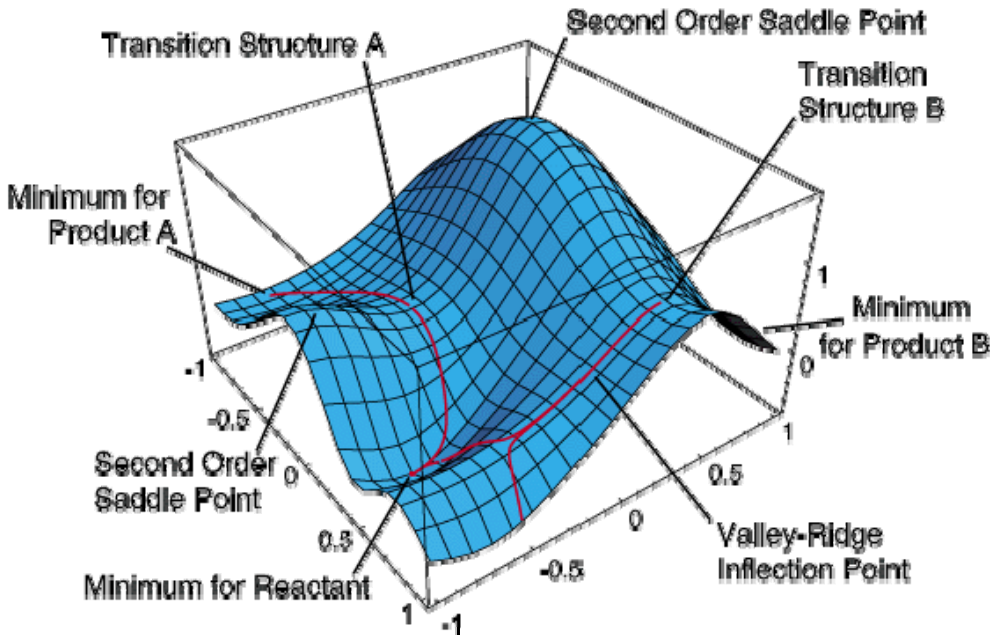


Fig. 1. Potential energy contours for the H + D_2O system as a function of the OH and one OD bond length (R_{OH} and R_{OD}, respectively). In each panel, the energy has been minimized with respect to the remaining degrees of freedom in the vicinity of minimum energy paths. (**A**) The saddle point for the abstraction reaction and (**B**) the C_{3v} symmetry minimum for the exchange reaction are marked with x.

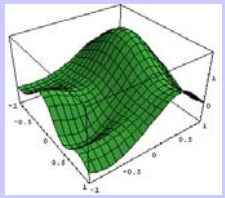


Superficie de Energía Potencial de una reacción

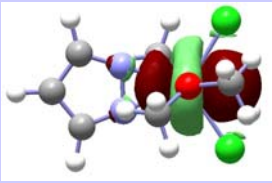


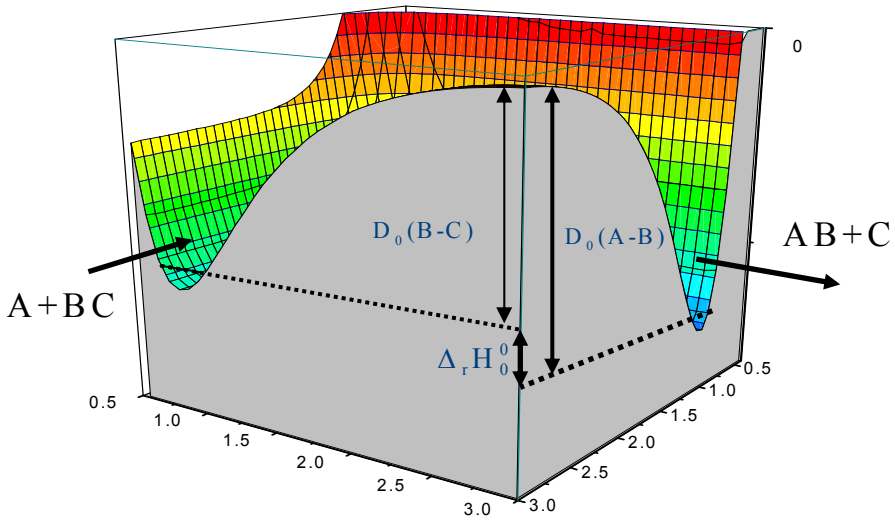


- Las estructuras de equilibrio corresponden a las posiciones de los mínimos en los valles de la superficie de energía potencial.
- La energética de la reacción puede calcularse a partir de las diferencias de altura de los mínimos de reactivos y productos.
- Un camino de reacción conecta reactivos y productos a través de un *paso de montaña (estado de transición primer orden)*.
- La estructura del estado de transición corresponde al punto de mayor energía a lo largo del camino de mínima energía.
- Las constantes cinéticas puede calcularse a partir de la altura y el perfil de la SEP alrededor del estado de transición.
- La forma del valle de reactivos determina su espectro vibracional.



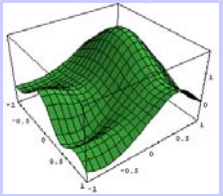
Superficie de Energía Potencial de una reacción



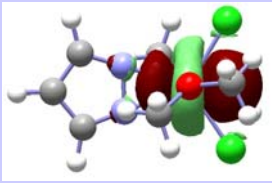


- Las estructuras de equilibrio corresponden a las posiciones de los mínimos en los valles de la superficie de energía potencial.
- La energética de la reacción puede calcularse a partir de las diferencias de altura de los mínimos de reactivos y productos.
- Un camino de reacción conecta reactivos y productos a través de un *paso de montaña*.
- La estructura del estado de transición corresponde al punto de mayor energía a lo largo del camino de mínima energía.
- Las constantes cinétocas puede calculares a partir de la altura y el perfil de la SEP alrededor del estado de transición.
- La forma del valle de reactivos determina su espectro vibracional.

Métodos aproximados para resolver la ecuación de Schröedinger (I).
Métodos variacional.



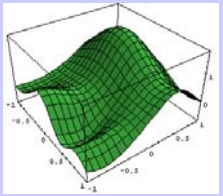
Teorema variacional.



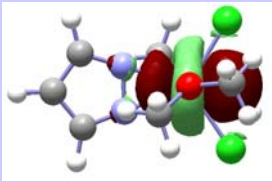
Para la función de onda aproximada Φ del espacio de Hilbert, se cumple la relación

$$\frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \bar{E} \geq E_0$$

donde E_0 es la energía exacta del estado fundamental.



Teorema variacional.



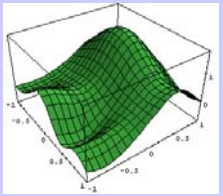
Funciones variacionales lineales.

Considere la función aproximada Φ que se expresa como una combinación lineal de una base de funciones

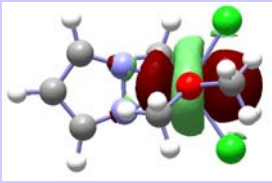
$$\Phi = c_1 \cdot \phi_1 + c_2 \cdot \phi_2 + \cdots + c_n \cdot \phi_n$$
$$= \sum_i c_i \cdot \phi_i$$

La aplicación del teorema variacional conduce a un valor de la energía

$$\bar{E} = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}}$$



Teorema variacional.



$$\bar{E}=\frac{\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle}=\frac{\sum_i\sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_i\sum_j c_i c_j S_{ij}}$$

donde

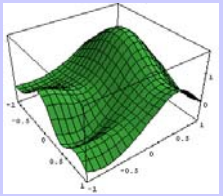
$$H_{ij}=\langle\phi_i|\hat{H}|\phi_j\rangle=\int\phi_i^*\hat{H}\phi_j\,d\tau$$

elemento de matriz del operador H en la base de funciones $\{\phi_i\}$

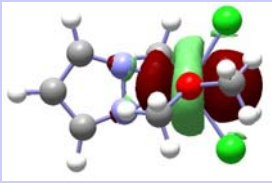
$$S_{ij}=\langle\phi_i|\phi_j\rangle=\int\phi_i^*\,\phi_j\,d\tau$$

integral de solapamiento

Esta expresión proporciona el valor de la energía aproximada como una función de los coeficientes c_i de las distintas funciones ϕ_i de la base.



Teorema variacional.



El valor de los coeficientes que corresponde a la mejor aproximación a E_0, supone que se cumpla la condición de mínimo:

$$\bar{E}=\frac{\sum_i\sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_i\sum_j c_i c_j S_{ij}} \longrightarrow \bar{E}\cdot\sum_i\sum_j c_i c_j S_{ij}=\sum_i\sum_j c_i c_j H_{ij}$$

derivando respecto a c_k

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_i}=0$$

$$\bar{E}\cdot\sum_j c_j S_{kj}+\bar{E}\cdot\sum_i c_i S_{ik}=\sum_j c_j H_{kj}+\sum_i c_i H_{ik}$$

i, j índices arbitrarios

$H_{ki} = H_{ik}$

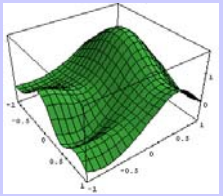
$S_{ki} = S_{ik}$

$$\sum_i c_i\left(H_{ki}-\bar{E}\cdot S_{kj}\right)=0$$

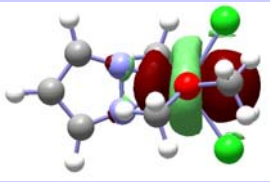
Sistema de ecuaciones lineal homogéneo

N soluciones:

- $\mathbf{c_i}$ vector de coeficientes
- E_i energía aproximada



Teorema variacional.



$$\sum_i c_i \left(H_{ki} - \bar{E} \cdot S_{kj} \right) = 0$$

Sistema de ecuaciones lineal homogéneo

N soluciones:

- $\mathbf{c_i}$ vector de coeficientes
- E_i energía aproximada

$$\left| H_{ki} - \bar{E} \cdot S_{kj} \right| = 0 \longrightarrow$$

N aproximaciones al valor de la energía, E_i

determinante secular

Teorema de Mc Donald,

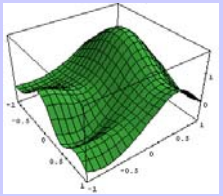
$$\bar{E}_0 \geq E_0$$

$$\bar{E}_1 \geq E_1$$

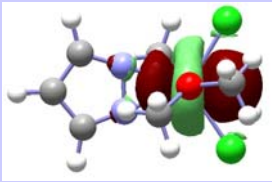
$$\ldots$$

$$\bar{E}_n \geq E_n$$

! Aproximaciones a la energía de los estados excitados !



Teorema variacional.



Formulación matricial del método de variaciones lineales

$$\left(H_{11}-\bar{E}\cdot S_{11}\right)c_1+\left(H_{12}-\bar{E}\cdot S_{12}\right)c_2+\cdots+\left(H_{1n}-\bar{E}\cdot S_{1n}\right)c_n=0$$
$$\vdots$$
$$\left(H_{n1}-\bar{E}\cdot S_{n1}\right)c_1+\left(H_{n2}-\bar{E}\cdot S_{n2}\right)c_2+\cdots+\left(H_{nn}-\bar{E}\cdot S_{nn}\right)c_n=0$$

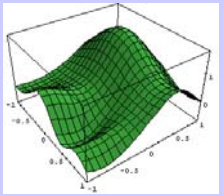
$$\downarrow$$

$$\begin{pmatrix} H_{11}-\bar{E}\cdot S_{11} & H_{12}-\bar{E}\cdot S_{12} & \cdots & H_{1n}-\bar{E}\cdot S_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1}-\bar{E}\cdot S_{n1} & H_{n2}-\bar{E}\cdot S_{n2} & \cdots & H_{nn}-\bar{E}\cdot S_{nn} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}=0$$

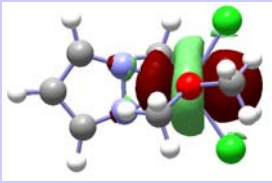
$$\downarrow$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}=\bar{E}\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{Hc_i}=E_i\,\mathbf{Sc_i}\qquad i=1,2,\ldots,n$$



Teorema variacional.



$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nnnn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \bar{E} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

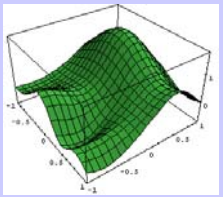
$$\mathbf{Hc_i} = E_i \, \mathbf{Sc_i} \quad i = 1,2,\ldots,n$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nnnn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} & \cdots & c_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{n1} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix} \underbrace{\begin{pmatrix} c_{11} & \cdots & c_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{n1} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix}}_{\text{matriz de autovectores (coeficientes)}} \underbrace{\begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & E_2 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & E_n \end{pmatrix}}_{\text{matriz de autovalores}}$$

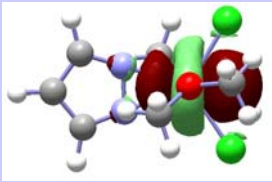
ϕ_1 ϕ_n

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}$$

Teoría de orbitales moleculares.
Método de Hartree-Fock.



Teorema variacional.



Funciones variacionales lineales.

Considere la función aproximada Φ que se expresa como una combinación lineal de una base de funciones

$$\Phi = c_1 \cdot \phi_1 + c_2 \cdot \phi_2 + \cdots + c_n \cdot \phi_n$$
$$= \sum_i c_i \cdot \phi_i$$

La aplicación del teorema variacional conduce a un valor de la energía

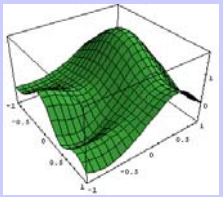
$$\bar{E} = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}}$$

$H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j \, d\tau$

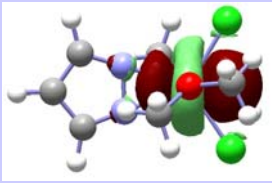
elemento de matriz del operador H en la base de funciones $\{\phi_i\}$

$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i^* \phi_j \, d\tau$

integral de solapamiento



Teorema variacional.



La condición de mínimo conduce al resultado:

$$\sum_i c_i \left(H_{ki} - \bar{E} \cdot S_{kj} \right) = 0$$

Sistema de ecuaciones lineal homogéneo

N soluciones:

- $\mathbf{c_i}$ vector de coeficientes
- E_i energía aproximada

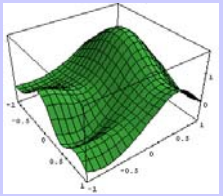
determinante secular

$$\left| H_{ki} - \bar{E} \cdot S_{kj} \right| = 0 \longrightarrow$$

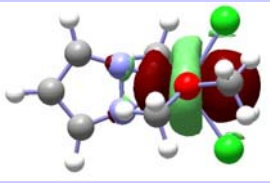
N aproximaciones al valor de la energía, E_i

Formulación matricial

$$\mathbf{HC = SCE}$$



Método de Hartree-Fock.



Aproximación de Hartree.

La función de onda multielectrónica puede escribirse como un producto de funciones de onda monoelectrónicas:

$$\Psi(r_1, r_2, , \cdots, r_n) = \phi(r_1) \cdot \phi(r_2) \cdots \phi(r_n)$$

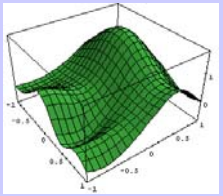
El calculo de la energía mediante el método variacional se reduce a resolver *n* ecuaciones monoelectrónicas.

Cada electrón interacción con la distribución electrónica promedio de los otros *n-1* electrones.

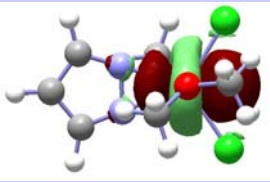
Deficiencias:

Ignora el espín electrónico.

La función de onda no cumple el principio de exclusión de Pauli: la función de onda debe ser antisimétrica respecto del intercambio de coordenadas de dos electrones.



Método de Hartree-Fock.



Energía de una función monodeterminantal.

Considere una función de onda bielectrónica se expresa mediante el determinante de Slater

$$\Psi(1,2) = \left|\chi_a(1)\ \chi_b(2)\right| = \begin{vmatrix}\chi_a(1) & \chi_b(1)\\ \chi_a(2) & \chi_b(2)\end{vmatrix}$$

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_b(1)\chi_a(2)\right)$$

Por su parte, el hamiltoniano electrónico de una molécula con N electrones y M núcleos se puede expresar como:

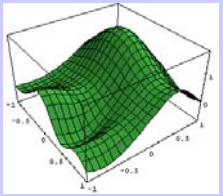
donde

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N}\hat{h}(i) + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{M}\frac{1}{r_{ij}} + V_{NN}$$

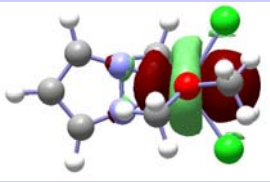
$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla^2(i) - \sum_{\alpha=1}^{M}\frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}}$$

hamiltoniano monoelectrónico
hamiltoniano de core

y omitimos el operador de energía de repulsión internuclear ($\mathbf{V}_{NN}$) por comodidad (dentro BO es una contribución constante a la energía total que se añade después cálculo).



Método de Hartree-Fock.



En el caso de una molécula con dos electrones,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{M} \frac{1}{r_{ij}} \longrightarrow \hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}$$

Teniendo en cuenta que la función de onda está normalizada, el valor esperado de la energía viene dado por

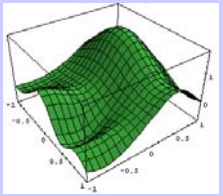
$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle (\chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_b(1)\chi_a(2)) | \hat{H} | (\chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_b(1)\chi_a(2)) \rangle$$

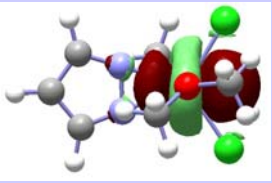
$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}$ ⟶

$$E = \langle (\chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_b(1)\chi_a(2)) | \hat{h}(1) + \hat{h}(2) | (\chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_b(1)\chi_a(2)) \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \langle (\chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_b(1)\chi_a(2)) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (\chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_b(1)\chi_a(2)) \rangle$$



Método de Hartree-Fock.



El desarrollo de la ecuación anterior da lugar a cuatro términos.

Como el operador **h(i)** actúa sólo sobre un electrón, y teniendo en cuenta, que los espín-orbitales son ortonormales, se obtiene como resultado

$$\left\langle \left(\chi_a(1)\chi_b(2)-\chi_b(1)\chi_a(2)\right)\middle|\hat{h}(1)\middle|\left(\chi_a(1)\chi_b(2)-\chi_b(1)\chi_a(2)\right)\right\rangle = h_{aa}+h_{bb}$$

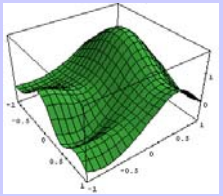
donde

$$h_{aa}=\left\langle \chi_a(1)\middle|\hat{h}(1)\middle|\chi_a(1)\right\rangle \quad h_{bb}=\left\langle \chi_b(1)\middle|\hat{h}(1)\middle|\chi_b(1)\right\rangle$$

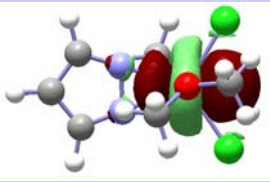
El segundo término de la ecuación en el que aparece el operador de repulsión bielectrónica $\mathbf{1/r_{12}}$ da lugar a cuatro integrales bielectrónicas, que no pueden descomponerse en integrales monoelectrónicas ya que el operador $\mathbf{1/r_{12}}$ no es separable.

Debido a la indistinguibilidad de los electrones, estas cuatro integrales son iguales dos a dos, de manera que se obtiene como resultado

$$\left\langle \left(\chi_a(1)\chi_b(2)-\chi_b(1)\chi_a(2)\right)\middle|\frac{1}{r_{12}}\middle|\left(\chi_a(1)\chi_b(2)-\chi_b(1)\chi_a(2)\right)\right\rangle = 2J_{ab}-2K_{ab}$$



Método de Hartree-Fock.



$$J_{ab} = \left\langle \chi_a(1)\chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a(1)\chi_b(2) \right\rangle$$

$$= \int\int \chi_a^*(1)\chi_b^*(2)\frac{1}{r_{12}}\chi_a(1)\chi_b(2)\,d\tau_1 d\tau_2$$

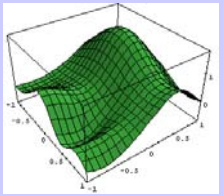
Integral de Coulomb representa la repulsión coulombiana entre dos distribuciones de carga asociadas a los espín-orbitales χ_a y χ_b.

$$K_{ab} = \left\langle \chi_a(1)\chi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(1)\chi_a(2) \right\rangle$$

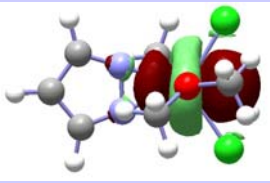
$$= \int\int \chi_a^*(1)\chi_b^*(2)\frac{1}{r_{12}}\chi_b(1)\chi_a(2)\,d\tau_1 d\tau_2$$

Integral de intercambio. Ésta no tiene una interpretación clásica como la de la integral de Coulomb, y aparece como consecuencia de la antisimetría de la función de prueba usada.

$$E = h_{aa} + h_{bb} + 2J_{ab} - 2K_{ab}$$



Método de Hartree-Fock.

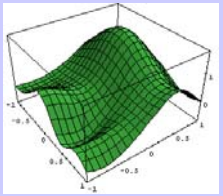


$$E = h_{aa} + h_{bb} + 2J_{ab} - 2K_{ab}$$

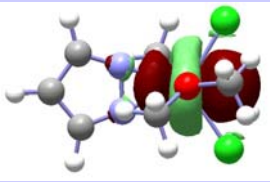
Los dos primeros términos de esta expresión representan las energías que tendrían dos electrones descritos, respectivamente, por los espín-orbitales χ_a y χ_b si éstos no interaccionaran entre ellos.

Los otros dos términos representan la energía de repulsión media entre estos dos electrones. La integral J_{ab} recibe el nombre de integral de Coulomb, ya que representa la repulsión coulombiana entre dos distribuciones de carga asociadas a los espín-orbitales χ_a y χ_b .

Respecto a la integral K_{ab}, puede observarse que los espín-orbitales aparecen intercambiados entre el bra y el ket. Por este motivo, esta integral recibe el nombre de integral de intercambio. Ésta no tiene una interpretación clásica como la de la integral de Coulomb, y aparece como consecuencia de la antisimetría de la función de prueba usada.



Método de Hartree-Fock.



Energía de un sistema de capas cerrada.

Es decir, los dos electrones están descritos por el mismo orbital molecular y por funciones de espín distintas.

$$\chi_a = \phi_p \cdot \alpha$$

$$\chi_b = \phi_p \cdot \beta$$

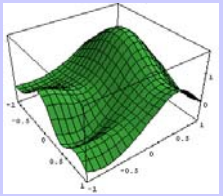
Sustituyendo

$$E = 2h_{pp} + 2J_{pp}$$

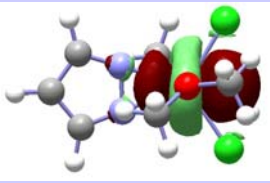
$$h_{pp} = \left\langle \phi_p(1) \left| \hat{h}(1) \right| \phi_p(1) \right\rangle$$

$$J_{pp} = \left\langle \phi_p(1)\phi_p(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_p(1)\phi_p(2) \right\rangle$$

$$K_{pp} = \left\langle \phi_p(1)\phi_p(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_p(1)\phi_p(2) \right\rangle \cancel{\langle \alpha | \beta \rangle} = 0$$



Método de Hartree-Fock.



Energía de un sistema de capas abierta.

Es decir, los dos electrones están descritos por el distintos orbitales moleculares y por funciones de espín iguales.

$$\chi_a = \phi_p \cdot \alpha$$

$$\chi_b = \phi_q \cdot \alpha$$

Sustituyendo

$$E = h_{pp} + h_{qq} + 2J_{pq} - 2K_{pq}$$

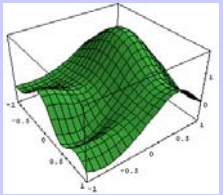
$$h_{pp} = \left\langle \phi_p(1) \left| \hat{h}(1) \right| \phi_p(1) \right\rangle$$

$$h_{qq} = \left\langle \phi_q(1) \left| \hat{h}(1) \right| \phi_q(1) \right\rangle$$

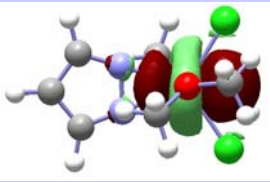
$$J_{pq} = \left\langle \phi_p(1)\phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_p(1)\phi_q(2) \right\rangle$$

$$K_{pq} = \left\langle \phi_p(1)\phi_q(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_q(1)\phi_p(2) \right\rangle$$

La integral de intercambio es un término que corrige la energía de repulsión entre dos electrones cuando éstos están descritos por la misma función de espín.
Tanto la integral de Coulomb como la de intercambio tienen siempre valores positivos. Esto podría llevar a pensar que la repulsión entre dos electrones es menor cuando tienen el mismo espín que cuando no lo tienen. Sin embargo, esto no es así. Cuando se usa un determinante de Slater como función de prueba se trata de manera distinta la correlación entre electrones dependiendo de su espín.
La presencia de la integral de intercambio, corrigiendo la repulsión entre un par de electrones en la expresión de la energía se debe al tipo de función de prueba que se está usando



Método de Hartree-Fock.



Caso general.

En el caso de un sistema con N electrones descrito por el determinante.

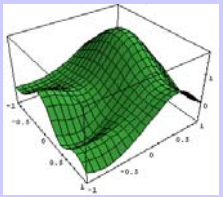
$$\Psi(1,2,\ldots,N) = \left|\chi_a(1)\,\chi_b(2)\ldots\chi_n(N)\right|$$

$$E = \sum_{i=1}^{N} h_{ii} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left(2J_{ij} - K_{ij}\right)$$

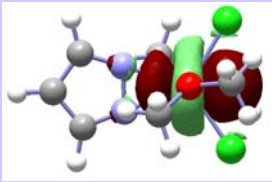
El primer término de la expresión de la energía representa la suma de las energías monoelectrónicas, es decir, de la energía que tendría cada electrón si estuviera solo en la molécula, mientras que el segundo término representa la suma de las energías de repulsión entre todos los pares de electrones.

Las integrales que aparecen dependen de los espín orbitales utilizados. La cuestión es determinar cuáles son los mejores espín-orbitales, es decir, aquellos que conducen a la mínima energía. Para ello es necesario proceder a la minimización de está ecuación respecto a los espín-orbitales.

No entraremos en ese detalle (ver bibliografía)



Método de Hartree-Fock.



Aproximación de Hartree-Fock.

espín-orbital (espinor)

$$\varphi(r,s) = \phi(r_1)\cdot\sigma(s)$$

$$\sigma(s)=\alpha \quad \hat{S}_z\alpha = +\frac{1}{2}\alpha$$

$$\sigma(s)=\beta \quad \hat{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\beta$$

La función de onda se antisimetriza escribiéndola como un determinante (determinante de Slater):

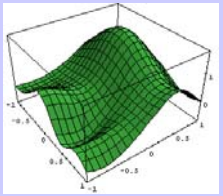
$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha & \phi_1(1)\beta & \cdots & \phi_{n/2}(1)\alpha & \phi_{n/2}(1)\beta \\ \phi_1(2)\alpha & \phi_1(2)\beta & \cdots & \phi_{n/2}(2)\alpha & \phi_{n/2}(2)\beta \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_1(n)\alpha & \phi_1(n)\beta & \cdots & \phi_{n/2}(n)\alpha & \phi_{n/2}(n)\beta \end{vmatrix}$$

!Un orbital sólo puede tener un electrón con espín α y un electrón con espín β (si no el determinante de Slater será cero)!

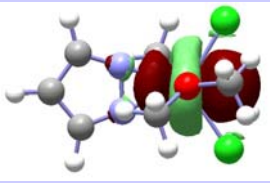
$$\Psi = \left|\phi_1\overline{\phi}_1\phi_2\overline{\phi}_2\cdots\phi_{\frac{n}{2}}\overline{\phi}_{\frac{n}{2}}\right|$$

$H_2 \ldots \sigma_g^2$

$$\Psi(1,2) = \left|1\sigma_g\ \overline{1\sigma_b}\right|$$



Método de Hartree-Fock.



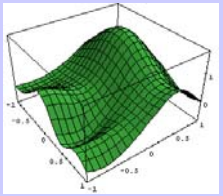
Ecuación de Fock.

$$\Psi = \left|\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \cdots \phi_{\frac{n}{2}} \bar{\phi}_{\frac{n}{2}}\right| \longrightarrow \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = E$$

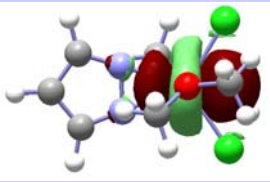
minimiza respecto de los cambios en los orbitales

$$\frac{\partial E}{\partial \phi_i} = 0$$

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$ ecuaciones de Fock



Método de Hartree-Fock.



$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

- El operador de Fock es un operador hamiltoniano efectivo para un orbital ϕ_i donde ε_i es la energía del orbital.
- Cada electrón en el orbital ϕ_i percibe la distribución promedio del resto de los electrones.
- Obtener la función de onda monoelectrónica se reduce a obtener una serie de orbitales monoelectrónicos.

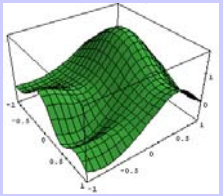
$$\hat{F}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\mu}\frac{Z_\mu}{r_{\mu 1}} + \sum_{j=1}^{n}(2\hat{J}_j - \hat{K}_j) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^{n}(2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

Operador de Coulomb (repulsión electrón - electrón)

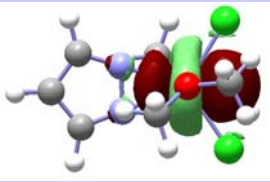
$$\hat{J}_j = \int \phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(2)d\tau_2$$

Operador de intercambio (puramente mecanocuántico (consecuencia de la antisimetría de la función de onda).

$$\hat{K}_j = \int \phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_i(2)d\tau_2\phi_j(1)$$



Método de Hartree-Fock.



$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

- El operador de Fock es un operador hamiltoniano efectivo para un orbital ϕ_i donde ε_i es la energía del orbital.
- Cada electrón en el orbital ϕ_i percibe la distribución promedio del resto de los electrones.
- Obtener la función de onda monoelectrónica se reduce a obtener una serie de orbitales monoelectrónicos.

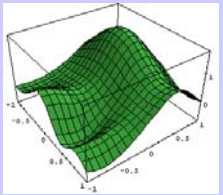
$$\hat{F}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\mu}\frac{Z_\mu}{r_{\mu 1}} + \sum_{j=1}^{n}(2\hat{J}_j - \hat{K}_j) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^{n}(2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

Operador de Coulomb (repulsión electrón - electrón)

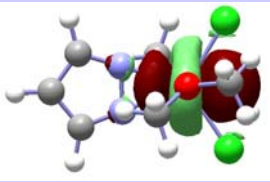
$$\hat{J}_j(1)\,\phi_i(1) = \phi_i(1)\int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_2$$

Operador de intercambio (puramente mecanocuántico (consecuencia de la antisimetría de la función de onda).

$$\hat{K}_j\phi_i(1) = \phi_j(1)\int \phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_i(2)d\tau_2$$



Método de Hartree-Fock.



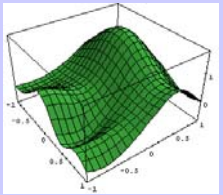
Solución de las ecuaciones de Fock.

Procedimiento iterativo:

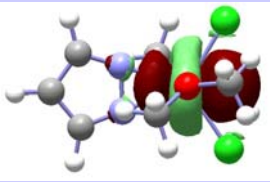
(1) Obtener una estima inicial de los orbitales $\{\phi_i\}$.
(2) Resolver las ecuaciones de Fock para cada orbital ϕ_i.
(3) Si los orbitales obtenidos difieren de los iniciales repetir el paso (2).

Completado el proceso iterativo se ha alcanzado la autoconsistencia (o autocoherencia) y se han obtenido unos espín orbitales que son consistentes con ellos mismos. Por este motivo, el método de Hartree-Fock recibe también el nombre de método autoconsistente de Hartree-Fock.

Los espín orbitales que se obtienen con este método son numéricos lo que limita la utilidad del método a átomos o moléculas diatómicas.



Método de Hartree-Fock.



Ecuaciones de Roothaan-Hall.

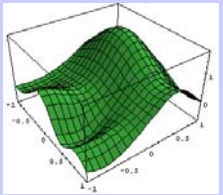
$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^{m} c_{i\mu}\chi_\mu \xrightarrow{\text{met. var.}} \sum_{i=1}^{n}\left(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}\right)c_{\nu i}=0$$

FC = SCE

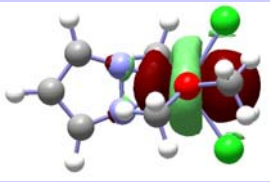
E es una matriz diagonal cuyos elementos, ε_i, corresponden a la energía del orbital molecular ϕ_i, **S** la matriz de solapamiento cuyos elementos vienen dados por las integrales de solapamiento de las funciones de la base

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$$

C es la matriz cuyas columnas son los coeficientes $c_{\nu i}$ que definen los orbitales moleculares y **F** es la matriz de Fock que da cuenta del efecto del campo medio de todos los electrones sobre cada orbital.



Método de Hartree-Fock.



Ecuaciones de Roothaan-Hall.

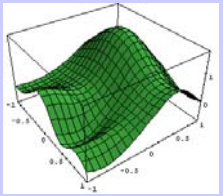
$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^{m} c_{i\mu}\chi_\mu \xrightarrow{\text{met. var.}} \sum_{i=1}^{n}\left(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}\right)c_{\nu i}=0$$

FC = SCE

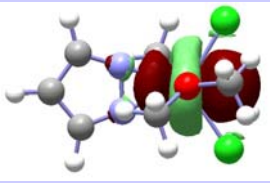
E es una matriz diagonal cuyos elementos, ε_i, corresponden a la energía del orbital molecular ϕ_i, **S** la matriz de solapamiento cuyos elementos vienen dados por las integrales de solapamiento de las funciones de la base

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$$

C es la matriz cuyas columnas son los coeficientes $c_{\nu i}$ que definen los orbitales moleculares y **F** es la matriz de Fock que da cuenta del efecto del campo medio de todos los electrones sobre cada orbital.



Método de Hartree-Fock.



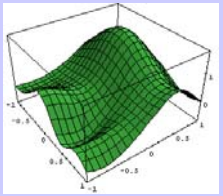
$$F_{\mu\nu} = H_{mn}^{core} + \sum_{\lambda=1}^{K}\sum_{\sigma=1}^{K} P_{\lambda\sigma}\left[\left\langle \chi_\mu(1)\chi_\lambda(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\chi_\nu(1)\chi_\sigma(2)\right\rangle - \frac{1}{2}\left\langle \chi_\mu(1)\chi_\lambda(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\chi_\sigma(1)\chi_\nu(2)\right\rangle\right]$$

$$H_{mn}^{core} = \left\langle \chi_\mu(1)\left|\hat{h}(1)\right|\chi_\nu(1)\right\rangle \qquad \hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla^2(i) - \sum_{\alpha=1}^{M}\frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}}$$

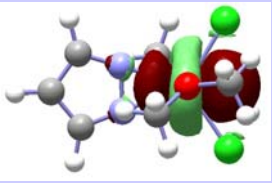
$$P_{\lambda\sigma} = 2\sum_{i=1}^{n} c_{\lambda i}\cdot c_{\sigma i} \qquad \text{K número de orbitales de la base}$$

$P_{\lambda\sigma}$ son los elementos de matriz de densidad y representan la densidad electrónica en la región de solapamiento de los orbitales χ_λ y χ_σ. Esta matriz se utiliza para calcular distribuciones de carga en la molécula.

$$E = \sum_{\lambda=1}^{K}\sum_{\sigma=1}^{K} P_{\lambda\sigma} H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K}\sum_{\lambda=1}^{K}\sum_{\sigma=1}^{K} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma}\left[\left\langle \chi_\mu(1)\chi_\lambda(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\chi_\nu(1)\chi_\sigma(2)\right\rangle - \frac{1}{2}\left\langle \chi_\mu(1)\chi_\lambda(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\chi_\sigma(1)\chi_\nu(2)\right\rangle\right]$$

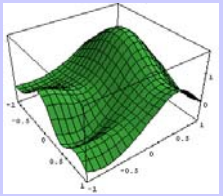


Método de Hartree-Fock.

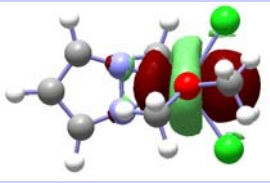


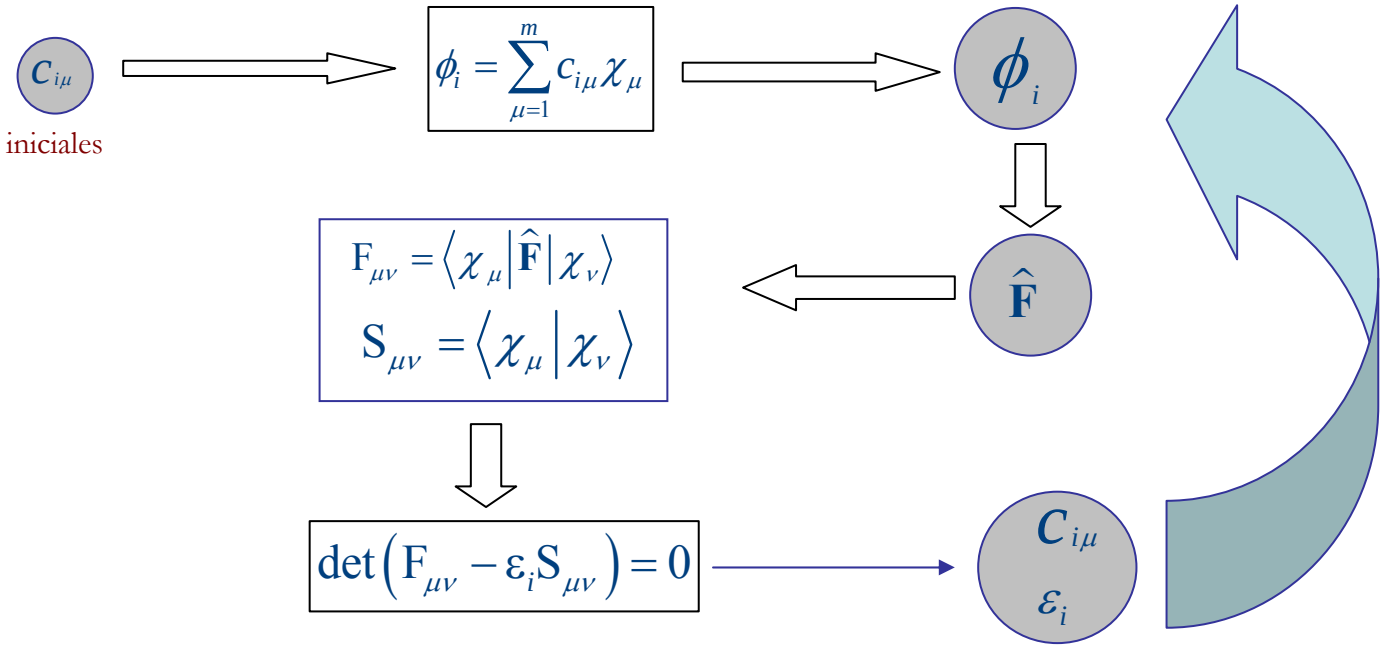
Procedimiento de calculo:

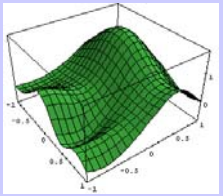
- Elegir las funciones de base.
- Calcula todos las integrales mono y bielectrónicas.
- Estima los coeficientes de la expansión de los orbitales moleculares $\mathbf{C}_i$
- Construye una nueva matriz de Fock utilizando los valores de $\mathbf{C}_i$
- Evalúa $\mathbf{F}\,\mathbf{C}_i = \varepsilon_i\,\mathbf{S}\,\mathbf{C}_i$ y obtiene una nueva matriz **C.**
- Comprueba la convergencia del proceso. Caso negativo vuelve a 4.



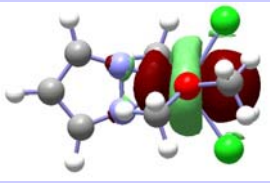
Método de Hartree-Fock.







Método de Hartree-Fock.



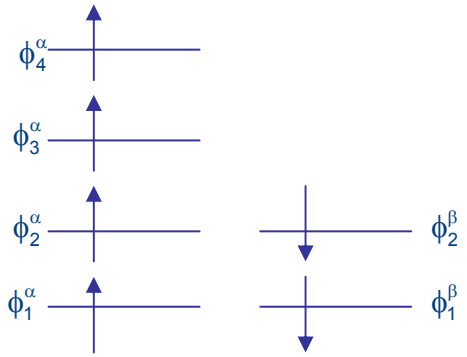
Sistemas de capas abiertas.

UHF. El método Hartree Fock no restringido usa distintos orbitales para describir los orbitales con funciones de espín α y β.

Así para un sistema con seis electrones una de las componentes del triplete se describirá mediante el determinante:

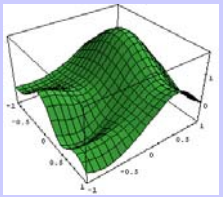
$$\Psi_{UHF} = \left|\phi_1^{\alpha}(1)\,\overline{\phi}_1^{\beta}(2)\,\phi_2^{\alpha}(3)\,\overline{\phi}_2^{\beta}(4)\,\phi_3^{\alpha}(5)\,\phi_4^{\alpha}(6)\right|$$

donde los superíndices α y β indican que los orbitales son distintos dependiendo de las funciones de espín del electrón.

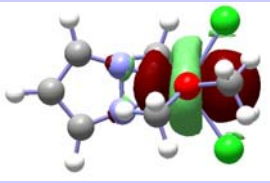


El principal defecto del método UHF es que las funciones obtenidas no son, en general, funciones propias del operador $\mathbf{S}^2$. Por este motivo, la función de onda UHF no describe estados puros, y aparece lo que se denomina contaminación de espín.

El método UHF puede aplicarse a moléculas de capa cerrada pero conduce, en general, a iguales resultados que el método RHF.



Método de Hartree-Fock.

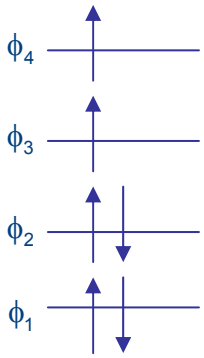


Sistemas de capas abiertas.

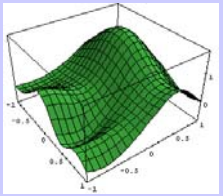
ROHF. Este método considera de una manera los orbitales moleculares doblemente ocupados y por otra, las capas abiertas formadas por orbitales monoocupados.

Para un sistema con seis electrones descrito anteriormente:

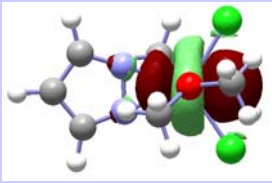
$$\psi_{ROHF} = \left|\phi_1(1)\overline{\phi}_1(2)\phi_2(3)\overline{\phi}_2(4)\phi_3(5)\phi_4(6)\right|$$



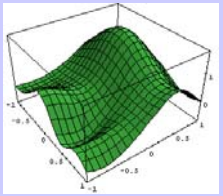
A diferencia de las funciones UHF, las funciones ROHF son funciones propias del operador $\mathbf{S}^2$, y por tanto describen estados de espín puro. Sin embargo, la función ROHF es menos flexible que la función UHF por no considerar la polarización de espín del sistema.



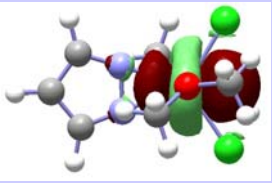
Método de Hartree-Fock.



ROHF	UHF
•Las funciones de espín α y β tienen la misma parte espacial.	•Las funciones de espín α y β tienen la distinta parte espacial.
$\psi_{ROHF} = \left\|\phi_1(1)\overline{\phi}_1(2)\phi_2(3)\overline{\phi}_2(4)\phi_3(5)\phi_4(6)\right\|$	$\psi_{UHF} = \left\|\phi_1^{\alpha}(1)\overline{\phi}_1^{\beta}(2)\phi_2^{\alpha}(3)\overline{\phi}_2^{\beta}(4)\phi_3^{\alpha}(5)\phi_4^{\alpha}(6)\right\|$
•Ψ_{ROHF} es una función propia del operador $\mathbf{S^2}$.	•Ψ_{UHF} puede no ser una función propia del operador $\mathbf{S^2}$. Puede presentar contaminación de estados de mayor multiplicidad.
•En un sistema de capas abiertas los electrones desapareados de espín α interaccionan de forma diferente con los electrones de espín α y β. Ya que los orbitales son iguales, el formalismo restringido no describe adecuadamente las propiedades dependientes del espín.	•Describe cualitativamente bien las propiedades dependientes del espín.
	•$E_{UHF} \leq E_{ROHF}$
•Punto de partida de cálculo de mayor nivel.	•Punto de partida de cálculo de mayor nivel.



Método de Hartree-Fock.



Conjuntos de funciones de base.

El método de Hartree-Fock se puede extender a moléculas poliatómicas si los orbitales moleculares se expresan como combinaciones lineales de un conjunto de funciones de base:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^{m} c_{i\mu}\chi_\mu$$

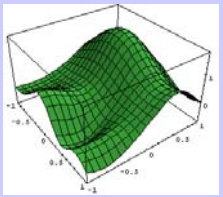
donde los coeficientes $c_{i\mu}$ son los coeficientes de la expansión del orbital molecular. En general las funciones de base χ_μ están centradas en los atómos, y se les denomina orbitales atómicos (método CLOA).

Cuando $m \to \infty$ se alcanza el límite de base completa y el orbital obtenido no es un orbital aproximado. Sin embargo, en los cálculos m es finito y representa un orbital aproximado.

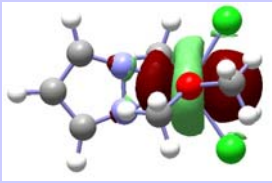
La selección de las funciones de base supone:

(i) Los orbitales deben ser físicamente adecuados.

(ii) las integrales del método HF deben ser poco costosas de integrar.



Método de Hartree-Fock.



Orbitales de Slater (STO).

$$\chi_{nlm}^{STO} = N_\zeta \, r^{n-1} \, e^{-\zeta r} \, Y_l^{m_l}$$

donde ζ es un parámetro que se puede determinar variacionalmente y N_ζ la constante de normalización.

La forma de la dependencia exponencial con la distancia es similar a un orbital hidrogenoide. De hecho cuando ζ=1 coincide con los orbitales hidrogenoides 1s, 2p y 3d.

Desventajas:

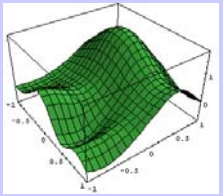
A diferencia de los orbitales hidrogenoides, la forma del termino polinomial en *r*, supone que los orbitales no son ortogonales al no presentar nodos en la función de distribución radial.

Las integrales bielectrónicas son computacionalmente muy costosas de evaluar.

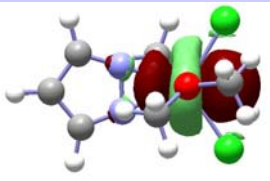
Uso:

Cálculos precisos de sistemas atómicos y diatómicos.

Métodos semiempíricos.



Método de Hartree-Fock.



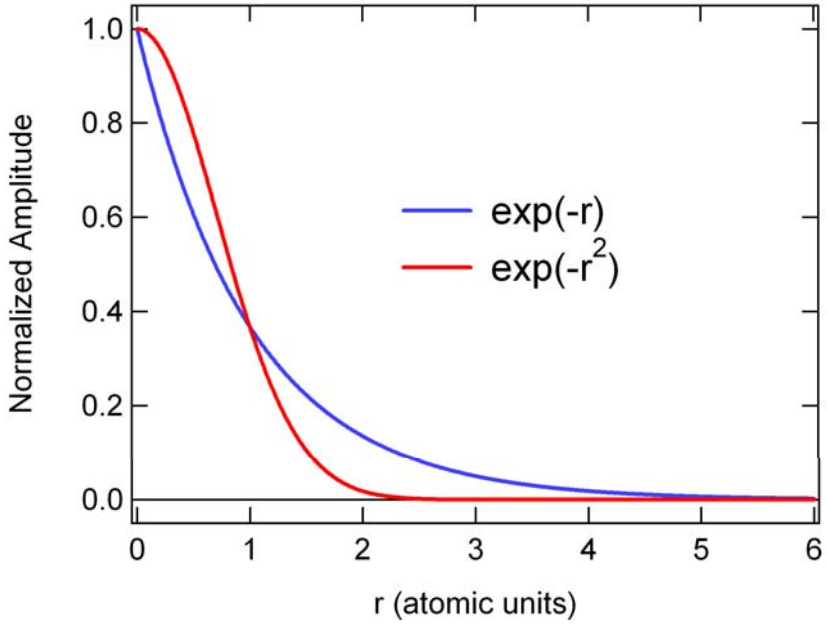
Orbitales gaussianos (GTO).

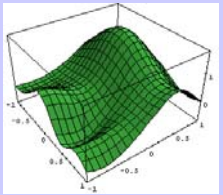
$$g_{nlm}^{GTO} = N_\alpha \, r^{n-1} \, e^{-\alpha r^2} \, Y_l^{m_l}$$

donde α es un parámetro que se puede determinar variacionalmente y N_α la constante de normalización.

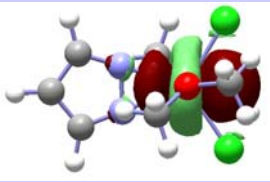
La diferencia en el termino exponencial supone que hay importantes diferencias respecto de un orbital de Slater.

Al igual que éstos, no son ortogonales.



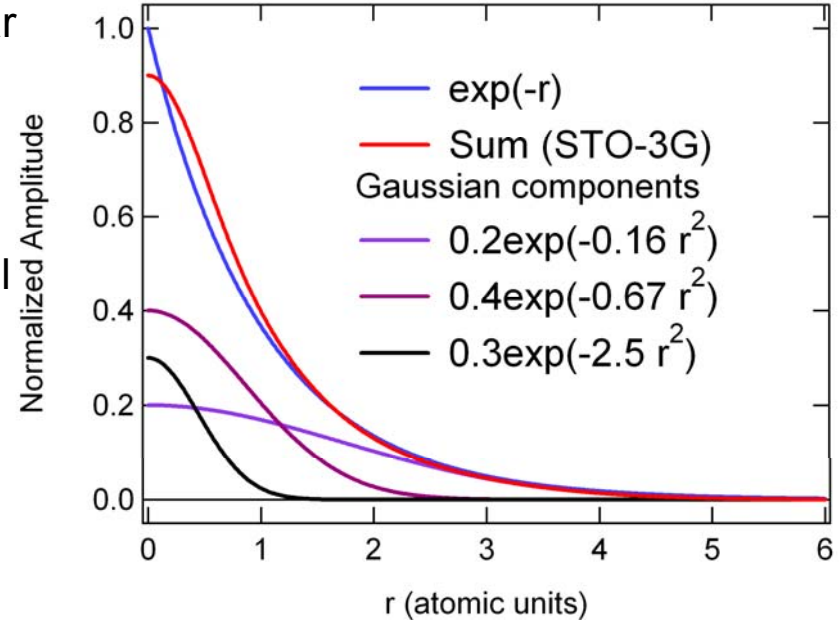


Método de Hartree-Fock.



Un orbital de Slater se puede representar como una combinación lineal de gaussianas.

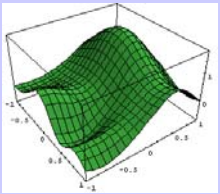
Este es un ejemplo de un orbital gausiano contraido (CGTO) en los que el orbital atómico se expresa como una combinación lineal de GTO (primitivas)



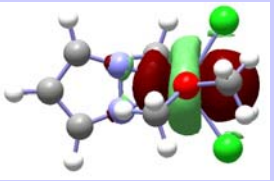
CGTO $$\chi_{nlm}^{CGTO} = \sum_{p=1}^{L} d_p g_p^{GTO}$$

GTO primitiva $$g_{nlm}^{GTO} = N_\alpha \, r^{n-1} \, e^{-\alpha r^2} \, Y_l^{m_l}$$

En general, los coeficientes de la combinación lineal (o contracción) de un orbital de tipo CGTO se determinan en cálculos atómicos y sus valores se mantienen fijos en el cálculo molecular.



Método de Hartree-Fock.

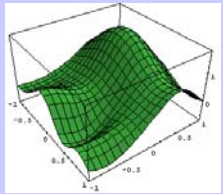


Orbitales gaussianos (GTO).

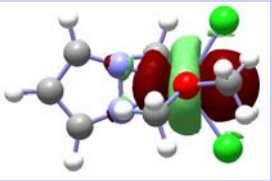
Coordenadas polares.

$$g^{GTO}_{\alpha,n,l,m}(r,\theta,\phi) = N_\alpha\, r^{2n-2-l}\, e^{-\alpha r^2}\, Y_l^{m_l}(r,\theta,\phi)$$

GTO depende de los números cuánticos n,l,m_l y del exponente, ζ.
Las funciones d tienen cinco componentes ($Y_{2,2}$,$Y_{2,1}$,$Y_{2,0}$,$Y_{2,-1}$,$Y_{2,-2}$).



Método de Hartree-Fock.



Orbitales gaussianos (GTO).

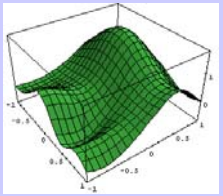
Coordenadas cartesianas.

$$g^{GTO}_{\alpha,n,l_x,l_y,l_z}(x,y,z) = N_\alpha\, x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z}\, r^{2n-2-l}\, e^{-\alpha r^2}$$

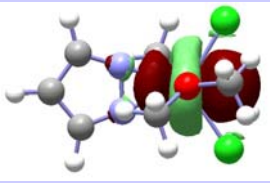
En coordenadas cartesianas, la dependencia angular de los GTO se computa a partir de la suma l_x, l_y, and l_z (l_x+l_y+l_z =1, orbital tipo *p*).

Hay seis orbitales de tipo *d* (x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz). Estas pueden expresarse en coordenadas polares como cinco harmónicos esféricos de tipo d (l=2) y una funcón extra de tipo-s (x^2+y^2+z^2).

Hay 10 orbitales de tipo *f* que pueden transformarse en 7 orbitales *f* puros y 3 funciones de tipo *p*.



Método de Hartree-Fock.



Tipos de bases CGTO.

Base mínima.

Se utiliza una función de la base por cada orbital atómico ocupado en el estado fundamental del átomo correspondiente.

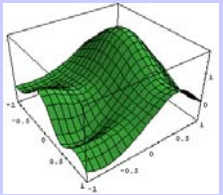
Ejemplo:

STO-3G (el orbital STO se aproxima mediante un CGTO de 3 gaussianas).

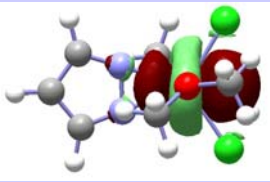
α no depende de l. Así, los orbitales 2s y 2p tienen el mismo α.

H_2O: O 5 funciones (1s, 2s, $2p_x$, 2py, $2p_z$)

H 1 función (1s)



Método de Hartree-Fock.



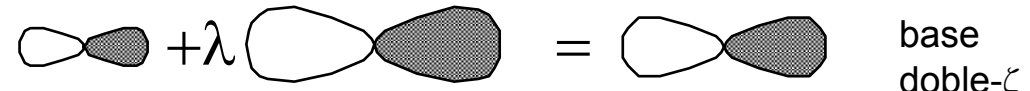
Bases extendidas.

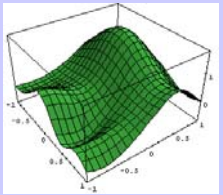
Doble-ζ. Dos funciones de base con distinto coeficiente ζ para cada orbital ocupado. Existen bases extendidas de tipo triple-ζ, cuádruple-ζ, quíntuple-ζ.

Un tipo especial de este tipo de bases son las bases extendidas de valencia en las que los orbitales internos se describen con una única función y los orbitales de valencia se presentan mediante más de una función.

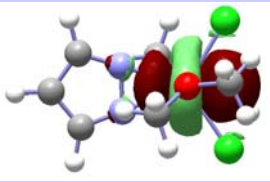
6-31G → el orbital interno se representa mediante una función de seis gausianas, y los orbitales de valencia por dos funciones de 3 gaussianas y otra de 1 gaussiana.

6-311G → el orbital interno se representa mediante una función de seis gausianas, y los orbitales de valencia por tres funciones de 3 gaussianas, 1 gaussiana y 1 gaussiana respectivamente.





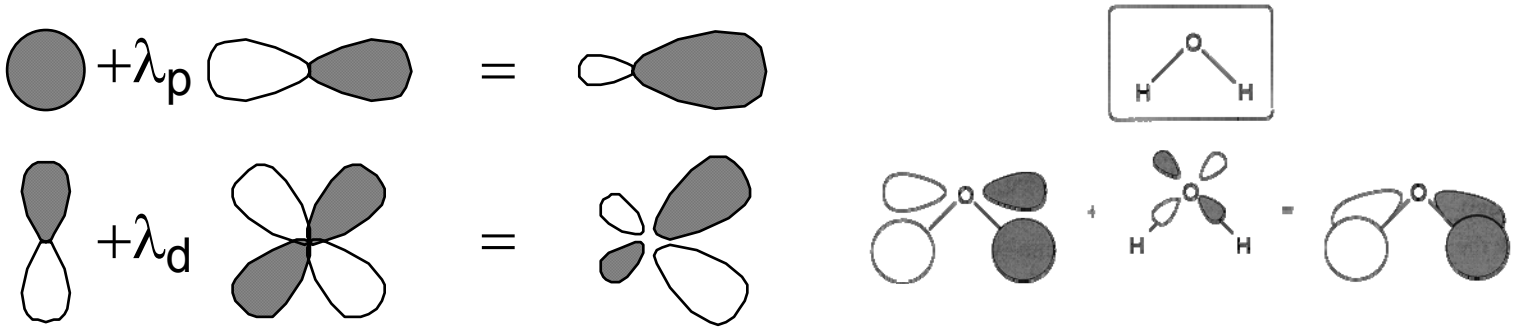
Método de Hartree-Fock.

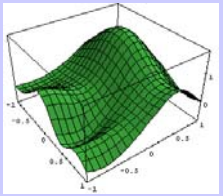


Funciones polarizadas. Incluyen funciones de polarización (funciones correspondientes a un número cuántico angular superior) para poder describir correctamente los cambios de densidad electrónica de un átomo en su entorno molecular. Las funciones de polarización suelen estar descritas mediante una sola gaussiana.

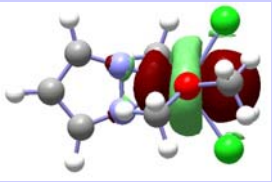
6-31G(d) → Como la base 6-31G pero añadiendo un conjunto de funciones de tipo d para los átomos del segundo periodo. Esta notación equivale a 6-31G*

6-31G(d,p) → Como la base 6-31G pero añadiendo un conjunto de funciones de tipo d para los átomos del segundo periodo, y un conjunto de orbitales p para los hidrógenos. Esta notación equivale a 6-31G**





Método de Hartree-Fock.

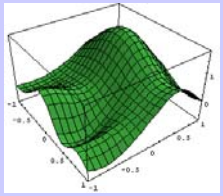


Funciones difusas. Estas funciones tienen el mismo número cuántico angular que las funciones de la capa de valencia pero son más extendidas en el espacio, es decir, son funciones gaussianas con exponentes pequeños.

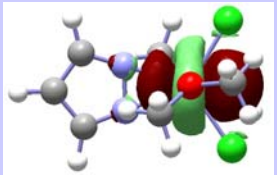
Estas funciones son especialmente importantes en sistemas en los que la distribución electrónica expandida, como en los aniones.

6-31+G $\rightarrow$ Como la base 6-31G pero una función difusa s y p a los átomos pesados (Z>2).

6-31++G $\rightarrow$ Como la base 6-31+G pero añadiendo también una función difusa a los átomos de hidrógeno.



Método de Hartree-Fock.



Bases de funciones de Pople.

STO-nG **Base mínima.** n= número de gaussianas primitivas con la que se contrae un orbital STO.

k-nlmG **Bases de valencia dividida (split valence basis sets)**

3-21G Esquema de contracción (6s3p/3s) → [3s2p/2s] (elementos primer periodo /H)
Electrones core: 3 PGTOs → 1 CGTO
Electrones valencia: 2 PGTOs → 1 CGTO (valencia interna),
1 PGTO → 1 CGTO (valencia interna)

6-31G (10s4p/4s →[3s2p/2s] Base de valencia tipo doble-ζ (doble zeta, DVZ)

6-311G (11s5p/4s) →[4s3p/3s] Base de valencia tipo triple-ζ (triple zeta, TVZ)

6-31G(d) Equivale a 6-31G*. Como la base 6-31G pero añadiendo un conjunto de funciones de tipo d para los átomos del segundo periodo.

6-31G(d,p) Equivale a 6-31G**. Como la base 6-31G pero añadiendo un conjunto de funciones de tipo d para los átomos del segundo periodo y un conjunto de orbitales p para los hidrógenos.

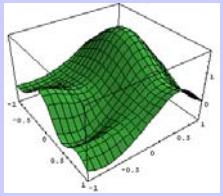
6-31+G Como la base 6-31G pero una función difusa s y p a los átomos pesados (Z>2).

6-31++G Como la base 6-31+G pero añadiendo también una función difusa a los átomos de hidrógeno

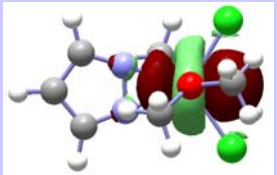
6-31+G(d) Equivale a 6-31+G*. Base 6-31G aumentada con funciones difusas aumentada con funciones difusas s y p en átomos pesados, y de polarización de tipo d para los átomos pesados.

6-31+G(d,p) Equivale a 6-31+G**. Base 6-31G aumentada con funciones difusas sp en átomos pesados y s en los hidrógenos, y de polarización de tipo d para los átomos pesados y p para los átomos de hidrógeno.

6-311++G(2df,2pd) Base TPZ aumentada con funciones difusas sp en átomos pesados y s en los hidrógenos, y con funciones polarizadas 2d y 1f en átomos pesados y 2p y 1d para los hidrógenos.



Método de Hartree-Fock.



Bases de funciones optimizadas para dar cuenta de la correlación electrónica.

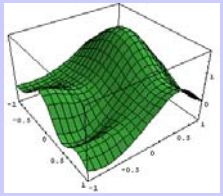
Atomic Natural Orbital (ANO) basis; Amlof and Taylor
Correlación consistent (cc) basis sets; T.H. Dunning

Ventajas:

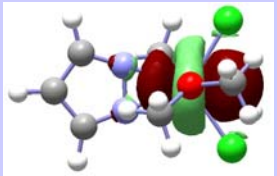
Permiten recuperar una parte elevada de la correlación electrónica.
Ofrecen una mejora sistemática hacia el límite de base infinita.
El aumento de la calidad de la base se traduce en una mejora sistemática del resultado, tanto para HF como métodos que incluyen correlación electrónica.

Desventajas:

El número de funcionas de la base se duplica con la calidad de la base.



Método de Hartree-Fock.

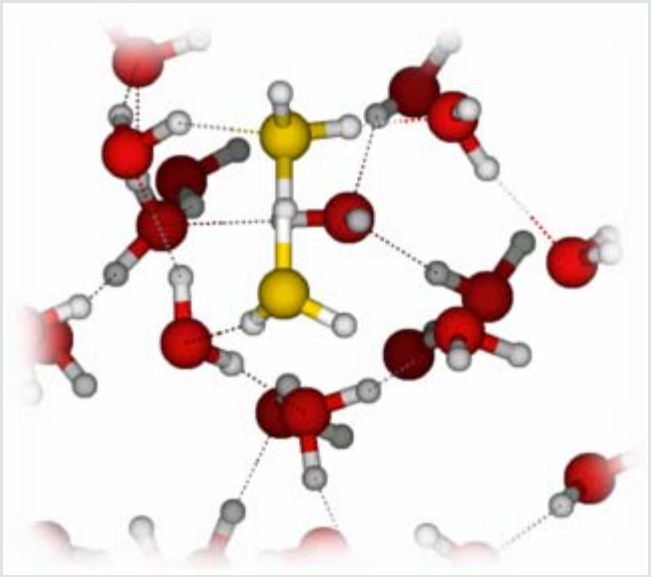


Correlación consistent (cc) basis sets; T.H. Dunning

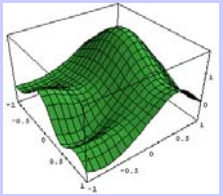
Base	Funciones primitivas	Funciones contraídas	E_{CE} valencia
cc-pVDZ	9s,4p,1d/4s,1p	3s,2p,1d/2s,1p	~ 65%
cc-pVTZ	10s,5p,2d,1f/5s,2p,1d	4s,3p,2d,1f/ 3s,2p,1d	~ 85%
cc-pVQZ	12s,6p,3d,2f,1g/6s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g/4s,3p,2d,1f	~ 93%
cc-pV5Z	14s,9p,4d,3f,2g,1h/8s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1 h/5s,4p,3d,2f,1g	~ 95%
cc-pV6Z	16s,10p,5d,4f,3g,2h,1i/ 10s,5p,4d,3f,2g,1h	7s,6p,5d,4f,3g,2h,1i/ 6s,5p,4d,3f,2g,1h	~ 98%

Las funciones de alto momento angular (f, g, h, i) son necesarias para recuperar E_{CE}.

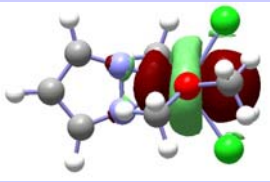
aug-cc-pV*X*Z … base cc-pV*X*Z extendida (*augmented*) en la que se añade funciones difusas.



Métodos de CI y perturbaciones.



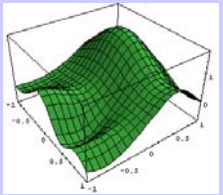
Métodos CI.



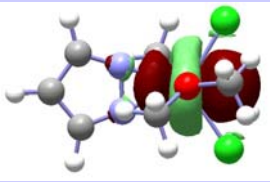
Limitaciones del Hartree-Fock .

En el método de Hartree-Fock la función de onda electrónica se expresa como un producto antisimetrizado de espín-orbitales (determinante de Slater) y la energía se calcula aplicando el método variacional.

En este método, los electrones se mueven en el campo de potencial promedio creado por el resto de los electrones. Esto es, obviamente. una aproximación, ya que el movimiento de los electrones depende de la posición instantánea de los otros electrones, es decir, su movimiento está correlacionado.



Métodos CI.



Limitaciones del Hartree-Fock .

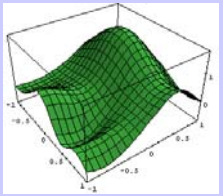
Para analizar las limitaciones del método de Hartree-Fock es interesante analizar la probabilidad simultánea de que el electrón 1 esté en d$\mathbf{r}_1$ y el electrón 2 en d$\mathbf{r}_2$.

Para un determinante de Slater, $|\phi_p(1)\phi_p(2)|$, puede demostrarse que, si los dos electrones tienen espín contrario, la densidad de probabilidad es el producto de las densidades de probabilidad del electrón 1 y del 2:

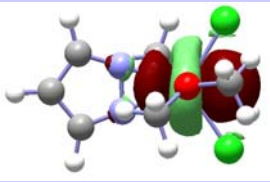
$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left|\phi_p(\mathbf{r}_1)\right|^2 \cdot \left|\phi_p(\mathbf{r}_2)\right|^2$$

Es decir, la probabilidad de que un electrón se encuentre en un cierto punto del espacio es independiente de la posición del otro electrón y, por tanto, el movimiento de los dos electrones no está correlacionado.

Puede observarse que $P(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \neq 0$, es decir, existe una probabilidad finita de que dos electrones de espín contrario se encuentren en el mismo punto del espacio.



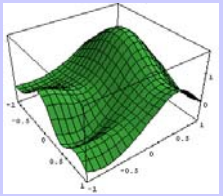
Métodos CI.



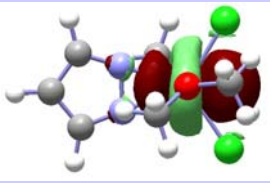
En cambio, si los dos electrones se encuentran en orbitales $\phi_p(1)$ y $\phi_p(2)$ y tienen el mismo espín, pueden demostrarse que la densidad de probabilidad es

$$P(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\frac{1}{2}\left\{\left|\phi_p(\mathbf{r}_1)\right|^2\cdot\left|\phi_p(\mathbf{r}_2)\right|^2+\left|\phi_p(\mathbf{r}_2)\right|^2\cdot\left|\phi_p(\mathbf{r}_1)\right|^2 - \left[\phi_p^{\,*}(\mathbf{r}_1)\cdot\phi_q(\mathbf{r}_1)\cdot\phi_q^{\,*}(\mathbf{r}_2)\cdot\phi_p(\mathbf{r}_2)+\phi_p(\mathbf{r}_1)\cdot\phi_q^{\,*}(\mathbf{r}_1)\cdot\phi_q(\mathbf{r}_2)\cdot\phi_p^{\,*}(\mathbf{r}_2)\right]\right\}$$

El método de HF describe la correlación de Coulomb (entre electrones de igual espín) pero no la correlación de Fermi (entre los electrones de distinto espín).

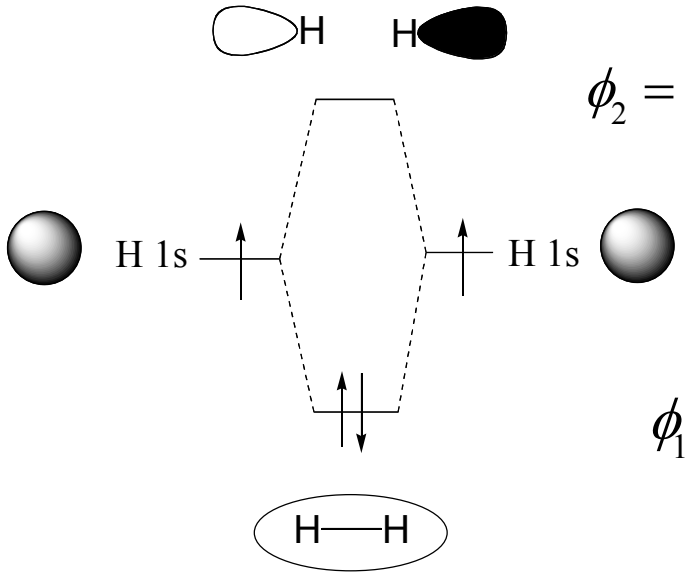


Métodos CI.



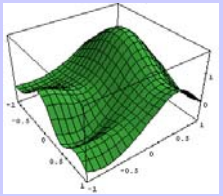
Disociación de la molécula de hidrógeno.

Consideremos el H_2 en una base mínima compuesta de un orbital atómico 1s,

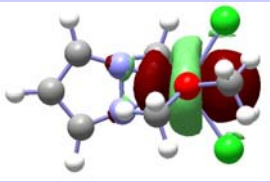


$$\phi_2 = N_2(\chi_A - \chi_B);$$ OM antienlazante

$$\phi_1 = N_1(\chi_A + \chi_B);$$ OM enlazante



Métodos CI.



La función de onda del estado fundamental:

$$\Phi_0 = \begin{vmatrix} \phi_1\alpha(1) & \phi_1\beta(1) \\ \phi_1\alpha(2) & \phi_1\beta(2) \end{vmatrix}$$

determinante de Slater con dos electrones en el orbital molecular enlazante

1. Expande el determinante de Slater

2. Factoriza las funciones espaciales y de espín.

3. Tenga en cuanta que **H** no depende del espín.

$$\Phi_0 = \phi_1\alpha(1)\phi_1\beta(2) - \phi_1\alpha(2)\phi_1\beta(1)$$

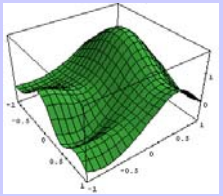
$$\Phi_0 = \phi_1(1)\phi_1(2)\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right]$$

$$\Phi_0 = \phi_1(1)\phi_1(2) = (\chi_A(1) + \chi_B(1))(\chi_A(2) + \chi_B(2))$$

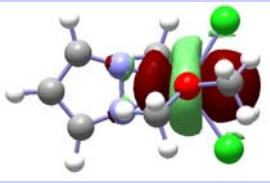
$$\Phi_0 = \underline{\chi_A(1)\chi_A(2) + \chi_B(1)\chi_B(2)} + \underline{\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2)}$$

términos iónicos
2 electrones en el mismo OA

términos covalentes
2 electrones en 2 OA

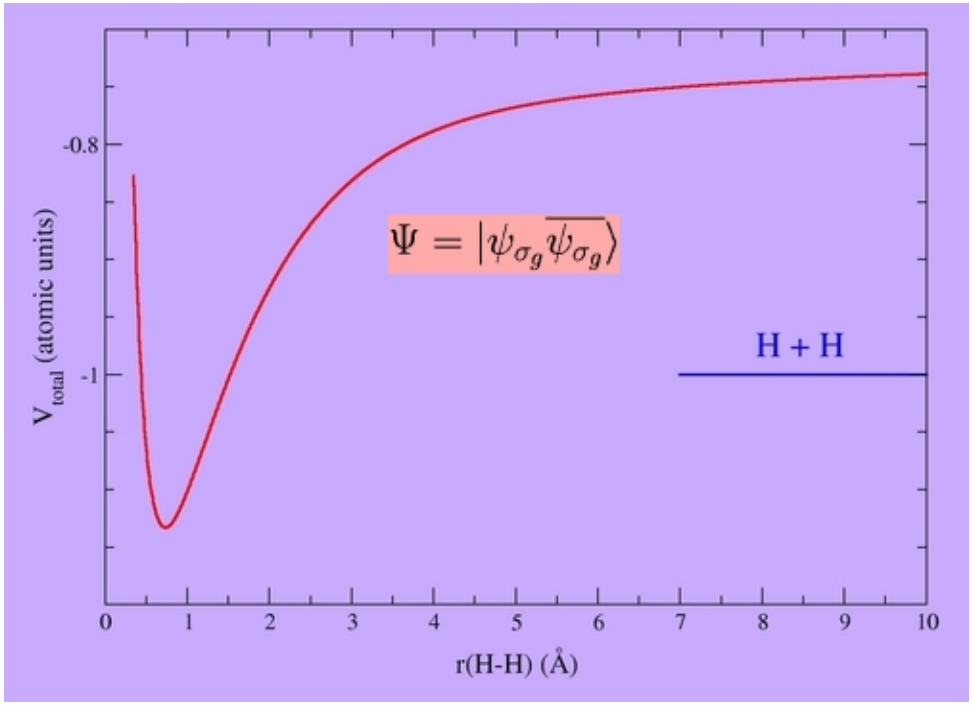


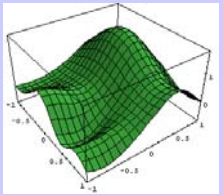
Métodos CI.



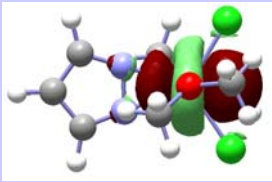
La función de onda ψ a nivel RHF es 50% iónica y 50% covalente independientemente de la distancia interatómicas. Sin embargo, la disociación genera dos átomos neutros.

H_2 no disocia correctamente al nivel RHF: la función de onda debería ser 100% covalente a distancias interatómicas grandes.





Métodos CI.



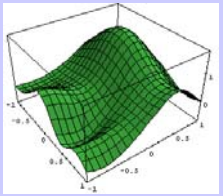
El problema de la disociación de las funciones RHF tiene como consecuencias:

Sobreestima las energías asociadas a la extensión de los enlaces. Esto afecta a las estructuras de los estados de transición y por tanto a los valores de E_a.

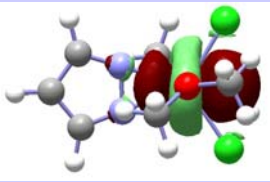
En general las distancias de equilibrio, r_e, son pequeñas y la curvatura del potencial es excesiva lo que conduce a sobreestimar las frecuencias vibracionales.

La función de onda tiene demasiado carácter iónico lo que conduce a sobrestimar momentos de dipolo (y cargas atómicas)

Por otra parte los métodos HF-SCF dan cuenta de aproximadamente el ~99% de la energía electrónica total. Sin embargo, aun para moléculas pequeñas como el H_2 la energía de correlación no es despreciable. Para el H_2 ~110 kJ.mol.$^{-1}$, del orden de un enlace químico.



Métodos CI.



Para superar el problema de la disociación utiliza una función que es combinación de: Φ_0 y Φ_1

Escribimos una nueva función de onda con el orbital antienlazante:

$$\phi_2 = N_2(\chi_A - \chi_B) \quad \text{OM antienlazante}$$

La forma es similar a Φ_0, pero describe un estado electrónico excitado:

$$\Phi_1 = \begin{vmatrix} \phi_2\alpha(1) & \phi_2\beta(1) \\ \phi_2\alpha(2) & \phi_2\beta(2) \end{vmatrix} = \phi_2\alpha(1)\phi_2\beta(2) - \phi_2\alpha(2)\phi_2\beta(1)$$

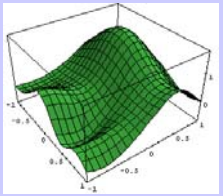
$$\Phi_1 = \phi_2(1)\phi_2(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\Phi_1 = \phi_2(1)\phi_2(2) = (\chi_A(1) - \chi_B(1))(\chi_A(2) - \chi_B(2))$$

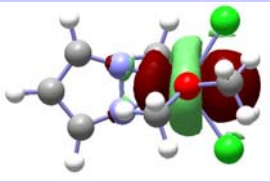
$$\Phi_1 = \chi_A(1)\chi_A(2) + \chi_B(1)\chi_B(2) - \chi_A(1)\chi_B(2) - \chi_B(1)\chi_A(2)$$

términos iónicos
2 electrones en 1 OA

términos covalentes
2 electrones en 2 OA



Métodos CI.

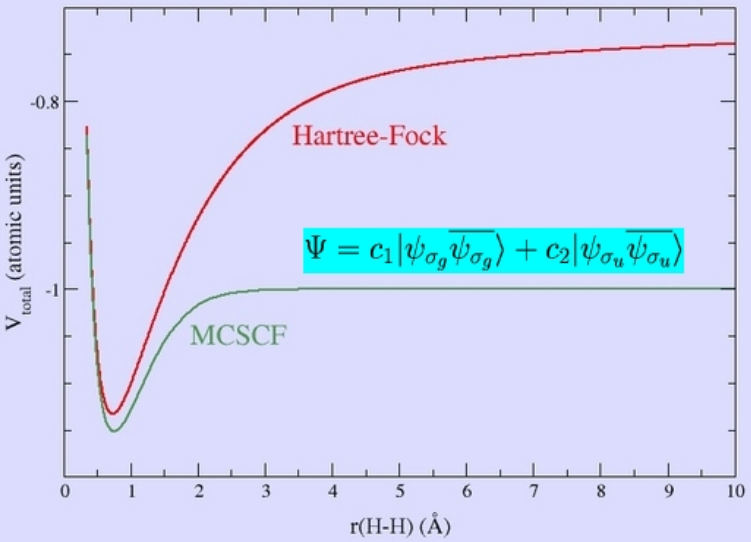


Función de prueba: combinación lineal de dos configuraciones F_0 y F_1

$$\Psi = a_0\Phi_0 + a_1\Phi_1 = a_0(\phi_1\phi_1) + a_1(\phi_2\phi_2)$$

$$\Psi = (a_0 + a_1)\left[\chi_A\chi_A + \chi_B\chi_B\right] + (a_0 - a_1)\left[\chi_A\chi_B + \chi_B\chi_A\right]$$

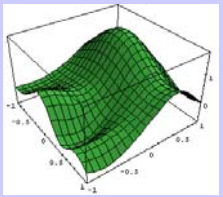
términos iónicos — términos covalentes



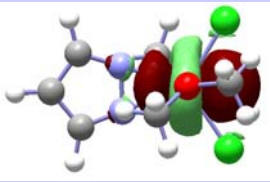
(1)Cuando la distancia varia, los coeficientes (a_0, a_1) varían. Cuando R$\rightarrow\infty$, $a_1 = -a_0$ de modo que los términos iónicos se anulan y la molécula disocia para dar dos átomos neutros. Este caso es un ejemplo de interacción de configuraciones.

(2) La inclusión de una función de carácter antienlazante contribuye a que los electrones estén a mayor distancia *promedio*. El carácter antienlazante contribuye a dar cuenta de la correlación electrónica.

(3) La energía electrónica disminuye ya que la función de prueba incluye dos parámetros variacionales adicionales.



Métodos CI.



Método de interacción de configuraciones. CI

El método de interacción de configuraciones es un método variacional en el que la función de onda se expresa como una combinación lineal de determinantes de Slater construidos a partir de los espín-orbitales obtenidos con el método de Hartree-Fock.

$$\Psi = c_0\Psi_0 + \sum_S c_S\Psi_S + \sum_D c_D\Psi_D + \sum_T c_T\Psi_T + \cdots$$

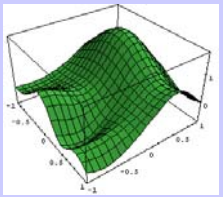
determinante HF

excitaciones simples

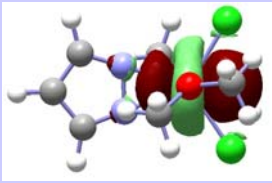
excitaciones dobles

excitaciones triples

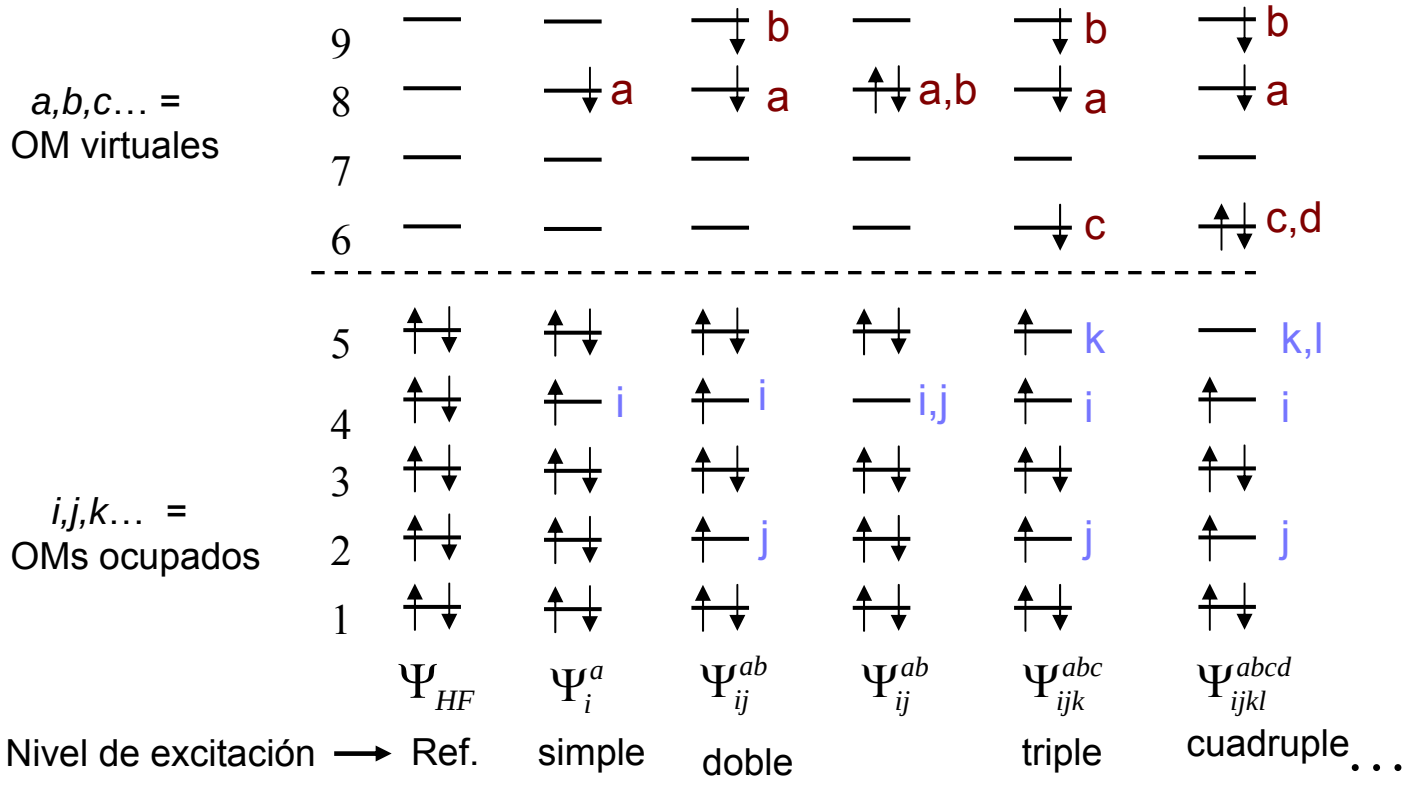
Los determinantes de Slater excitados se generan promocionando hasta N electrones desde los N/2 orbitales ocupados hasta los orbitales virtuales K-N/2.

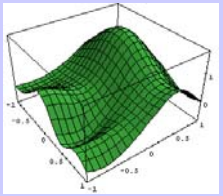


Métodos CI.

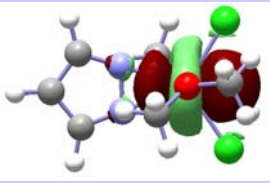


Los determinantes de Slater excitados se generan promocionando hasta N electrones desde los N/2 orbitales ocupados hasta los orbitales virtuales K-N/2.





Métodos CI.



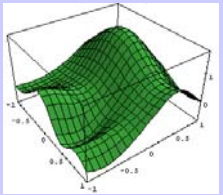
Puede demostrarse que una función que incluya todas las excitaciones posibles generadas sobre el conjunto de espín orbitales ϕ_i es la función exacta de un sistema de *N* electrones. Esta función se denomina función de interacción de configuraciones completa o función *Full CI* (FCI), Si el conjunto de funciones de base fuera completo, la energía que se obtendría utilizando esta función sería la energía exacta no relativista.

$$\Psi = c_0\Psi_0 + \sum_{i=1} c_i\Psi_i \longrightarrow$$

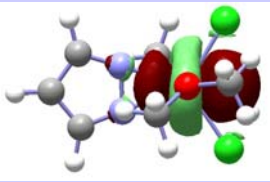
Los coeficientes (c_i) y las energías (E_i) se determinan utilizando un método variacional.

El número de determinantes de Slater que pueden construirse para un sistema de *N* electrones utilizando *K* funciones de base, corresponde al número de maneras posibles de distribuir *N* electrones en *2K* espín-orbitales

$$\binom{2K}{N} = \frac{2K!}{N!(2K-N)!}$$



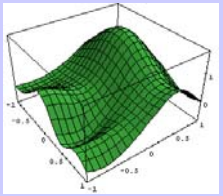
Métodos CI.



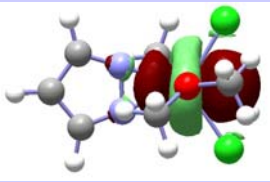
Este número aumenta muy rápidamente al aumentar el número de electrones del sistema y el número de funciones de base. Aunque este número puede reducirse considerablemente utilizando funciones adaptadas al espín y a la simetría, un cálculo con una interacción de configuraciones completa (FCI) únicamente es posible para moléculas muy sencillas, y utilizando conjuntos de funciones de base relativamente pequeños. Por ello, en la mayoría de sistemas químicos en los que se incluye la correlación electrónica, únicamente se incluyen algunas de las configuraciones excitadas. Es decir, se utilizan funciones CI truncadas.

Table 4.1 Number of singlet CSFs as a function of excitation level for H_2O with a 6-31G(d) basis

Excitation level n	Number of nth excited CSFs	Total number of CSFs
1	71	71
2	2 485	2 556
3	40 040	42 596
4	348 530	391 126
5	1 723 540	2 114 666
6	5 033 210	7 147 876
7	8 688 680	15 836 556
8	8 653 645	24 490 201
9	4 554 550	29 044 751
10	1 002 001	30 046 752



Métodos CI.



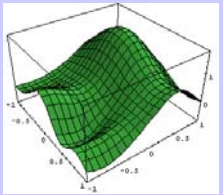
Métodos CI truncados.

Es importante tener en cuenta que las configuraciones seleccionadas sean las que contribuyen en mayor medida a la correlación electrónica. En general estas son las que interaccionan directamente con la configuración fundamental (o de referencia) Ψ_0, es decir, aquellas cuyos determinante

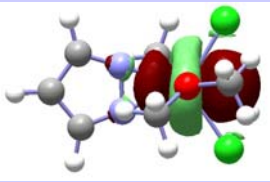
$$\left\langle \Psi_0 \left| \hat{H} \right| \Psi_i \right\rangle \neq 0$$

El operador **H** contiene como máximo operadores bielectrónicos de modo que sólo pueden interaccionar configuraciones que difieren en un máximo en dos espín-orbitales. Por otra parte, en sistemas de capa cerrada, las configuraciones monoexcitadas no interaccionan con la configuración de referencia (teorema de Brioullin). Así el método CI más simple solo incluye configuraciones derivadas de excitaciones dobles, CID.

Sin embargo, los determinantes monoexcitados si interaccionan con los determinantes diexcitados, lo que tiene un efecto indirecto sobre la función de onda CI. Aunque este efecto supone una corrección pequeña en energía puede ser importante para el calculo de otras propiedades y supone un incremento pequeño en tiempo de calculo. Este método se denomina CISD.



Métodos CI.



Limitaciones de los métodos CI truncados.

Los métodos CI truncados presentan el problema de la consistencia de tamaño.

Un método es *consistente en tamaño* si la energía de dos moléculas o partículas calculada a una separación grande (100 Å) en la que no interaccionan es igual a la suma de las energías de la moléculas o partículas separadas.

$$E(A\text{-}B)_{R\to\infty} = E(A) + E(B)$$

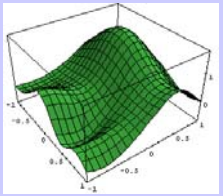
Los métodos HF (cuando A y B son de capa cerrada) y CI completo (FCI) son consistentes con el tamaño. Sin embargo lo métodos CI no.

El efecto sobre la energía de la consistencia de tamaño puede corregirse con la corrección de Davidson. Para el método CISD esta corresponde a:

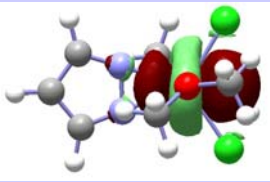
$$\Delta E_{Davidson} = \left(1 - c_0^2\right) E(CISD)$$

donde c_0 es el coeficiente del determinante de Hartree-Fock en la función CISD.

Otro método utilizado para corregir este problema es el método CI cuadrático (QCISD), que se deriva del CISD, incluyendo los términos de mayor orden.



Métodos CI.

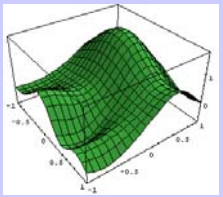


H_2O.

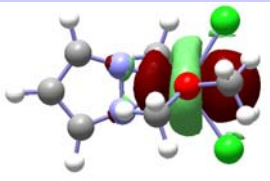
```
#T RHF/6-311G(d,p) Opt=tight Test

H2O Opt RHF/6-311G(d,p)

0 1
O
H 1 0.957
H 1 0.957 2 104.5
```

```
#T CISD/6-311G(d,p)  Opt=tight Test

H2O Opt CISD/6-311G(d,p)

0 1
O
H 1 0.957
H 1 0.957 2 104.5
```

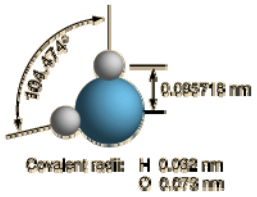
```
#T QCISD/6-311G(d,p)  Opt=tight Test

H2O Opt QCISD/6-311G(d,p)

0 1
O
H 1 0.957
H 1 0.957 2 104.5
```

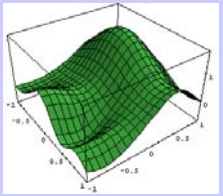


Métodos CI.

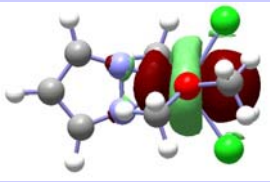


H_2O.

	RHF 6-311G(d,p)	CISD 6-311G(d,p)	QCISD 6-311G(d,p)	Exp
R_{OH} / Å	0,94098	0,95427	0,95745	0,957
α_{HOH} / deg	105,46116	103.04203	102.70894	104,5
E / hartree	-76,0463099	-76,2628161	-76,271699	-76,438
μ / Debye	2,1377	2,1850	2,196	1,847



Métodos multiconfiguracionales. MCSCF



Métodos MCSCF.

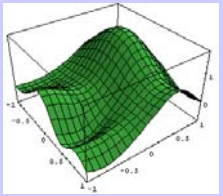
El método CISD permite obtener buena parte de la correlación electrónica en sistemas en los que la función de Hartree-Fock es una buena función de referencia. Sin embargo en sistemas en los que existen configuraciones electrónicas excitadas cercanas en energía a la configuración fundamental, los orbitales moleculares de Hartree-Fock no constituyen un buen conjunto de orbitales de partida para el calculo CI.

Los métodos multiconfiguracionales 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):

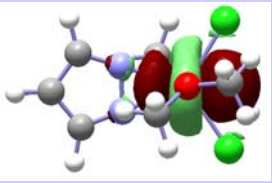
$$\Psi_{MCSCF} = \sum_{i=1} c_i \Psi_i$$

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_\mu$$

se optimizan los valores de los coeficientes c_i y $c_{i\mu}$.



Métodos multiconfiguracionales.

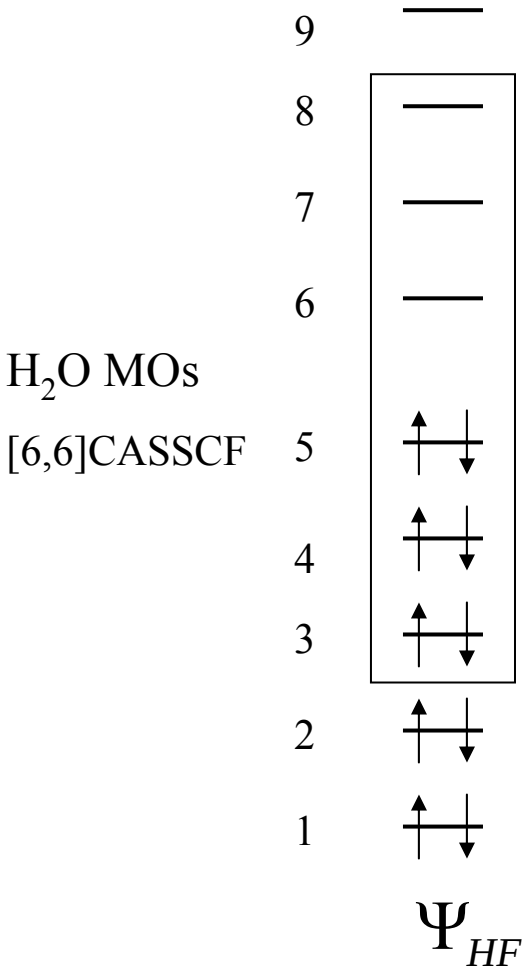


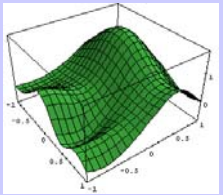
Métodos CASSCF.

En el método CASSCF se seleccionan unos electrones y orbitales *activos*, de importancia en el sistema químico, y se construye una función multiconfiguracional con todas las configuraciones posibles que puedan construirse con estos electrones y orbitales. Este subespacio del número total de orbitales se conoce como **espacio activo**.

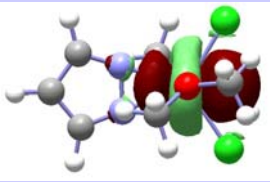
Estos métodos realizan un calculo FCI y optimizan los orbitales para un espacio activo reducido. Por ejemplo, en un espacio de seis orbitales con seis electrones [6,6]CASSCF.

La elección del espacio activo (orbitales ocupados y virtuales) no es trivial y es necesaria cierta experiencia para obtener una buena convergencia.





Métodos multiconfiguracionales.

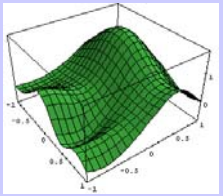


Métodos CASSCF.

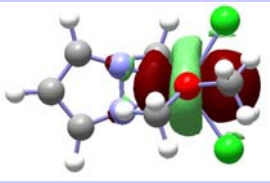
El método CASSCF recupera la correlación *estática*, asociada a utilizar un número apropiado de determinantes para describir la función de onda del sistema. Para recuperar la correlación *dinámica*, asociada al movimiento correlacionado de los electrones, deben utilizarse métodos MRCI (CI multireferentes).

Métodos MRCI.

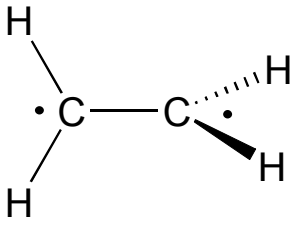
En los métodos multireferencia, se construye una función de onda CI utilizando como función de onda de referencia la función de onda CASSCF. Se aplica una CI no a una única configuración de referencia sino a un conjunto de configuraciones de referencia. Es un procedimiento muy costoso. Con una buena elección de espacio activo el método MRCISD puede aproximarse en precisión al método FCI con una base dada, pero no es consistente en tamaño o extensión.



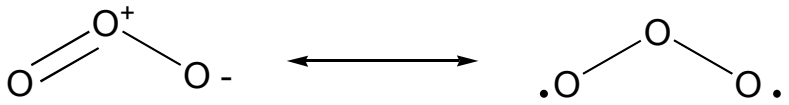
Métodos multiconfiguracionales.



Ejemplos de compuestos que requieren el uso de un método MCSCF.

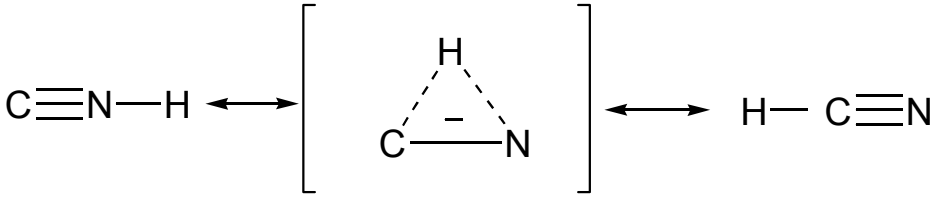


Singlet state of twisted ethene, biradical.

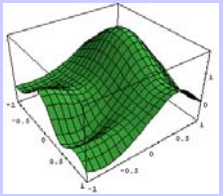


zwitterionic

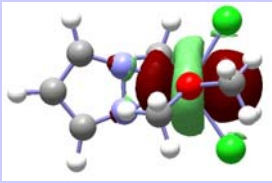
biradical



Transition State



Métodos perturbacionales.



Método de perturbaciones.
En este método, el hamiltoniano del sistema se expresa como

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

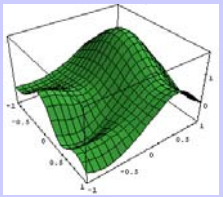
donde $H^{(0)}$ es el hamiltoniano de orden cero, del que conocemos sus funciones propias

$$\hat{H}^{(0)} \Psi_i^{(0)} = E_i \Psi_i^{(0)}$$

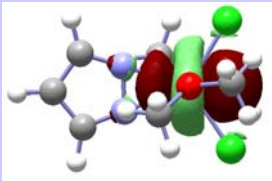
$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \lambda^3 \Psi_i^{(3)} + \ldots$$

$$E = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \ldots$$

$$E_i^{(n)} = \left\langle \Psi_i^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \Psi_i^{(n-1)} \right\rangle$$



Métodos perturbacionales.



Método de Møller-Plesser

$$\hat{H}^{(0)} = 2\sum_{i=1}^{N}\hat{F}(i)$$

$$= 2\sum_{i=1}^{N}\hat{h}(i) + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\left(2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)\right)$$

$$\Psi^{(0)} = \Psi_i^{HF}$$

$$E^{(0)} = 2\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i$$

$H^{(0)}$ es el hamiltoniano de orden cero es una suma de operadores de Fock monoelectrónicos.

$\Psi_i^{(0)}$ - determinante de Slater construido a partir de los orbitales moleculares de HF. $\Psi_0^{(0)}$ representa el estado fundamental, mientras que determinantes con $i \neq 0$ representan excitaciones del determinante fundamental

ε_i es la energía del orbital molecular de HF.

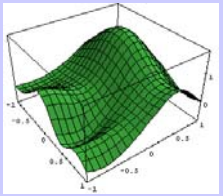
$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^{(0)}$$

$$= 2\sum_{i=1}^{N}\hat{h}(i) + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} - 2\sum_{i=1}^{N}\hat{h}(i) - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\left(2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)\right)$$

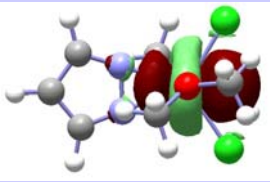
$$= \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\left(2\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)\right)$$

$$= \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} - V_{HF}$$

H' es la diferencia entre la repulsión interelectrónica verdadera y el potencial interelectrónico de Hartree-Fock, que es un potencial promedio.



Métodos perturbacionales.



$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \left\langle \Psi_0^{(0)} \middle| \hat{H}^{(0)} \middle| \Psi_0^{(0)} \right\rangle + \left\langle \Psi_0^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \Psi_0^{(0)} \right\rangle$$
$$= \left\langle \Psi_0^{(0)} \middle| \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \middle| \Psi_0^{(0)} \right\rangle$$
$$= E_{HF}$$

La corrección a la energía de primer orden nos devuelve E_{HF}. A partir de la corrección de segundo orden se introduce la correlación electrónica.

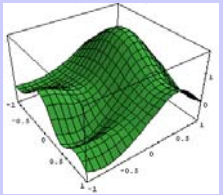
$$E_0^{(2)} = \left\langle \Psi_0^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \Psi_0^{(1)} \right\rangle = \sum_{n \neq 0} \frac{\left| \left\langle \Psi_n^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| \Psi_0^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}}$$

$$E_{MP0} = \sum_i 2\varepsilon_i$$

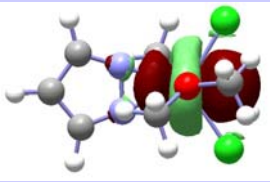
$$E_{MP1} = E_{HF}$$

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_0^{(2)}$$

Observe que la corrección de segundo orden implica determinantes excitados. Dado que el operador de perturbación es un operador bielectrónico, todos los elementos de matriz que impliquen excitaciones superiores a dos serán cero, y por el teorema de Brioullin los elementos de matriz de las monoexcitaciones son cero.



Métodos perturbacionales.

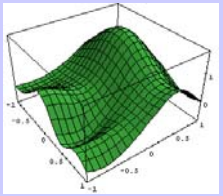


Puede demostrarse que E_{MP3} sólo implica excitaciones dobles. Sin embargo, E_{MP4} existen contribuciones de excitaciones simples (S), dobles (D), triples (T) y cuádruples (Q).

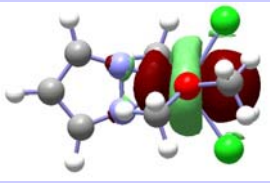
Los cálculos MP presentan como ventaja sobre la CI que son consistentes respecto al tamaño del sistema.

Sin embargo tienen una desventaja, los métodos MPn no son variacionales por lo cual no convergen monotónicamente hacia la energía real del sistema, sino que pueden estar por encima o por debajo de la misma. Por ejemplo, en los casos en los que la función HF no es una buena aproximación a la función de onda del sistema, deben incluirse un elevado número de términos para obtener la precisión adecuada. En los casos en los que existen estados electrónicos cercanos en energía, la convergencia de la energía puede ser errática y muy lenta, con lo que los métodos no pueden aplicarse.

Los métodos MPn pueden extenderse utilizando bases de funciones multireferentes que dan lugar a métodos como CASPT2.



Métodos perturbacionales.



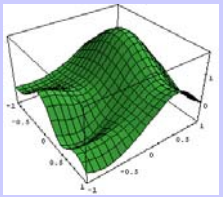
- Los cálculos MP2 en sistemas de tamaño moderado (~150 funciones de base) requieren el mismo esfuerzo que un calculo HF. Los cálculos con M^5, aunque en la práctica suele ser menor.

- Un cálculo MP2 recupera de un ~80-90% de la energía de correlación.

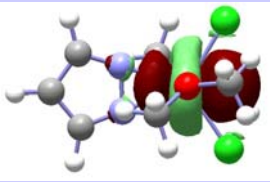
- MP4: MP4(SDQ) y MP4(SDTQ). MP4(SDTQ) recupera ~95-98% de la energía de correlación pero escala con M^7.

- Dado el coste computacional del método MP2 es menor que CISD, y además el método es consistente en tamaño, MP2 proporciona un buen método para incluir la energía de correlación.

M = número total del funciones utilizadas en el cálculo



Métodos perturbacionales.



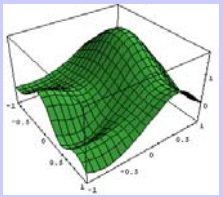
H_2O.

```
#T RHF/6-311G(d,p) Opt=tight Test

H2O Opt RHF/6-311G(d,p)

0 1
O
H 1 0.957
H 1 0.957 2 104.5
```

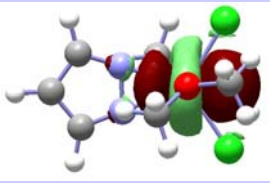
```
#T QCISD/6-311G(d,p)  Opt=tight Test

H2O Opt QCISD/6-311G(d,p)

0 1
O
H 1 0.957
H 1 0.957 2 104.5
```

```
#T CISD/6-311G(d,p)  Opt=tight Test

H2O Opt CISD/6-311G(d,p)

0 1
O
H 1 0.957
H 1 0.957 2 104.5
```

```
#T MP2/6-311G(d,p)  Opt=tight Test

H2O SP RHF/6-311G(d,p)

0 1
O
H 1 0.957
H 1 0.957 2 104.5
```

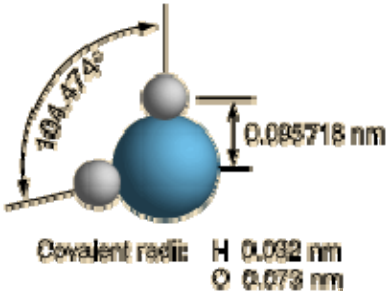


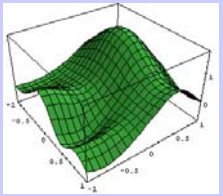
Métodos perturbacionales.



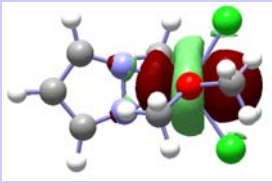
H_2O.

	RHF 6-311G(d,p)	CISD 6-311G(d,p)	QCISD 6-311G(d,p)	MP2 6-311G(d,p)	MP4(SDQ) 6-311G(d,p)	Exp
R_{OH} / Å	0,94098	0.95427	0,95745	0.9578	0.9571	0,957
α_{HOH} / deg	105,46116	103.04203	102.70894	102.4394	102.7087	104,5
E / hartree	-76,0463099	-76,2628161	-76,271699	-76.2639719	-76.2713787	-76,438
μ / Debye	2,1377	2,1850	2,196	2,1968	2,1923	1,847





Métodos perturbacionales.



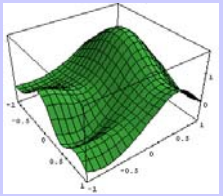
Método Coupled Cluster.
En el método CC la función de onda tiene la forma

$$\Psi = e^{\hat{T}}\Psi_0$$

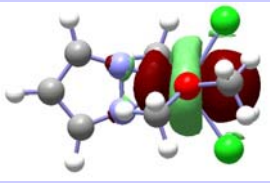
donde Ψ_0 es la función de onda de Hartree-Fock y **T** es el operador de Coupled-Cluster definido por

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \ldots + \hat{T}_N$$

donde N es el número de electrones del sistema y T_1, T_2, …, T_N son los operadores que generan excitaciones simples, dobles, triples, …, de la función de referencia Ψ_0.



Métodos perturbacionales.



$$\hat{T}_1 \Psi_0 = \sum_i \sum_a t_i^a \Psi_i^a$$

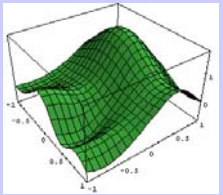
$$\hat{T}_2 \Psi_0 = \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a} t_{i,j}^{a,b} \Psi_{i,j}^{a,b}$$

El operador T_1 genera monoexcitaciones remplazando un espín orbital ocupado i por uno virtual a

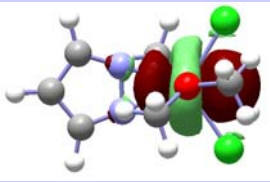
El operador T_2 genera diexcitaciones remplazando dos espín orbitales ocupados i y j por dos virtuales a y b.

t_i^a, t_{ij}^{ab} son los coeficientes Coupled Cluster (*amplitudes*).

donde N es el número de electrones del sistema y T_1, T_2, …, T_N son los operadores que generan excitaciones simples, dobles, triples, …, de la función de referencia Ψ_0.



Métodos perturbacionales.



$$\hat{T}_1 \Psi_0 = \sum_i \sum_a t_i^a \Psi_i^a$$

$$\hat{T}_2 \Psi_0 = \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a} t_{i,j}^{a,b} \Psi_{i,j}^{a,b}$$

El operador T_1 genera monoexcitaciones remplazando un espín orbital ocupado i por uno virtual a

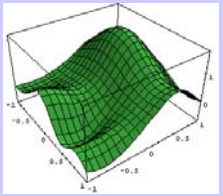
El operador T_2 genera diexcitaciones remplazando dos espín orbitales ocupados i y j por dos virtuales a y b.

t_i^a, t_{ij}^{ab} son los coeficientes Coupled Cluster (*amplitudes*).

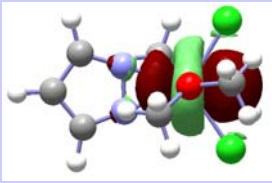
Si T incluyera todos los operadores hasta T_N se generarían todos los posibles determinantes y la función de onda sería equivalente a FCI. Sin embargo, estos cálculos son muy costosos y se realizan incluyendo exclusivamente T_1 y T_2 (CCSD).

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \ldots$$

$$\Psi_{CCSD} = \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^{\,2} + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^{\,2} + \ldots\right)\Psi_0$$



Métodos perturbacionales.

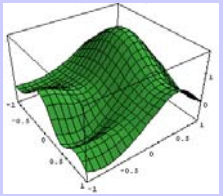


$$\Psi_{CCSD} = \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^{\,2} + \hat{T}_1\,\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^{\,2} + \ldots\right)\Psi_0$$

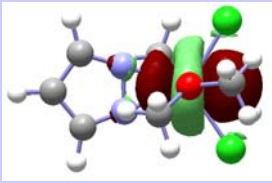
Los términos T_1^2 y T_2 corresponden a excitaciones dobles. Las excitaciones que se generan mediante un solo operador se denominan conectadas, mientras que las que proceden del producto de dos operadores se llaman no conectadas. Además la función CCSD también incluye excitaciones triples (T_1T_2) y cuádruples (T_2^2). Con éstas la ecuación de Schrödinger electrónica tiene la forma

$$\hat{H}\Psi_{CCSD} = \hat{H}\left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^{\,2} + \hat{T}_1\,\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^{\,2} + \ldots\right)\Psi_0$$

$$= E_{CCSD}\left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^{\,2} + \hat{T}_1\,\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^{\,2} + \ldots\right)\Psi_0$$



Métodos perturbacionales.



$$E_{CCSD} = \left\langle \Psi_0 \left| \hat{H} \right| \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^{\,2} + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^{\,2} + \ldots \right) \Psi_0 \right\rangle$$

$$= \left\langle \Psi_0 \left| \hat{H} \right| \Psi_0 \right\rangle + \left\langle \Psi_0 \left| \hat{H} \right| \hat{T}_1 \Psi_0 \right\rangle + \left\langle \Psi_0 \left| \hat{H} \right| \hat{T}_2 \Psi_0 \right\rangle + \left\langle \Psi_0 \left| \hat{H} \right| \hat{T}_1^{\,2} \Psi_0 \right\rangle$$

$$= E_{HF} + \left\langle \Psi_0 \left| \hat{H} \right| \hat{T}_1 \Psi_0 \right\rangle + \left\langle \Psi_0 \left| \hat{H} \right| \hat{T}_2 \Psi_0 \right\rangle + \left\langle \Psi_0 \left| \hat{H} \right| \hat{T}_1^{\,2} \Psi_0 \right\rangle$$

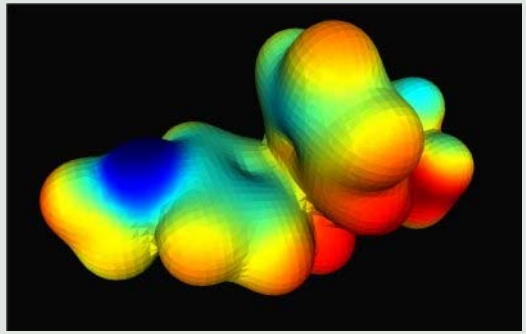
$$= E_{HF} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a} \left(t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a \right) \left\langle \Psi_0 \left| \hat{H} \right| \Psi_{ij}^{ab} \right\rangle$$

Cabe señalar que los métodos CC son consistentes en tamaño (a diferencia de los métodos CI truncados) pero no son variacionales.

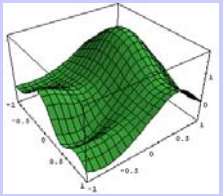
Ab Initio Calculations: Summary 2008

Electron Correlation Methods

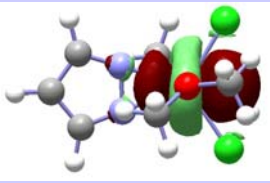
Method	System Size (atoms)	Good for…	Bad for…
HF	<100	+ Equilibrium geometries + Equilibrium frequencies + Relative energies of conformations	– Dissociative processes – Structures far from equilibrium
MP2	<50	+ Transition state calculations + Free radicals + Vibrational frequencies	– (Dissociative processes) – Structures with excited state character
CISD	<10	+ High accuracy + Electronic excitations	– Medium to Large molecules
MCSCF	<20	+ Structures with excited state character + Dissociative processes	– Large molecules
CCSD(T)	<20	+ High accuracy + Dissociative processes	– Large molecules – Electronic excitations



Métodos del funcional de la densidad .



Métodos del funcional de la densidad

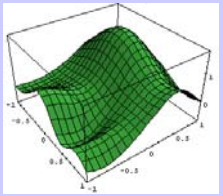


Los métodos presentados en los apartados precedentes introducen la correlación electrónica expandiendo la función de onda en una base de funciones de N-partículas que son los determinantes de Slater. Los métodos del funcional de la densidad también permiten calcular la energía de un sistema incluyendo la correlación electrónica, pero mediante un procedimiento alternativo.

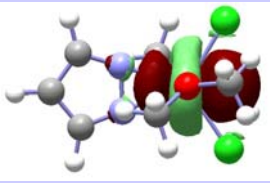
Teorema de Hohenberg-Kohn.

La base de la teoría del funcional de la densidad es el teorema de Hohenberg-Kohn, el cual afirma que la energía del estado electrónico fundamental de un sistema puede determinarse si se conoce su densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Es decir, la energía es un funcional de la densidad y se expresa de la siguiente forma:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho)$$



Métodos del funcional de la densidad



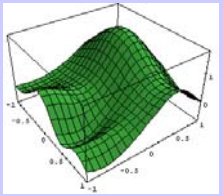
$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho)$$

$T(\rho)$ representa la energía cinética, $E_{en}(\rho)$ la interacción núcleo electrón y $E_{ee}(\rho)$ la interacción electrón-electrón.

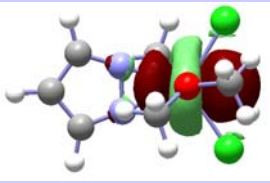
El teorema no dice cuál es la forma exacta del funcional o cómo construirlo.

Kohn y Sham consideraron un sistema de 2N electrones sin interaccionar descrito por unos orbitales ϕ_i de forma que la densidad electrónica de este sistema, $\rho_\sigma(\mathbf{r})$, coincida con la del sistema real, $\rho(\mathbf{r})$, en el que sí hay interacciones.

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = 2\sum_{i=1}^{N} |\phi_i|^2 = \rho(\mathbf{r})$$



Métodos del funcional de la densidad



$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho)$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{en}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho)$$

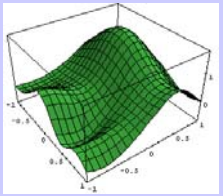
$$T_s(\rho) = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2_{(1)} \right| \phi_i \right\rangle$$

$$E_{xc}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + E_{ee}(\rho) - J(\rho)$$

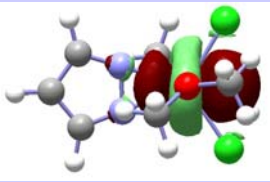
$T_s(\rho)$ es una aproximación a la energía cinética real $T(\rho)$, ya que $\rho(\mathbf{r})$ se aproxima mediante $\rho_\sigma(\mathbf{r})$ que corresponde a un sistema de N electrones sin interaccionar

$J(\rho)$ es la energía de interacción de Coulomb electrón-electrón clásica.

$E_{xc}(\rho)$ es el denominado término de correlación e intercambio. $E_{xc}(\rho)$ engloba el resto de la energía cinética, que no se tenía en cuenta en $T_s(\rho)$ por asumir un sistema de partículas independientes, además de la energía de interacción electrón-electrón no clásica



Métodos del funcional de la densidad



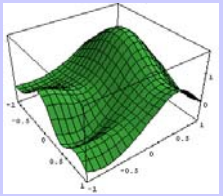
La dificultad fundamental en la teoría del funcional de la densidad reside en encontrar expresiones adecuadas para $E_{xc}(\rho)$. Pero asumiendo que se conoce dicho funcional el problema a resolver es muy parecido al del método de Hartree-Fock. Es decir, se debe determinar el conjunto de orbitales ϕ_i que minimicen la energía con el requerimiento de que éstos sean ortogonales. Las ecuaciones que resultan son las denominadas ecuaciones de Khon-Sham:

$$\hat{h}_{KS}(1)\phi_i = \left[-\tfrac{1}{2}\nabla^2_{(1)} + \hat{v}_{ef}(1)\right]\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$$

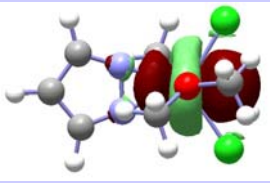
$$\hat{v}_{ef}(1) = \hat{V}_{en}(1) + 2\sum_{i=1}^{N}\hat{J}_i(1) + \hat{V}_{xc}(\rho)$$

v_{ef} es un potencial efectivo que incluye el potencial de atracción electrón-núcleo V_{en}, el potencial de repulsión electrón-electrón clásico, y el potencial de correlación e intercambio

$$\hat{V}_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})}$$



Métodos del funcional de la densidad

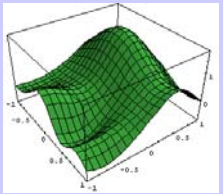


Dado que $V_{ef}(1)$ depende de la densidad electrónica total, la determinación de los orbitales ϕ_i debe realizarse de forma iterativa. Si se conociera exactamente $E_{xc}(\rho)$, la resolución de estas ecuaciones daría la energía exacta del estado fundamental de un sistema, incluyendo, por tanto, toda la correlación electrónica. Así pues, a diferencia del método de Hartree-Fock, los métodos del funcional de la densidad incluyen la correlación electrónica, aunque de forma aproximada porque el funcional no es el exacto, pero el coste es similar al de un cálculo de Hartree-Fock.

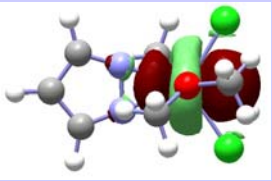
Nóte que las ecuaciones de Khon-Sham se convierten en las ecuaciones de Hartree-Fock si

$$\hat{V}_{xc}(\rho) = -\sum_{i=1}^{N} \hat{K}_i(1)$$

Se han desarrollado distintos tipos de funcionales, los cuales pueden agruparse en tres grandes tipos, según las aproximaciones que se realizan para estimar $E_{xc}(\rho)$.



Métodos del funcional de la densidad



Aproximación de la densidad local (LDA, Local Density Approximation).

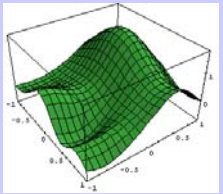
El término $E_{xc}(\rho)$ se separa en dos contribuciones:

$$E_{xc}(\rho) = \underbrace{E_x(\rho)}_{\text{energía de intercambio}} + \underbrace{E_c(\rho)}_{\text{energía de correlación}}$$

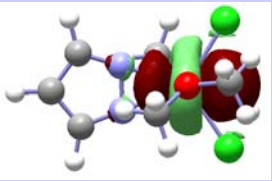
En la aproximación LDA *(Local Density Approximation)* se asume que el funcional sólo depende de la densidad, tratada como la de un gas uniforme de electrones.
La energía de intercambio de un gas uniforme de electrones viene dada por la fórmula de Dirac:

$$E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}$$

Cuando se desprecia el término $E_c(\rho)$ tenemos el método X_α. – Slater (1951)
Vosko, Wilk y Nusair (VWN) obtuvieron una expresión para $E_c(\rho)$ de un gas uniforme de electrones utilizando cálculos de Monte Carlo, $E_c^{LDA}(\rho)$. Cuando el funcional de intercambio LDA (S) se combina con el de correlación de LDA (VWN) se obtiene la aproximación denominada SVWN.



Métodos del funcional de la densidad



Aproximación de gradiente generalizado .

El modelo del gas uniforme de electrones es una referencia muy simplificada para usarse en un sistema molecular. Para corregir las deficiencias de la aproximación local de la densidad (LDA), el funcional de correlación e intercambio $E_{xc}(\rho)$ debe determinarse considerando un sistema de referencia más sofisticado. Una primera mejora se obtiene haciendo que las energías de correlación e intercambio dependan no sólo de la densidad ρ, sino también del módulo del gradiente de la densidad $|\nabla\rho|$. La incorporación de estas correcciones de gradiente da lugar a los llamados métodos de gradiente generalizado o métodos GGA (Generalized Gradient Aproximation). Debe señalarse que una simple expansión de Taylor no mejora los resultados LDA. Deben usarse formas del funcional distintas más apropiadas. De ahí el nombre de gradiente generalizado.

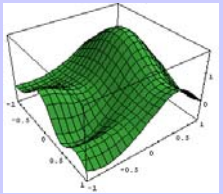
En general, estos métodos parten del funcional LDA añadiendo términos de corrección de gradiente.

Funcional intercambio $E_x(\rho)$ --- Becke 1991 (B)

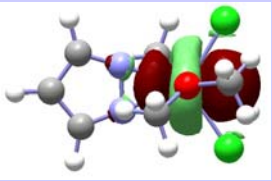
Funcional correlación $E_c(\rho)$ --- Perdew y Wang del año 1991 (PW91)

Lee, Yang y Parr (LYP)

Métodos BPW91
BLYP.



Métodos del funcional de la densidad

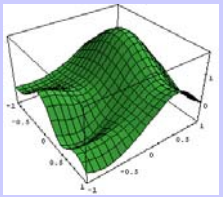


Funcionales híbridos.

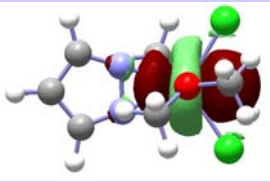
Los métodos de funcionales híbridos, son aquellos que incorporan parte de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock (E_x^{HF}) en el funcional de intercambio.
De entre estos funcionales, el más utilizado es el propuesto por Becke (B3) en 1993 en el que el funcional se expresa como:

$$E_{xc}^{B3} = E_x^{LDA} + a_0\left(E_x^{HF} - E_x^{LDA}\right) + a_X \Delta E_x^B + E_c^{LDA} + a_c \Delta E_c^{PW91}$$

donde a_0, a_x y a_c son tres coeficientes que se obtienen a partir de un ajuste a datos experimentales termodinámicos. El funcional de correlación utilizado para el ajuste es el PW91. A menudo, este funcional de intercambio se combina con el funcional de correlación LYP, con lo que el método toma el nombre de B3LYP.
En muchos casos, con los funcionales GGA y los híbridos se pueden conseguir resultados de precisión similar a la obtenida con métodos post-Hartree-Fock, pero con un coste computacional significativamente menor. Por ello, estos métodos se han constituido como la gran alternativa para estudiar sistemas con un número elevado de electrones.



Métodos DFT.



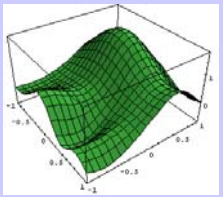
H_2O.

```
#T SVWN/6-311G(d,p) Opt=tight Test

H2O Opt SVWN/6-311G(d,p)

0 1
O
H 1 0.957
H 1 0.957 2 104.5
```

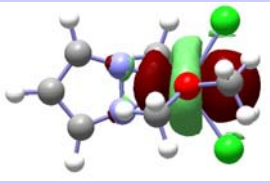
```
#T BPW91/6-311G(d,p)  Opt=tight Test

H2O Opt BPW91/6-311G(d,p)

0 1
O
H 1 0.957
H 1 0.957 2 104.5
```

```
#T BLYP/6-311G(d,p)  Opt=tight Test

H2O Opt CISD/6-311G(d,p)

0 1
O
H 1 0.957
H 1 0.957 2 104.5
```

```
 #T B3LYP/6-311G(d,p)  Opt=tight Test

H2O Opt CISD/6-311G(d,p)

0 1
O
H 1 0.957
H 1 0.957 2 104.5
```

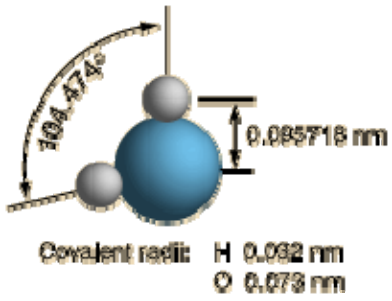


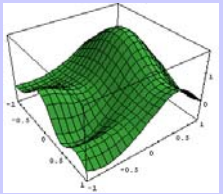
Métodos DFT.



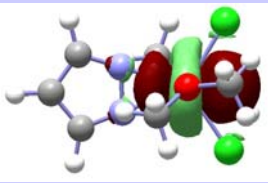
H_2O. Base 6-311G(d,p)

	RHF	MP2	SVWN	BPW91	BLYP	B3LYP	Exp
R_{OH} / Å	0,94098	0.9578	0.969	0.9691	0.9725	0.962	0,957
α_{HOH} / deg	105,46116	102.4394	103.7435	102.9553	102.9753	103.81	104,5
E / hartree	-76,0463099	-76.2639719	-76.0794916241	-76.4390143896	-76.4284693394	-76.4474480065	-76,438
μ / Debye	2,1377	2,1968	2,1251	2,0487	2,0269	2,0701	1,847

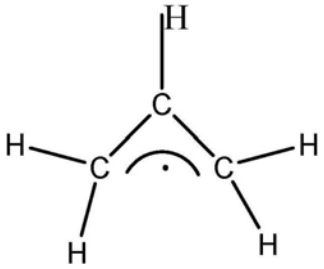




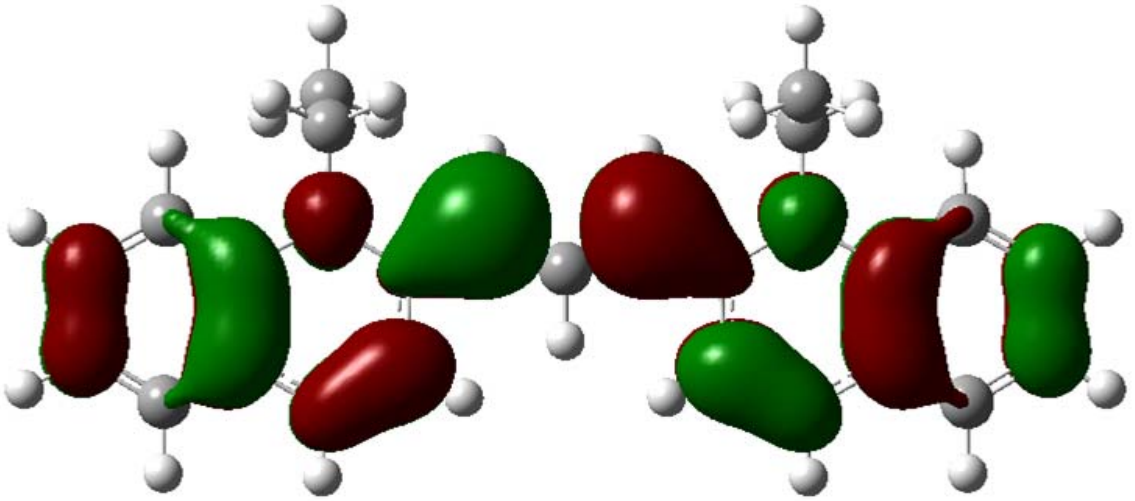
Métodos DFT.



```
#UBecke3LYP/6-31G(d) scf=(tight)

UB3LYP/6-31G(d) ally radical (C2v)

0 2

H
C,1,r2
C,2,r3,1,a3
C,2,r3,1,a3,3,180.
H,3,r5,2,a5,1,0.
H,4,r5,2,a5,1,0.
H,3,r7,2,a7,1,180.
H,4,r7,2,a7,1,180.

r2=1.09054601
r3=1.38611149
r5=1.08492921
r7=1.08690606
a3=117.45043254
a5=121.64506508
a7=121.12827199
```




```
<S**2> of initial guess= 0.7500
Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-08 within 128 cycles.
Requested convergence on MAX density matrix=1.00D-06.
Requested convergence on energy=1.00D-06.
No special actions if energy rises.
Keep R1 and R2 integrals in memory in canonical form, NReq= 2981721.
Integral accuracy reduced to 1.0D-05 until final iterations.
Initial convergence to 1.0D-05 achieved. Increase integral accuracy.
            SCF Done: E(UB+HF-LYP) = -117.260354160 A.U. after 14 cycles
            Convg = 0.4259D-08      -V/T = 2.0102
 S**2 = 0.7818
Annihilation of the first spin contaminant:
            S**2 before annihilation           0.7818, after           0.7502
```

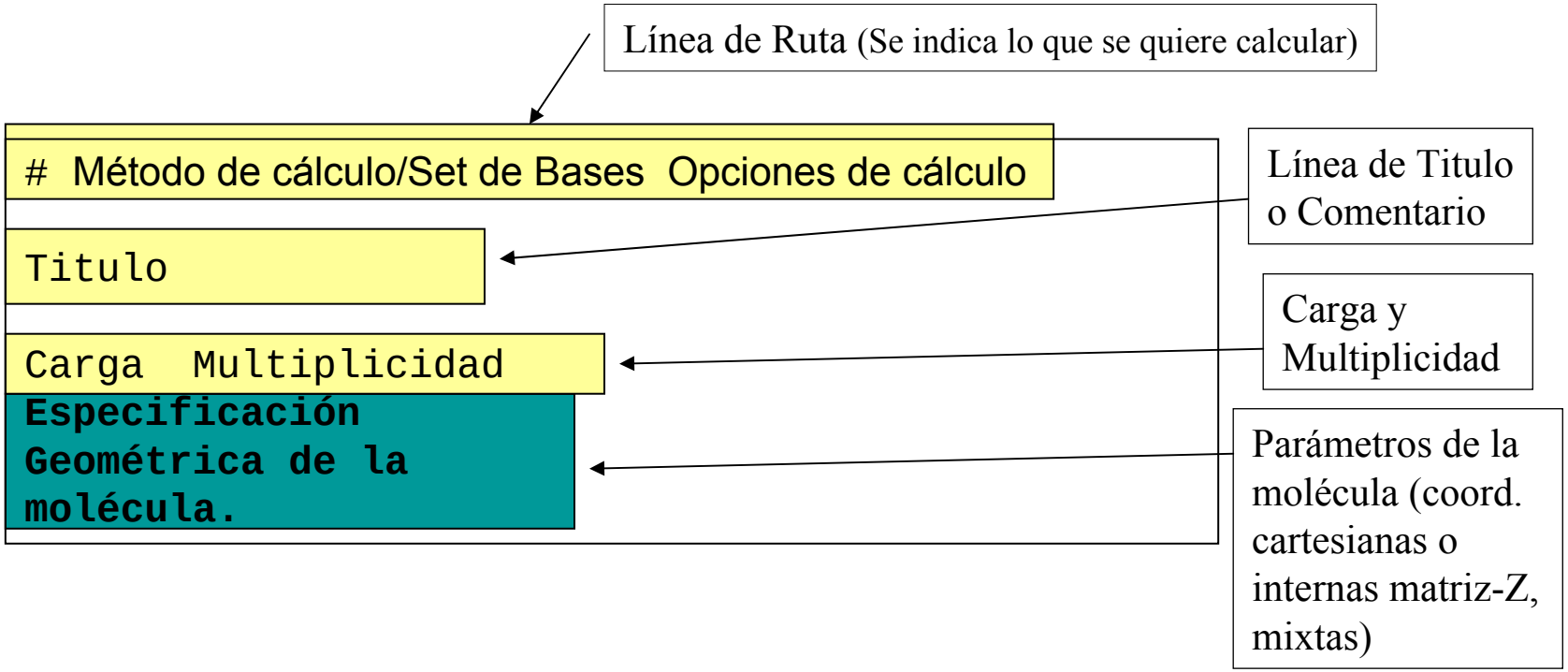


Cálculos con Gaussian.

- Optimización de geometrías.
- Espectros de vibración.
- Termoquímica.
- Identificación de estados de transición.
- Cálculo de IRC.

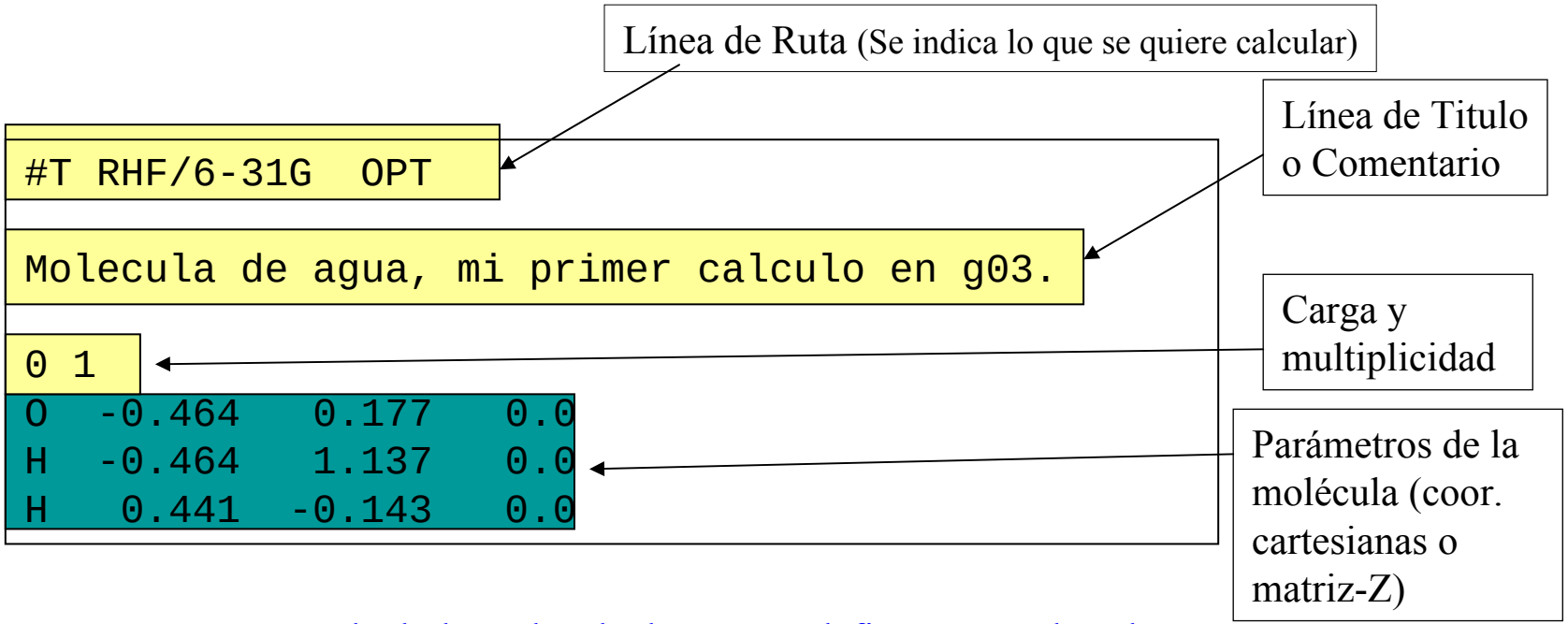
Estructura básica de un fichero de entrada

Partes de una entrada para hacer un calculo en Gaussian 03.



Estructura básica de un fichero de entrada

agua.com: **optimización geométrica de la molécula de H_2O.**



Note que en este cálculo la molécula de agua se define en coordenadas cartesianas.

Ejemplos H_2O (cartesianas)

Repita los cálculos con las siguientes modificaciones del fichero agun.com utilizando coordenadas internas (Z-matrix).
Compare los resultados con el ejercicio anterior.

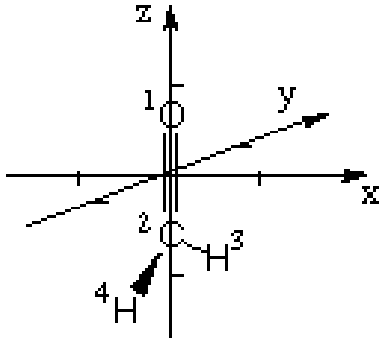
```
#T RHF/6-31G  OPT

Molecula de agua, mi primer calculo en g03.

0 1
O
H 1 0.957
H 1 0.957 2 104.5
```

Especificación de las geometrías moleculares

Coordenadas cartesianas

La misma estructura puede definirse en coordenadas cartesianas, con las coordenadas x, y, z de cada átomo escritas de izquierda a derecha:

C	0.000000	0.000000	-0.537500
O	0.000000	0.000000	0.662500
H	0.000000	0.866025	-1.037500
H	0.000000	-0.866025	-1.037500

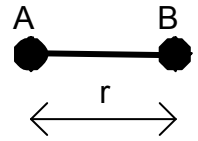


Aunque este formato es directo, es muy poco práctico en estructuras grandes donde es más difícil describir las variables relevantes en la optimización. Muchas bases de datos, sin embargo, utilizan este sistema de coordenadas para describir geometrías (Protein Data Bank, formato PDB, o Cambridge Cristallographyc Database)

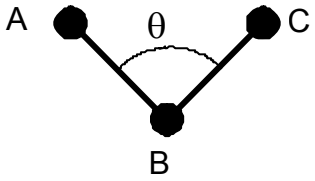
Especificación de las geometrías moleculares

Matriz Z

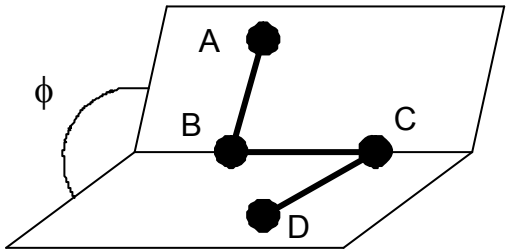
Este formato utiliza coordenadas internas para describir las posiciones relativas de los átomos.



Distancia internuclear, **r**



ángulo de enlace θ

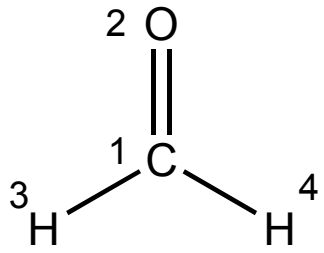


ángulo diedro ϕ

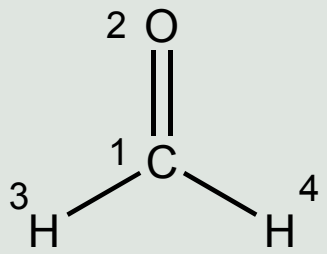
Ejemplo, formaldehido:

C1
O2 1 r2
H3 1 r3 2 a3
H4 1 r4 2 a4 3 d4

r2=1.20
r3=1.0
r4=1.0
a3=120.
a4=120.
d4=180.



Especificación de las geometrías moleculares




```
C1
O2   1   r2
H3   1   r3  2   a3
H4   1   r4  2   a4   3  d4

r2=1.20
r3=1.0
r4=1.0
a3=120.
a4=120.
d4=180.
```

(i) La definición de la estructura se inicia en el átomo de carbono central (átomo C1) :

```
C1
```

Las etiquetas (1, …) pueden suprimirse, pero son muy útiles en la descripción de sistemas de gran tamaño.

(ii) La segunda línea especifica la posición del átomo de oxígeno:

```
O2 1 r2
```

En este caso el átomo O2 se sitúa a una distancia r2 del átomo 1. La distancia se especifica dando valor a la variable r2. Esto indica al programa que esta es una variable para la optimización. Es importante señalar que esto no supone la existencia de un enlace entre ambos átomos.

(iii) La tercera línea describe la posición de uno de los dos átomos de hidrógeno en el formaldehído:

```
H3 1 r3 2 a3
```

El átomo 3 está conectado al átomo 1 a una distancia r3 y define un ángulo a3 con los átomos 1 y 2.

(iv) La cuarta línea describe la posición del átomo 4:

```
H4 1 r4 2 a4 3 d4
```

El hidgreno H4 se situa a una distancia r4 del átomo 1, forma un ángulo a4 con los átomos 1 y 2, y un ángulo diedro d4 con los átomos 1, 2, y 3.

(v) La especificación de la geometría termina con una línea en blanco, seguida de una lista de nombres de variables con los valores iniciales de éstas.

En el ejemplo, hay seis variables r2, r3, r4, a3, a4, d4 con valores iniciales 1.20, 1.0, 1.0, 120., 120., y 180. Las distancias deben indicarse en Angstrom y los ángulos en grados. Note que la elección adecuada de estos valores es fundamental para obtener resultados con sentido.

Especificación de las geometrías moleculares

Algunos errores habituales en la construcción de las matrices Z son:

- definir las distancias como enteros en lugar de números reales.
- utilizar nombres de variables distintos en la primera parte y la segunda parte de la especificación de la geometría.
- especificar la posición de átomos haciendo referencia a átomos que todavía no se han ubicado. Por ejemplo, intentar definir la posición del átomo H3 haciendo referencia al átomo H4.

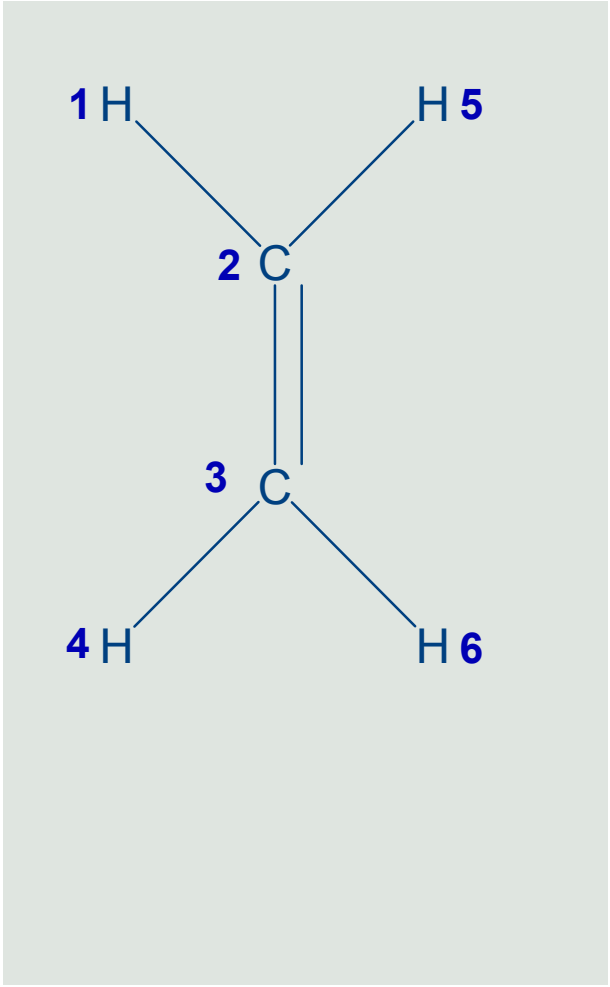
Las propiedades de simetría del sistema pueden expresarse en la matriz-Z mediante la selección adecuada de los nombres de variable. En el caso anterior donde el sistema tiene simetría C_{2v} Esto supone que las distancias de enlace H-C son idénticas y que los ángulos de enlace H-C-O también son idénticos, y todos los átomo deben estar en el mismo plano.

```
C1
O2 1 r2
H3 1 r3 2 a3
H4 1 r3 2 a3 3 180.0

r2=1.20
r3=1.0
a3=120.
```

Otra ventaja del uso de la simetría es que se reduce el número de variables en la optimización de seis (sin tener en cuenta la simetría) a tres.

Especificación de las geometrías moleculares

Matriz Z - eteno



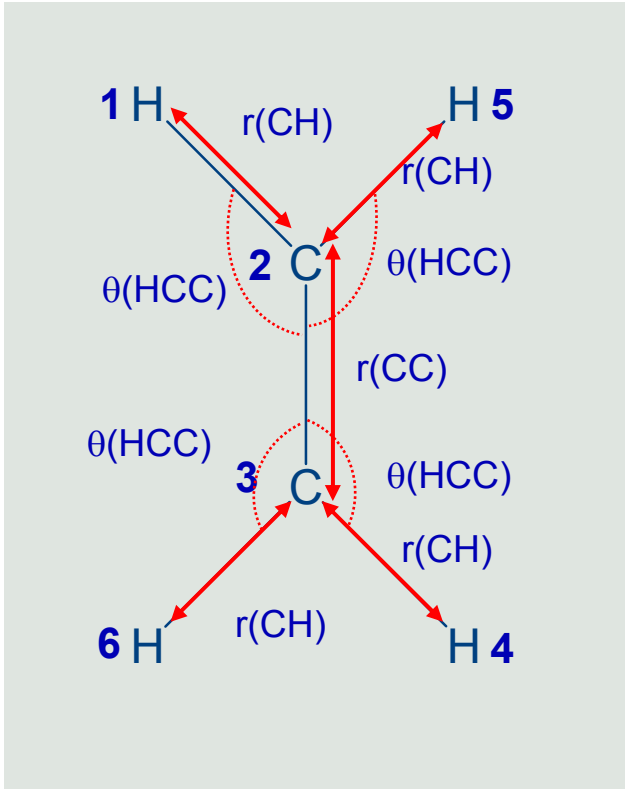
átomo "enlazado a …"
"por una distancia de …"
"forma un angulo de enlace …"
"de …"
"subtiende una ángulo"
"diedro de …"

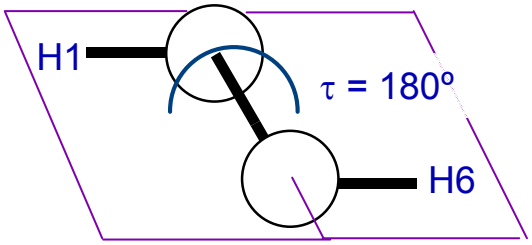
```
1 H
2 C  1  CH
3 C  2  CC  1  HCC
4 H  3  CH  2  HCC  1  180.0
5 H  2  CH  3  HCC  1  180.0
6 H  3  CH  2  HCC  1  0.0
```

```
CC = 1.31
CH = 1.07
HCC = 121.5
```

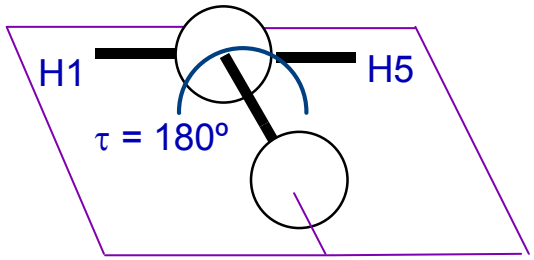
Especificación de las geometrías moleculares

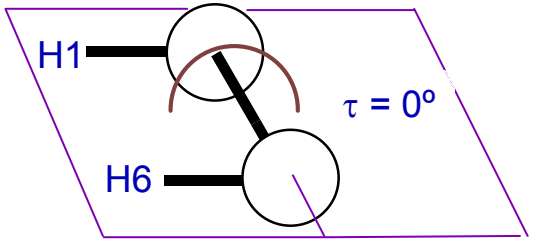
Matriz Z - eteno





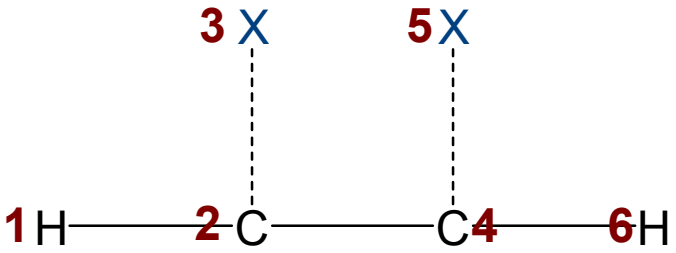

```
1  H
2  C  1  CH
3  C  2  CC  1  HCC
4  H  3  CH  2  HCC  1  180.0
5  H  2  CH  3  HCC  1  180.0
6  H  3  CH  2  HCC  1  0.0
```





Especificación de las geometrías moleculares

Matriz Z – etino – átomos *"dummy"*

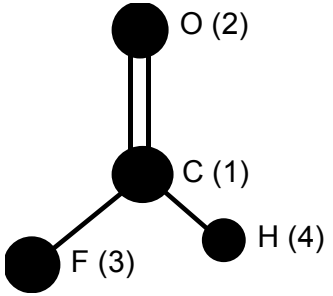


1 H
2 C 1 CH
3 X 2 1.0 1 90.0
4 C 2 CC 3 90.0 1 180.0
5 X 4 1.0 2 90.0 3 0.0
6 H 4 CH 1 180.0 2 180.0

CH = 1.07
CC = 1.31

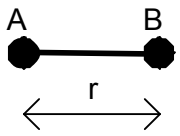
Estructura básica de un fichero de entrada

```
#N HF/3-21G SP

HFCO

0 1
 C
 O  1      1.50
 F  1      1.49   2      120.0
 H  1      1.09   2      120.0   3      180.0
```

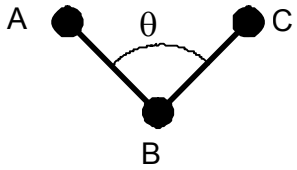


Matriz Z

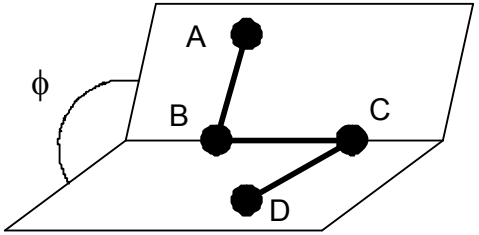
```
C
O  1      1.50
F  1      1.49   2      120.0
H  1      1.09   2      120.0   3      180.0
```



distancia internuclear r



ángulo de enlace, θ

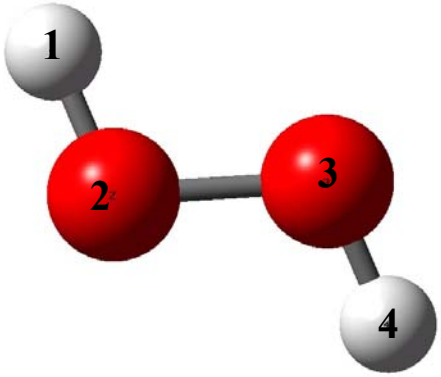


ángulo diedro, ϕ

Estructura básica de un fichero de entrada

H2O2.com.

```
# RHF/6-31G  SP

Molecula de peroxido de hidrogeno.

0 1
H1
O2   1   R1
O3   2   R2   1   A1
H4   3   R3   2   A2   1 D1

R1 = 1.5
R2 = 1.1
R3 = 1.5
A1 = 109.5
A2 = 109.5
D1 = 180.0
```

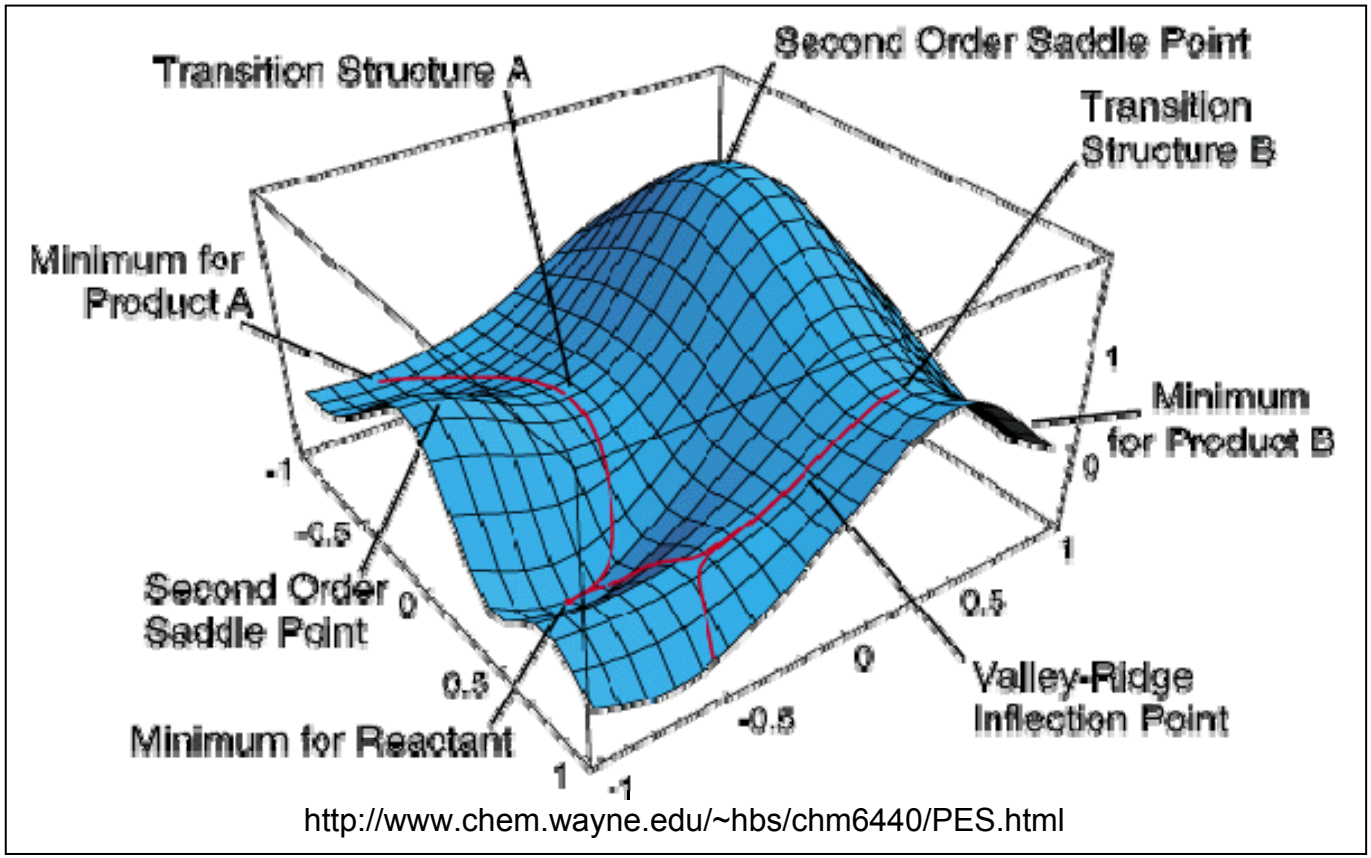


Nótese que en este cálculo la molécula de H_2O_2 se define con una matriz-Z.

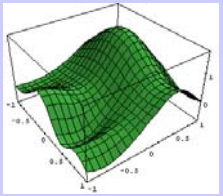
Mínimización energía

Molécula poliatómica:

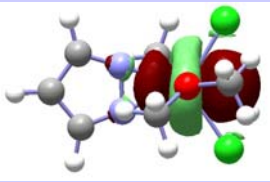
- N grados de libertad
- PES N-dimensional



http://www.chem.wayne.edu/~hbs/chm6440/PES.html



Optimización de una geometría en Gaussian 03.



Métodos búsqueda mínimo.

Método de la máxima pendiente.

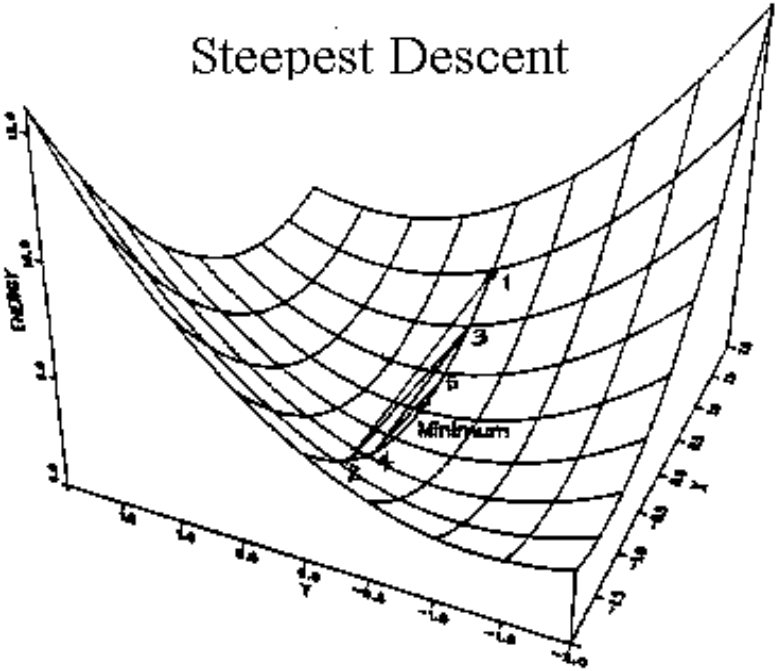
Es el método más sencillo.

Los pasos de la búsqueda se realizan en la dirección de máxima pendiente.

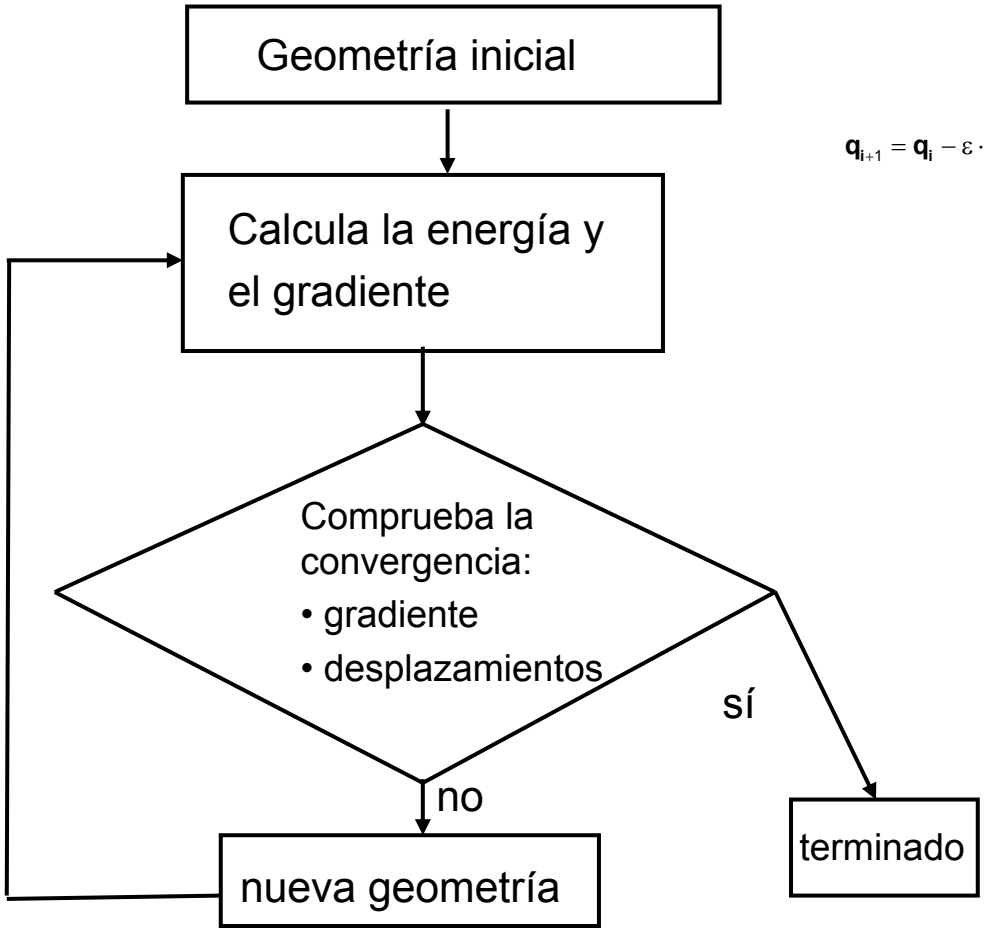
Es el método de búsqueda más eficiente cuando la geometría de partida es mala.

Cerca del mínimo converge lentamente. Puede repetir iteraciones alrededor del mínimo.

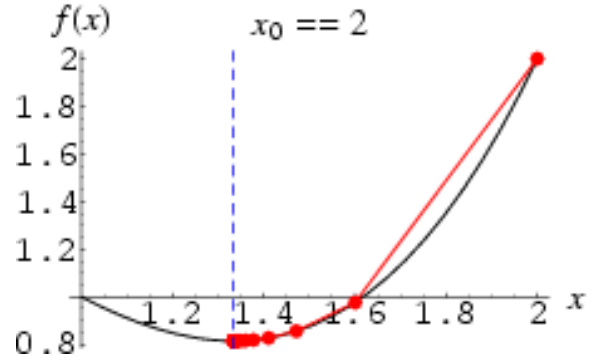
$$\mathbf{q}_{i+1} = \mathbf{q}_i - \varepsilon \cdot \mathbf{g}(\mathbf{q}_i)$$

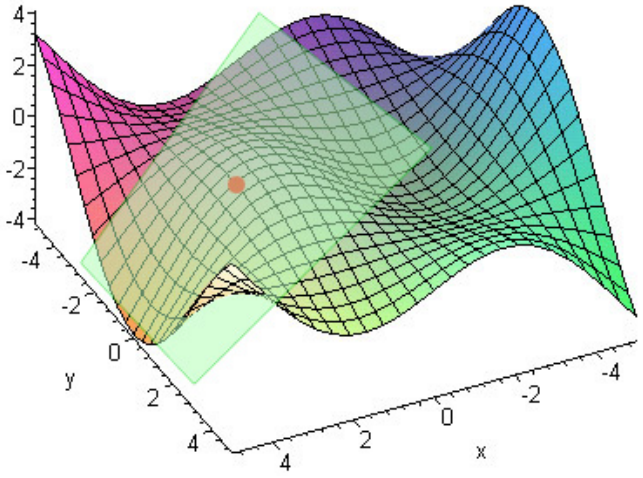


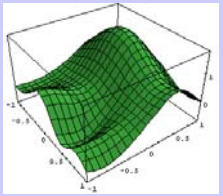
Mínimización energía



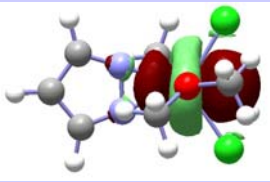
$$\mathbf{q}_{i+1} = \mathbf{q}_i - \varepsilon \cdot \mathbf{g}(\mathbf{q}_i)$$







Optimización de una geometría en Gaussian 03.



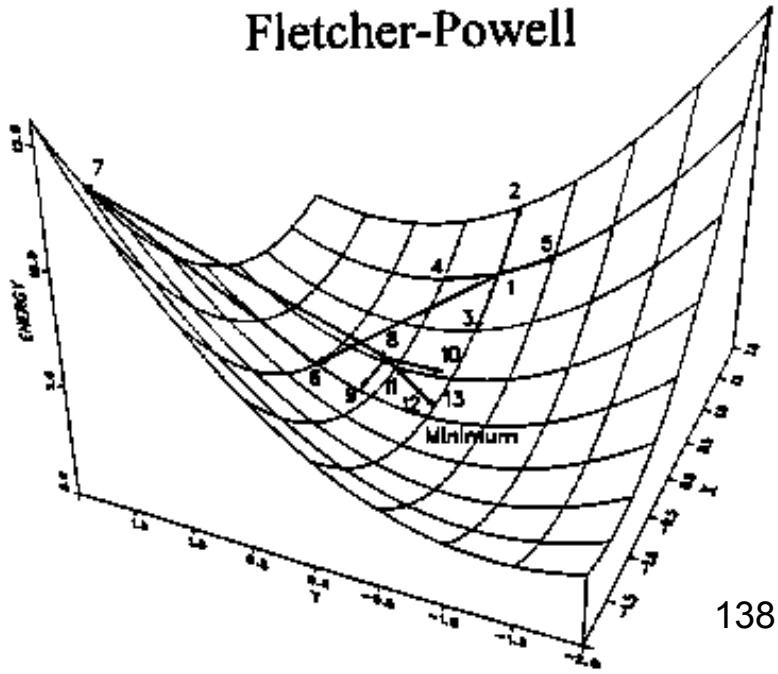
Métodos de gradiente conjugado.

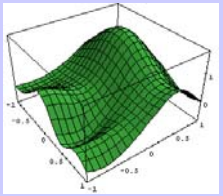
Minimizan la energía en la dirección en la que minimiza el gradiente. En el mínimo **g = 0.**
Utilizan la estima anterior del gradiente en el cálculo.

$$\mathbf{q}_{i+1} = -\mathbf{g}(\mathbf{q}_i) + \boldsymbol{\beta}_i^{T} \cdot \mathbf{q}_i$$

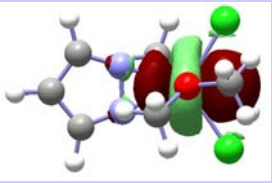
donde β es una Hessiana aproximada que se estima utilizando los valores del gradiente, **g**, estimados en varias etapas del calculo.

Variantes de este método son los métodos de Fletcher-Reeves, Davidon- Fletcher-Powell y Polak-Ribiere methods.

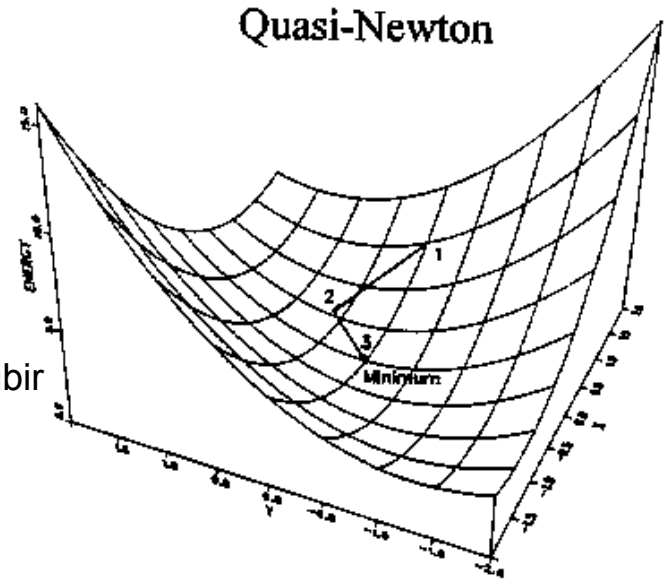




Optimización de una geometría en Gaussian 03.



Métodos de Newton-Raphson.



La energía se expande como una función cuadrática.

$$E(\mathbf{q}) \approx \mathbf{q_0} + \mathbf{g}_i^{\dagger}(\mathbf{q}-\mathbf{q_0}) + (\mathbf{q}-\mathbf{q_0})^{\dagger}\mathbf{H}(\mathbf{q}-\mathbf{q_0})$$

de modo que el gradiente puede expresarse como

$$\mathbf{g}(\mathbf{q}) = \mathbf{g}(\mathbf{q_0}) + \mathbf{H}(\mathbf{q}-\mathbf{q_0})$$

Si $\mathbf{q}=\mathbf{q_m}$ es un punto estacionario $\mathbf{g}(\mathbf{q}) = 0$, y podemos escribir

$$\mathbf{0} = \mathbf{g}(\mathbf{q_0}) + \mathbf{H}(\mathbf{q}-\mathbf{q_0})$$

$$\downarrow$$

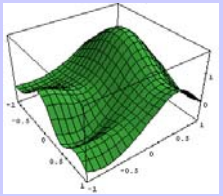
$$\mathbf{q} = \mathbf{q_0} - \mathbf{H}^{-1}\cdot\mathbf{g}(\mathbf{q_0})$$

Esta expresión sugiere un formalismo más común usado para localizar numéricamente un punto estacionario

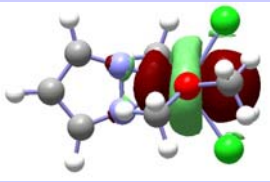
$$\mathbf{q}_{i+1} = \mathbf{q}_i - \mathbf{H}^{-1}\cdot\mathbf{g}(\mathbf{q}_i)$$

Donde en esta relación de recurrencia $\mathbf{q}_{i+1}$ es el punto estimado, $\mathbf{q}_i$ es el punto estimado en el paso anterior, y $\mathbf{H}^{-1}$ la inversa de la hessiana en el punto $\mathbf{q}_i$.

Ampliar: Rusca et a. (2002). Sección 14.2



Optimización de una geometría en Gaussian 03.



Opción OPT: búsqueda de mínimos y estados de transición.

Opt=Z-matrix/Redundant/Cartesian.

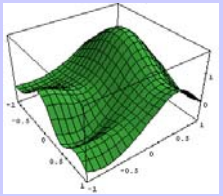
Cartesian: Optimización en coordenadas cartesianas no se recomienda por estar estas fuertemente acopladas. Muy poco eficiente.
Z-matrix: Optimización coordenadas internas. Acoplamiento de coordenadas puede ser problemático sobre todo en estructuras cíclicas.
Redundant: Optimización coordenadas internas redundantes. Las define el programa. Son la entrada por defecto.

Opt=CalcFC/CalcAll.

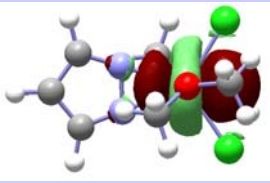
CalcFC Calcula la hessiana inicial utilizando el mismo método y base que el del cálculo.
CalcAll. Calcula la hessiana siempre utilizando el mismo método y base que el del cálculo. Muy caro.
Por defecto calcula Hessiana aproximadamente.

Opt=MaxCyc=*n* Aumenta el número máximo de pasos permitidos en la optimización.

Opt = Tight, VeryTight. Utiliza criterios de convergencia más rigurosos.



Optimización de una geometría en Gaussian 03.

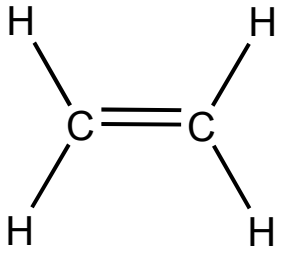


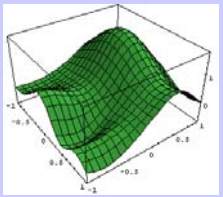
Etileno.

#T RHF/6-31G(d) Opt Test

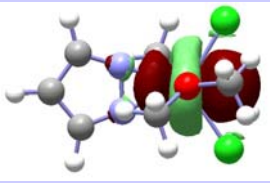
Ethylene Geometry Optimization

0 1
C
C 1 CC
H 1 CH 2 HCC
H 1 CH 2 HCC 3 180.
H 2 CH 1 HCC 3 180.
H 2 CH 1 HCC 4 180.
Variables:
CC=1.31
CH=1.07
HCC=121.5





Optimización de una geometría en Gaussian 03.



Etileno.

Línea de separación →

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

Internal Forces: Max 0.002986854 RMS 0.000814597

Step number 2 out of a maximum of 25

All quantities printed in internal units (Hartrees-Bohrs-Radians)

… …

Quartic linear search produced a step of -0.14055.

Iteration 1 RMS(Cart)= 0.00152104 RMS(Int)= 0.00000004

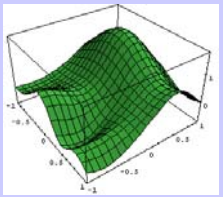
Iteration 2 RMS(Cart)= 0.00000005 RMS(Int)= 0.00000000

Variable	Old X	-DE/DX (Linear)	Delta X (Quad)	Delta X (Total)	New X
R1	2.49270	-0.00299	-0.00241	-0.00148	-0.00389	2.48881
R2	2.03449	-0.00051	-0.00175	0.00064	-0.00112	2.03337
…	…	…	…	…	…	…

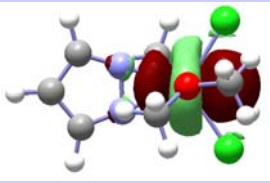
Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.002987	0.000450	NO
RMS Force	0.000815	0.000300	NO
Maximum Displacement	0.002388	0.001800	NO
RMS Displacement	0.001521	0.001200	NO

Línea de separación →

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad



Optimización de una geometría en Gaussian 03.



Etileno.

Línea de separación →

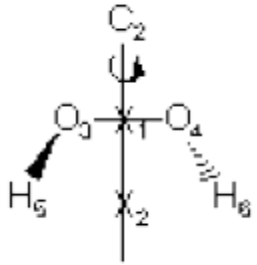
```
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
 Internal  Forces:  Max     0.000083925 RMS     0.000044663
 Step number   3 out of a maximum of  25
 All quantities printed in internal units (Hartrees-Bohrs-Radians)
 Trust test= 1.04D+00 RLast= 4.50D-03 DXMaxT set to 3.00D-01
    Eigenvalues ---    0.03279   0.03279   0.03279   0.15404   0.16000
    Eigenvalues ---    0.16000   0.16000   0.37230   0.37230   0.37230
    Eigenvalues ---    0.37306   0.737211000.000001000.000001000.00000
 Quartic linear search produced a step of  0.03419.
 Iteration  1 RMS(Cart)=  0.00026871 RMS(Int)=  0.00000004
 Iteration  2 RMS(Cart)=  0.00000004 RMS(Int)=  0.00000000
 Variable      Old X    -DE/DX   Delta X   Delta X   Delta X     New X
                         (Linear)    (Quad)   (Total)
    R1        2.48881  -0.00008  -0.00013  -0.00001  -0.00014   2.48867
    R2        2.03337  -0.00003  -0.00004  -0.00003  -0.00007   2.03330
    …           …        …         …         …         …          …
        Item               Value     Threshold  Converged?
 Maximum Force            0.000084     0.000450     YES
 RMS     Force            0.000045     0.000300     YES
 Maximum Displacement     0.000374     0.001800     YES
 RMS     Displacement     0.000269     0.001200     YES
 Optimization completed.
    -- Stationary point found.
```

Especificación de las geometrías moleculares

Uso simetría: grupo C_2

Operaciones: E, C2

```
# HF/6-31G(d) opt=(Z-Matrix,tight)
test1 HF/6-31G(d) opt H2O2
0 1
X1
X2 1 1.0
O3 2 r3 1 90.0
O4 2 r3 1 90.0 3 180.0
H5 3 r5 2 a5 1 d5
H6 4 r5 2 a5 1 d5

r3=0.69822676
r5=0.94920388
a5=102.078438
d5=58.0069855
```



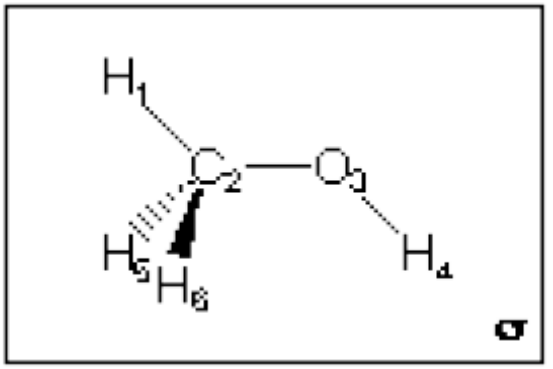
La simetría del sistema se refleja en la matriz Z mediante los pseudo-átomos X1 y X2 localizados en el eje principal. Mediante estos, se reduce el número de variables de 6 a 4, lo que agiliza la optimización de la geometría.

Los orbitales moleculares y los modos normales de vibración pertenecen a las representaciones irreducibles A y B del grupo C_2.

Especificación de las geometrías moleculares

Uso simetría: grupo C_s

Operaciones: E, σ




```
#P HF/6-31G(d) opt=(Z-Matrix,tight)
test1 HF/6-31G(d) opt methanol
0 1
H1
C2 1 r2
O3 2 r3 1 a3
H4 3 r4 2 a4 1 180.0
H5 2 r5 3 a5 1 d5
H6 2 r5 3 a5 1 -d5

r2=1.08105957
r3=1.39956997
r4=0.94629421
r5=1.08744287
a3=107.170012
a4=109.447010
a5=112.035787
d5=118.773010
```

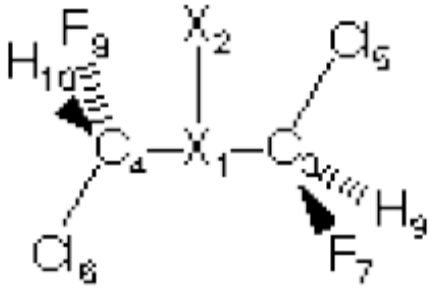
En este caso la simetría se refleja utilizando nombre de variables iguales para los átomos H5 y H6, y constriñendo los átomos 1 a 4 al plano de simetría. Esto reduce el numero de variables estructurales independientes de 12 a 8 y acelera la convergencia. Los OM y modos normales pertenecerán a las representaciones irreducibles: A' y A“.

Especificación de las geometrías moleculares

Uso simetría: grupo C_i

Operaciones: E, i

```
#P HF/6-31G(d) opt=(Z-Matrix,tight)

HF/6-31G(d) opt Ci 1,2-dichloro-1,2-difluoroethane

0 1
X1
X2 1 1.0
C3 1 r3 2 90.0
C4 1 r3 2 90.0 3 180.0
Cl5 3 r5 1 a5 2 0.0
Cl6 4 r5 1 a5 2 180.0
F7 3 r7 5 a7 4 d7
F8 4 r7 6 a7 3 -d7
H9 3 r9 5 a9 7 d9
H10 4 r9 6 a9 8 -d9

r3=0.76028393
r5=1.76952333
r7=1.33959357
r9=1.0756268
a5=109.90682422
a7=108.83907475
a9=108.10703625
d7=-118.8835108
d9=-119.39438847
```



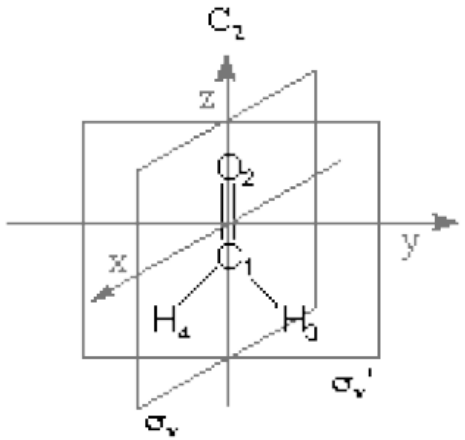
En este caso la simetría se refleja poniendo el pseudoátomo X1 en el centro de inversión (también origen del sistema de coordenadas) y usando pares de variables idénticas para pares de átomos idénticos. Así se reduce de 18 a 9 variables.
OM y modos normales pertenecen a las representaciones irreducibles A_g y A_u del grupo puntual C_i.

Especificación de las geometrías moleculares

Uso simetría: grupo C_{2v}

Operaciones: E, C_2, $\sigma_v(xz)$, $\sigma'_v(yz)$,

```
#P HF/6-31G(d) opt=(Z-Matrix,tight)

test1 HF/6-31G(d) opt formaldehyde

0 1
C1
O2 1 r2
H3 1 r3 2 a3
H4 1 r3 2 a3 3 180.0

r2=1.18435117
r3=1.09162067
a3=122.159223
```



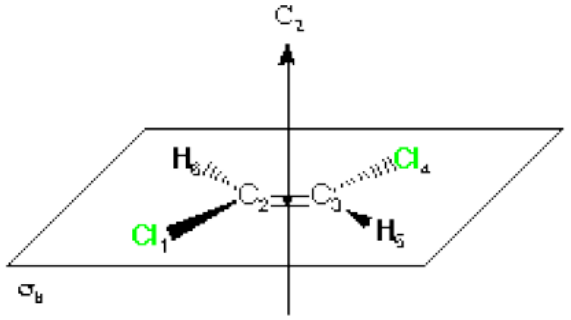
La simetría del sistema se traduce en la matríz Z utilizando las mosmas variables para los átomos H3 and H4 y restinguiendo estos a un plano.
De este modo se reduce el número de variables de 6 a 3.
OM y modos normales pertenecen a las representaciones irreducibles (A$_1$, A$_2$, B$_1$, y B$_2$) del grupo puntual C_{2v}.

Especificación de las geometrías moleculares

Uso simetría: grupo C_{2h}

Operaciones: E, C_2, i, σ_h

```
#P HF/6-31G(d) opt=(Z-Matrix,tight)

test1 HF/6-31G(d) opt trans-1,2-dichloroet

0 1

Cl1
C2 1 r2
C3 2 r3 1 a3
Cl4 3 r2 2 a3 1 180.0
H5 3 r5 2 a5 1 0.0
H6 2 r5 3 a5 4 0.0

r2=1.729226
r3=1.310646
r5=1.070566
a3=121.7652
a5=123.8226
```



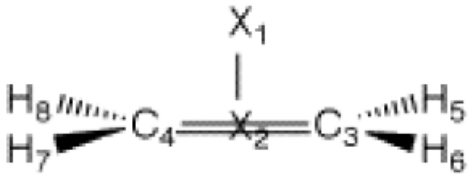
La simetría del sistema se traduce en la matríz Z utilizando las mismas variables para designar las distancias de C-Cl y C-H y los ángulo de enlace C-C-H. Todos los átomos están restringidos al plano σ_h.
De este modo se reduce el número de variables de 12 a 5.
OM y modos normales pertenecen a las representaciones irreducibles (A_g, B_g, A_u, y B_u) del grupo puntual C_{2h}.

Especificación de las geometrías moleculares

Uso simetría: grupo D_{2h}

Operaciones: E, C_2, C'_2, i, σ_h ,2 σ_v.

```
#P RHF/6-31G(d) opt=(Z-Matrix,tight)

RHF/6-31G(d) opt min ethylene D2h sym.

0 1
X1
X2 1 1.0
C3 2 r3 1 90.0
C4 2 r3 1 90.0 3 180.0
H5 3 r5 2 a5 1 -90.0
H6 3 r5 2 a5 1 90.0
H7 4 r5 2 a5 1 -90.0
H8 4 r5 2 a5 1 90.0

r3=0.65846705
r5=1.07598871
a5=121.81387521
```



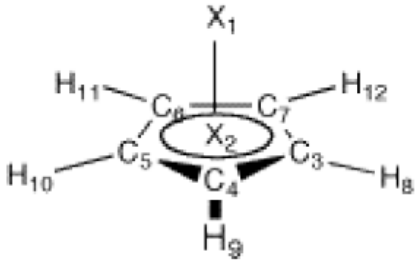
La simetría del sistema se traduce en la matríz Z utilizando las mismas variables para los átomos de hidrógeno H5-H8 y constriñendo los átomos al mismo plano, utilizando los pseudoátomos X1 y X2.
De este modo se reduce el número de variables de 12 a 5.
OM y modos normales pertenecen a las representaciones irreducibles A_g, A_u, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} del grupo puntual D_{2h}.

Especificación de las geometrías moleculares

Uso simetría: grupo D_{5h}

Operaciones: E, C_5, C_2, σ_h ,5 σ_v, S_5.

```
#P RHF/6-31G(d) opt=(Z-Matrix,tight)

RHF/6-31G(d) opt min cyclopentadienyl anion D5h

-1 1
X1
X2 1 1.0
C3 2 r3 1 90.0
C4 2 r3 1 90.0 3 +72.0
C5 2 r3 1 90.0 4 +72.0
C6 2 r3 1 90.0 5 +72.0
C7 2 r3 1 90.0 6 +72.0
H8 2 r8 1 90.0 7 +72.0
H9 2 r8 1 90.0 8 +72.0
H10 2 r8 1 90.0 9 +72.0
H11 2 r8 1 90.0 10 +72.0
H12 2 r8 1 90.0 11 +72.0

r3=1.19285213
r8=2.27287212
```



La simetría del sistema se traduce en la matríz Z utilizando las mismas variables para los átomos de carbono C3 a C7 e hidrógeno H8-H12 fijando sus ángulos de enlace a 360/5 = 72º, y constriñendo los átomos al mismo plano, utilizando los pseudoátomos X1 y X2.
De este modo se reduce el número de variables de 12 a 5.
OM y modos normales pertenecen a las representaciones irreducibles A_1', A_2', E_1', E_2',A_1'', A_2'', E_1'', E_2'', del grupo puntual D_{5h}.

Optimización de una geometría en Gaussian 03.

Ejercicio. Ciclopropano.

Construya la matriz Z y optimice la geometría del ciclopropano.

Utilice las coordenadas de la geometría inicial:

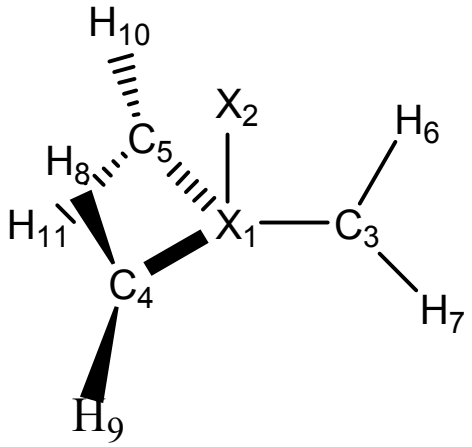
RCH = 1.072, RCX = 1.0, ACXC = 120 o 240 º.

Repita al calculo con las opciones:

OPT = (Z-Matrix,tight)

OPT = (tight)

OPT

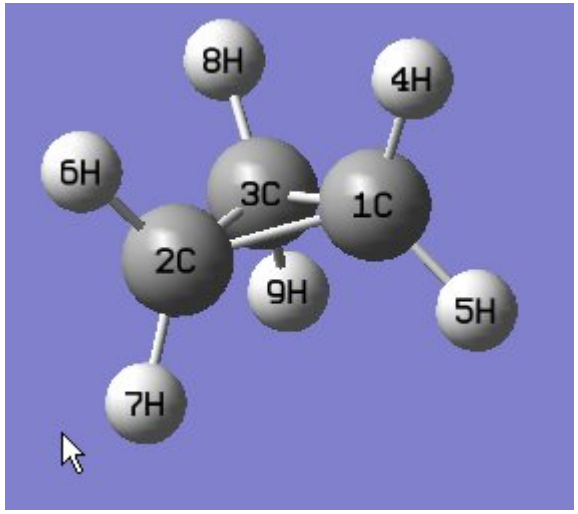


Recoja en una tabla: distancias y ángulos de enlace, energías y número de pasos en la búsqueda del mínimo.

Optimización de una geometría en Gaussian 03.

Ejercicio. Ciclopropano.

```
#P RHF/6-31G(d) opt=(Z-Matrix,tight)

RHF/6-31G(d) opt min ciclopropano

0 1
X1
X2 1 1.0
C3 1 RXC 2 90.
C4 1 RXC 2 90. 3 120.
c5 1 RXC 2 90. 3 240.
H6 3 RCH 1 AXCH 2 0.
H7 3 RCH 1 AXCH 2 180.
H8 4 RCH 1 AXCH 2 0.
H9 4 RCH 1 AXCH 2 180.
H10 5 RCH 1 AXCH 2 0.
H11 5 RCH 1 AXCH 2 180.

RXC = 1.0
RCH = 1.072
AXCH=122.6
```

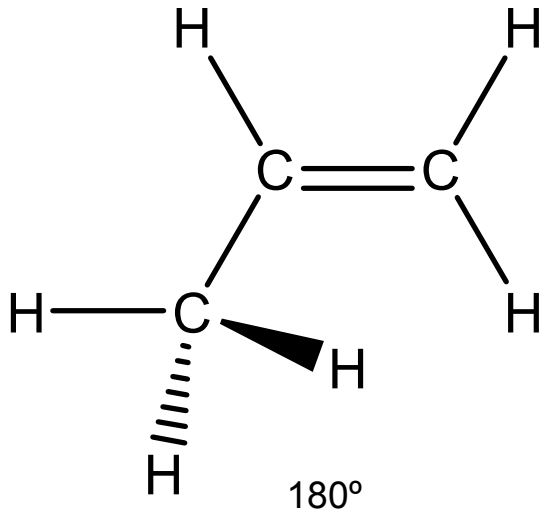


r_{CC}	r_{CH}	α_{HCH}	α_{CCC}	α_{CCH}	E a.u.	pasos
1.49739	1.07584	114.019	60	118.135	-117.05996	6

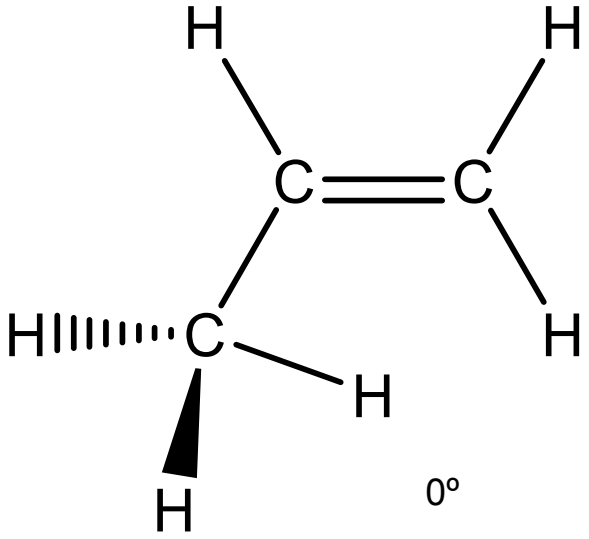
Optimización de una geometría en Gaussian 03.

Ejercicio. Conformeros de propeno.

Calcule la energía relativa de los conformeros de propeno.



180º



0º

Foresman and Frisch Exercise 3.01.

Optimización de una geometría en Gaussian 03.

Ejercicio. Conformeros de propeno.

```
#T RHF/6-31G(d) FOpt Test

Propene CCCH=180 RHF/6-31G(d)
Optimization

 0 1
 C
 C 1 R2
 C 2 R3 1 A3
 H 1 R4 2 A4 3   0.
 H 1 R5 2 A5 3 180.
 H 2 R6 1 A6 4 180.
 H 3 R7 2 A7 1 180.
 H 3 R8 2 A8 1   D8
 H 3 R8 2 A8 1  -D8
      Variables:
 R2=1.34
 R3=1.52
 R4=1.079
 R5=1.081
 R6=1.080
 R7=1.089
 R8=1.091
 A3=120.01
 A4=120.02
 A5=120.03
 A6=120.04
 A7=109.469
 A8=109.471
 D8=60.0
```

```
#T RHF/6-31G(d) Opt Test

Propene CCCH=0 RHF/6-31G(d)
Optimization

 0 1
 C
 C 1 R2
 C 2 R3 1 A3
 H 1 R4 2 A4 3   0.
 H 1 R5 2 A5 3 180.
 H 2 R6 1 A6 4 180.
 H 3 R7 2 A7 1   0.
 H 3 R8 2 A8 1   D8
 H 3 R8 2 A8 1  -D8
      Variables:
 R2=1.34
 R3=1.52
 R4=1.079
 R5=1.081
 R6=1.080
 R7=1.089
 R8=1.091
 A3=120.01
 A4=120.02
 A5=120.03
 A6=120.04
 A7=109.469
 A8=109.471
 D8=120.0
```

Optimización de una geometría en Gaussian 03.

Ejercicio. Conformeros de propeno.

∠C-C-C-H	Energía	Momento dipolar		
		X	Y	Total
0º	-117.0714712	-0.3054	-0.0032	0.3054
180º	-117.06 81776	0.3001	-0.0653	0.3072

Optimización de una geometría en Gaussian 03.

Ejercicio. $Cr(CO)_6$.

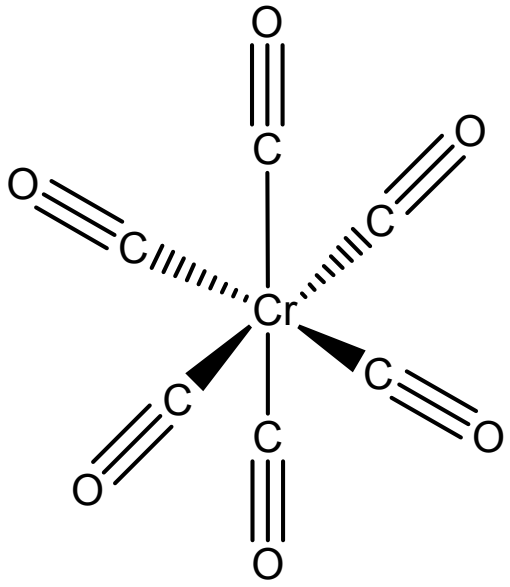
Optimice la estructura del complejo $Cr(CO)_6$.

Utilizando las bases STO-3G, 6-31G.

En el cálculo use la opción SCF=NoVarAcc.

C-Cr = 1.94 Å

C-O = 1.14 Å

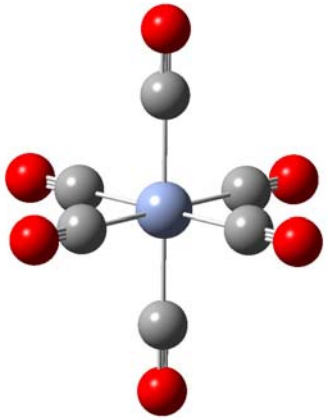


Foresman and Frisch Exercise 3.04.

Optimización de una geometría en Gaussian 03.

Ejercicio. $Cr(CO)_6$.

```
# RHF/3-21G Opt Test SCF=NoVarAcc

Cr(CO)6 3-21G Optimization

 0   1
 Cr  0.00  0.00  0.00
 C   1.93  0.00  0.00
 C  -1.93  0.00  0.00
 C   0.00  1.93  0.00
 C   0.00 -1.93  0.00
 C   0.00  0.00  1.93
 C   0.00  0.00 -1.93
 O   3.07  0.00  0.00
 O  -3.07  0.00  0.00
 O   0.00  3.07  0.00
 O   0.00 -3.07  0.00
 O   0.00  0.00  3.07
 O   0.00  0.00 -3.07
```

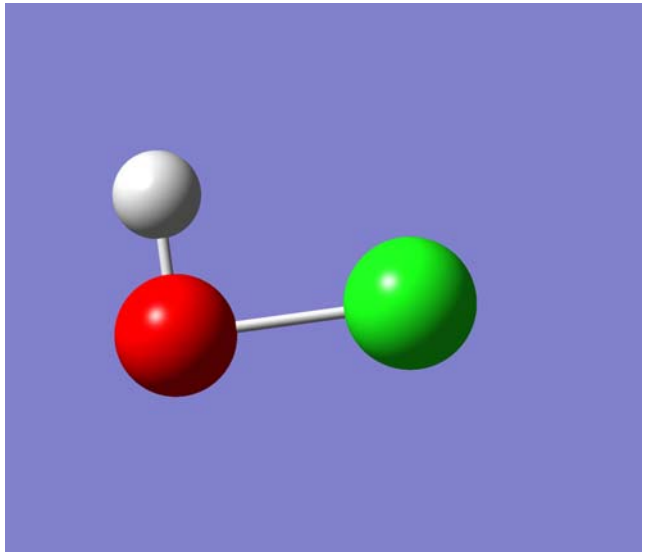


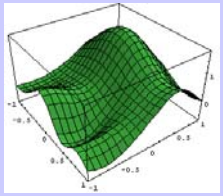
Modelo	Energía	r(Cr-C)	r(C-O)	Tiempo
RHF/STO-3G	-1699.5930132	1,788	1,166	5 s
RHF/6-21G	-1719,14436045	1,9300	1,1400	9 s
RHF/6-31G	-1719.1464481	1,967	1,1368	46 s
Exp.		1,92	1,16	

Optimización de una geometría en Gaussian 03.

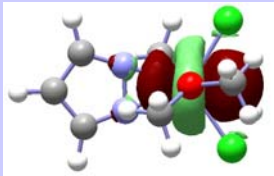
Ejercicio. HOCl. Optimización congelando variables

```
%chk= HOCl.chk
#  MP2/6-311G Test OPT

Prueba

0 1
O1
H2 1 R1
Cl3 1 R2 2 A1
variables:
R1 0.96
R2 1.6
constants:
A1 90.0
```





Método de Hartree-Fock.



Notación

Pople ha sugerido una notación compacta utilizada frecuentemente para describir el método teórico utilizado y la base empleada para representar la función de onda.

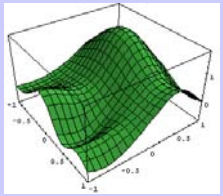
modelo/base//modelo/base

Modelo hace referencia al método utilizado (RHF, MP2, CCSD, B3LYP, etc.) para obtener la función de onda, y la base corresponde a la base utilizada en el calculo. ***//*** separa los cálculo de mayor nivel (en general calculo SP utilizados para obtener la energía de correlación) de los utilizado para optimizar la geometría.

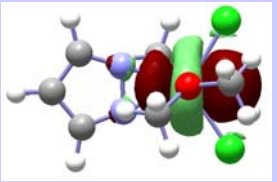
Por ejemplo,

MP2/6-311(2df,2pd)//RHF/6-31G(d,p)

La geometría de la molécula se optimizó con el método HF restringido empleando una base de Pople 6-31G(d,p). Después, la energía de correlación se calculo a nivel MP2 con una base extendida triple-ζ 6-311G(2df,2pd).



Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.

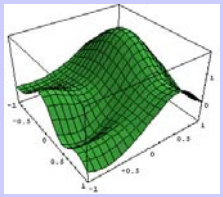


Una vez el cálculo ha convergido a un posible mínimo, además de tener gradiente nulo, la matriz de derivadas segundas de la energía tiene que tener todos sus valores propios positivos.

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial R_1^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial R_1 \partial R_2} & \cdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial R_2 \partial R_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial R_1^2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \frac{\partial^2 U}{\partial R_{3N-6}^2} \end{bmatrix}$$

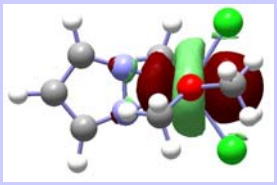
Los elementos de la matriz hessiana **H** son las segundas derivadas del la energía respecto de las coordenadas espaciales R_1, R_2, etc.

Si se cumplen los dos requisitos podrá asegurarse que se trata de un mínimo de energía de la hipersuperficie de potencial. De lo que nunca se podrá estar seguro es de que éste sea el único mínimo de la superficie o el mínimo absoluto. Para ello debe realizarse un análisis exhaustivo de la superficie de potencial usando una buena dosis de intuición química para analizar todas las posibles estructuras susceptibles de ser mínimos de energía.



Puntos estacionarios en una SEP

Ejemplos.

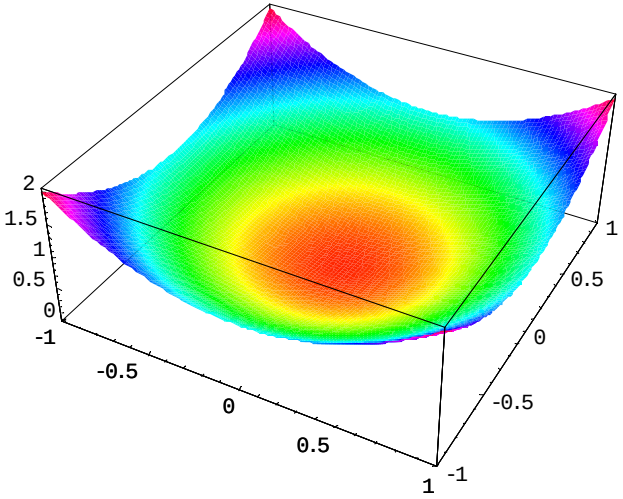


$$f(x,y) = x^2 + y^2$$

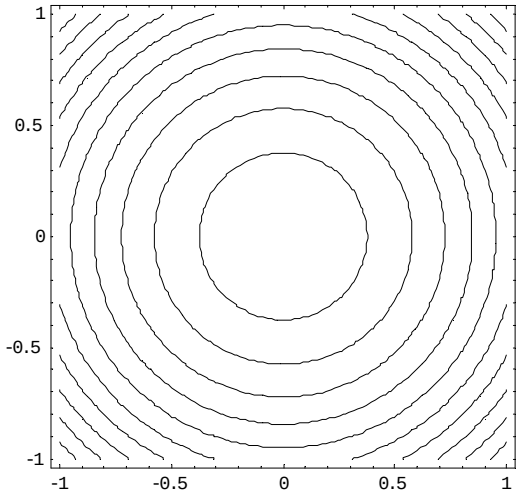
$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} = 2x \\ \frac{\partial f}{\partial y} = 2y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2x \\ 2y \end{pmatrix}$$

$$x = 0, y = 0 \rightarrow \mathbf{g} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

PUNTO ESTACIONARIO

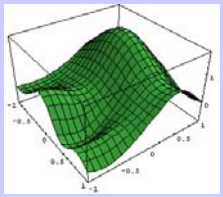


$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} & \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \\ \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) & \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$$



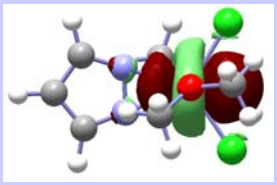
Valores propios (autovalores) : 2,2

Todos los valores propios de la matriz Hessiana son positivos tenemos un mínimo en el punto (0,0)



Puntos estacionarios en una SEP

Ejemplos.

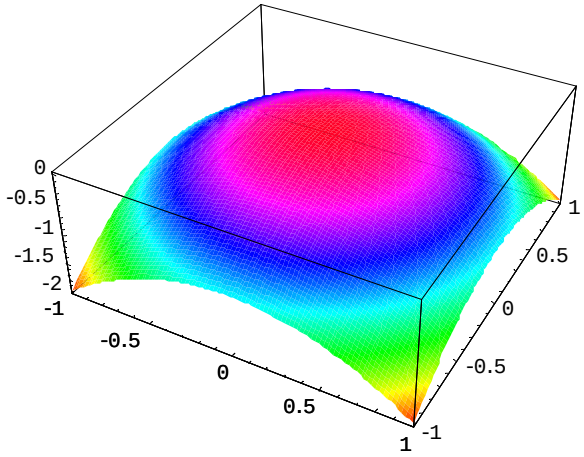


$$f(x,y) = -x^2 - y^2$$

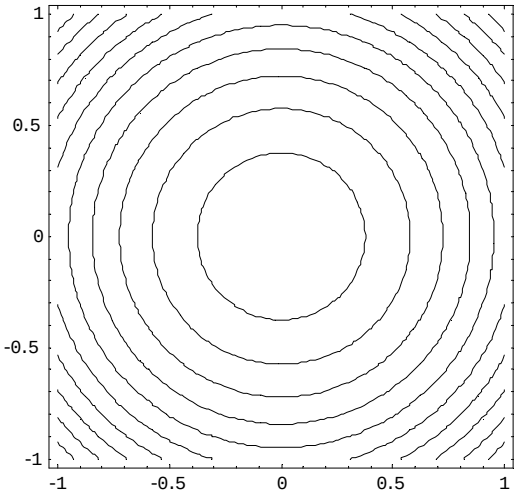
$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2x \\ -2y \end{pmatrix}$$

$$x = 0, y = 0 \rightarrow \mathbf{g} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

PUNTO ESTACIONARIO

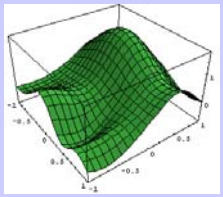


$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} & \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \\ \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) & \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix}$$



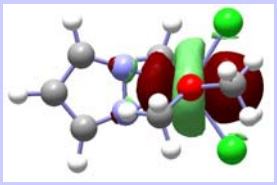
Valores propios (autovalores) : -2,-2

Todos los valores propios de la matriz Hessiana son negativos tenemos un máximo en el punto (0,0)



Puntos estacionarios en una SEP

Ejemplos.

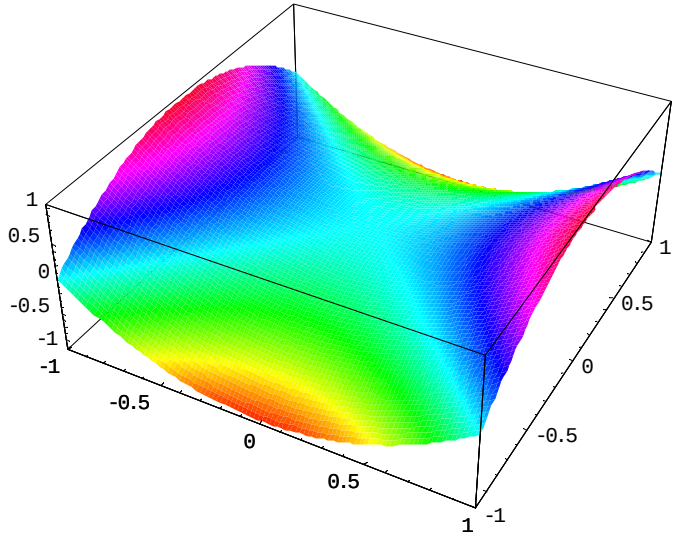


$$f(x,y) = x^2 - y^2$$

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} = 2x \\ \frac{\partial f}{\partial y} = -2y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2x \\ -2y \end{pmatrix}$$

$$x = 0, y = 0 \rightarrow \mathbf{g} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

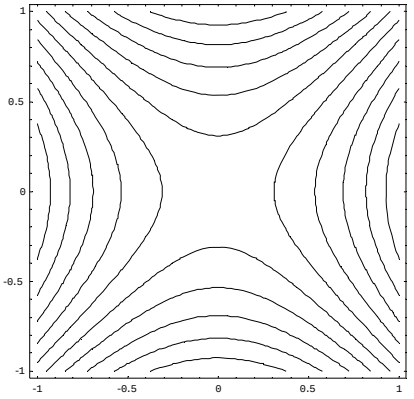
PUNTO ESTACIONARIO

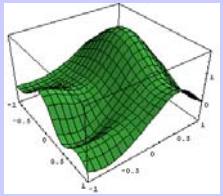


$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} & \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \\ \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) & \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix}$$

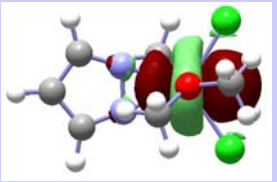
Valores propios (autovalores) : -2, 2

Si un valor propio de la matriz Hessiana es negativo pero el resto de los valores propios son positivos tenemos un punto de silla (minimax de primer orden)





Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.



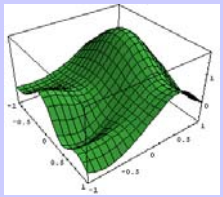
Para pequeños desplazamientos de una molécula alrededor de un mínimo la energía potencial puede expresarse mediante un desarrollo de Taylor hasta segundo orden:

$$U = U_e + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_e q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e q_i q_j$$

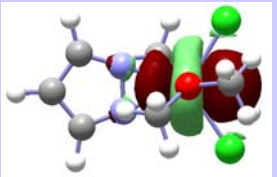
donde el subíndice e se refiere al mínimo o posición de equilibrio que se hace coincidir con el origen de coordenadas. Dado que el punto de equilibrio es un punto estacionario, el término en derivadas primeras es nulo.

$$U = U_e + \sum_i \cancel{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_e} q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e q_i q_j$$

$$= U_e + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e q_i q_j$$



Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.



La diagonalización de la matriz de derivadas segundas permite, además, un análisis teórico del espectro de vibración de una molécula. Para ello el hessiano debe obtenerse usando *coordenadas cartesianas ponderadas por la masa* que se definen por

$$\xi_i = x_i \sqrt{m_i}$$

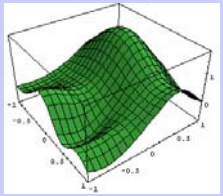
donde x_i se refiere a una coordenada cartesiana (x,y,z) del átomo i y m_i a su masa.

Las columnas de la matriz unitaria que diagonaliza el hessiano en coordenadas cartesianas ponderadas indican las componentes de los vectores propios, $\mathbf{q_i}$, que se denominan modos normales de vibración mientras que los correspondientes valores propios, k_i, son las constantes de fuerza de cada modo normal. La expresión de la energía en términos de modos normales se reduce a

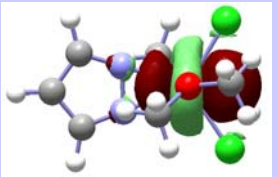
$$U = U_e + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6(5)} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right)_e q_i^2$$

Así, en las proximidades del mínimo, las vibraciones de la molécula se pueden aproximar mediante osciladores armónicos, las frecuencias de los modos normales de vibración vienen dadas por

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k_i}$$



Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.

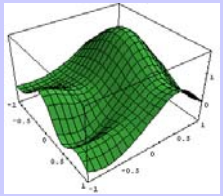


También se puede llegar a demostrar que el operador de energía cinética expresado matricialmente en función de los modos normales adopta una forma diagonal. Así, el uso de los modos normales permite, en una aproximación armónica, tratar la vibración global de una molécula como un conjunto de osciladores armónicos independientes.

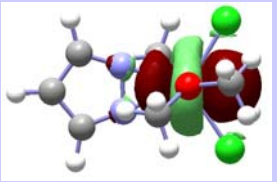
Los frecuencias de vibración y los niveles de energía de las vibraciones vienen dados por:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi}\sqrt{k_i}$$

$$E_{\nu_i} = \sum_{i=1}^{3N-6}\left(\nu_i + \frac{1}{2}\right)h\nu_i$$



Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.

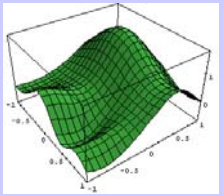


$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial R_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial R_1 \partial R_2} & \cdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial R_2 \partial R_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial R_1^2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \frac{\partial^2 E}{\partial R_{3N-6}^2} \end{bmatrix}$$

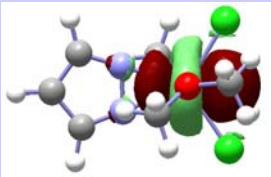
Los elementos de la matriz hessiana **H** son las segundas derivadas del la energía respecto de las coordenadas espaciales R_1, R_2, etc.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial q_1^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial q_2^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial q_{3N-6}^2} \end{bmatrix}$$

Si las coordenadas utilizadas para evaluar la matriz hessiana son las coordenadas normales (asociadas a los modos normales de vibración) q_1, q_2, …, q_{3N-6}, la matriz es diagonal.



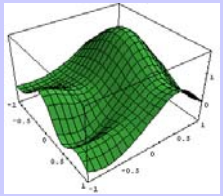
Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.



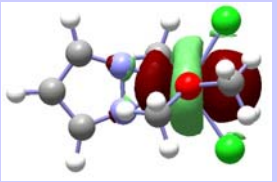
Escalado de las frecuencias vibracionales.

En muchos casos se observa una diferencia sistemática entre los valores experimentales y los valores calculados. Una fuente de discrepancia es que el espectro se midió en disolución, mientras que el cálculo corresponde describe una molécula gaseosa. Sin embargo, se observan diferencias sistemáticas que dependen del método y de la base, que pueden corregirse con el uso de un factor de escala (Radom et al., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502, …).

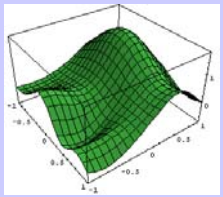
Aunque los métodos semiempíricos como AM1 y PM3, aun escalados, presentan diferencias con las experimentales considerables, se obtienen buenos resultados con métodos como QCISD o DFT híbridos (B3YLP,…).



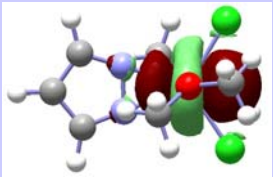
Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.



Método	Factor de escala	Rms (cm^{-1})	ZPE
AM1	0.9532	126	
PM3	0.9761	159	
HF/6-31G(d)	0.8953	50	0.9135
HF/6-31G(d,P)	0.8992	53	
MP2(FC)/6-31G(d)	0.9434	61	0.9676
MP2(Full)/6-31G(d)	0.9427	61	0.9646
QCISD(FC)/6-31G(d)	0.9537	37	
BLYP/6-31G(d)	0.9945	45	1.0119
B3LYP/6-31G(d)	0.9614	34	0.9804



Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.



H_2O

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	
A_1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x
$\Gamma(R)$	9	-1	1	3	

$$n^i = \frac{1}{h}\sum n_e \Gamma(R)\chi(R)$$

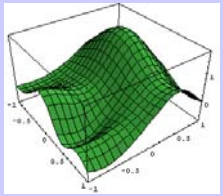
$n(A_1)$ =1/4(1x1x9 + 1x1(-1) + 1x(1) + 1x1(3)= 1/4(9 -1 +1 +3)= 3
$n(A_2)$ = 1/4(1x1x9 + 1x(-1)1 + 1x1x1 + 1x3(-1)= 1/4(9 -1 -1 -3)= 1
$n(B_1)$ = 1/4(1x1x9 + 1(-1)(-1) + 1x1x1 + 1x3(-1)= 1/4(9+1+1-3)=2
$n(B_2)$= 1/4(1x9x1 + 1(-1)(-1) + 1x1(-1) + 1x3x1)= 1/4(9 +1 -1 +3)= 3

$\Gamma(R)= 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$

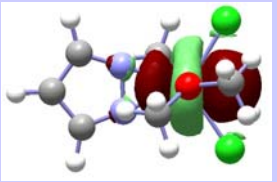
Modos translacionales: $A_1 + B_1 + B_2$

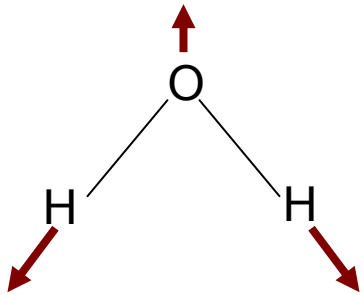
Modos rotacionales: $A_2 + B_1 + B_2$

Modos vibracionales: $2A_1 + B_2$

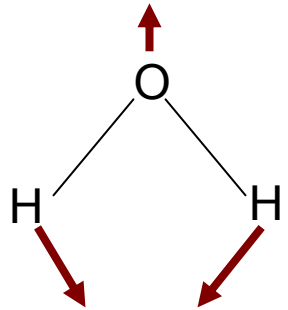


Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.

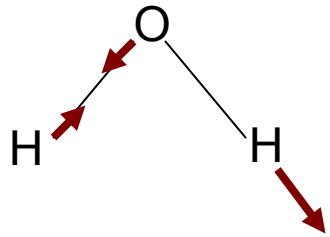




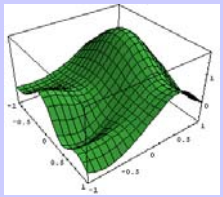
E	C_2	σ_v	σ_v'	
1	1	1	1	A_1



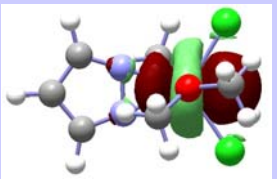
E	C_2	σ_v	σ_v'	
1	1	1	1	A_1



E	C_2	σ_v	σ_v'	
1	-1	-1	1	B_2



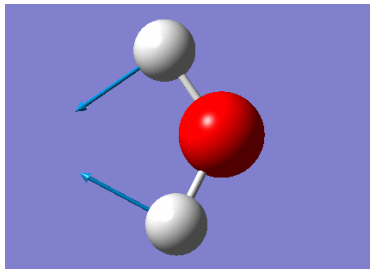
Puntos estacionarios y espectros de vibración. Gaussian 03.



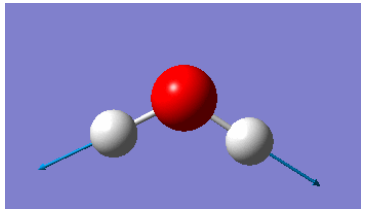
```
#T RHF/6-311G(d,p) Opt=tight Freq Test

H2O Opt RHF/6-311G(d,p)

0 1
O
H 1 0.957
H 1 0.957 2 104.5
```

```
-------------------------------------------------------------------
Harmonic frequencies (cm**-1), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering
 activities (A**4/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized
 incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A),
 and normal coordinates:
                      1                      2                      3
                     A1                     A1                     B2
 Frequencies --  1429.5321              3499.3303              3597.6429
 Red. masses --     1.0942                 1.0347                 1.0965
 Frc consts  --     1.3174                 7.4648                 8.3620
 IR Inten    --   290.2677               148.1783               714.7964
 -------------------------------------------------------------------
```

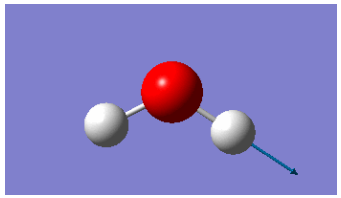
A_1

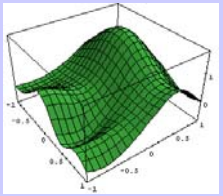


A_1

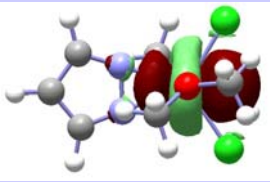


B_2



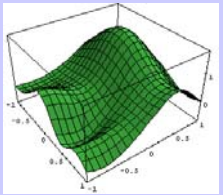


Espectros de vibración. Gaussian 03.

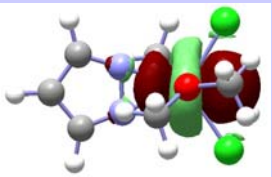


Formaldehido.

```
# RHF/6-31G(D) Opt=tight Freq Test

Calculo freq formaldehido

0,1
C
O 1 R1
H 1 R2 2 A2
H 1 R2 2 A2 3 D3

R1=1.18429
R2=1.09169
A2=122.13658
D3=180.0
```



Espectros de vibración. Gaussian 03.



Formaldehido.

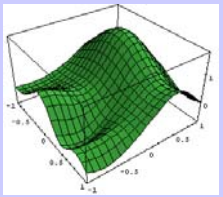
Harmonic frequencies (cm**-1), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A**4/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A), and normal coordinates:

	1			2			3		
	B1			B2			A1		
Frequencies --	1335.9612			1383.2526			1679.6665		
Red. masses --	1.3690			1.3442			1.1042		
Frc consts --	1.4396			1.5153			1.8355		
IR Inten --	0.3672			23.1530			8.6622		
Raman Activ --	0.7656			4.5093			12.8726		
Depolar (P) --	0.7500			0.7500			0.5902		
Depolar (U) --	0.8571			0.8571			0.7423		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 6	0.17	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00
2 8	-0.04	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	0.00	0.08
3 1	-0.70	0.00	0.00	0.00	-0.25	-0.65	0.00	-0.35	-0.61
4 1	-0.70	0.00	0.00	0.00	-0.25	0.65	0.00	0.35	-0.61
	4			5			6		
	A1			A1			B2		
Frequencies --	2027.7761			3160.0997			3231.7826		
Red. masses --	7.2364			1.0491			1.1206		
Frc consts --	17.5313			6.1724			6.8956		
IR Inten --	150.1391			49.7206			135.9364		
Raman Activ --	8.0990			137.6224			58.3144		
Depolar (P) --	0.3278			0.1828			0.7500		
Depolar (U) --	0.4938			0.3090			0.8571		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 6	0.00	0.00	0.58	0.00	0.00	0.06	0.00	0.10	0.00
2 8	0.00	0.00	-0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3 1	0.00	-0.46	-0.19	0.00	0.61	-0.35	0.00	-0.60	0.37
4 1	0.00	0.46	-0.19	0.00	-0.61	-0.35	0.00	-0.60	-0.3

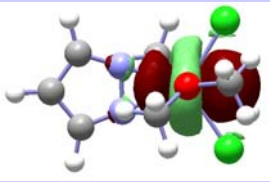
simetría del modo normal

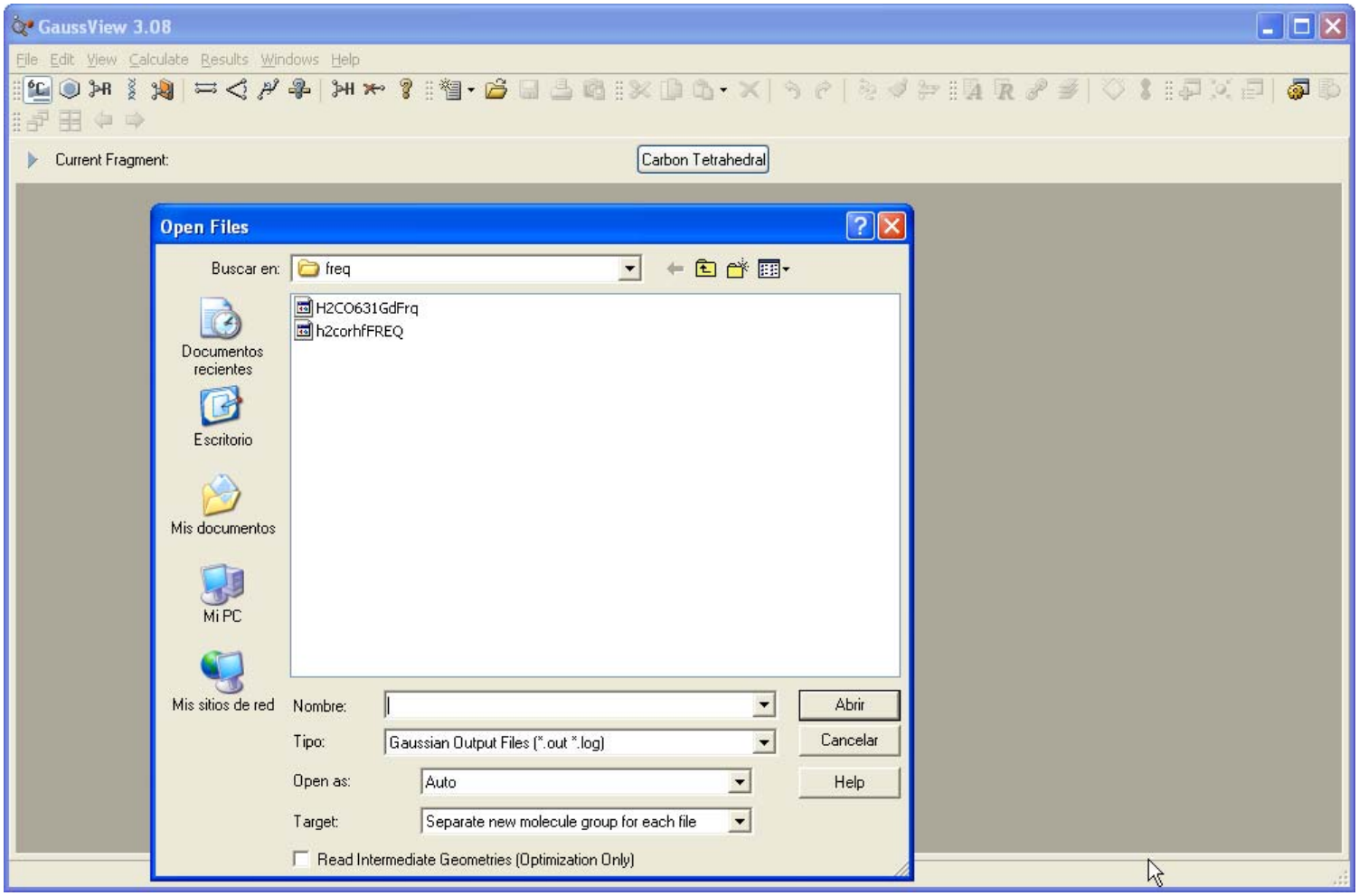
frecuencia (cm^{-1}) –!escalar!-

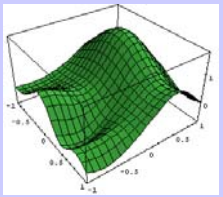
coordenadas desplazamiento de los modos normales



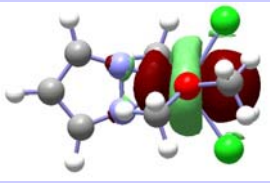
Espectros de vibración. Gaussian 03.







Espectros de vibración. Gaussian 03.



G1:M1:V1 - Display Vibrations

#	Freq	Infrared	Raman	Depolar-P	Depolar-U
1	1335.96	0.3672	0.7656	0.75	0.8571
2	1383.25	23.153	4.5093	0.75	0.8571
3	1679.67	8.6622	12.8726	0.5902	0.7423
4	2027.78	150.139	8.099	0.3278	0.4938
5	3160.1	49.7206	137.622	0.1828	0.309
6	3231.78	135.936	58.3144	0.75	0.8571

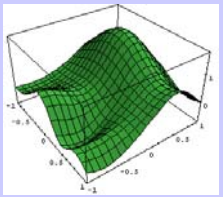
Frames / Cycle:

Displacement:

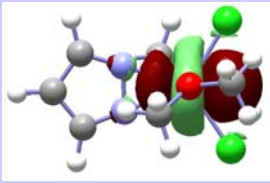
Show Displacement Vectors

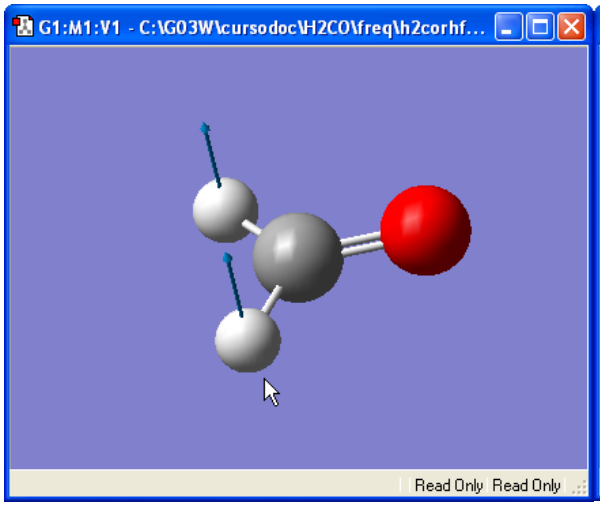
Show Dipole Derivative Unit Vector

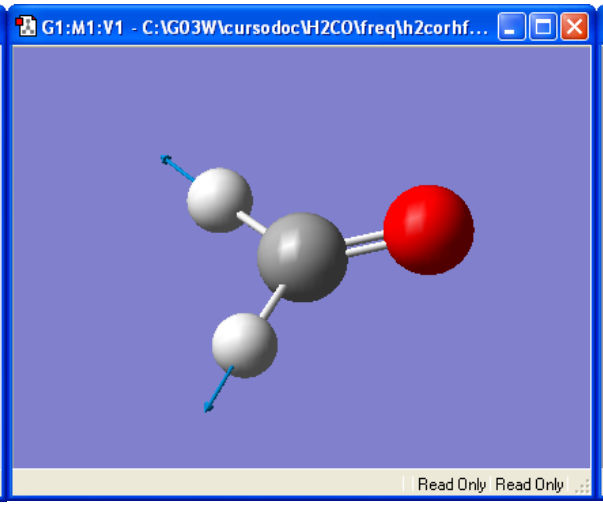
Close | Cancel | Start | Spectrum | Help

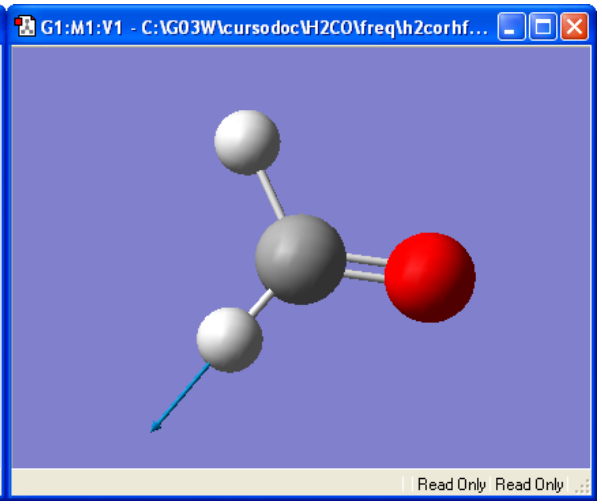


Espectros de vibración. Gaussian 03.

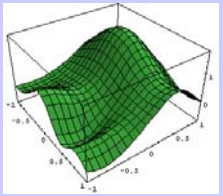




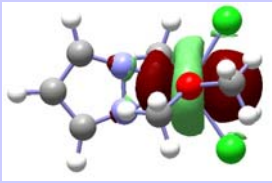


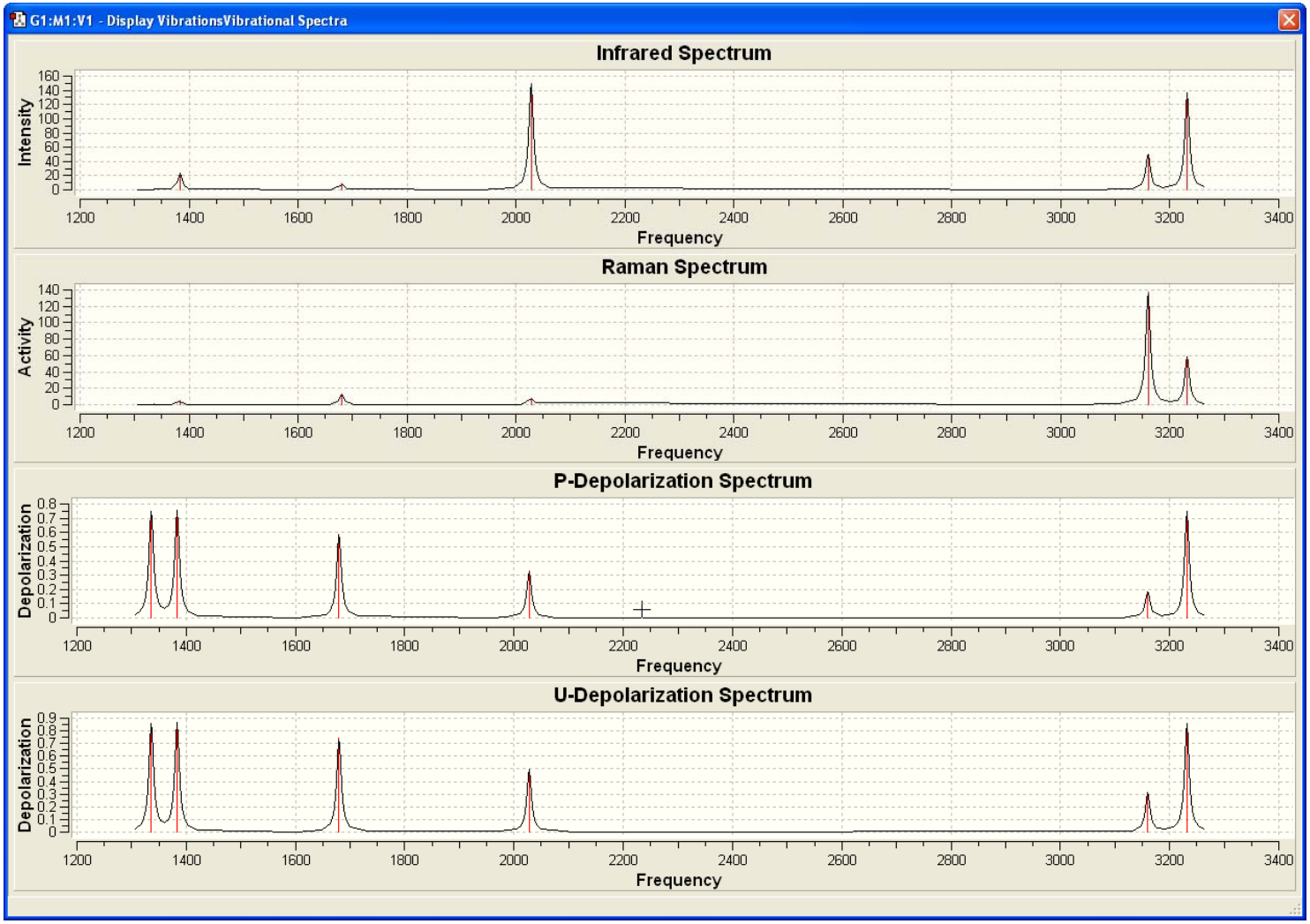


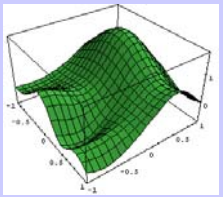
B1					A1				B2		
1335.9612					3160.0997				3231.7826		
Atom	AN	X	Y	Z	Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.17	0.00	0.00	1	6	0.00	0.00	0.06	0.00	0.10	0.00
2	8	-0.04	0.00	0.00	2	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	1	-0.70	0.00	0.00	3	1	0.00	0.61	-0.35	0.00	-0.60	0.37
4	1	-0.70	0.00	0.00	4	1	0.00	-0.61	-0.35	0.00	-0.60	-0.3



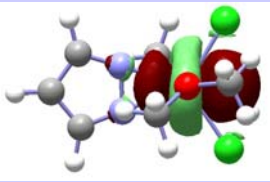
Espectros de vibración. Gaussian 03.







Espectros de vibración. Gaussian 03.



Formaldehido.

```
-------------------
 - Thermochemistry -
 -------------------
 Temperature   298.150 Kelvin.  Pressure   1.00000 Atm.
 Atom  1 has atomic number  6 and mass  12.00000
 Atom  2 has atomic number  8 and mass  15.99491
 ...
 Zero-point correction=                           0.029203 (Hartree/Particle)
 …
 Sum of electronic and zero-point Energies=           -113.837128
 Sum of electronic and thermal Energies=              -113.834275
 Sum of electronic and thermal Enthalpies=            -113.833331
 Sum of electronic and thermal Free Energies=         -113.858086
 …
                     E (Thermal)             CV                S
                      KCal/Mol        Cal/Mol-Kelvin    Cal/Mol-Kelvin
 Total                   20.115             6.255             52.100
 Electronic               0.000             0.000              0.000
 Translational            0.889             2.981             36.130
 Rotational               0.889             2.981             15.920
 Vibrational             18.338             0.294              0.049
                        Q            Log10(Q)             Ln(Q)
 Total Bot       0.161176D-03         -3.792700         -8.733016
 Total V=0       0.436132D+10          9.639618         22.196040
 Vib (Bot)       0.370745D-13        -13.430925        -30.925848
 Vib (V=0)       0.100321D+01          0.001393          0.003208
 Electronic      0.100000D+01          0.000000          0.000000
 Translational   0.646199D+07          6.810366         15.681448
 Rotational      0.672757D+03          2.827858          6.51
```

Calcula la energía de punto cero y valores termodinámicos utilizando la termodinámica estadística.

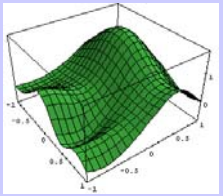
$E_0 = E_{el} + E_{ZPE}$ energía a 0 K, incluye energía punto cero vibracional.

$E = E_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_t$ --- E(298K)

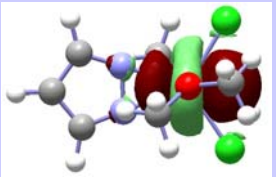
H = E + PV =E+ RT Asume gas ideal a 298 K.

RT=0.593 kcal/mol; kB T = 0.000944 Hartree

G = H - TS



Espectros de vibración. Gaussian 03.



Formaldehido.

```
-------------------
 - Thermochemistry -
 -------------------
 Temperature   298.150 Kelvin.  Pressure   1.00000 Atm.
 Atom  1 has atomic number  6 and mass  12.00000
 Atom  2 has atomic number  8 and mass  15.99491
 ...
 Zero-point correction=                           0.029203 (Hartree/Particle)
 …
 Sum of electronic and zero-point Energies=           -113.837128
 Sum of electronic and thermal Energies=              -113.834275
 Sum of electronic and thermal Enthalpies=            -113.833331
 Sum of electronic and thermal Free Energies=         -113.858086
 …
                     E (Thermal)             CV                S
                      KCal/Mol        Cal/Mol-Kelvin    Cal/Mol-Kelvin
 Total                   20.115              6.255             52.100
 Electronic               0.000              0.000              0.000
 Translational            0.889              2.981             36.130
 Rotational               0.889              2.981             15.920
 Vibrational             18.338              0.294              0.049
                        Q            Log10(Q)             Ln(Q)
 Total Bot       0.161176D-03         -3.792700          -8.733016
 Total V=0       0.436132D+10          9.639618          22.196040
 Vib (Bot)       0.370745D-13        -13.430925         -30.925848
 Vib (V=0)       0.100321D+01          0.001393           0.003208
 Electronic      0.100000D+01          0.000000           0.000000
 Translational   0.646199D+07          6.810366          15.681448
 Rotational      0.672757D+03          2.827858           6.51
```

Statistical Mechanics: The Partition Function Q

Q is the central quantity in statistical mechanics in the same way ψ is the central quantity in quantum mechanics. It represents the number of occupied states of a system at a given temperature.

Q can be decomposed into electronic, vibrational, rotational, and translational terms: $Q = q_{el}q_{vib}q_{rot}q_{trans}$, q_{el} is the degeneracy of the electronic ground state

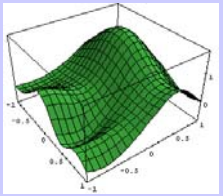
$$q_{\text{vib}} = \Pi_i q(\nu_i) \qquad q(\nu_i) = \sum_v \exp\left(-\frac{vh\nu_i}{kT}\right) \qquad q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{kT}{h}\right)^{3/2}\left(\frac{8\pi^2 I_A}{h}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_B}{h}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_C}{h}\right)^{1/2}$$

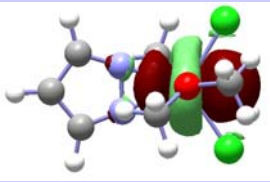
where I_A, I_B, I_C are moments of inertia, and σ is the symmetry number of the molecule

We will only use the total partition function from the Gaussian output

	Q	Log10(Q)	Ln(Q)
Total Bot	0.148370D-12	-12.828655	-29.539070
Total V=0	0.929797D+08	7.968388	18.347891
Vib (Bot)	0.160352D-20	-20.794926	-47.882087
Vib (V=0)	0.100489D+01	0.002117	0.004875
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000
Translational	0.252295D+07	6.401908	14.740939
Rotational	0.366744D+02	1.564362	3.602078

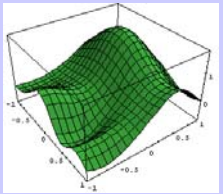


Espectros de vibración. Gaussian 03.

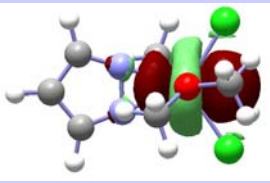


Formaldehido.

```
# MP2/6-31G(D) Opt=tight Freq Test

Calculo freq formaldehido

0,1
C
O 1 R1
H 1 R2 2 A2
H 1 R2 2 A2 3 D3

R1=1.18429
R2=1.09169
A2=122.13658
D3=180.0
```

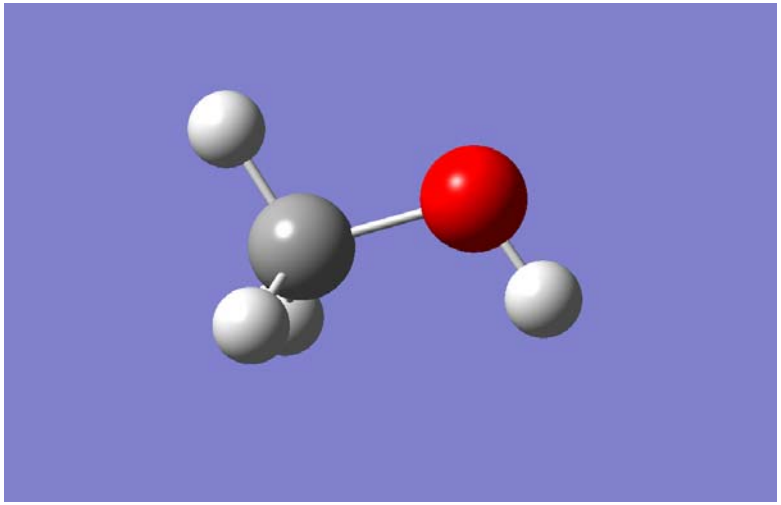


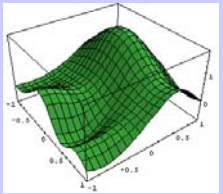
Espectros de vibración. Gaussian 03.



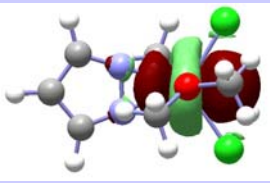
Ejercicio. Comprobar que la geometría corresponde a un mínimo. Determinar la simetría, actividad en IR de los distintos modos normales de vibración.

```
#P HF/6-31G(d) freq

HF/6-31G(d) freq methanol staggered

0 1
H1
C2 1 r2
O3 2 r3 1 a3
H4 3 r4 2 a4 1 180.0
H5 2 r5 3 a5 1 d5
H6 2 r5 3 a5 1 -d5

r2=1.08105957
r3=1.39956997
r4=0.94629421
r5=1.08744287
a3=107.170012
a4=109.447010
a5=112.035787
d5=118.773010
```





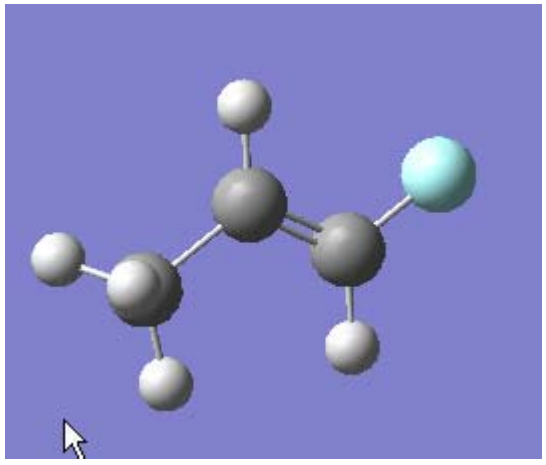
Espectros de vibración. Gaussian 03.

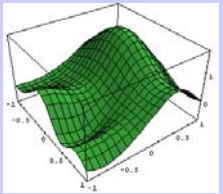


Ejercicio.

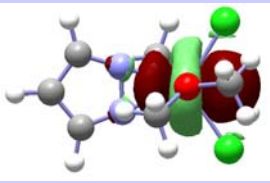
Compruebe si las siguientes estructuras corresponden a mínimos o estados de transición del C_3H_5F.

```
#T RHF/6-31G(d) Opt Freq Test

trans 1-fluoropropene HCCC=0 Optimization

 0 1
 C
 H,1,R2
 C,1,R3,2,A3
 H,1,R4,2,A4,3,D4,0
 H,1,R4,2,A4,3,-D4,0
 H,3,R6,1,A6,2,180.,0
 C,3,R7,1,A7,2,0.,0
 H,7,R8,3,A8,1,0.,0
 F,7,R9,3,A9,1,180.,0
      Variables:
 R2=1.091
 R3=1.52
 R4=1.092
 R6=1.081
 R7=1.34
 R8=1.082
 R9=1.33
 A3=109.471
 A4=109.472
 A6=120.00
 A7=120.01
 A8=120.02
 A9=120.03
 D4=120.04
```

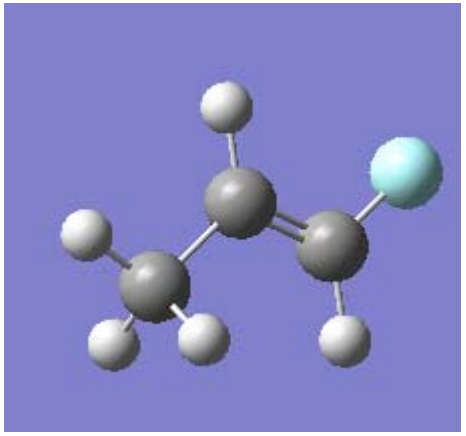


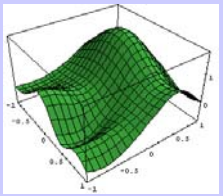


Espectros de vibración. Gaussian 03.

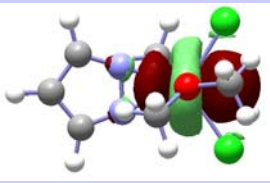


```
#T RHF/6-31G(d) Opt Freq Test

trans 1-fluoropropene HCCC=180 Optimization

 0 1
 C
 H,1,R2
 C,1,R3,2,A3
 H,1,R4,2,A4,3,D4,0
 H,1,R4,2,A4,3,-D4,0
 H,3,R6,1,A6,2,0.,0
 C,3,R7,1,A7,2,180.,0
 H,7,R8,3,A8,1,0.,0
 F,7,R9,3,A9,1,180.,0
      Variables:
 R2=1.091
 R3=1.52
 R4=1.092
 R6=1.081
 R7=1.34
 R8=1.082
 R9=1.33
 A3=109.471
 A4=109.472
 A6=120.00
 A7=120.01
 A8=120.02
 A9=120.03
 D4=120.04
```

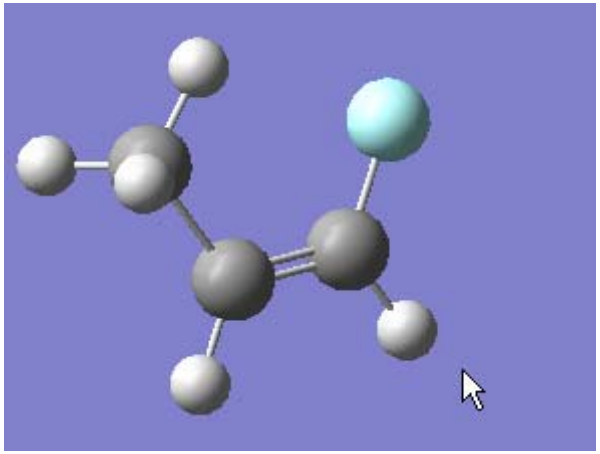


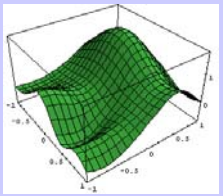


Espectros de vibración. Gaussian 03.

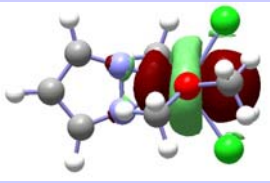


```
#T RHF/6-31G(d) Opt Freq Test

cis 1-fluoropropene HCCC=0 Optimization

 0 1
 C
 H,1,R2
 C,1,R3,2,A3
 H,1,R4,2,A4,3,D4,0
 H,1,R4,2,A4,3,-D4,0
 H,3,R6,1,A6,2,180.,0
 C,3,R7,1,A7,2,0.,0
 H,7,R8,3,A8,1,180.,0
 F,7,R9,3,A9,1,0.,0
      Variables:
 R2=1.091
 R3=1.52
 R4=1.092
 R6=1.081
 R7=1.34
 R8=1.082
 R9=1.33
 A3=109.471
 A4=109.472
 A6=120.00
 A7=120.01
 A8=120.02
 A9=120.03
 D4=120.04
```

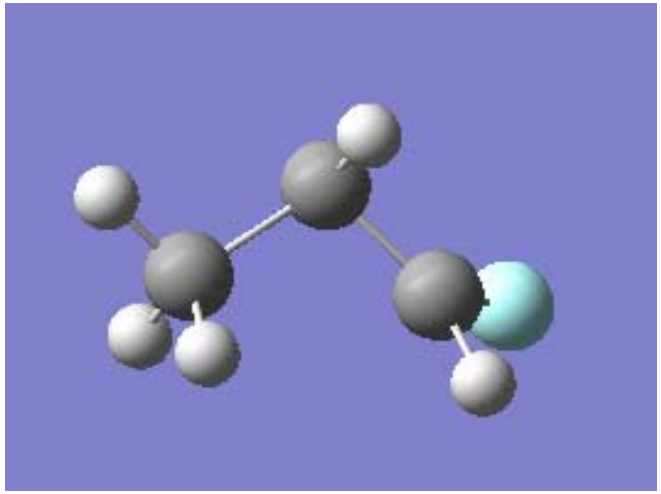


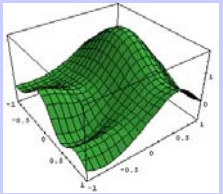


Espectros de vibración. Gaussian 03.

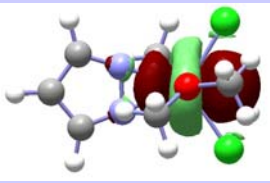


```
#T RHF/6-31G(d) Opt(TS,CalcFC,NoEigenTest) Freq Test

Cis-Trans TS for 1-fluoropropene HCCC=0

   0   1
 C
 H,1,R2
 C,1,R3,2,A3
 H,1,R4,2,A4,3,D4,0
 H,1,R5,2,A5,3,D5,0
 H,3,R6,1,A6,2,D6,0
 C,3,R7,1,A7,2,D7,0
 H,7,R8,3,A8,1,D8,0
 F,7,R9,3,A9,1,D9,0

 R2=1.088
 R3=1.5656
 R4=1.0860
 R5=1.0937
 R6=1.1073
 R7=1.4493
 R8=1.1296
 R9=1.3048
 A3=111.279
 A4=107.095
 A5=107.270
 A6=103.996
 A7=104.335
 A8=130.867
 A9=121.920
 D4=117.328
 D5=-127.909
 D6=-175.990
 D7=-73.017
 D8=-54.190
 D9=125.800
```



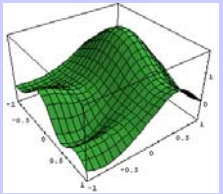


Explorando la superficie de energía potencial. Gaussian 03.

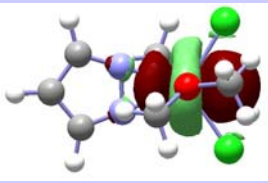


```
#T UMP4/6-311+G(d,p) Scan Test

Barrido de la coordena CH

0 2
C
H 1 R

R 0.5 40 0.05
```

coordenada a explorar:
distancia inicial, Npuntos, Incremento



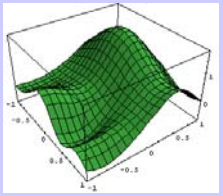
Explorando la superficie de energía potencial. Gaussian 03.



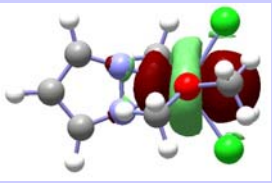
```
...
Scan completed.

 Summary of the potential surface scan:
```

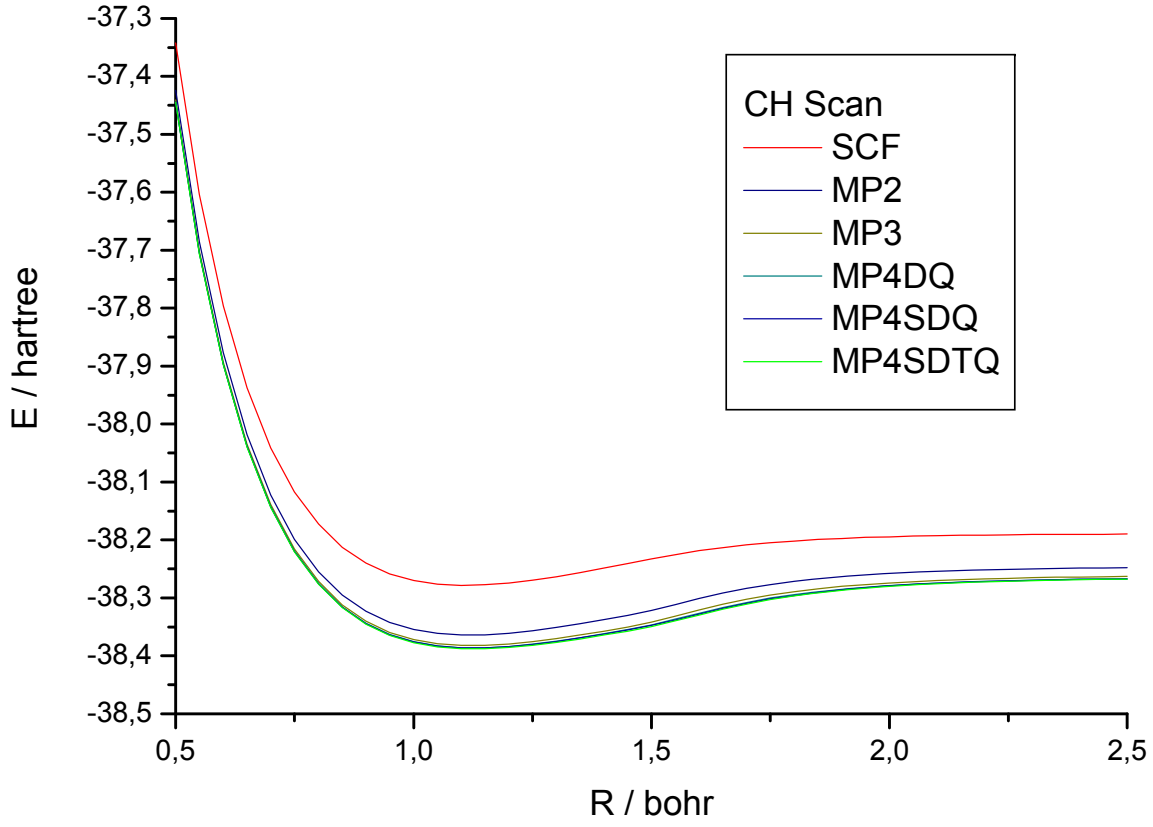
N	R	SCF	MP2	MP3	MP4DQ	MP4SDQ	MP4SDTQ
1	0.5000	-37.34221	-37.42380	-37.44031	-37.44386	-37.44414	-37.44508
2	0.5500	-37.60373	-37.68493	-37.70141	-37.70493	-37.70522	-37.70615
3	0.6000	-37.79579	-37.87682	-37.89331	-37.89682	-37.89710	-37.89804
4	0.6500	-37.93718	-38.01823	-38.03476	-38.03828	-38.03856	-38.03950
5	0.7000	-38.04119	-38.12243	-38.13905	-38.14257	-38.14285	-38.14380
6	0.7500	-38.11738	-38.19897	-38.21569	-38.21922	-38.21951	-38.22048
...	...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...	...
35	2.2000	-38.19141	-38.25134	-38.26704	-38.27114	-38.27155	-38.27224
36	2.2500	-38.19100	-38.25042	-38.26599	-38.27004	-38.27041	-38.27107
37	2.3000	-38.19068	-38.24966	-38.26512	-38.26913	-38.26946	-38.27011
38	2.3500	-38.19043	-38.24903	-38.26440	-38.26837	-38.26867	-38.26931
39	2.4000	-38.19023	-38.24850	-38.26380	-38.26774	-38.26802	-38.26864
40	2.4500	-38.19007	-38.24807	-38.26331	-38.26722	-38.26747	-38.26809
41	2.5000	-38.18994	-38.24771	-38.26289	-38.26678	-38.26702	-38.26763

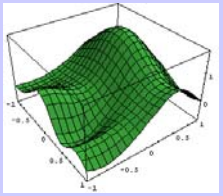
```
 Test job not archived.

...
```



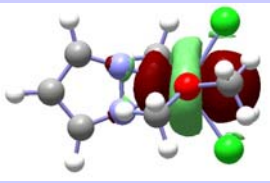
Explorando la superficie de energía potencial. Gaussian 03.



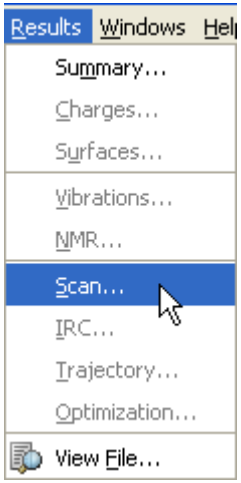


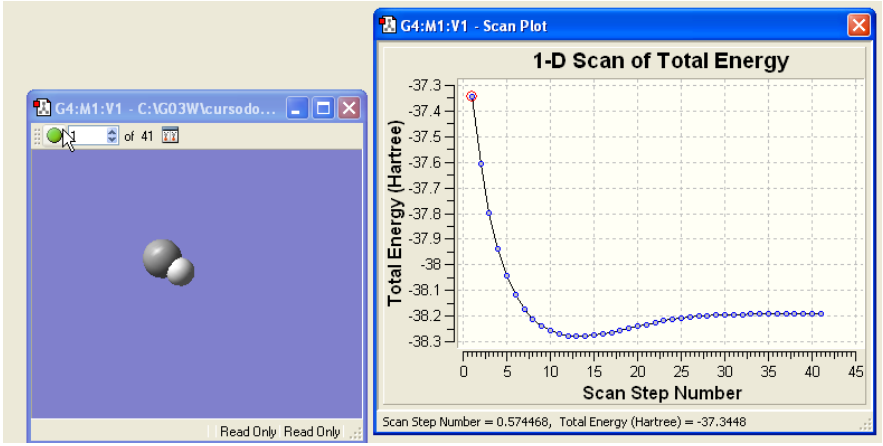


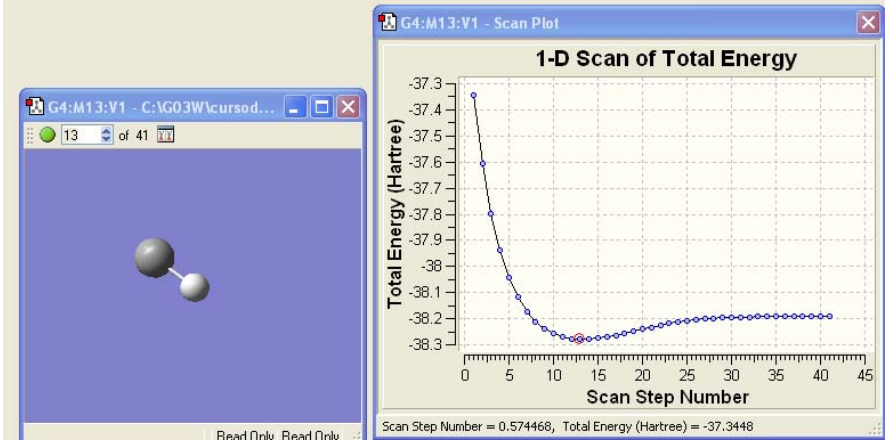
Explorando la superficie de energía potencial. Gaussian 03.

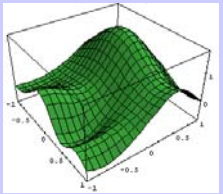


GaussView 3.0

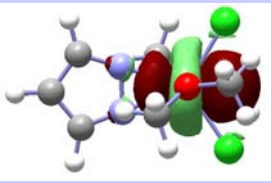




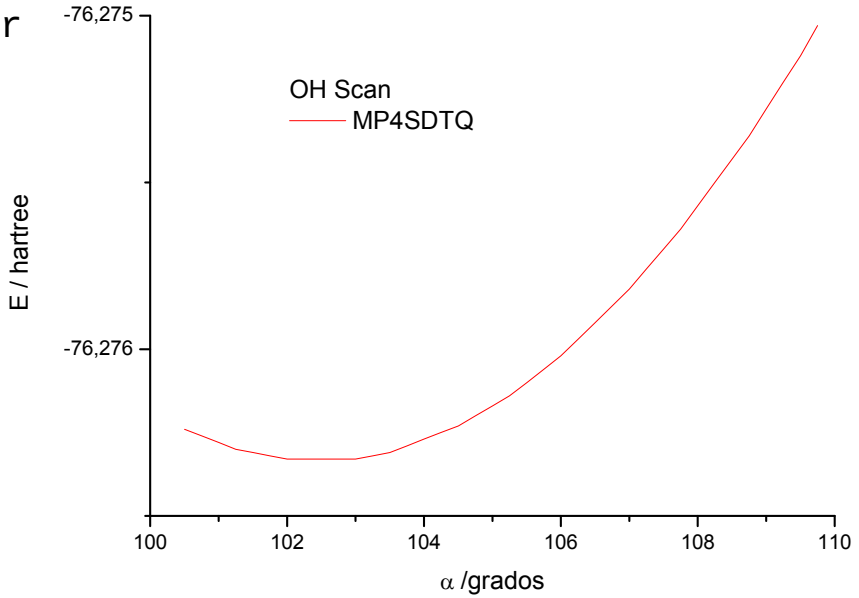


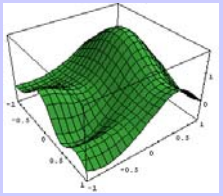


Explorando la superficie de energía potencial. Gaussian 03.

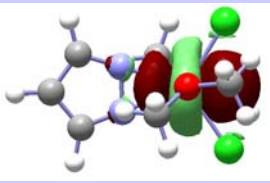


```
#T MP4/6-311+G(d,p) Scan Test

Barrido de la coordena angular

0 1
O
H 1 R
H 1 R 2 A

R 0.5
A 100.5 37 0.25
```

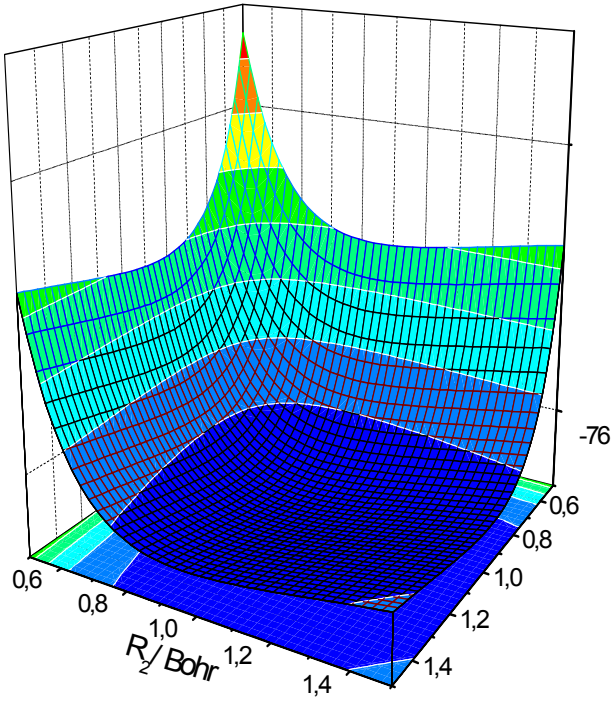


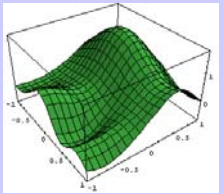


Explorando la superficie de energía potencial. Gaussian 03.

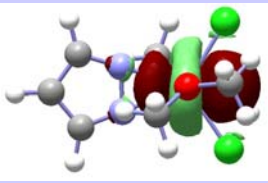


```
#T MP4/6-311+G(d,p) Scan NoSymm Test

Barrido de las coordenas R1 y R2
0 1
O
H 1 R1
H 1 R2 2 A

R1 0.5 20 0.05
R2 0.5 20 0.05
A 102.7087
```



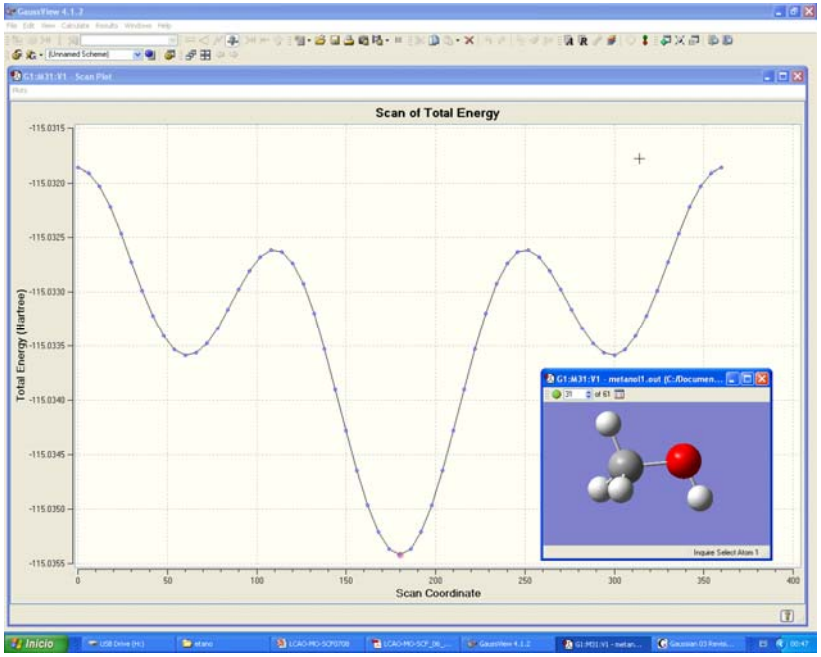


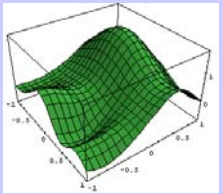
Explorando la superficie de energía potencial. Gaussian 03.



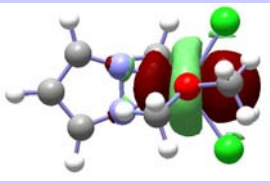
Ejercicio. Dibuje el potencial de torsión de la molécula de metanol, congelando todas las coordenadas excepto el ángulo de diedro H4-O-C-H1.

```
#T HF/6-31G(d) Scan NoSymm Test

HF/6-31G(d) dihidral angle scan

0 1
H1
C2 1 r2
O3 2 r3 1 a3
H4 3 r4 2 a4 1 d4
H5 2 r5 3 a5 1 d5
H6 2 r5 3 a5 1 -d5

r2=1.08105957
r3=1.39956997
r4=0.94629421
r5=1.08744287
a3=107.170012
a4=109.447010
a5=112.035787
d4 0.0 30  6.0
d5=118.773010
```





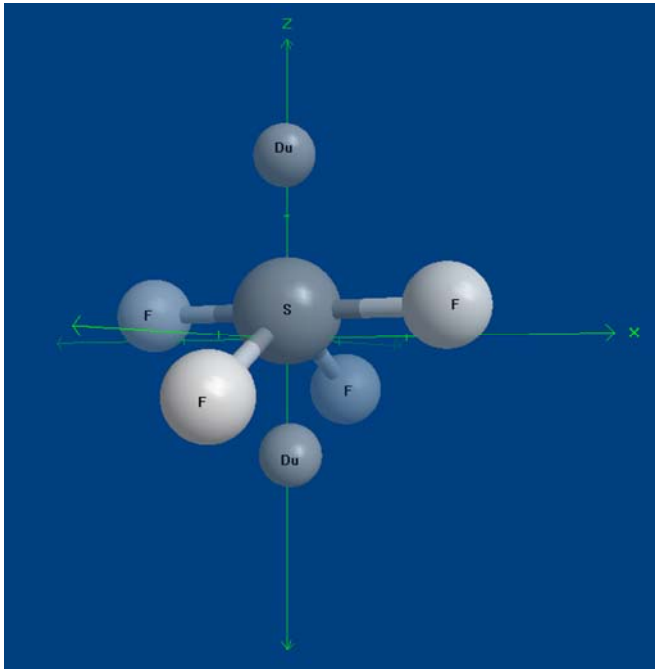
Orbitales, densidad electrónica y ESP. Gaussian 03.

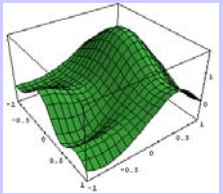


Orbitales moleculares

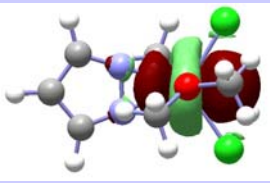
```
%chk = SF4.chk
# hf/6-31+g(d) OPT

SF4

0 1
 S -0.00000000    0.00000000    0.22673077
 F  1.31000000   -0.00000000    0.22673077
 F -1.31000000   -0.00000000    0.22673077
 F -0.00000000    1.13449328   -0.42826923
 F  0.00000000   -1.13449328   -0.42826923
 X  -0.00302959   -0.03837534   1.48337960
 X  0.03315593   -0.01182181   -0.92310697
```

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^{m} c_{i\mu}\chi_\mu$$



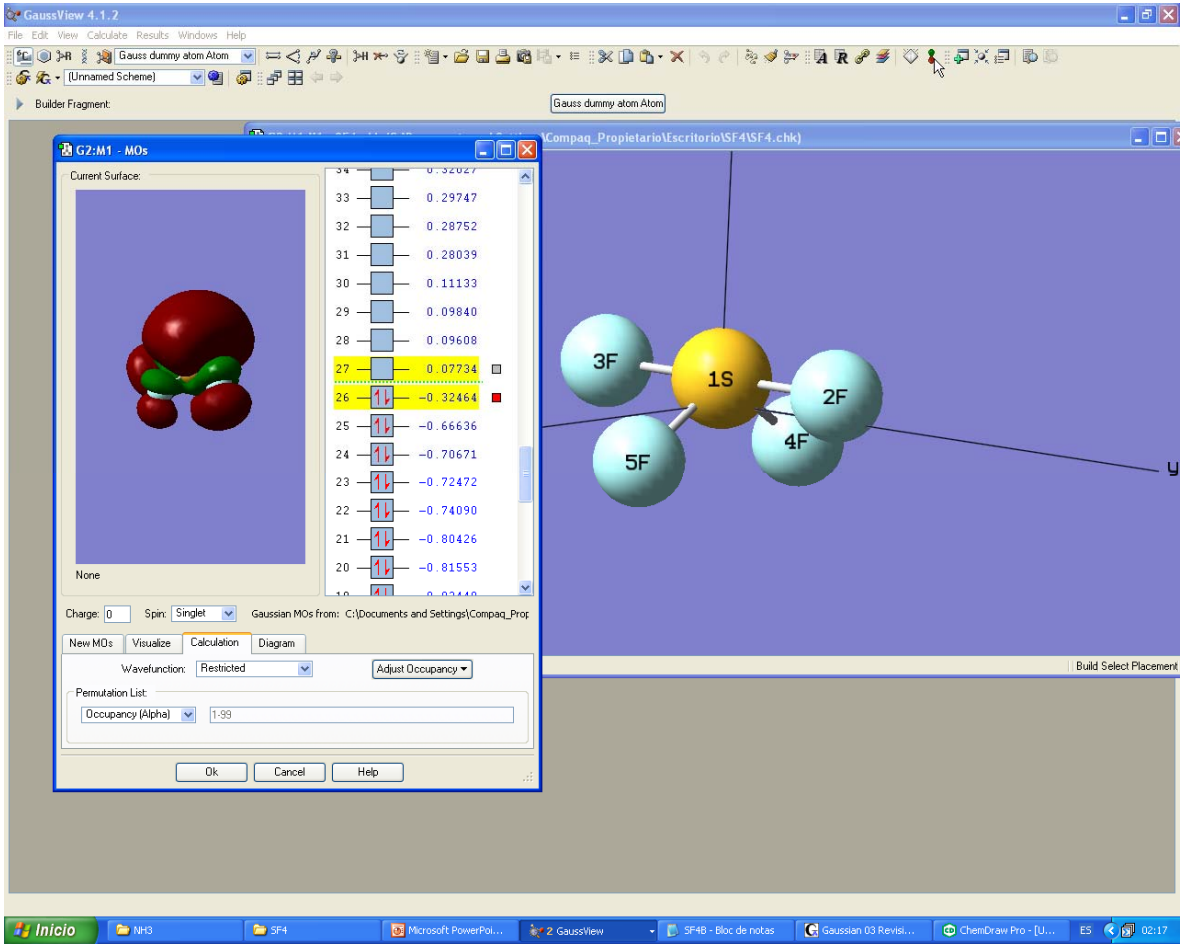


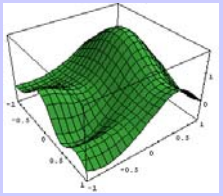
Orbitales, densidad electrónica y ESP. Gaussian 03.



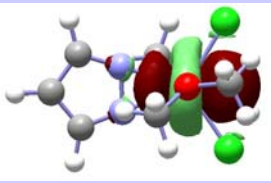
Orbitales moleculares

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^{m} c_{i\mu}\chi_\mu$$



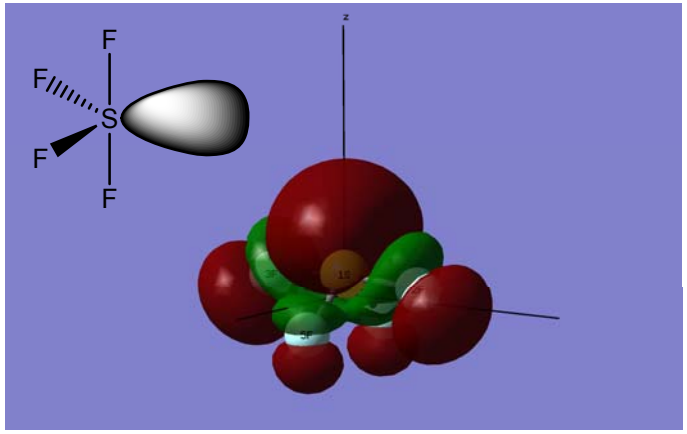


Orbitales, densidad electrónica y ESP. Gaussian 03.

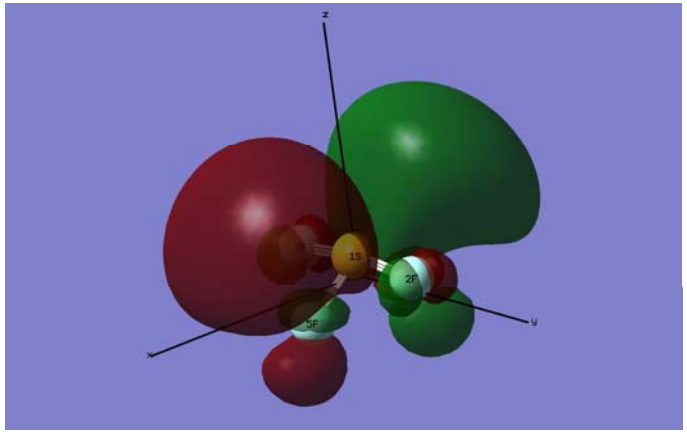


Orbitales moleculares

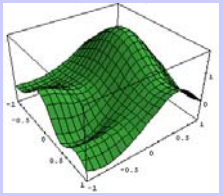
$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^{m} c_{i\mu}\chi_\mu$$



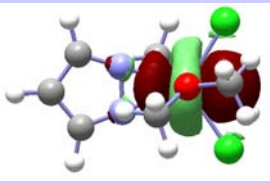
HOMO



LUMO

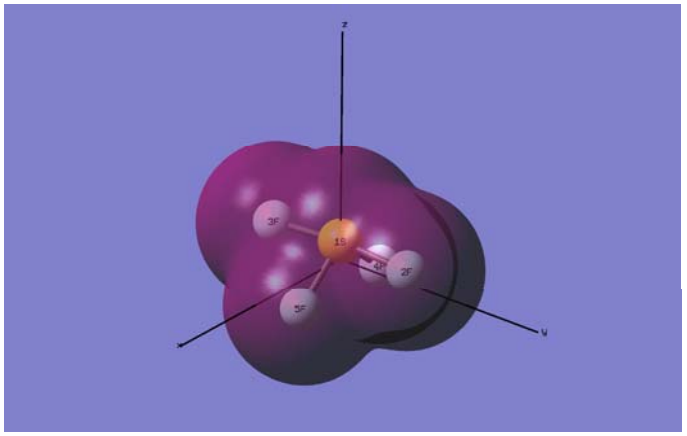


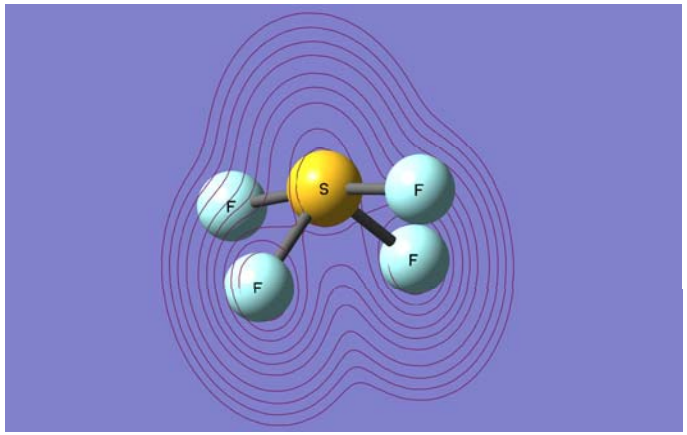
Orbitales, densidad electrónica y ESP. Gaussian 03.

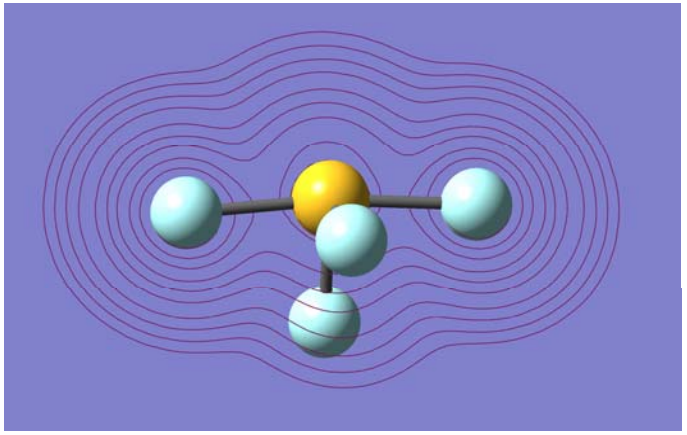


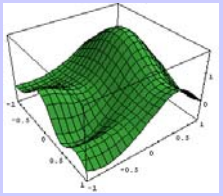
Densidad electrónica

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{m}\sum_{\nu=1}^{m} P_{\mu\nu}\cdot\chi_{\mu}(\mathbf{r})\cdot\chi_{\nu}(\mathbf{r})$$

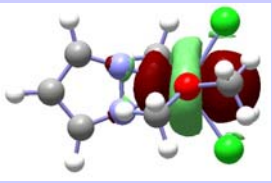








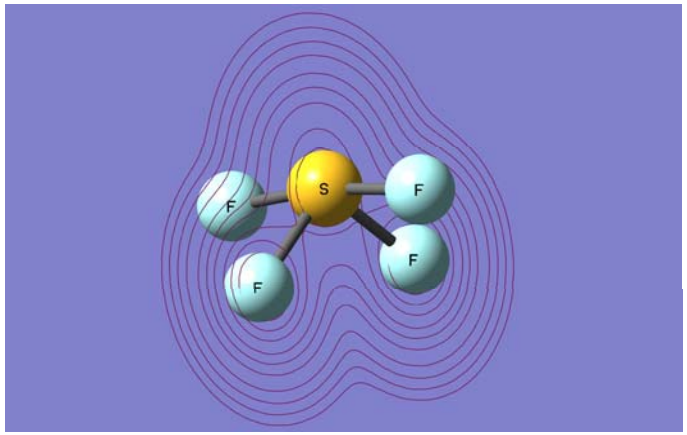
Orbitales, densidad electrónica y ESP. Gaussian 03.

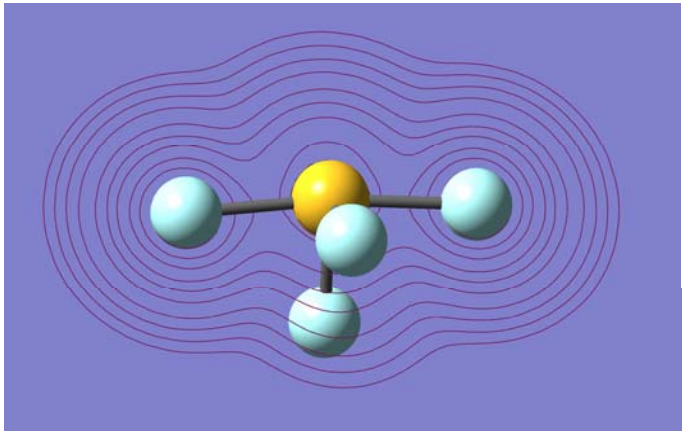


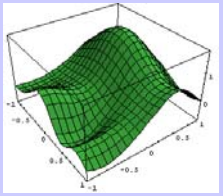
Potencial electrostático .

Se define como la energía de interacción de una carga positiva localizada en un punto p con los núcleos y electrones de la molécula. No tiene en cuenta el efecto de la carga sobre la distribución electrónica (o de polarización).

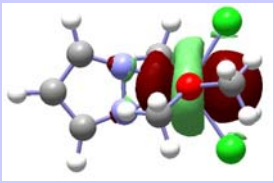
$$\varepsilon_P = \sum_{A}^{\text{nucleos}} \frac{Z_A}{R_{AP}} - \sum_{\mu=1}^{m}\sum_{\nu=1}^{m} P_{\mu\nu} \cdot \int \frac{\chi_\mu^*(\mathbf{r})\cdot\chi_\nu(\mathbf{r})}{r_P} d\mathbf{r}$$





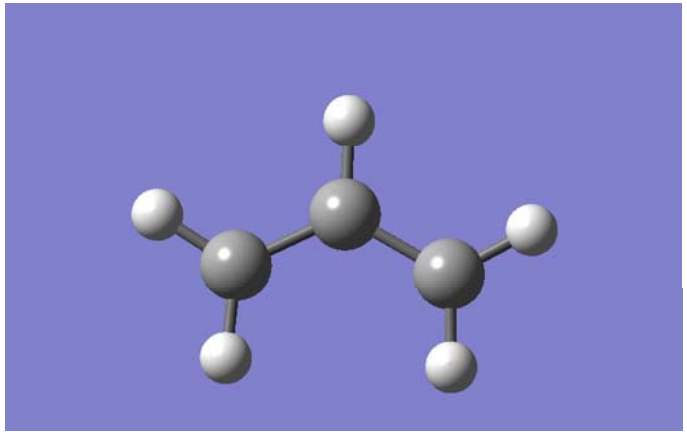


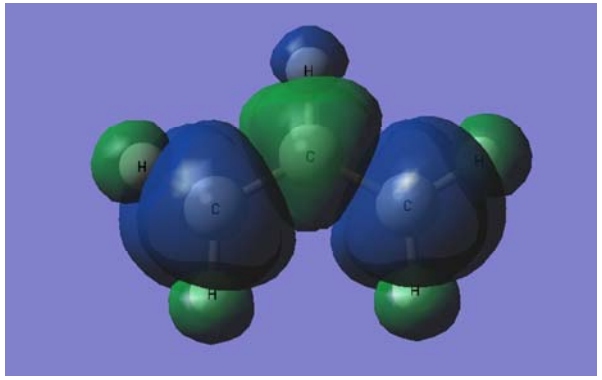
Orbitales, densidad electrónica y ESP. Gaussian 03.

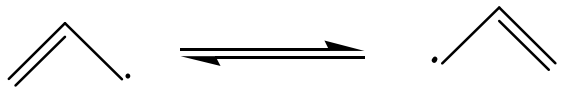


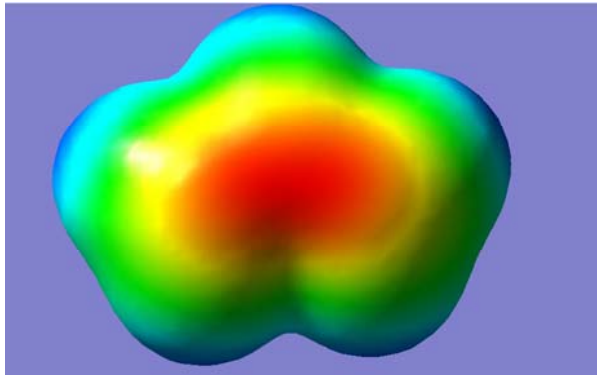
Densidad de espín

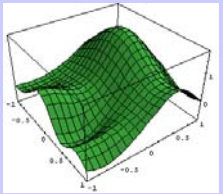
$$\rho^{\text{espín}}(\mathbf{r}) = \rho^{\alpha}(\mathbf{r}) - \rho^{\beta}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{m}\sum_{\nu=1}^{m}\left(P_{\mu\nu}^{\alpha} - P_{\mu\nu}^{\beta}\right)\cdot\chi_{\mu}(\mathbf{r})\cdot\chi_{\nu}(\mathbf{r})$$



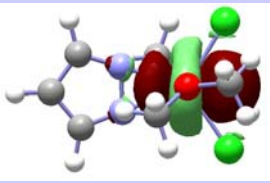






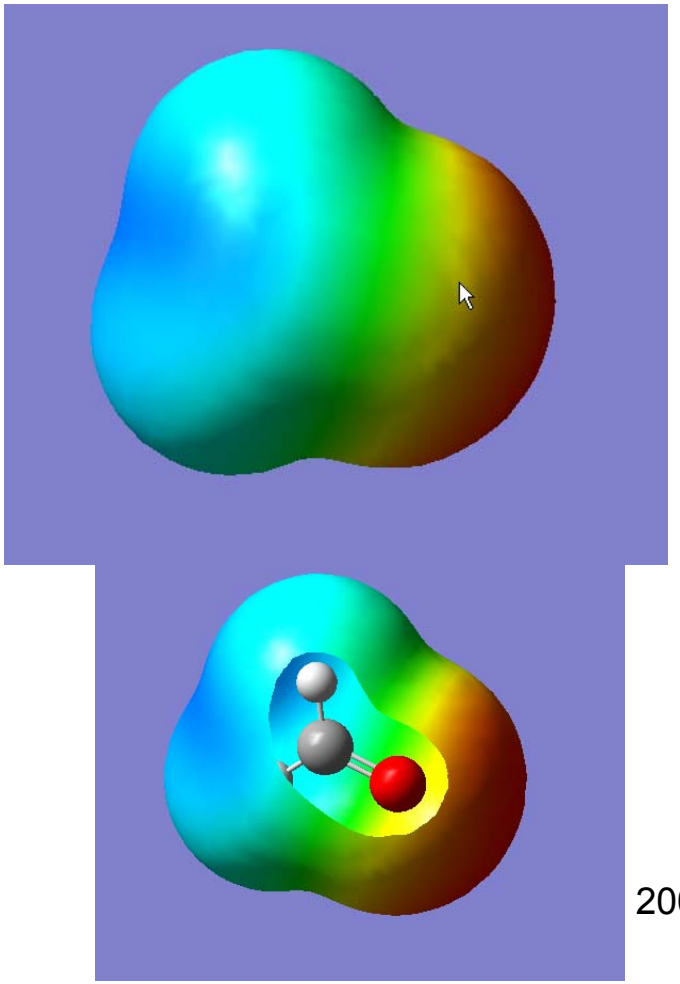


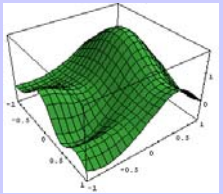
Orbitales, densidad electrónica y ESP. Gaussian 03.



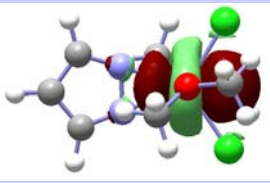
Ejercicio. Dibuje los orbitales moleculares canónicos, la densidad electrónica de carga y la superficie de potencial electrostática de la moléculas..

```
%chk=H2COSTO3aim.chk
#T RHF/6-31G(d,p) SP

SP RHF/6-31G(d,p) formaldehido
0 1
C1
O2 1 R1
H3 1 R2 2 A1
H4 1 R2 2 A1 3 D1

R1 = 1.20
R2 = 1.00
A1 = 120.0
D1 = 180.0
```

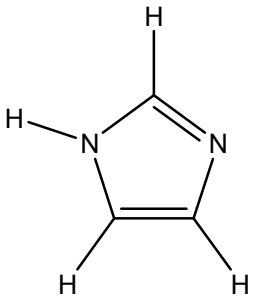


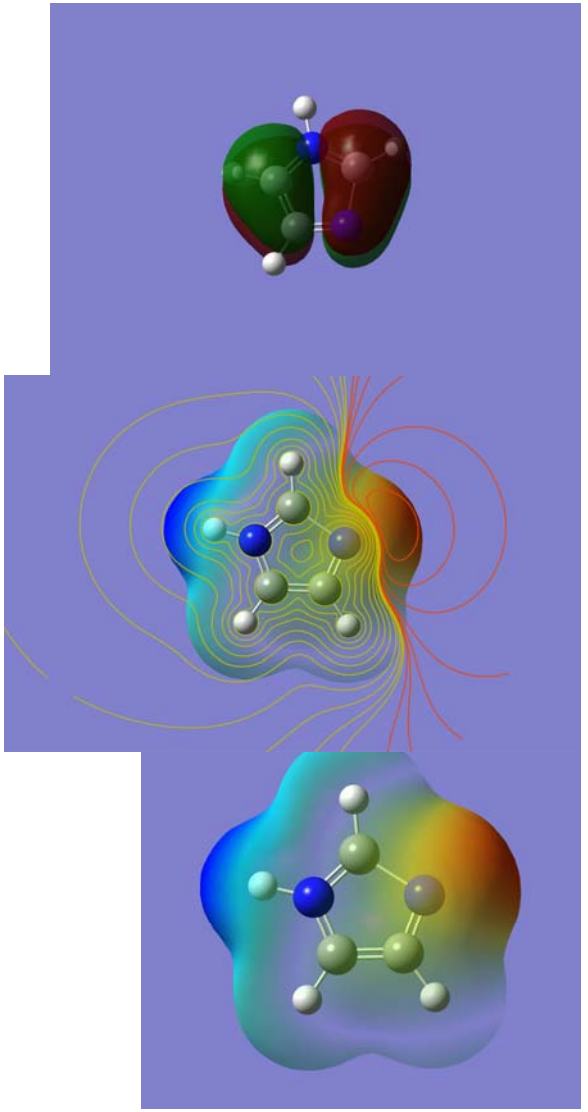


Potencial electrostático.
Gaussian 03.



```
%chk=imi1.chk

#P Becke3LYP/6-31G(d) scf=tight formcheck

Becke3LYP/6-31G(d) imidazole density + ESP

0 1

C     -3.761429   -0.791892    0.000000
C     -2.424429   -0.791892    0.000000
N     -1.972885    0.384420   -0.000000
C     -3.274301    1.237141   -0.000000
N     -4.215123    0.390021   -0.000000
H     -4.384476   -1.698430    0.000000
H     -1.801382   -1.698430    0.000000
H     -3.358368    2.333924   -0.000000
H     -5.236111    0.635139   -0.000000
```





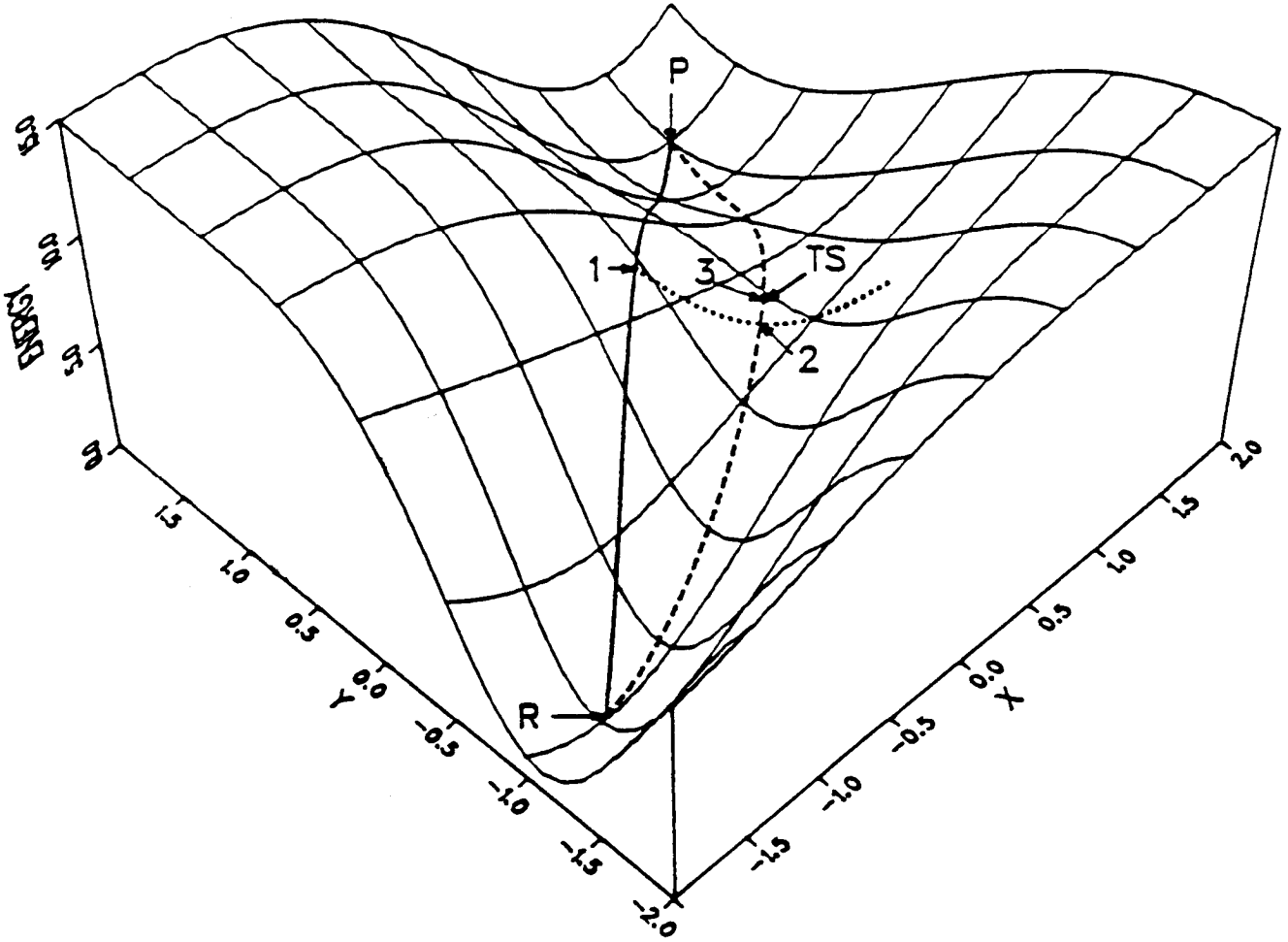
Optimization of Transition Structures

- Features of Energy Surfaces
- Algorithms for Optimizing Transition States
- Practical Suggestions for Optimizations of Transition States
  - Keywords: **Opt=QST2, IRCMax**
- Reaction Path Optimization
  - Keyword: **Opt=Path**
- Algorithms for Following Reaction Paths
  - Keyword: **IRC**

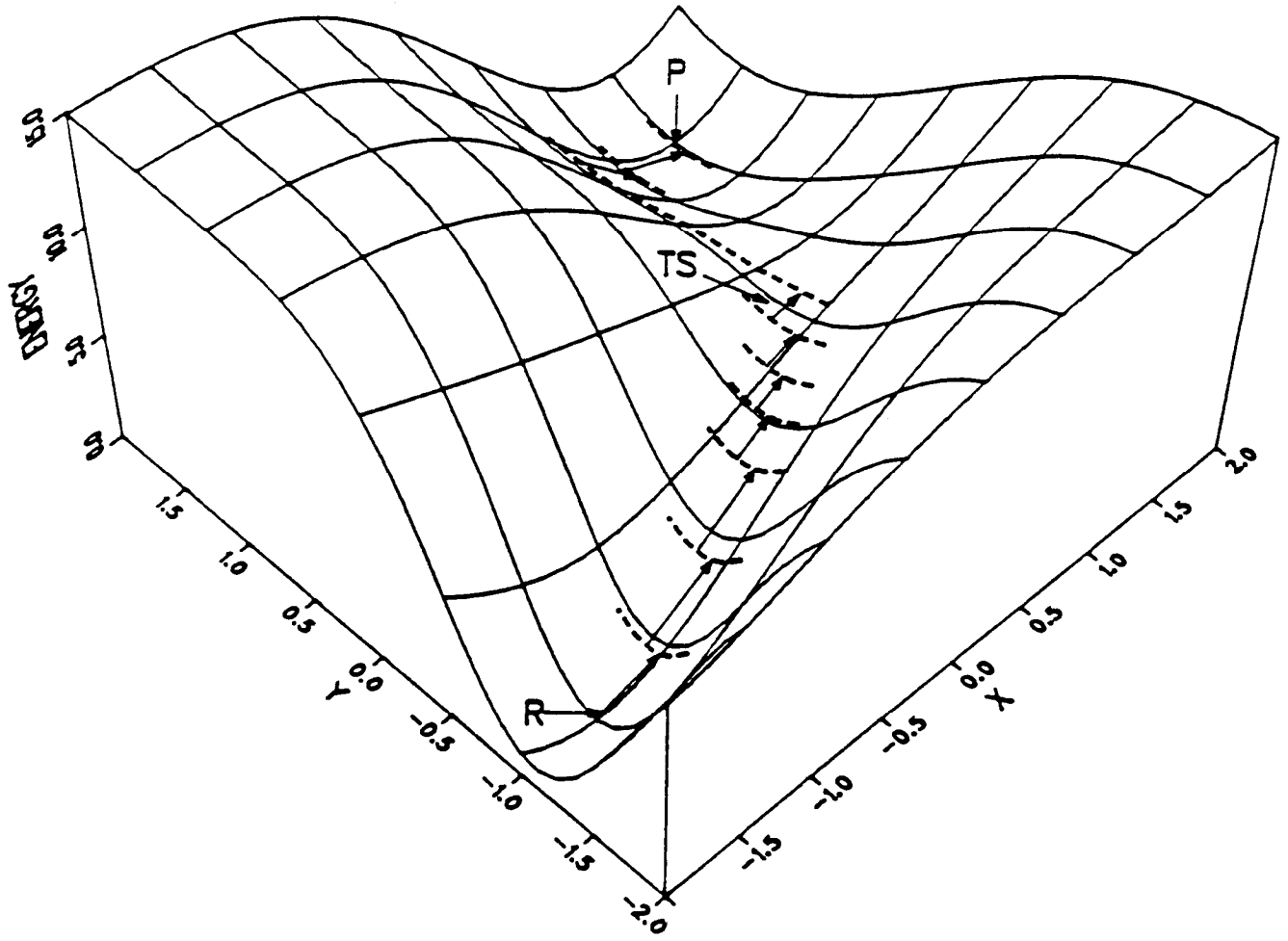
Algorithms for Finding Transition States

- Surface fitting
- Linear and quadratic synchronous transit
- Coordinate driving
- Hill climbing, walking up valleys, eigenvector following
- Gradient norm method
- Quasi-Newton methods
- Newton methods

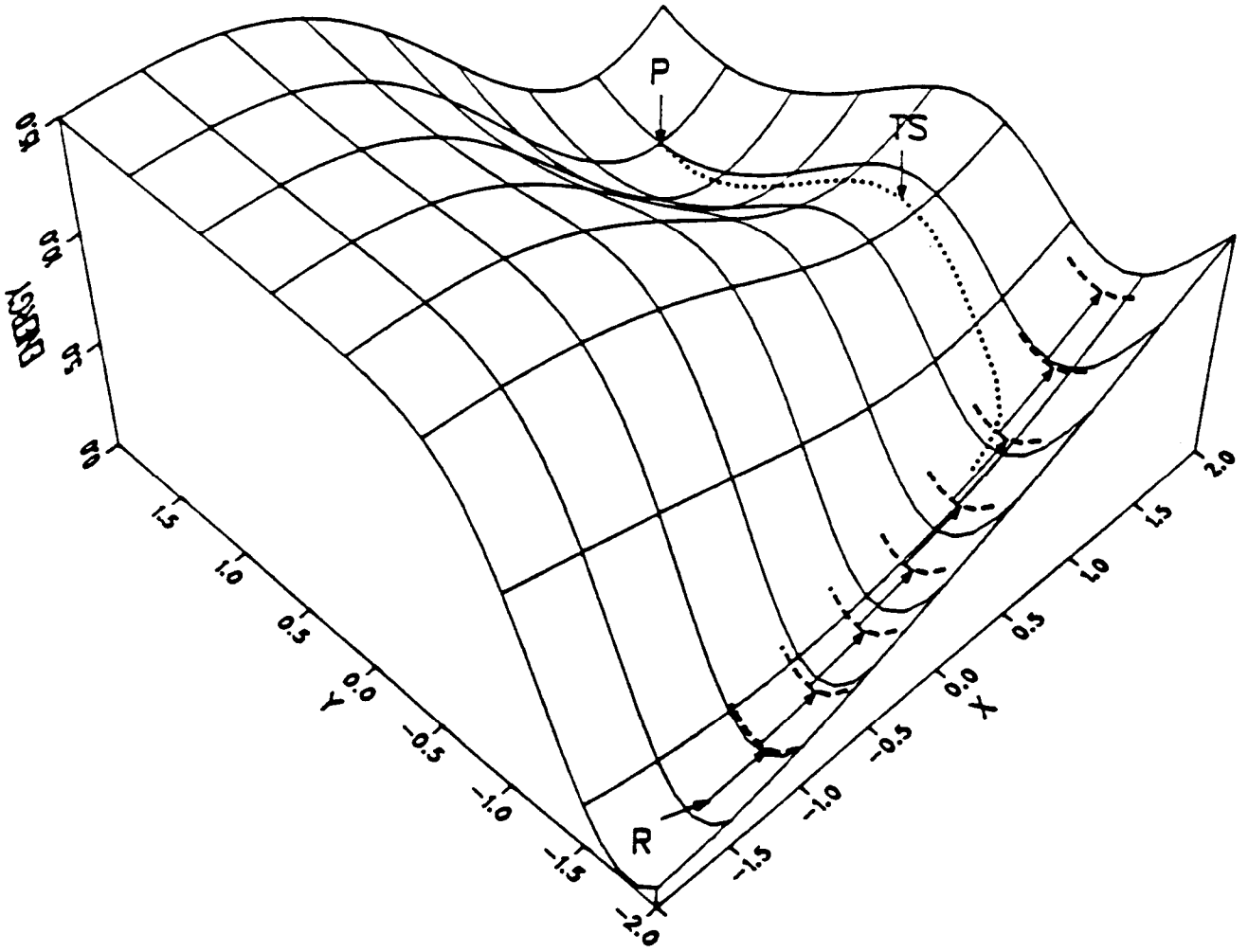
Linear Synchronous Transit and Quadratic Synchronous Transit



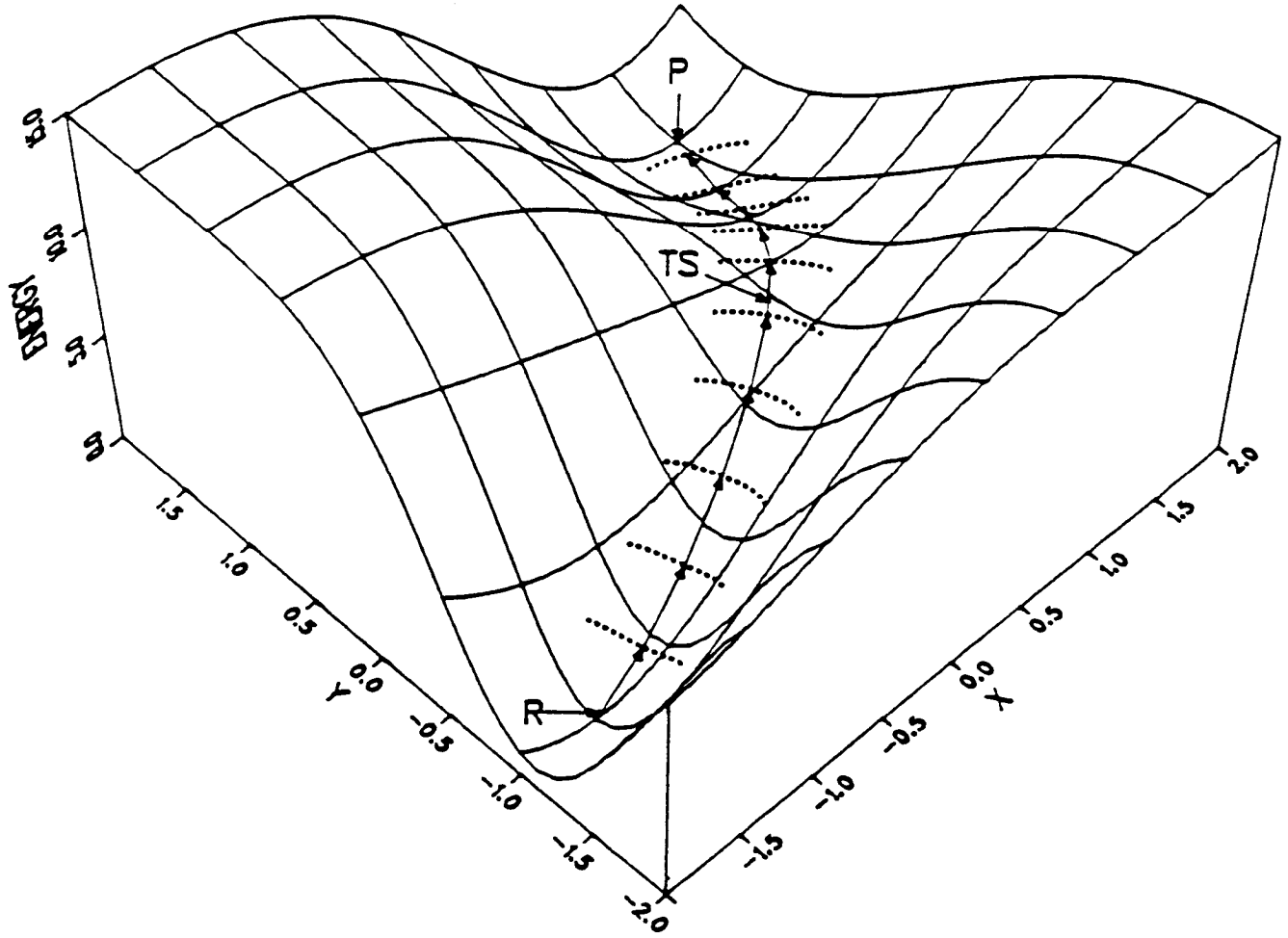
Coordinate Driving



Problems with Coordinate Driving



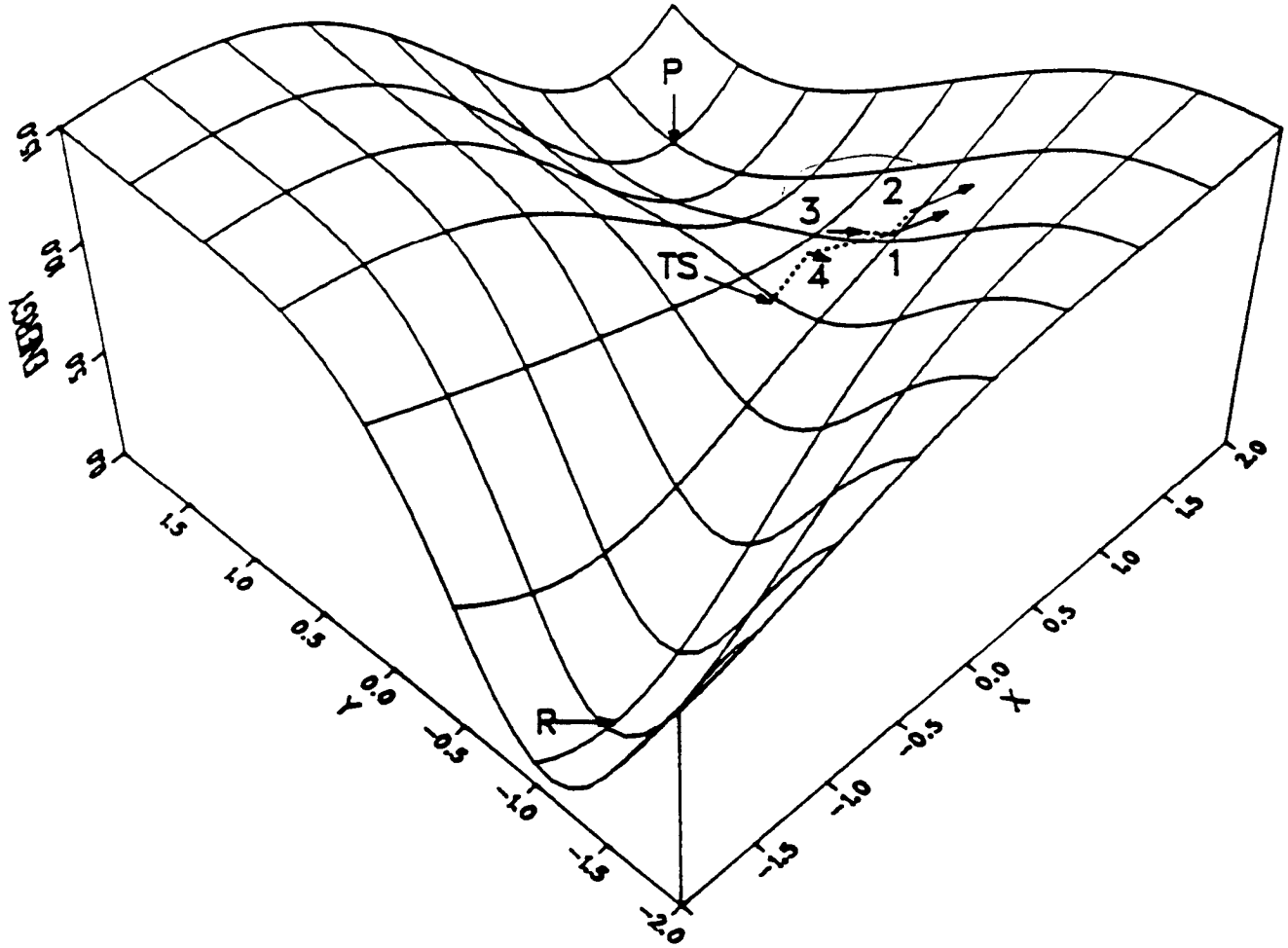
Walking Up Valleys



Gradient Based Transition Structure Optimization Algorithms

- Quadratic Model
  - fixed transition vector
  - constrained transition vector
  - associated surface
  - fully variable transition vector
- Non Quadratic Models-GDIIS
- Eigenvector following/RFO for stepsize control
- Bofill update of Hessian, rather than BFGS
- Test Hessian for correct number of negative eigenvalues

Gradient Method



Optimization of Transition States

- **OPT = TS** or **OPT(Saddle=*n*)**
  - Input initial estimate of the transition state geometry
  - Make sure that the coordinates dominating the transition vector are not strongly coupled to the remaining coordinates
  - Make sure that the initial Hessian has a negative eigenvalue with an approximate eigenvector.
  - Use **CALCFC** or **READFC** if possible.

Optimization of Transition States
OPT=QST2 and OPT=QST3

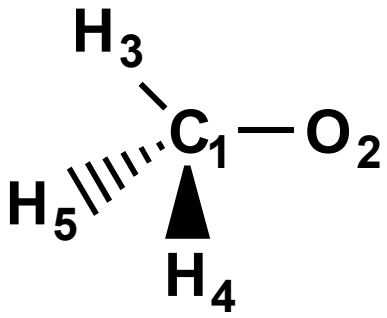
- Synchronous transit guided transition state search
- Optimization in redundant internal coordinates
- **QST2**: input a reactant-like structure and a product-like structure (initial estimate of transition state by linear interpolation in redundant internal coordinates)
- **QST3**: input reactant, product, and estimate of transition state
- First few steps search for a maximum along path
- Remaining steps use regular transition state optimization method (quasi-Newton with eigenvector following/RFO)
- If transition vector deviates too much from path, automatically chooses a better vector to follow.

Input for Opt=QST2 or Opt=Path TS Search

#OPT=QST2

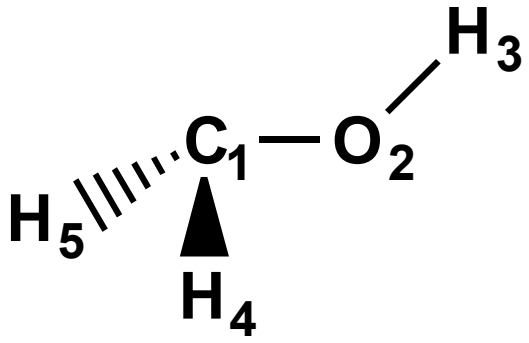
H3CO-*Title 1*

0 2
C1 0.0 0.0 0.0
02 0.0 0.0 1.3
H3 0.0 0.9 -.3
H4 0.8 -.2 -.6
H5 -.8 -.2 -.6



CH2OH - *Title 2*

0 2
C1 0.0 0.0 0.0
02 0.0 0.0 1.4
H3 0.0 0.92 1.7
H4 0.7 -.1 -.7
H5 -.7 -.1 -.7



Input for QST2 (Cont'd)

- Atoms need to be specified in the same order in each structure
- Input structures do not correspond to optimized structures.
- QST3 adds third title and estimate for TS structure
- Mod Redundant input sections follow each structure when this option is used.

Comparison of the number of steps required to optimize transition state geometries

Reaction	Z-matrix internals			Redundant internals		
	regular	CalcFC	QST3	CalcFC	QST2	QST3
$CH_4 + F \rightarrow CH_3 + HF$	6	4	6	5	8	5
$CH_3O \rightarrow CH_2OH$	12	9	9	8	8	9
$SiH_2 + H_2 \rightarrow SiH_4$	11	7	11	7	8	8
$C_2H_5F \rightarrow C_2H_4 + HF$	16	12	15	13	17	11
Diels-Alder reaction	56	11	23	8	13	14
Claisen reaction	38	8	15	7	15	15
Ene reaction	fail	15	28	13	18	18

Estimating the Hessian for Transition States

- The initial Hessian must have one negative eigenvalue and a suitable eigenvector associated with this eigenvalue.
  - Numerical calculation of key elements of the Hessian
  - Approximate Hessian from a lower-level optimization
  - Calculations of the full Hessian at a lower level **(READFC** from a frequency calculation)
  - Calculation of the full Hessian at the same level **(CALCFC)**
  - Recalculation of the full Hessian at each step in the optimization **(CALCALL)**

Testing Transition Structures

- Compute the full Hessian (the partial Hessian from an optimization is not accurate enough and contains no information about lower symmetries).
- Check the number of negative eigenvalues:
  - 1 and only 1 for a transition state.
- Check the nature of the transition vector (it may be necessary to follow reaction path to be sure that the transition state connects the correct reactants and products).
- If there are too many negative eigenvalues, follow the appropriate eigenvector to a lower energy structure.

Things to Try When Transition State Searches Fail

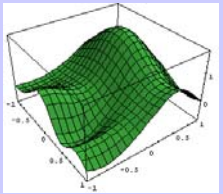
1) Too many negative eigenvalues of the Hessian during a transition structure optimization
   - Follow the eigenvector with the negative eigenvalue that does not correspond to the transition vector
2) No negative eigenvalues of the Hessian during a transition structure optimization
   - Relaxed scan above reaction coordinate to look for highest energy (Opt=ModRedundant)

More Options to the OPT Keyword

- **QST2**, **QST3**: Synchronous transit guided optimization for a transition state
- **Saddle=*n***: optimize an *n*th order saddle point.
- **NoEigenTest**: Continue optimization even if the Hessian has the wrong number of negative eigenvalues.
  - use with care!

Options to IRC Keyword

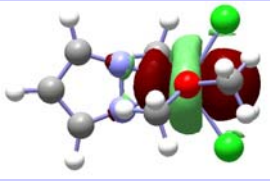
- **RCFC**: Read Cartesian FCs from checkpoint file.
- **CalcFC**: Calculate force constants at first point.
- **Internal**, **Cartesian**, **MassWeight**: Specify coordinate system in which to follow path. (default=Mass Weight)
- **VeryTight**: Tighten optimization convergence criteria.
- **ReadVector**: Read in vector to follow.
- **ReadIso**: Read in isotopes for each atom.
- **MaxPoint=*n***: Examine up to *n* points in each requested direction.
- **Forward**, **Reverse**: Limit calc. to the specified direction.
- **StepSize=n**: (n x 0.01au)
- **NoSymm**



Explorando la superficie de energía potencial.

Busqueda de estados de transición. IRC.

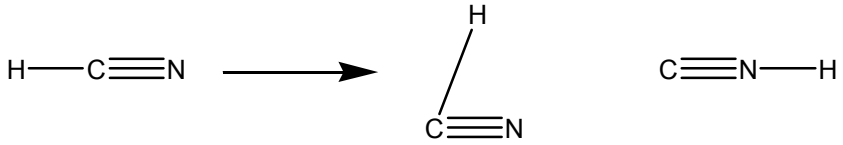
Gaussian 03.

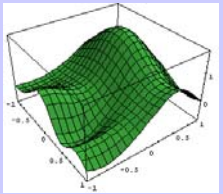


OPT = TS

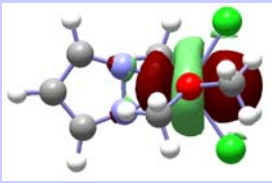
En una región próxima al estado de transición puede hacerse una búsqueda local del estado de transición utilizando algoritmos de “eigenvector following”.
Es imprescindible parte de una geometría próxima al estado de transición: barrido de superficie de energía potencial, cálculo previos, evidencias experimentales, …

```
%chk= HCNTS.chk
#P HF/6-31G(d) opt=(Ts,CalcAll)

HCN to CNH isomerization ts opt, HF/6-31G(d)

0 1
N1
C2 1 r2
H3 2 r3 1 a3

r2=1.16868
r3=1.14549
a3=80.0
```



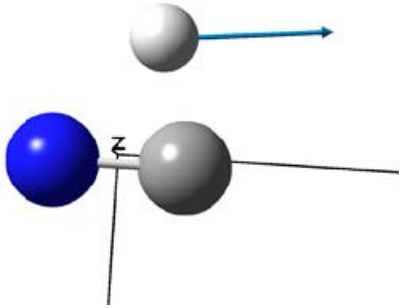


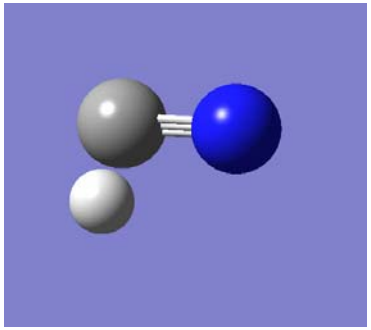
Busqueda de estados de transición.
Gaussian 03.

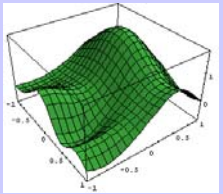


****** 1 imaginary frequencies (negative Signs) ******
Diagonal vibrational polarizability:
0.5368572 1.2920052 0.0000000
Harmonic frequencies (cm**-1), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A**4/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A), and normal coordinates:

	1			2			3		
	A'			A'			A'		
Frequencies --	-1228.2917			2237.2545			2863.6336		
Red. masses --	1.1705			12.1331			1.0647		
Frc consts --	1.0405			35.7809			5.1442		
IR Inten --	76.8466			7.7504			126.9020		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 7	0.07	-0.03	0.00	-0.02	0.64	0.00	0.01	0.01	0.00
2 6	-0.07	-0.05	0.00	0.00	-0.73	0.00	0.07	-0.01	0.00
3 1	-0.10	0.99	0.00	0.16	-0.19	0.00	-1.00	-0.05	0.00



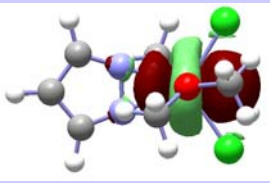




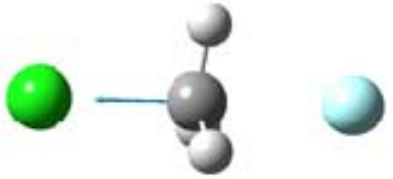
Explorando la superficie de energía potencial.

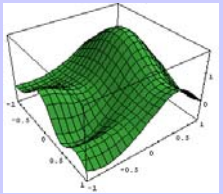
Busqueda de estados de transición. IRC.

Gaussian 03.



```
%chk=sn2.chk
#RHF/6-31+G(d) Opt=(TS, CalcAll) Freq=NoRaman

TS Cl...CH3...F-

-1 1
C1
Cl2 1 RCCl
H3  1 RCH 2 A3
H4  1 RCH 2 A3   3  120.0
H5  1 RCH 2 A3   3 -120.0
X6  1 1.0 2 90.0 3  180.0
F7  1 RCF 6 90.0 2  180.0

RCCl = 2.133
RCH = 1.062
RCF = 2.1260
A3 = 97.3

--LINK1--
%chk=./sn2b.chk
#P HF/6-31+G(d) IRC=(CalcAll, forward, stepsize=20) Geom=allcheck
```

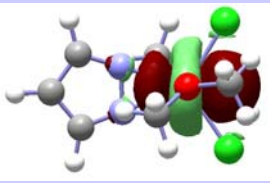




Explorando la superficie de energía potencial.

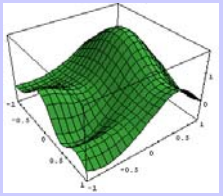
Busqueda de estados de transición. IRC.

Gaussian 03.



OPT = IRC

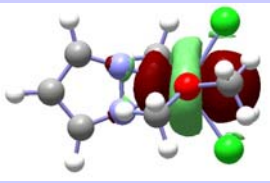
```
%chk=./HCNTS.chk
#P HF/6-31G(d) IRC=(CalcAll, stepsize=30) Geom=allcheck

IRC isomerizacion HCN

0 1
N1
C2 1 r2
H3 2 r3 1 a3

r2=1.16868
r3=1.14549
a3=80.0
```



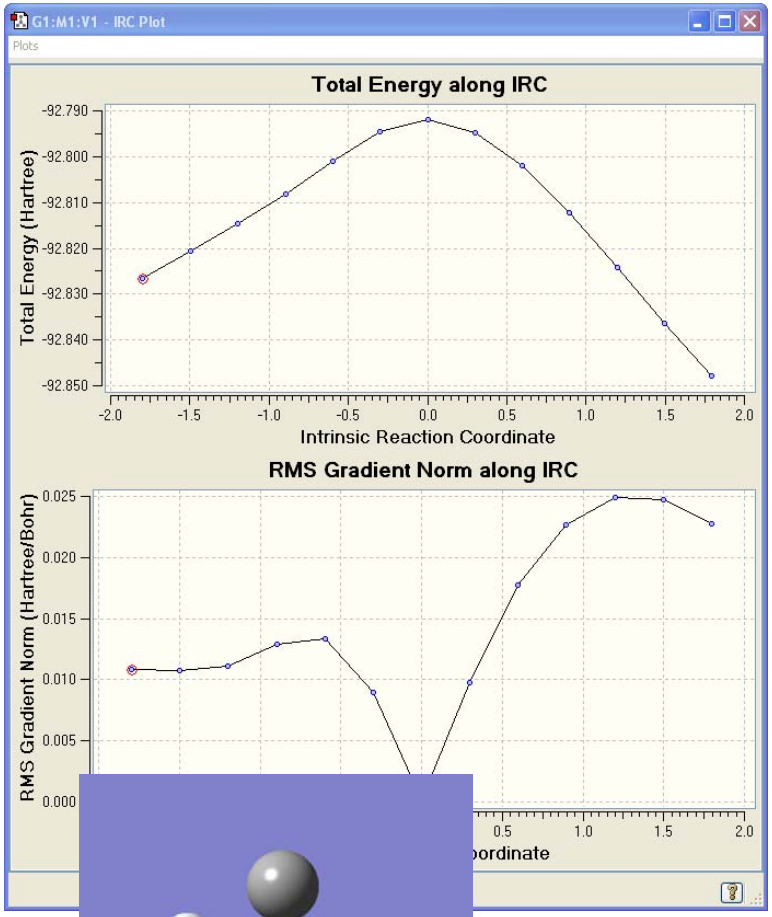
Explorando la superficie de energía potencial.

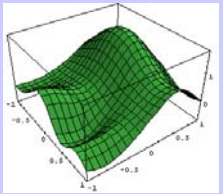
Busqueda de estados de transición. IRC.

Gaussian 03.



```
 ----------------------------------------------------------------------
                Summary of reaction path following:
               (Int. Coord:  Angstroms, and Degrees)
 ----------------------------------------------------------------------
                       ENERGY   RX.COORD     X1        Y1        Z1
          1          -92.82652  -1.79689  -0.00849   0.00000  -0.53705
          2          -92.82068  -1.49713  -0.01788   0.00000  -0.54373
          3          -92.81472  -1.19718  -0.02678   0.00000  -0.54943
          ... ...            ...      ...         ...     ...

          10         -92.81234   0.89714  -0.09724   0.00000  -0.57831
          11         -92.82429   1.19680  -0.10697   0.00000  -0.58057
          12         -92.83643   1.49644  -0.11661   0.00000  -0.58247
          13         -92.84777   1.79603  -0.12616   0.00000  -0.58403
                         X2        Y2        Z2        X3        Y3
          1           -0.16176   0.00000   0.63764   1.02216   0.00000
          2           -0.15038   0.00000   0.63317   1.01709   0.00000
          3           -0.13878   0.00000   0.62759   1.00272   0.00000
              …            ...       ...       ...       ...          ..
          10          -0.05702   0.00000   0.57541   1.00814   0.00000
          11          -0.04230   0.00000   0.56664   0.96804   0.00000
          12          -0.02633   0.00000   0.55807   0.91187   0.00000
          13          -0.00914   0.00000   0.54991   0.83994   0.00000
                         Z3
          1           -0.50261
          2           -0.35668
          3           -0.21086
          ...          ...
          10           0.81167
          11           0.94743
          12           1.07591
          13           1.19472
 ----------------------------------------------------------------------
 Total number of gradient calculations:   25
 Total number of points:   12
 Average number of gradient calculations:   2.08333
 ----------------------------------------------------------------------
 IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC-IRC
 Leave Link  115 at Wed Feb 27 02:04:27 2008, MaxMem=    6291456 cpu:       0.0
 (Enter C:\G03W\l202.exe)
 ----------------------------------------------------------------------
```

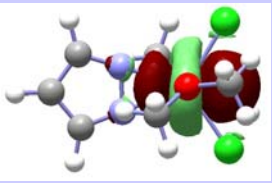




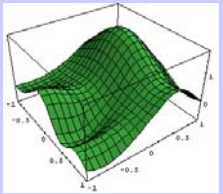
Explorando la superficie de energía potencial.

Busqueda de estados de transición. IRC.

Gaussian 03.



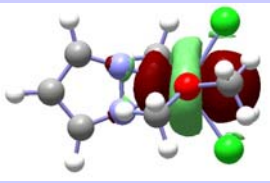
```
#HF/3-21G IRC=(CalcFC,Forward)

HF/3-21G formaldehyde forward IRC

0,1
C
O 1 CO
H  1 CH1 2 HCO1
H  1 CH2 2 HCO2 3 D1

CO = 1.153
CH1 = 1.094
CH2 = 1.744
HCO1 = 163.9
HCO2 = 114.877
D1 = 0.0
```



Explorando la superficie de energía potencial.

Busqueda de estados de transición. IRC.

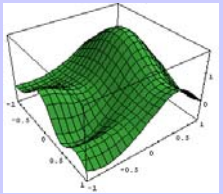
Gaussian 03.



Summary of reaction path following:
(Int. Coord: Angstroms, and Degrees)

	ENERGY	RX.COORD	CO	CH1	CH2
1	-113.05003	0.00000	1.15300	1.09400	1.74400
2	-113.05147	0.09873	1.15559	1.07850	1.72155
3	-113.05456	0.19871	1.15761	1.06984	1.70184
4	-113.05927	0.29869	1.15974	1.06312	1.68034
5	-113.06539	0.39867	1.16191	1.05859	1.65720
6	-113.07271	0.49865	1.16412	1.05591	1.63245

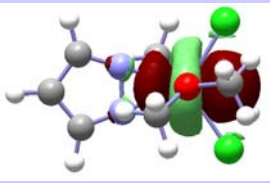
	HCO1	HCO2	D1
1	163.90000	114.87700	0.00000
2	167.56056	114.67783	0.00000
3	170.50157	114.55896	0.00000
4	173.48280	114.47075	0.00000
5	176.47362	114.41252	0.00000
6	179.45891	114.38191	0.00000



Explorando la superficie de energía potencial.

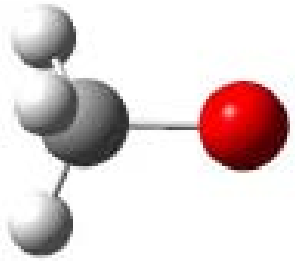
Busqueda de estados de transición. IRC.

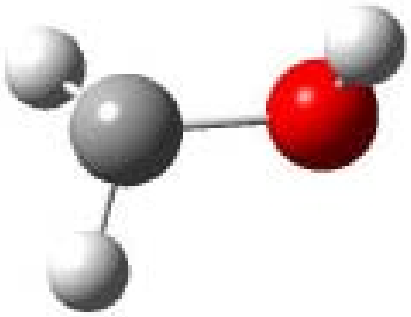
Gaussian 03.

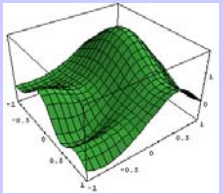


OPT = IRC

```
#T UHF/6-31G(d) Opt=QST2

H3CO --> H2COH Reactants

0,2
C
O 1 1.48
H 1 R 2 A
H 1 1.08 2 110. 3 120.
H 1 1.08 2 110. 3 -120.

R=1.08
A=110.

H3CO --> H2COH Reactants

0,2
C
O 1 1.48
H 1 R 2 A
H 1 1.08 2 110. 3 120.
H 1 1.08 2 110. 3 -120.

R=1.9
A=30.
```



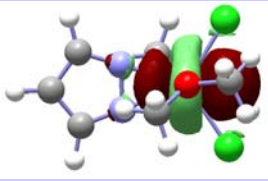




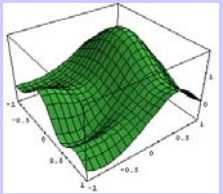
Explorando la superficie de energía potencial.

Busqueda de estados de transición. IRC.

Gaussian 03.



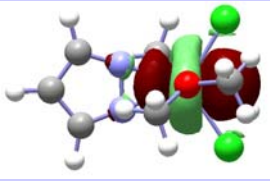
```
...
     Eigenvalues ---   -0.26255   0.05843   0.08511   0.13829   0.16000
     Eigenvalues ---    0.16936   0.35994   0.36359   0.397501000.00000
     Eigenvalues --- 1000.000001000.000001000.000001000.00000
 ...

Item               Value     Threshold  Converged?
 Maximum Force            0.000010     0.000015     YES
 RMS     Force            0.000006     0.000010     YES
 Maximum Displacement     0.000054     0.000060     YES
 RMS     Displacement     0.000036     0.000040     YES
 Optimization completed.
    -- Stationary point found.
                           ----------------------------
                           !   Optimized Parameters   !
                           ! (Angstroms and Degrees)  !
 --------------------------                            --------------------------
 ! Name  Definition        TS        Reactant  Product Derivative Info.         !
 ---------------------------------------------------------------------------------
 ! R1    R(1,2)             1.3675    1.48      1.48   -DE/DX =    0.0          !
 ! R2    R(1,3)             1.2776    1.08      1.9    -DE/DX =    0.0          !
 ! R3    R(1,4)             1.0781    1.08      1.08   -DE/DX =    0.0          !
 ! R4    R(1,5)             1.0781    1.08      1.08   -DE/DX =    0.0          !
 ! R5    R(2,3)             1.186     2.1095    0.9643 -DE/DX =    0.0          !
 ! A1    A(2,1,3)          53.1448  110.0      30.0    -DE/DX =    0.0          !
 ! A2    A(2,1,4)         117.2391  110.0     110.0    -DE/DX =    0.0          !
 ! A3    A(2,1,5)         117.2391  110.0     110.0    -DE/DX =    0.0          !
 ! A4    A(3,1,4)         117.2616  108.9373  122.0812 -DE/DX =    0.0          !
 ! A5    A(3,1,5)         117.2616  108.9373  122.0812 -DE/DX =    0.0          !
 ! A6    A(4,1,5)         118.4114  108.9373  108.9373 -DE/DX =    0.0          !
 ! A7    A(1,2,3)          59.5422   28.7562   99.8793 -DE/DX =    0.0          !
 ! D1    D(4,1,2,3)       104.9496  120.0     120.0    -DE/DX =    0.0          !
 ! D2    D(5,1,2,3)      -104.9496 -120.0    -120.0    -DE/DX =    0.0          !
 ---------------------------------------------------------------------------------
```



Explorando la superficie de energía potencial.

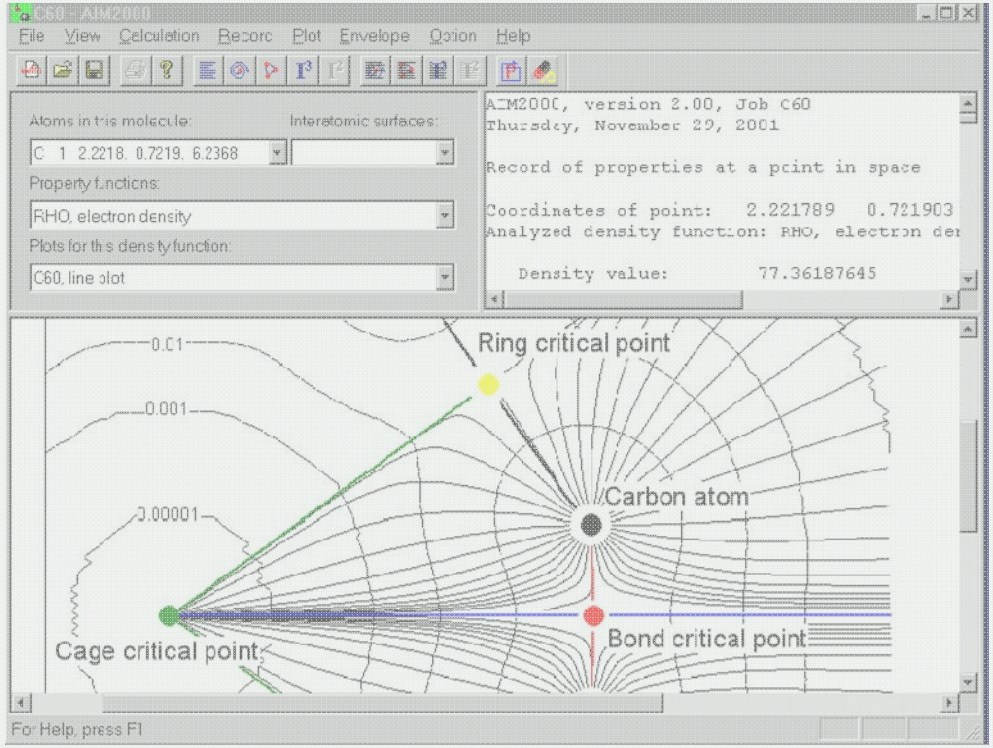
Busqueda de estados de transición. IRC.

Gaussian 03.

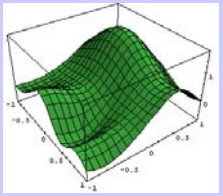


OPT = QST2
IRC=RCFC

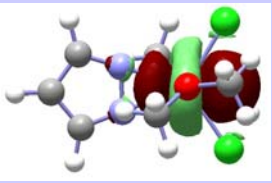
```
%chk=hydroxy.chk
#T RHF/6-31G(d) Opt=QST2 Freq Test

formaldehyde

0,1
C
O,1,AB
H,1,AH,2,HAB
H,1,AH,2,HAB,3,180.,0

AB=1.18429
AH=1.09169
HAB=122.13658

trans hydroxycarbene

0,1
C
O,1,AB
H,1,AH0,2,BAH0
H,2,BH6,1,ABH6,3,180.,0

AB=1.29994
AH0=1.09897
BH6=0.95075
BAH0=103.00645
ABH6=109.43666

--Link1--
%Chk=hydroxy.chk
%NoSave
#T RHF/6-31G(d) IRC=RCFC Guess=Read Geom=AllCheck Test
```



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones .



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



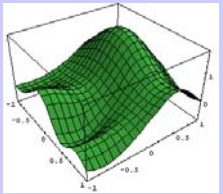
Los métodos utilizados para analizar la densidad electrónica pueden agruparse en tres grupos:

- ❑ Métodos basados en el análisis de la función de onda (Mulliken Population Analysis, Natural Population Analysis)

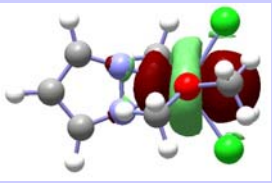
- ❑ Métodos basados en el ajuste del potencial electrostático de la molécula (como CHELPG y Merz-Singh-Kollman (MK))

- ❑ Métodos basados en la densidad electrónica (Atoms In Molecules)

Ya que no hay manera de definir los límites de un átomo no podemos definir una carga atómica de manera exacta. Sin embargo esta es una herramienta muy útil en el análisis de la reactividad, propiedades químicas y el cálculo de parámetros efectivos en el cálculo de constantes de fuerzas.



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



Métodos basados en el análisis de la función de onda: análisis de poblaciones de Mulliken.

Para un sistema a capa cerrada de 2N electrones, la densidad electrónica ρ(r) en un punto es

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\sum_{i=1}^{N} \left|\phi_i(\mathbf{r})\right|^2$$

donde N es el número de orbitales moleculares Ψ_i ocupados. Teniendo en cuenta que los orbitales moleculares se expresan como combinación lineal de K funciones de base,

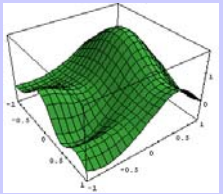
$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^{K} c_{i\mu}\chi_\mu$$

la densidad electrónica vendrá dada por

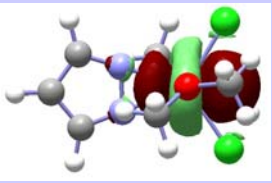
$$\rho(\mathbf{r}) = 2\sum_{i=1}^{N}\sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} c_{i\mu}c_{i\nu}\chi_\mu(\mathbf{r})\chi_\nu(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} P_{\mu\nu}\chi_\mu(\mathbf{r})\chi_\nu(\mathbf{r})$$

donde $P_{\mu\nu}$ son los elementos de la matriz densidad

R. S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO [Single Bond]MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies J. Chem. Phys. 23, 1841 (1955)



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



Si se integra ρ(r) a todo el espacio electrónico se obtiene

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} P_{\mu\nu}\int \chi_\mu(\mathbf{r})\chi_\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} P_{\mu\nu}\left\langle \chi_\mu(\mathbf{r})\middle|\chi_\nu(\mathbf{r})\right\rangle$$

$$= \sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$$

$$= 2N$$

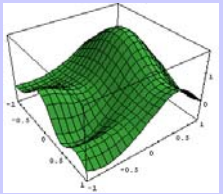
2N número de electrones

donde $S_{\mu\nu}$ son los elementos de la matriz densidad.

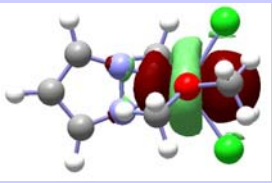
Los elementos diagonales de la matriz de densidad $P_{\nu\nu}$ corresponde a la función χ_ν, y, por tanto, la densidad electrónica está centrada en el núcleo asociado a este orbital. Sin embargo, los elementos no diagonales $P_{\nu\mu}$ corresponden a orbitales que están centrados en distintos átomos. Mulliken propuso distribuir la población asociada a estos elementos a partes iguales entre las dos funciones. De esta forma, la población total asociada a una función χ_ν se define de la siguiente manera:

$$\rho_\mu = P_{\mu\mu}\underbrace{S_{\mu\mu}}_{=1} + \sum_{\mu=\nu}^{K} P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$$

=1 base normalizada



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



De acuerdo con este criterio de reparto de la densidad electrónica, la población atómica total sobre un átomo *A* se obtiene sumando todas las poblaciones que de las funciones centradas en A. Es decir,

$$\rho_A = \sum_{\mu \in A}^{K} \rho_\mu$$

con lo que la carga neta del átomo viene dada por $Z_A - q_A$.

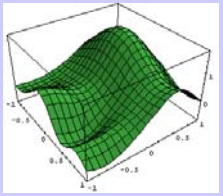
$$q_A = Z_A - \rho_A$$

Finalmente, Mulliken define el orden de enlace como

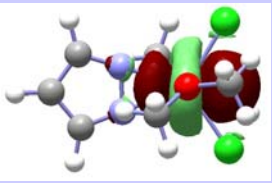
$$BO_{A\text{-}B} = \sum_{\alpha \in A}^{AO} \sum_{\beta \in B}^{AO} (PS)_{\alpha\beta} (PS)_{\beta\alpha}$$

La distribución de cargas así obtenida es arbitraria y debe tomarse con una cierta precaución, ya que en algunos casos puede dar lugar a distribuciones de carga erróneas, incoherentes con el momento dipolar del sistema.

Uno de los problemas que se ha observado con las cargas de Mulliken es su sensibilidad a los cargas atómicas a pequeños cambios en la base y que sobrestima el carácter covalente de los enlaces.

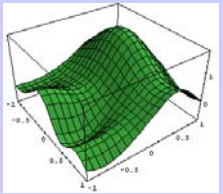


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

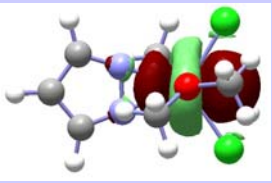


Las limitaciones del método se pueden ilustrar observando las variaciones de la cargas del átomo de litio obtenidas para el LiF a una distancia r(Li-F) = 155,139 pm –que corresponde a la geometría optimizada a nivel Becke3LYP/6-31G(d) – para distintas bases de Pople.

Población	Base	q(Li, RHF)	q(Li, B3LYP)
Mulliken	STO-3G	+0.227	+0.078
	3-21G	+0.596	+0.421
	6-31G	+0.743	+0.593
	6-31G(d)	+0.660	+0.526
	6-311G(d)	+0.691	+0.558
	6-311+G(d)	+0.687	+0.616
	6-311+G(3df)	+0.750	+0.675
NPA	6-311+G(3df)	+0.977	+0.963



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



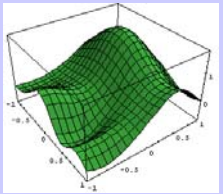
POP = None, Minimal, Regular, Full

None. No imprime datos de los orbitales y no hace análisis de poblaciones.

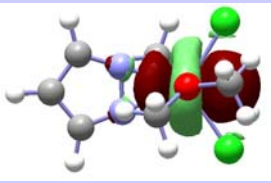
Minimal. Imprime las cargas atómicas totales. Opción por defecto para cualquier trabajo excepto cuando se utiliza la opción Guess=Only.

Regular. Imprime los orbitales HOMO-5 a HOMO y LUMO a LUMO-5, la matriz de densidad y un análisis de poblaciones completo de Mulliken.

Full. Como regular pero incluye todos los orbitales.

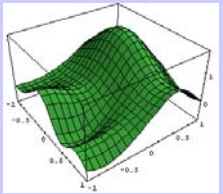


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

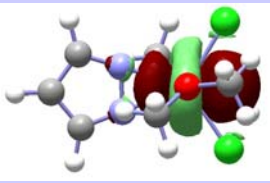


POP = Full

```
%chk=h2co.chk
#T RHF/STO-3G scf=tight Pop= full

SP RHF/STO-3G formaldehido

0 1
C1
O2 1 R1
H3 1 R2 2 A1
H4 1 R2 2 A1 3 D1

R1 = 1.20
R2 = 1.00
A1 = 120.0
D1 = 180.0
```



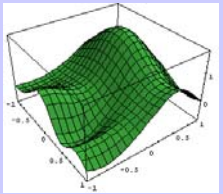
Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



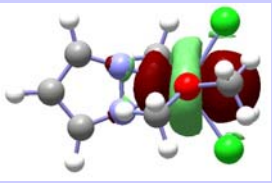
POP = Full (output)

```
*******************************************************************

           Population analysis using the SCF density.

*******************************************************************

Orbital symmetries:
      Occupied  (A1) (A1) (A1) (A1) (B2) (A1) (B1) (B2)
      Virtual   (B1) (A1) (B2) (A1)
The electronic state is 1-A1.
Alpha  occ. eigenvalues --  -20.31855 -11.12549  -1.35246  -0.84118  -0.67810
Alpha  occ. eigenvalues --   -0.55403  -0.45487  -0.36513
Alpha virt. eigenvalues --    0.28347   0.74291   0.86374   0.92541
    Molecular Orbital Coefficients
                           1         2         3         4         5
                       (A1)--O   (A1)--O   (A1)--O   (A1)--O   (B2)--O
    EIGENVALUES --   -20.31855 -11.12549  -1.35246  -0.84118  -0.67810
  1 1   C  1S          0.00053   0.99240  -0.12790  -0.18448   0.00000
  2        2S         -0.00769   0.03534   0.27932   0.54247   0.00000
  3        2PX         0.00000   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000
  4        2PY         0.00000   0.00000   0.00000   0.00000   0.54620
  5        2PZ        -0.00643   0.00012   0.15643  -0.24637   0.00000
  6 2   O  1S          0.99425   0.00010  -0.21733   0.10063   0.00000
  7        2S          0.02629  -0.00597   0.75666  -0.42985   0.00000
  8        2PX         0.00000   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000
  9        2PY         0.00000   0.00000   0.00000   0.00000   0.38958
 10        2PZ        -0.00586   0.00162  -0.17641  -0.13861   0.00000
 11 3   H  1S          0.00033  -0.00754   0.03912   0.27024   0.30407
 12 4   H  1S          0.00033  -0.00754   0.03912   0.27024  -0.30407
```

orbitales



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

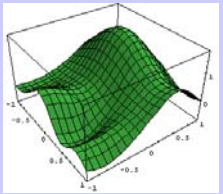


POP = Full (output)

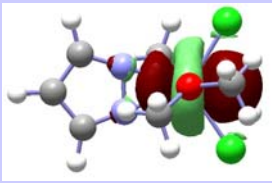
```
DENSITY MATRIX.
                           1        2        3        4        5
  1 1   C  1S          2.07296
  2        2S         -0.20978   0.77535
  3        2PX         0.00000   0.00000   0.77597
  4        2PY         0.00000   0.00000   0.00000   0.65214
  5        2PZ         0.02010  -0.07490   0.00000   0.00000   0.56125
  6 2   O  1S          0.01296  -0.00465   0.00000   0.00000  -0.04523
  7        2S         -0.01073  -0.16637   0.00000   0.00000  -0.00586
  8        2PX         0.00000   0.00000   0.82130   0.00000   0.00000
  9        2PY         0.00000   0.00000   0.00000   0.12506   0.00000
 10        2PZ         0.14786  -0.41234   0.00000   0.00000  -0.59632
 11 3   H  1S         -0.11475   0.28089   0.00000   0.44328  -0.24614
 12 4   H  1S         -0.11475   0.28089   0.00000  -0.44328  -0.24614
                           6        7        8        9       10
  6 2   O  1S          2.11034
  7        2S         -0.46203   2.04355
  8        2PX         0.00000   0.00000   0.86928
  9        2PY         0.00000   0.00000   0.00000   1.93156
 10        2PZ        -0.09564   0.55998   0.00000   0.00000   1.05129
 11 3   H  1S          0.01077  -0.02754   0.00000  -0.36505   0.10653
 12 4   H  1S          0.01077  -0.02754   0.00000   0.36505   0.10653
                          11       12
 11 3   H  1S          0.59685
 12 4   H  1S         -0.21815   0.59685
```

Matriz densidad

$$P_{\lambda\sigma} = 2\sum_{i=1}^{n} c_{\lambda i} \cdot c_{\sigma i}$$



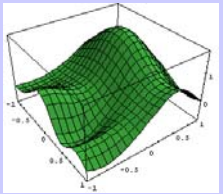
Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



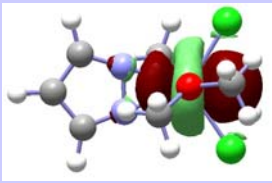
POP = Full (output)

```
 Full Mulliken population analysis:
                           1         2         3         4         5
   1 1   C  1S          2.07296
   2        2S         -0.05210   0.77535
   3        2PX         0.00000   0.00000   0.77597
   4        2PY         0.00000   0.00000   0.00000   0.65214
   5        2PZ         0.00000   0.00000   0.00000   0.00000   0.56125
   6 2   O  1S          0.00000  -0.00018   0.00000   0.00000  -0.00289
   7        2S         -0.00041  -0.06163   0.00000   0.00000  -0.00263
   8        2PX         0.00000   0.00000   0.17737   0.00000   0.00000
   9        2PY         0.00000   0.00000   0.00000   0.02701   0.00000
  10        2PZ        -0.00935   0.13421   0.00000   0.00000   0.18704
  11 3   H  1S         -0.00882   0.15270   0.00000   0.19042   0.06105
  12 4   H  1S         -0.00882   0.15270   0.00000   0.19042   0.06105
                           6         7         8         9        10
   6 2   O  1S          2.11034
   7        2S         -0.10936   2.04355
   8        2PX         0.00000   0.00000   0.86928
   9        2PY         0.00000   0.00000   0.00000   1.93156
  10        2PZ         0.00000   0.00000   0.00000   0.00000   1.05129
  11 3   H  1S          0.00007  -0.00252   0.00000  -0.01648  -0.00944
  12 4   H  1S          0.00007  -0.00252   0.00000  -0.01648  -0.00944
                          11        12
  11 3   H  1S          0.59685
  12 4   H  1S         -0.03975   0.59685
```

Análisis de Mulliken



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



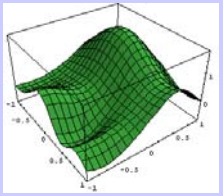
POP = Full (output)

```
 Gross orbital populations:
                           1
   1 1   C  1S          1.99347
   2        2S          1.10105
   3        2PX         0.95335
   4        2PY         1.05999
   5        2PZ         0.86486
   6 2   O  1S          1.99805
   7        2S          1.86448
   8        2PX         1.04665
   9        2PY         1.92561
  10        2PZ         1.34431
  11 3   H  1S          0.92408
  12 4   H  1S          0.92408
          Condensed to atoms (all electrons):
 Mulliken atomic charges:
              1
     1  C    0.027275
     2  O   -0.179111
     3  H    0.075918
     4  H    0.075918
 Sum of Mulliken charges=   0.00000
 Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:
              1
     1  C    0.179111
     2  O   -0.179111
     3  H    0.000000
     4  H    0.000000
 Sum of Mulliken charges=   0.00000
```

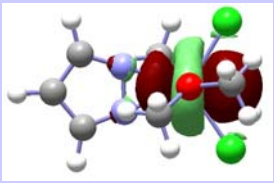
$$\rho_\mu = P_{\mu\mu}\underbrace{S_{\mu\mu}} + \sum_{\mu=\nu}^{K} P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$$

$$\rho_A = \sum_{\mu \in A}^{K} \rho_\mu$$

$$q_A = Z_A - \rho_A$$



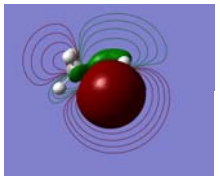
Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

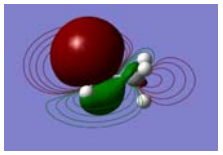


Métodos basados en el análisis de la función de onda: Natural Population Analisis.

El análisis NBO se basa en un procedimiento para transformar los orbitales canónicos en términos de funciones de onda localizadas que corresponden a un centro (*lone pairs*) y dos centros (enlaces) tal y como se observarían en una estructura de Lewis.

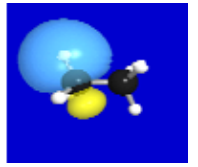
En el análisis NBO, los orbítales de la base se transforman mediante orbitales atómico naturales (NAOs) y orbitales naturales híbridos (NHOs) en orbitales de enlace naturales (NBOs). Estos orbitales se corresponden con las estructuras de Lewis donde los enlaces de dos centros y los electrones no enlazantes están localizados.



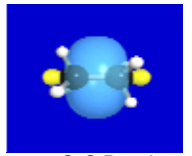


AOs → NAOs → NBOs → CMOs

NHOs NLMOs

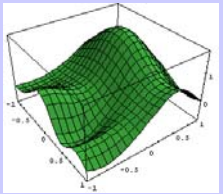


C-H Bond

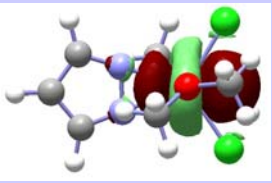


C-C Bond

A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinholt, Chem. Rev., 88 (1988), 899
F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, 2005.

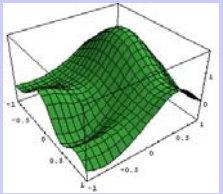


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

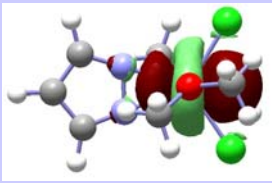


POP = npa Realiza la parte de análisis de poblaciones atómicas del NBO

```
%chk=h2conbo.chk
#T RHF/STO-3G scf=tight Pop= nbo

SP RHF/STO-3G formaldehido

0 1
C1
O2 1 R1
H3 1 R2 2 A1
H4 1 R2 2 A1 3 D1

R1 = 1.20
R2 = 1.00
A1 = 120.0
D1 = 180.0
```



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

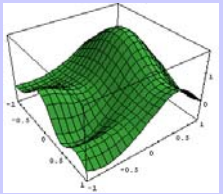


POP = npa (output)

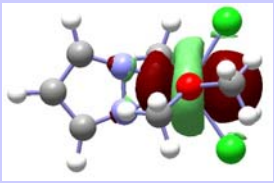
```
*****************************Gaussian NBO Version 3.1*****************************
         N A T U R A L   A T O M I C   O R B I T A L   A N D
       N A T U R A L   B O N D   O R B I T A L   A N A L Y S I S
*****************************Gaussian NBO Version 3.1*****************************
     /RESON  / : Allow strongly delocalized NBO set

Analyzing the SCF density

Job title: SP RHF/STO-3G formaldehido

Storage needed:       510 in NPA (   6291389 available)

NATURAL POPULATIONS:  Natural atomic orbital occupancies

  NAO  Atom  No  lang   Type(AO)    Occupancy      Energy
-----------------------------------------------------------
    1    C    1  S      Cor( 1S)     1.99998     -11.03450
    2    C    1  S      Val( 2S)     1.02772      -0.19638
    3    C    1  px     Val( 2p)     0.94291      -0.06462
    4    C    1  py     Val( 2p)     1.02485       0.08781
    5    C    1  pz     Val( 2p)     0.87312       0.12526

    6    O    2  S      Cor( 1S)     1.99999     -20.14926
    7    O    2  S      Val( 2S)     1.78613      -1.08795
    8    O    2  px     Val( 2p)     1.05709      -0.10678
    9    O    2  py     Val( 2p)     1.93326      -0.38957
   10    O    2  pz     Val( 2p)     1.38577      -0.16264

   11    H    3  S      Val( 1S)     0.98458       0.05217

   12    H    4  S      Val( 1S)     0.98458       0.05217
```

Tabla de los NAO.

Para cada uno de los 12 NAO indica el átomo al que esta asociado, el tipo de orbital de acuerdo con su número cuántico l (*s, px, etc.)*, el tipo de orbital (core, valence, or Rydberg), la ocupación del orbital (número de electrones o población natural) y su energía en Hartree.



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



POP = npa (output)

Summary of Natural Population Analysis:

Atom	No	Natural Charge	Natural Population: Core	Valence	Rydberg	Total
C	1	0.13142	1.99998	3.86860	0.00000	5.86858
O	2	-0.16225	1.99999	6.16226	0.00000	8.16225
H	3	0.01542	0.00000	0.98458	0.00000	0.98458
H	4	0.01542	0.00000	0.98458	0.00000	0.98458
* Total *		0.00000	3.99997	12.00003	0.00000	16.00000

Tabla de las cargas atómicas naturales.

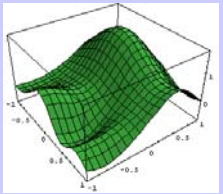
Resume la distribución de cargas atómicas calculada a partir de las ocupaciones de los distintos orbitales. A continuación sigue un resumen de la ocupación de los NPA de cada tipo en cada átomo. El total debe igualar al número de electrones del sistema.

Natural Population			
Core	3.99997	(99.9993% of	4)
Valence	12.00003	(100.0002% of	12)
Natural Minimal Basis	16.00000	(100.0000% of	16)
Natural Rydberg Basis	0.00000	(0.0000% of	16)

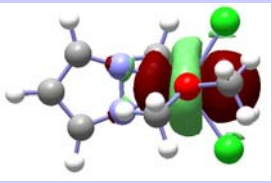
Atom	No	Natural Electron Configuration
C	1	[core]2S(1.03)2p(2.84)
O	2	[core]2S(1.79)2p(4.38)
H	3	1S(0.98)
H	4	1S(0.98)

Las poblaciones naturales se expresan como una configuración efectiva de los electrones de valencia (Natural Electron Configuration) para cada átomo. Aunque las ocupaciones de los átomos no son números enteros en el entorno molecular, estas configuraciones se aproximan a estados atómicos ideales en los que pueden observarse configuraciones excitadas.

Por ejemplo, el átomo de carbono presenta una configuración electrónica $1s^2 2s^1 p^{2.8}$ (o idealmente sp^3).

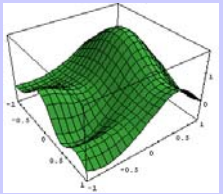


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

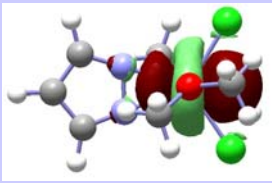


POP = nbo Realiza la parte de análisis de poblaciones NBO completo

```
%chk=h2conbo.chk
#T RHF/STO-3G scf=tight Pop= nbo

SP RHF/STO-3G formaldehido

0 1
C1
O2 1 R1
H3 1 R2 2 A1
H4 1 R2 2 A1 3 D1

R1 = 1.20
R2 = 1.00
A1 = 120.0
D1 = 180.0
```



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



POP = nbo (output)

```
 ****************************Gaussian NBO Version 3.1****************************
          N A T U R A L   A T O M I C   O R B I T A L   A N D
       N A T U R A L   B O N D   O R B I T A L   A N A L Y S I S
 ****************************Gaussian NBO Version 3.1****************************

...

 NATURAL POPULATIONS:  Natural atomic orbital occupancies

...

 NATURAL BOND ORBITAL ANALYSIS:
```

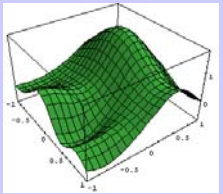
La siguiente parte del fichero informa sobre los detalles de la búsqueda de una estructura de Lewis que ajuste la descripción de las NBO.

Cycle	Occ. Thresh.	Occupancies Lewis	Occupancies Non-Lewis	Lewis Structure CR	BD	3C	LP	Low occ (L)	High occ (NL)	Dev
1(1)	1.90	15.92956	0.07044	2	4	0	2	0	0	0.03

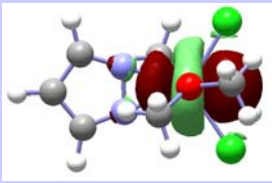
```
 Structure accepted: No low occupancy Lewis orbitals

 ------------------------------------------------------
   Core                 3.99997 ( 99.999% of   4)
   Valence Lewis       11.92959 ( 99.413% of  12)
  ==================  ============================
   Total Lewis         15.92956 ( 99.560% of  16)
  ------------------------------------------------------
   Valence non-Lewis    0.07044 (  0.440% of  16)
   Rydberg non-Lewis    0.00000 (  0.000% of  16)
  ==================  ============================
   Total non-Lewis      0.07044 (  0.440% of  16)
 ------------------------------------------------------
```

Normalmente, la estructura de Lewis optima se alcanza en una iteración.

La tabla resume una serie de datos para cada ciclo: (1) el nivel de ocupación mínimo para dar por adecuada una estructura, (2) la distribuciín de la población entre los orbitales NBO de tipo Lewis y no-Lewis, y la distribución de los electrones entre NBO de tipo *core* (CR), *enlace de dos centros* (BD), *enlace de tres centros* (3C) y par no enlazante (LP) y otros orbitales, y la desviación máxima (Dev) del orden de enlace del nominal estimado para la estructura de Lewis (*NAO Wiberg bond index*) .Si Dev >0.1 se inicia la busqueda de estruturas de Lewis alternativas que describan mejor la distribución de los electrones.



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



POP = nbo (output)

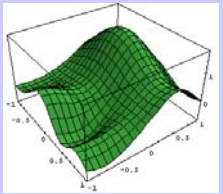
```
 ****************************Gaussian NBO Version 3.1****************************
          N A T U R A L   A T O M I C   O R B I T A L   A N D
       N A T U R A L   B O N D   O R B I T A L   A N A L Y S I S
 ****************************Gaussian NBO Version 3.1****************************

...

 NATURAL POPULATIONS:  Natural atomic orbital occupancies

...

 NATURAL BOND ORBITAL ANALYSIS:
```

Cycle	Occ. Thresh.	Occupancies: Lewis	Occupancies: Non-Lewis	Lewis Structure: CR	BD	3C	LP	Low occ (L)	High occ (NL)	Dev
1(1)	1.90	15.92956	0.07044	2	4	0	2	0	0	0.03

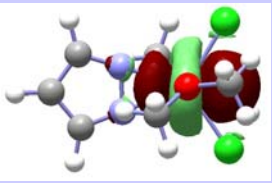
```
 Structure accepted: No low occupancy Lewis orbitals

 ------------------------------------------------------
   Core                 3.99997 ( 99.999% of   4)
   Valence Lewis       11.92959 ( 99.413% of  12)
  ==================  ============================
   Total Lewis         15.92956 ( 99.560% of  16)
  ------------------------------------------------------
   Valence non-Lewis    0.07044 (  0.440% of  16)
   Rydberg non-Lewis    0.00000 (  0.000% of  16)
  ==================  ============================
   Total non-Lewis      0.07044 (  0.440% of  16)
 ------------------------------------------------------
```

A continuación sigue una distribución detallada de las ocupaciones en las capas de core, valencia y Rydrberg.

Este resultado muestra la calidad de la descripción de las distribución de electrones en términos de la fracción de esta explicada por la estructura de Lewis (99,4 % en este caso). La tabla también proporciona la importancia relativa de orbitales de valencia no-Lewis y Rydberg en la desviación de la estructura localizada de Lewis.



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



```
      (Occupancy)   Bond orbital/ Coefficients/ Hybrids
-------------------------------------------------------------------------------
    1. (1.99952) BD ( 1) C   1 - O   2
              ( 41.36%)   0.6432* C   1 s( 31.77%)p 2.15( 68.23%)
                                        0.0000  0.5637  0.0000  0.0000  0.8260
              ( 58.64%)   0.7657* O   2 s( 25.78%)p 2.88( 74.22%)
                                        0.0000  0.5077  0.0000  0.0000 -0.8615
    2. (2.00000) BD ( 2) C   1 - O   2
              ( 47.15%)   0.6866* C   1 s(  0.00%)p 1.00(100.00%)
                                        0.0000  0.0000  1.0000  0.0000  0.0000
              ( 52.85%)   0.7270* O   2 s(  0.00%)p 1.00(100.00%)
                                        0.0000  0.0000  1.0000  0.0000  0.0000
    3. (1.99881) BD ( 1) C   1 - H   3
              ( 51.64%)   0.7186* C   1 s( 34.11%)p 1.93( 65.89%)
                                        0.0000  0.5841  0.0000  0.7071 -0.3986
              ( 48.36%)   0.6954* H   3 s(100.00%)
                                        1.0000
    4. (1.99881) BD ( 1) C   1 - H   4
              ( 51.64%)   0.7186* C   1 s( 34.11%)p 1.93( 65.89%)
                                        0.0000  0.5841  0.0000 -0.7071 -0.3986
              ( 48.36%)   0.6954* H   4 s(100.00%)
                                        1.0000
    5. (1.99998) CR ( 1) C   1           s(100.00%)
                                        1.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
    6. (1.99999) CR ( 1) O   2           s(100.00%)
                                        1.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
    7. (1.99918) LP ( 1) O   2           s( 74.22%)p 0.35( 25.78%)
                                        0.0000  0.8615  0.0000  0.0000  0.5077
    8. (1.93326) LP ( 2) O   2           s(  0.00%)p 1.00(100.00%)
                                        0.0000  0.0000  0.0000  1.0000  0.0000
    9. (0.00074) BD*( 1) C   1 - O   2
              ( 58.64%)   0.7657* C   1 s( 31.77%)p 2.15( 68.23%)
                                        0.0000  0.5637  0.0000  0.0000  0.8260
              ( 41.36%)  -0.6432* O   2 s( 25.78%)p 2.88( 74.22%)
                                        0.0000  0.5077  0.0000  0.0000 -0.8615
   10. (0.00000) BD*( 2) C   1 - O   2
              ( 52.85%)   0.7270* C   1 s(  0.00%)p 1.00(100.00%)
              ( 47.15%)  -0.6866* O   2 s(  0.00%)p 1.00(100.00%)
   11. (0.03485) BD*( 1) C   1 - H   3
              ( 48.36%)   0.6954* C   1 s( 34.11%)p 1.93( 65.89%)
                                        0.0000 -0.5841  0.0000 -0.7071  0.3986
              ( 51.64%)  -0.7186* H   3 s(100.00%)
                                       -1.0000
   12. (0.03485) BD*( 1) C   1 - H   4
              ( 48.36%)   0.6954* C   1 s( 34.11%)p 1.93( 65.89%)
                                        0.0000 -0.5841  0.0000  0.7071  0.3986
              ( 51.64%)  -0.7186* H   4 s(100.00%)
                                       -1.0000
```

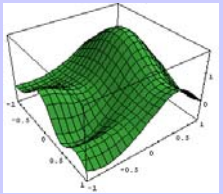
Tipos: **BD** enlace dos centros, **CR** core y **LP** lone pair de un centro, **RY*** orbital de Rydberg NL-NBO, **BD*** orbital antienlazante NL-NBO.

Después se describen los distintos NBO, incluyendo su ocupación y las contribuciones de los distintos OA.

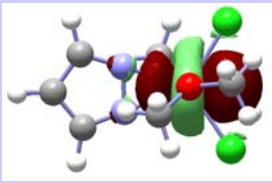
Observe que los orbitales no están ordenados en energías.

Así, el orbital 1 describe el enlace σ(C-O) que presenta una composición 0.6432 $C(sp^{2.15})$ + 0.7657 $O(sp^{2.88})$, y con una localización del 41.36% en el átomo de C y un 58.64% en el átomo de O.

Además, los orbitales 7 y 8 describen orbitales LP del oxígeno (con carácter $sp^{0.35}$ y p_y puro).



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

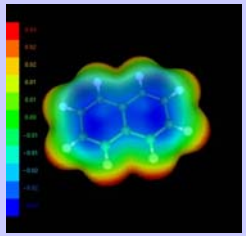


```
NHO Directionality and "Bond Bending" (deviations from line of nuclear centers)

       [Thresholds for printing:  angular deviation  >  1.0 degree]
                                  hybrid p-character > 25.0%
                                  orbital occupancy  >  0.10e

                           Line of Centers        Hybrid 1             Hybrid 2
                           ---------------  -------------------   ------------------
             NBO             Theta   Phi    Theta   Phi    Dev    Theta   Phi    Dev
==============================================================================================
  2. BD (   2) C   1 - O   2     0.0     0.0    90.0    0.0  90.0     90.0    0.0  90.0
  7. LP (   1) O   2             --      --      0.0    0.0   --       --     --    --
  8. LP (   2) O   2             --      --     90.0   90.0   --       --     --    --

Second Order Perturbation Theory Analysis of Fock Matrix in NBO Basis

    Threshold for printing:   0.50 kcal/mol

                                                                      E(2)  E(j)-E(i) F(i,j)
        Donor NBO (i)                     Acceptor NBO (j)          kcal/mol   a.u.    a.u.
==============================================================================================

within unit  1
  8. LP (   2) O   2              / 11. BD*(   1) C   1 - H   3          27.92    1.17    0.163
  8. LP (   2) O   2              / 12. BD*(   1) C   1 - H   4          27.92    1.17    0.163


Natural Bond Orbitals (Summary):

                                                                    Principal Delocalizations
          NBO                          Occupancy    Energy   (geminal,vicinal,remote)
==============================================================================================
Molecular unit  1  (CH2O)
  1. BD (   1) C   1 - O   2          1.99952    -1.12879
  2. BD (   2) C   1 - O   2          2.00000    -0.45487
  3. BD (   1) C   1 - H   3          1.99881    -0.75611
  4. BD (   1) C   1 - H   4          1.99881    -0.75611
  5. CR (   1) C   1                  1.99998   -11.03450
  6. CR (   1) O   2                  1.99999   -20.14932
  7. LP (   1) O   2                  1.99918    -0.97509
  8. LP (   2) O   2                  1.93326    -0.38957  11(v),12(v)
  9. BD*(   1) C   1 - O   2          0.00074     0.92244
 10. BD*(   2) C   1 - O   2          0.00000     0.28347
 11. BD*(   1) C   1 - H   3          0.03485     0.78208
 12. BD*(   1) C   1 - H   4          0.03485     0.78208
      -------------------------------
            Total Lewis   15.92956  ( 99.5597%)
      Valence non-Lewis    0.07044  (  0.4403%)
      Rydberg non-Lewis    0.00000  (  0.0000%)
      -------------------------------
          Total unit  1   16.00000  (100.0000%)
         Charge unit  1    0.00000
```

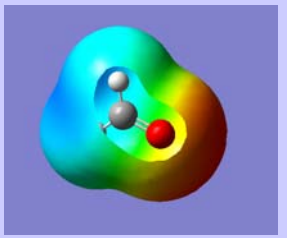
Estimación de las interacciones 'dador- acceptor' (bond-antibond) entre los orbitales NBO.

El análisis se ejecuta estudiando todas las pobibles interacciones entre los orbitales ocupados y vacios, estimando su importancia energéitca con la teoría de pertubaciones de segundo orden. Ya que estas interacciones reducen la ocupación de los orbitales localizados NBO, y suponen una separación de la estructura ideal de Lewis, a estas correccónes se les denominan correcciones de delocalización de la estructura natural de Lewis de orden cero.

En este ejemplo se observa una importante contribución de las interaciones entre el orbital NBO 8 (LP) con los orbitales antienlazantes σ^*(C-H).



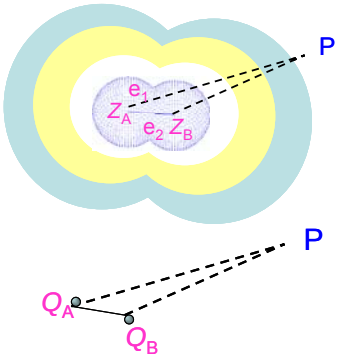
Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



Métodos basados en el ajuste del potencial electrostático de la molécula.

El potencial molecular electrostático (MEP) se define como la fuerza que actúa sobre una carga de prueba positiva (un protón) en un punto p(x,y,z) en las proximidades de la molécula, y generado por el conjunto de núcleos y electrones de la molécula.

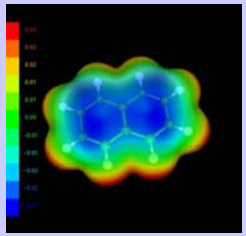
$$V(r) = \sum_{A}^{nuclei} \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \int \frac{|\Psi(r_i)|^2}{|r - r_i|} d\tau$$



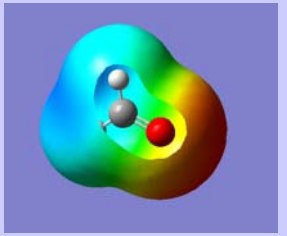
En el cálculo la carga de prueba no afecta a la distribución de carga (no describe efectos de polarización) pero sigue siendo una buena referencia para describir la reactividad hacia reactivos con carga positiva o negativa.

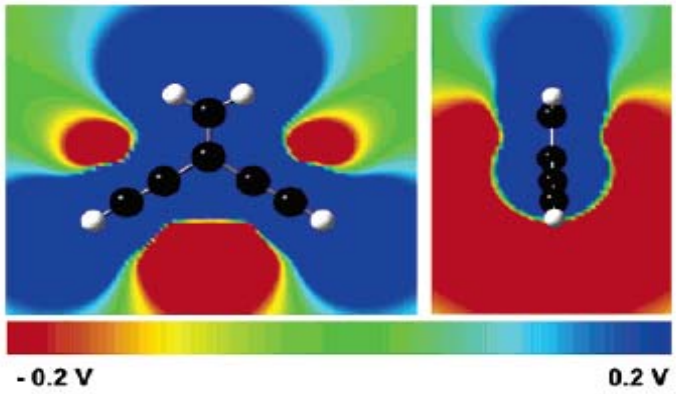
Un valor negativo del potencial indica una atracción del protón hacia zonas donde se concentra la densidad electrónica de la molécula (pare de electrones, enlaces π, etc).

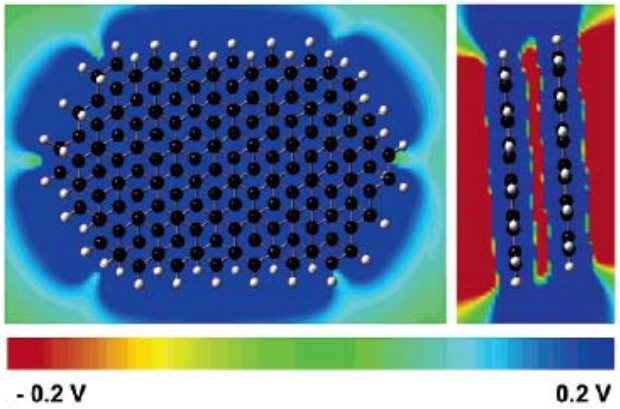
Un valor positivo corresponde a la respulsión de los protones por los núcleos atómicos en las regiones de baja densidad electrónica donde la carga de los núcleos esta parcialmente apantallada.

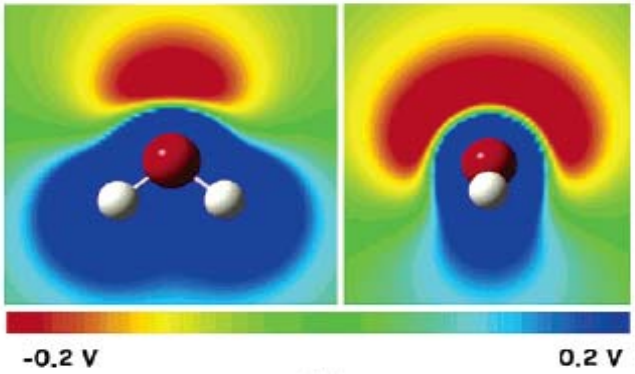


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

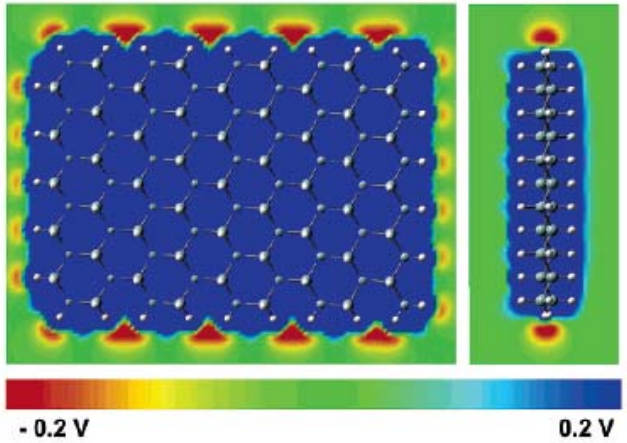




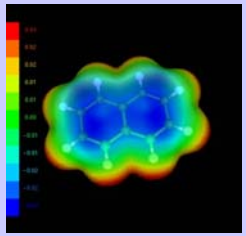




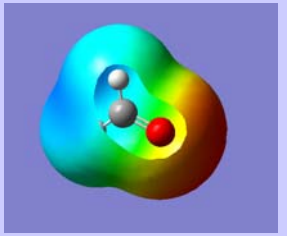
(b)



N. L. Rangel and J. M. Seminario, *J. Phys. Chem. A* 2006, *110*, 12298.



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



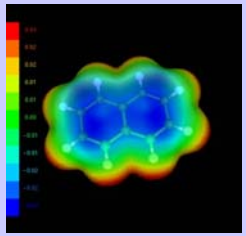
Para representar el potencial electrostático, consideramos que el potencial electrostático puede expresarse como una suma de términos de potencial de Coulomb con una carga puntual efectiva Q_i centrada en un átomo con coordenadas τ_i

$$V_{ESP}(r) = \sum_{i=1}^{N_{atom}} \frac{Q_i}{|r - \tau_i|}$$

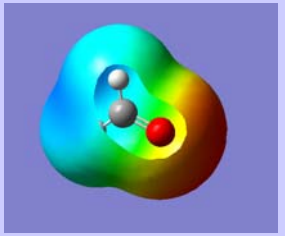
Los valores de las cargas Q_i se determinan mediante un ajuste de mínimos cuadrados con la restricción de que

$$\sum_i Q_i = Q_{tot}$$

$$\chi^2 = \sum_{p=1}^{N_p} \left(V(\mathbf{r_p}) - V_{ESP}(\mathbf{r_p}) \right)^2 - \lambda \left(Q_{tot} - \sum_{i=1}^{N_{atoms}} Q_i \right)$$



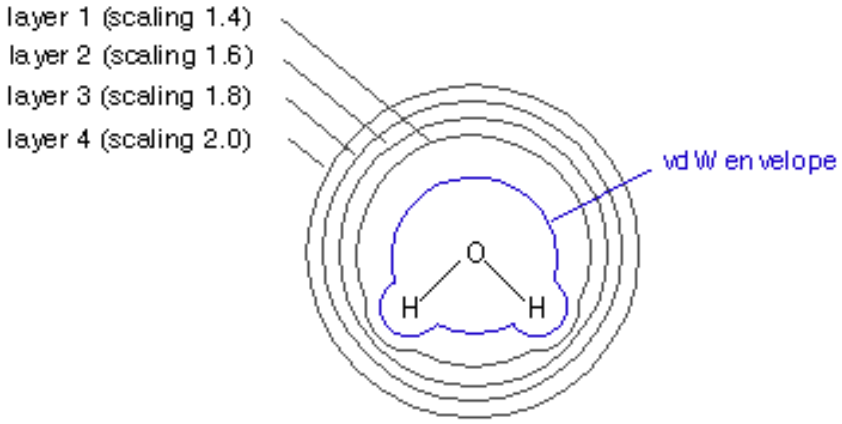
Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

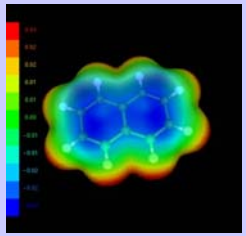


Método MK .

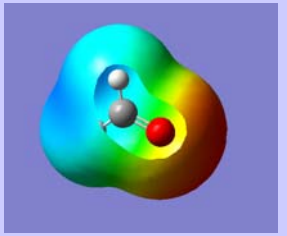
En el método Merz-Singh-Kollman (MK o MSK) las cargas se ajustan reproduciendo el potencial molecular electrostático en un conjunto de puntos alrededor de la molécula. En la primera parte del procedimiento se calcula el MEP en una series de mallas de puntos que corresponden a la superposición de esferas alrededor de las esferas de Van der Waals de cada átomo. Los puntos dentro del volumen de Van der Waals se descartan.

Los mejores resultados se obtienen cuando el muestreo del MEP no incluye puntos muy próximos a la superficie de Van der Waals y para incluir este efecto, en los cálculos se escalan los radios de van der Waals con el factor 1,4. El método MK por defecto incluye también las superficies asosciadas a los radios de Van der Waals escalados por los factores 1,6, 1,8 y 2,0. Tanto el número de puntos, como el número y radio de las esferas de Van der Walls puede modificarla el usuario utilizando las opciones de Gaussian adecuadas



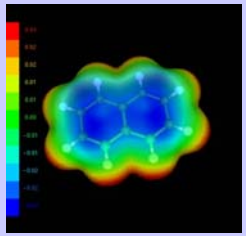


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

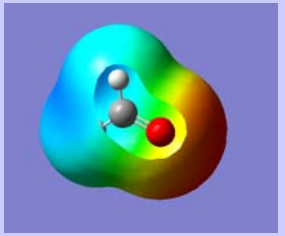


POP = MK

```
%chk=..\h2o.chk
#P Becke3LYP/6-31G(d) pop=MK scf=(direct,tight)

B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) MK charges for water (C2v structure)

0  1
O1
H2  1  r2
H3  1  r2  2  a3

r2=0.96874547
a3=103.6515355
```

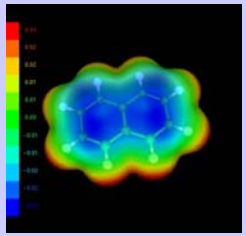


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

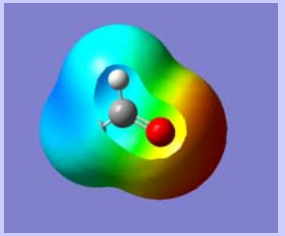


POP = MK (.out)

```
(Enter C:\G03W\l602.exe)
 Merz-Kollman atomic radii used.
********************************************************************

            Electrostatic Properties Using The SCF Density

 ********************************************************************

       Atomic Center    1 is at   0.000000  0.000000  0.119748
       Atomic Center    2 is at   0.000000  0.761565 -0.478990
       Atomic Center    3 is at   0.000000 -0.761565 -0.478990
     289 points will be used for fitting atomic charges
 Fitting point charges to eletrostatic potential
 Charges from ESP fit, RMS=   0.00251 RRMS=   0.11327:
 Charge=   0.00000 Dipole=     0.0000     0.0000    -2.1465 Tot=     2.1465
              1
     1  O   -0.746390
     2  H    0.373195
     3  H    0.373195
 ----------------------------------------------------------------
```

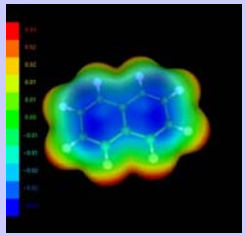


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

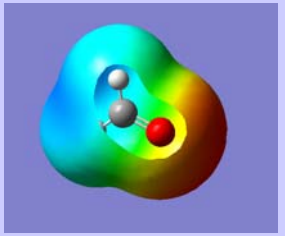


Para ilustrar las predicciones de este método, la carga del átomo de oxígeno estimada utilizando la geometría experimental r(O-H) = 95.72 pm, a(H-O-H) = 104,52.
A diferencia del método de Mulliken, las cargas calculadas con el método MK muestran una pequeña dependencia con el nivel de teoría y a la base. Más aun, si se utilizan bases correlacionadas los valores de las cargas son muy similares tanto si se utilizada el métdo HF como B3LYP.

Nivel de teoría	MK	Mulliken
HF/STO-3G	-0.616	-0.366
HF/3-21G	-0.873	-0.728
HF/6-31G(d)	-0.807	-0.866
HF/6-311+G(2d,2p)	-0.752	-0.471
HF/cc-pVDZ	-0.746	-0.305
HF/cc-pVTZ	-0.738	-0.483
HF/cc-pVQZ	-0.732	-0.526
Becke3LYP/cc-pVDZ	-0.694	-0.255
Becke3LYP/cc-pVTZ	-0.700	-0.432
Becke3LYP/cc-pVQZ	-0.695	-0.487

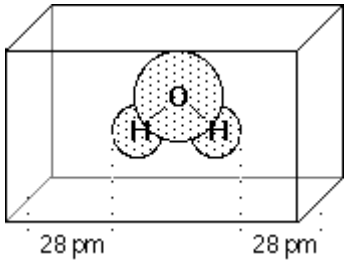


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

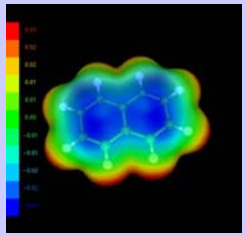


Método CHELPG .

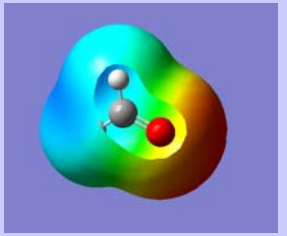
En el método CHELPG (= **CH**arges from **EL**ectrostatic **P**otentials using a **G**rid based method), las cargas se ajustan para reproducir el MEP en un conjunto de puntos alrededor de la molécula. Como primer paso del proceso de ajuste, se calcula la MEP en una malla de puntos distribuidos regularmente sobre la superficie de un cubo, con un espaciado entre puntos de 3,0 pm. Las dimensiones del cubo se eligen de modo que el cubo este centrado en la molécula, y haya una distancia de 28 pm entre la molécula y la superficie del cubo. Todos los puntos que queden dentro de la superficie de Van der Waals se descartan del proceso de ajuste..



Breneman and Wiberg , J. Comp. Chem. 11 (1990) 361

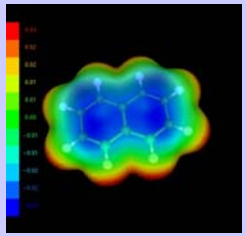


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

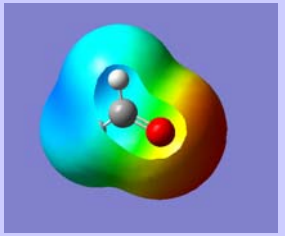


POP = CHELPG

```
%chk=..\h2o.chk
#P Becke3LYP/6-31G(d) pop=chelpg scf=(direct,tight)

B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) MK charges for water (C2v structure)

0  1
O1
H2  1  r2
H3  1  r2  2  a3

r2=0.96874547
a3=103.6515355
```

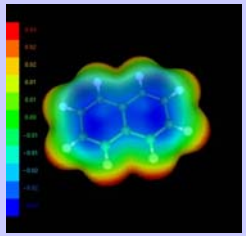


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

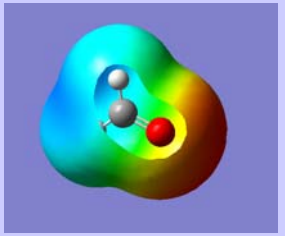


POP = CHELPG (.out)

```
 (Enter C:\G03W\l602.exe)
  Breneman (CHELPG) radii used.
  Generate Potential Derived Charges using the Breneman model, NDens= 1.
  Grid spacing= 0.300 Box extension= 2.800
  NStep X,Y,Z=   20     25     22   Total possible points=       11000
  Number of Points to Fit=    4004
  ***************************************************************
            Electrostatic Properties Using The SCF Density
  ***************************************************************
       Atomic Center    1 is at   0.000000  0.000000  0.119748
       Atomic Center    2 is at   0.000000  0.761565 -0.478990
       Atomic Center    3 is at   0.000000 -0.761565 -0.478990
    4004 points will be used for fitting atomic charges
  Fitting point charges to eletrostatic potential
  Charges from ESP fit, RMS=   0.00263 RRMS=   0.12037:
  Charge=   0.00000 Dipole=     0.0000     0.0000    -2.1426 Tot=     2.1426
              1
     1  O   -0.745038
     2  H    0.372519
     3  H    0.372519
  ----------------------------------------------------------------
```

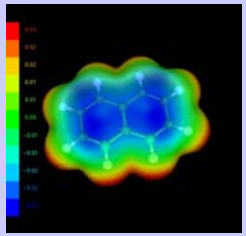


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

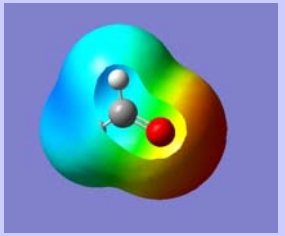


Para ilustrar las predicciones de este método, la carga del átomo de oxígeno estimada utilizando la geometría experimental r(O-H) = 95.72 pm, a(H-O-H) = 104,52.
A diferencia del método de Mulliken, las cargas calculadas con el método MK muestran una pequeña dependencia con el nivel de teoría y a la base. Más aun, si se utilizan bases correlacionadas los valores de las cargas son muy similares tanto si se utilizada el métOdo HF como B3LYP.
Por otra parte, este método no da buenos resultados con bases pequeñas (STO-3G, 3-21G)

Nivel de teoría	CHELPG	Mulliken
HF/STO-3G	-0.617	-0.366
HF/3-21G	-0.873	-0.728
HF/6-31G(d)	-0.807	-0.866
HF/6-311+G(2d,1p)	-0.750	-0.471
HF/cc-pVDZ	-0.747	-0.305
HF/cc-pVTZ	-0.738	-0.483
HF/cc-pVQZ	-0.731	-0.526
Becke3LYP/cc-pVDZ	-0.694	-0.255
Becke3LYP/cc-pVTZ	-0.700	-0.432
Becke3LYP/cc-pVQZ	-0.693	-0.487



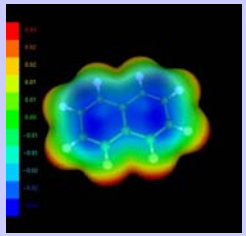
Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



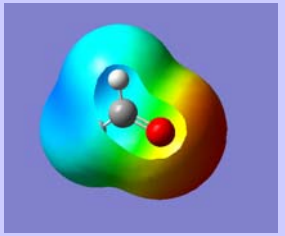
POP = CHELPG

Las cargas derivadas en el ajuste pueden no reproducir el momento dipolar de la molécula. Este puede introducirse como una restricción adicional en el ajuste.

```
%chk=..\h2o.chk
#P Becke3LYP/6-31G(d) pop=(chelpg,dipole) scf=(direct,tight)

B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) MK charges for water (C2v structure)

0  1
O1
H2  1  r2
H3  1  r2  2  a3

r2=0.96874547
a3=103.6515355
```

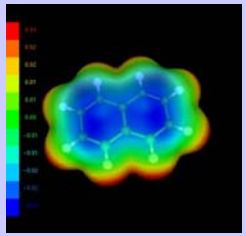


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

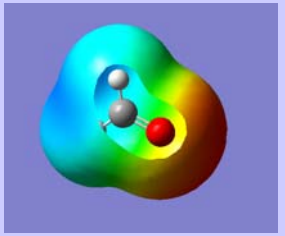


POP = CHELPG (.out)

```
 (Enter C:\G03W\l602.exe)
  Breneman (CHELPG) radii used.
  Generate Potential Derived Charges using the Breneman model, NDens= 1.
  Grid spacing= 0.300 Box extension= 2.800
  NStep X,Y,Z=   20     25     22   Total possible points=       11000
  Number of Points to Fit=    4004
  ***************************************************************
            Electrostatic Properties Using The SCF Density
  ***************************************************************
       Atomic Center    1 is at   0.000000  0.000000  0.119748
       Atomic Center    2 is at   0.000000  0.761565 -0.478990
       Atomic Center    3 is at   0.000000 -0.761565 -0.478990
     4004 points will be used for fitting atomic charges
  Fitting point charges to eletrostatic potential
  The dipole moment will be constrained to the correct value
  Charges from ESP fit, RMS=   0.00267 RRMS=   0.12235:
  Charge=   0.00000 Dipole=     0.0000     0.0000    -2.0954 Tot=     2.0954
              1
     1  O   -0.728607
     2  H    0.364304
     3  H    0.364304
  ----------------------------------------------------------------
```

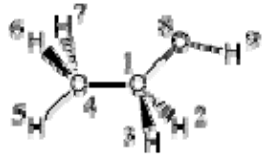


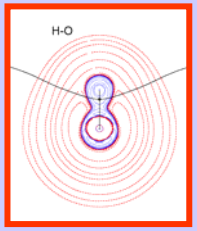
Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



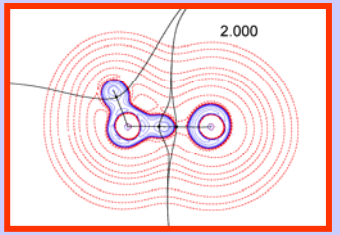
Una de las limitaciones de los métodos basados en el ajuste de la MEP se produce en el tratamiento de moléculas de gran tamaño en las que los átomos más internos se localizan lejos de los puntos donde se evalúa el MEP. En estos casos, las variaciones de la carga de los átomos más internos no afectan apreciablemente al ajuste y los resultados pueden ser poco fiables. Así, las cargas atómicas pueden depender apreciablemente de la conformación molecular. Valores representativos de las cargas atómicas pueden estimarse a partir de un valor promedio de los obtenidos para distintos confórmeros.

En el caso del metanol, por ejemplo, las variaciones entre las conformaciones **A**(C_s) y **B**(C_1) pueden alcanzar el 30% de la carga estimada de algunos átomos.



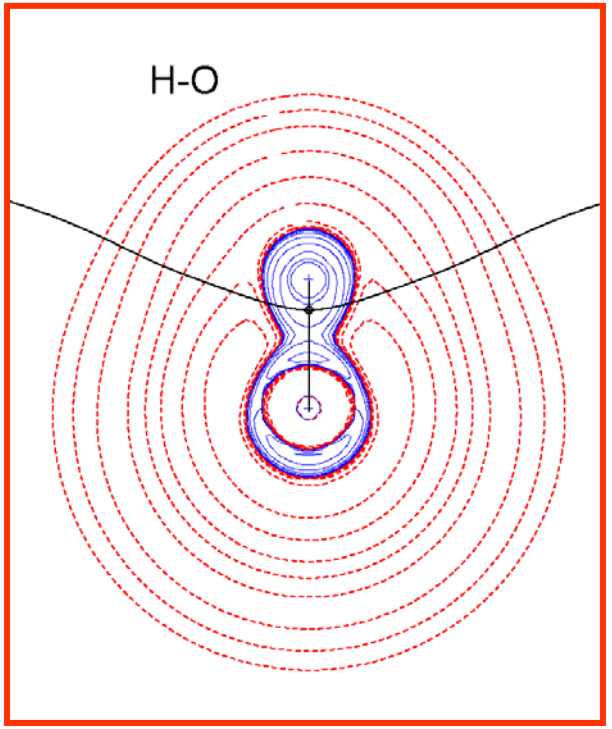


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

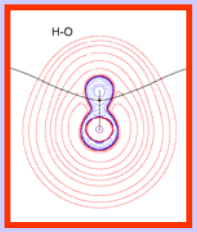


Métodos basados en la densidad electrónica (Atoms In Molecules).

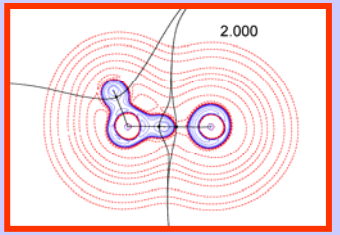
Método basado en la topología de la función de densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$.



Paul Popelier, Atoms in molecules: an introduction, Prentice Hall, 2000
R. F. Bader, Atoms in molecules: a quantum theory, Oxford University Press, 2003.
http://www.chemistry.mcmaster.ca/bader/aim/



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

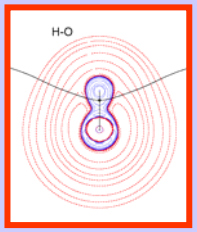


AIM = CHARGES

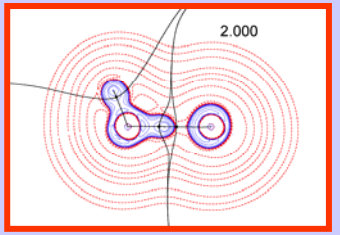
Para invocar el método AIM se utiliza la palabra clave AIM. Con la opción AIM=charges se realiza un análisis básico para derivar cargas.

Un análisis completo puede realizarse con la opción AIM=all.

```
%chk=h2conbo631gdp.chk
#T RHF/6-31G(d,p) scf=tight AIM=charges

SP RHF/6-31G(d,p) formaldehido

0 1
C1
O2 1 R1
H3 1 R2 2 A1
H4 1 R2 2 A1 3 D1

R1 = 1.20
R2 = 1.00
A1 = 120.0
D1 = 180.0
```

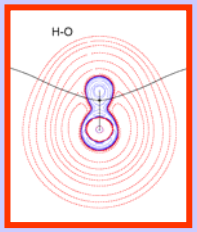


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

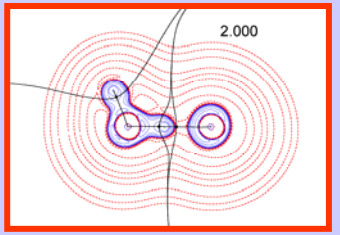


AIM = CHARGES (out)

```
*****************************************************************************

       Properties of atoms in molecules using the SCF density.

*****************************************************************************


I. ATTRACTORS

-------------------------------------------------------------------------------
Attr.     Cartesian Coordinates          Nucleus               Density
         X          Y          Z       (Distance)        Total         Spin
-------------------------------------------------------------------------------
  1   0.000000   0.000000  -1.015725  C  (0.000003)   0.11837E+03   0.00000E+00
  2   0.000000   0.000000   1.251933  O  (0.000010)   0.29086E+03   0.00000E+00
  3   0.000000   1.593984  -1.937489  H  (0.048432)   0.50194E+00   0.00000E+00
  4   0.000000  -1.593984  -1.937489  H  (0.048432)   0.50194E+00   0.00000E+00
-------------------------------------------------------------------------------


II. CRITICAL POINTS ON ATTRACTOR INTERACTION LINES

-------------------------------------------------------------------------------
Line  Attractors       Cartesian Coordinates                  Density
         A   B        X          Y          Z            Total         Spin
-------------------------------------------------------------------------------
   1     2   1     0.000000   0.000000  -0.279089     0.41724E+00   0.00000E+00
   2     3   1     0.000000   0.975114  -1.590690     0.36043E+00   0.00000E+00
   3     4   1     0.000000  -0.975114  -1.590690     0.36043E+00   0.00000E+00
-------------------------------------------------------------------------------
```

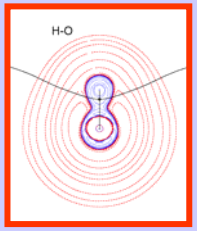


Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.

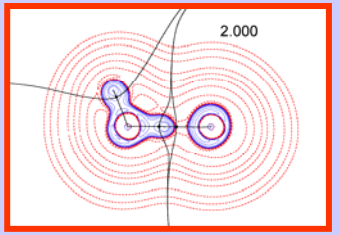


AIM = CHARGES (out)

```
-------------------------------------------------------------------------------
Line        Density     Ellipticity      Hessian eigenvalues and eigenvectors
           Laplacian                      Eig          X          Y          Z
-------------------------------------------------------------------------------
   1       0.6905E+00    0.7379E-01   -0.1191E+01   0.00000   1.00000   0.00000
                                      -0.1109E+01   1.00000   0.00000   0.00000
                                       0.2990E+01   0.00000   0.00000  -1.00000
   2      -0.1755E+01    0.1732E-04   -0.1050E+01   0.00000  -0.49711  -0.86769
                                      -0.1050E+01   1.00000   0.00000   0.00000
                                       0.3457E+00   0.00000  -0.86769   0.49711
   3      -0.1755E+01    0.1732E-04   -0.1050E+01   0.00000   0.49711  -0.86769
                                      -0.1050E+01   1.00000   0.00000   0.00000
                                       0.3457E+00   0.00000   0.86769   0.49711
-------------------------------------------------------------------------------

-------------------------------------------------------------------------------
Line  Buckling  Distance to attractor A    Distance to attractor B   Angle dev.
                 Arc     Line    Differ.    Arc     Line    Differ.   A     B
-------------------------------------------------------------------------------
   1   0.0000  1.53102  1.53102  0.00000  0.73664  0.73664  0.00000  0.00  0.00
   2   0.0096  0.70943  0.70942  0.00001  1.13202  1.13200  0.00001  1.20  0.41
   3   0.0096  0.70943  0.70942  0.00001  1.13202  1.13200  0.00001  1.20  0.41
-------------------------------------------------------------------------------

  4 attractors -   3 bond point(s) +   0 ring point(s) -   0 cage point(s) = 1

...
```



Gaussian 03.
Análisis de poblaciones.



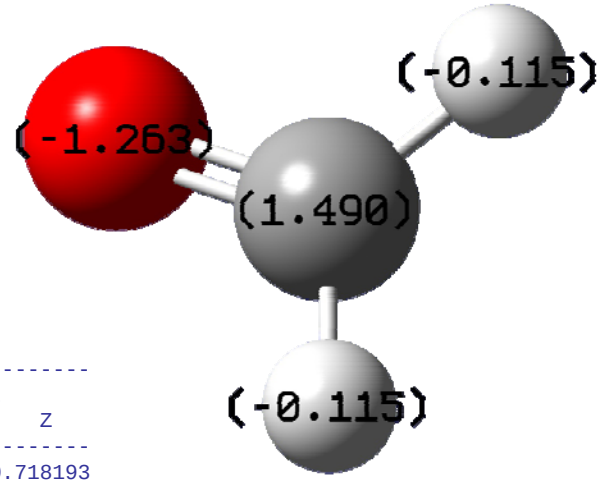
AIM = CHARGES (out)

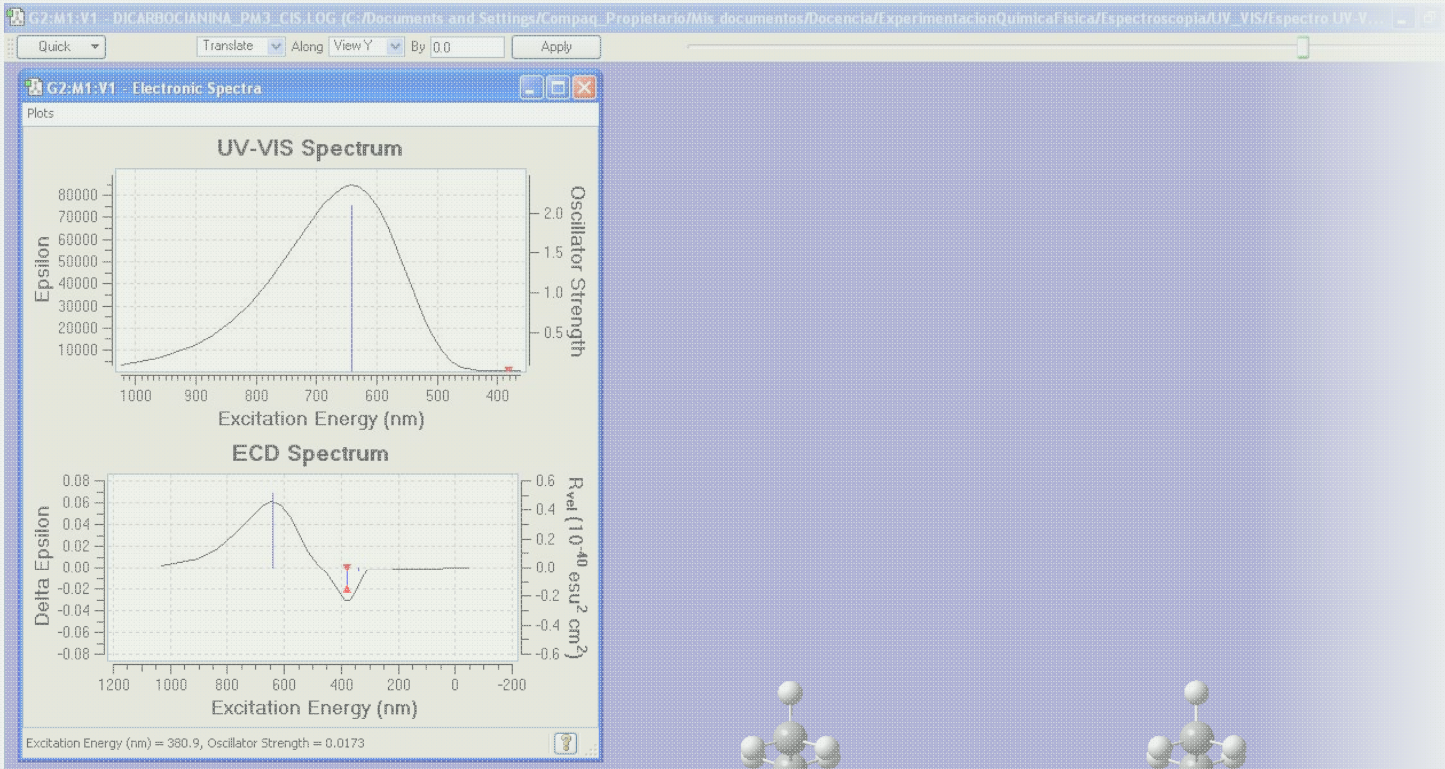
III. PROPERTIES OF ATTRACTORS

Attr.	Number of electrons total	spin	Charge
1	4.510083	0.000000	1.489917
2	9.263313	0.000000	-1.263313
3	1.114791	0.000000	-0.114791
4	1.114791	0.000000	-0.114791
Total	16.002979	0.000000	-0.002979

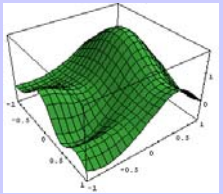
Attr.	Kinetic energy G	K	L	X	Dipole moment Y	Z
1	0.369860E+02	0.369874E+02	0.138E-02	0.000006	0.000000	0.718193
2	0.753979E+02	0.753944E+02	-0.346E-02	0.000006	0.000000	0.699096
3	0.756445E+00	0.756415E+00	-0.296E-04	0.000000	-0.074306	0.065060
4	0.756445E+00	0.756415E+00	-0.296E-04	0.000000	0.074306	0.065060
Total	0.113897E+03	0.113895E+03	-0.215E-02	0.000000	0.000000	1.547410

Attr.	Traceless quadrupole moment XX	YY	ZZ	XY	XZ	YZ
1	-1.374456	0.352017	1.022440	0.000000	0.000000	0.000000
2	-0.217966	0.097944	0.120022	0.000000	0.000000	0.000000
3	-0.316301	0.298338	0.017963	0.000000	0.000000	-0.082552
4	-0.316301	0.298338	0.017963	0.000000	0.000000	0.082552
Total	-2.225024	1.046637	1.178387	0.000000	0.000000	0.000000

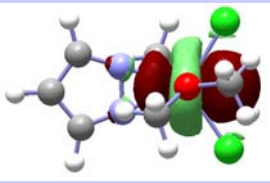




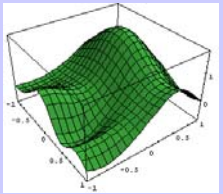
Gaussian 03. Estados electrónicos excitados .



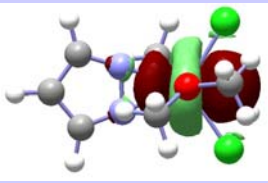
Estados excitados.
Gaussian 03.



```
%Chk=c2ho_es
#P RCIS/6-31+G(D) Test

Formaldehyde (C2V) Vertical Excited States

0,1
C
O,1,AB
H,1,AH,2,HAB
H,1,AH,2,HAB,3,180.

AB=1.18429
AH=1.09169
HAB=122.13658

--Link1--
%Chk=c2ho_es
%NoSave
# RCIS(Root=1,Read)/6-31+G(D) Guess=Read Opt Freq Test Geom=AllCheck
```



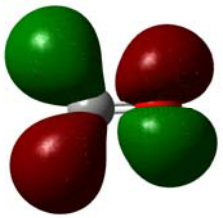
Estados excitados.
Gaussian 03.



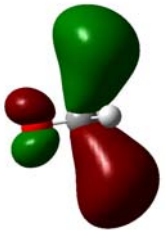
```
Excitation energies and oscillator strengths:
```

Multiplicidad y simetría — Energía de la transición — Fuerza del oscilador

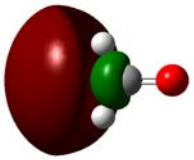
```
Excited State   1:   Singlet-A2     4.7282 eV  262.22 nm  f=0.0000
      8 ->  9         0.51059
      8 -> 13         0.45471
      8 -> 17         0.14148
This state for optimization and/or second-order correction.
Total Energy, E(CIS) =  -113.697386193
Copying the excited state density for this state as the 1-particle
   RhoCI density.

Excited State   2:   Singlet-B2     8.8305 eV  140.41 nm  f=0.0273
      8 -> 10         0.63905
      8 -> 11        -0.25389
      8 -> 18         0.11389

Excited State   3:   Singlet-B2     9.5206 eV  130.23 nm  f=0.0555
      8 -> 10         0.26128
      8 -> 11         0.63162
      8 -> 18        -0.13313
```



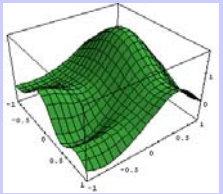
HOMO



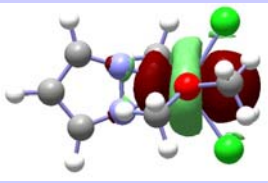
LUMO-9



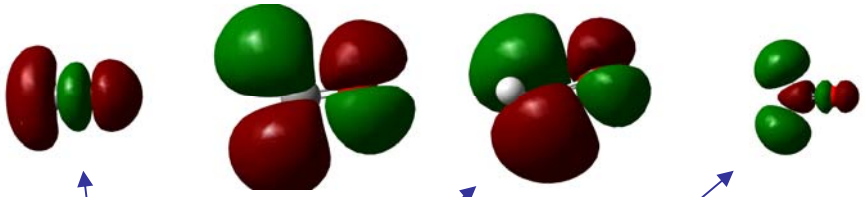
LUMO-10



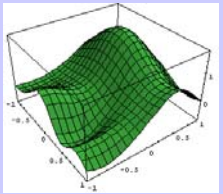
Estados excitados.
Gaussian 03.



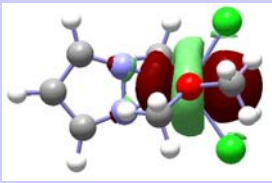
```
%Chk=c2ho_es
#P ZINDO Test

Formaldehyde (C2V) Vertical Excited States

0,1
C
O,1,AB
H,1,AH,2,HAB
H,1,AH,2,HAB,3,180.

AB=1.18429
AH=1.09169
HAB=122.13658
```



```
Excitation energies and oscillator strengths:

 Excited State   1:   Singlet-A2     3.1889 eV  388.80 nm  f=0.0000
      6 ->  7         0.70668
 This state for optimization and/or second-order correction.
 Total Energy, E(CIS) =  -18.8207351832
 Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI
density.

 Excited State   2:   Singlet-B2     8.1323 eV  152.46 nm  f=0.0270
      6 ->  8         0.70337

 Excited State   3:   Singlet-B1     8.8717 eV  139.75 nm  f=0.0181
      4 ->  7         0.70631
```

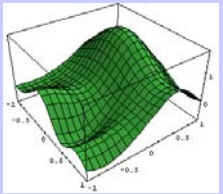


Estados excitados.
Gaussian 03.

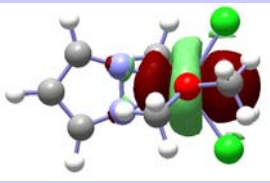


```
%Chk=c2ho_es
#T TD-HF/6-31+G(D) Test

Formaldehyde (C2V) Vertical Excited States

0,1
C
O,1,AB
H,1,AH,2,HAB
H,1,AH,2,HAB,3,180.

AB=1.18429
AH=1.09169
HAB=122.13658
```

```
 Excited State   1:   Singlet-A2     4.5657 eV  271.55 nm
f=0.0000
       8 ->  9         0.49183
       8 -> 13         0.43657
       8 -> 17         0.13670
 This state for optimization and/or second-order
correction.
 Copying the excited state density for this state as the
1-particle RhoCI density.

 Excited State   2:   Singlet-B2     8.8227 eV  140.53 nm
f=0.0256
       8 -> 10         0.63646
       8 -> 11        -0.25155
       8 -> 18         0.11191

 Excited State   3:   Singlet-B2     9.5102 eV  130.37 nm
f=0.0537
       8 -> 10         0.25725
       8 -> 11         0.62973
       8 -> 18        -0.13153
```

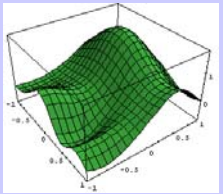


Estados excitados.
Gaussian 03.

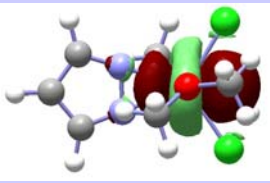


```
%Chk=c2ho_es
#T TD-B3LYP/6-31+G(D) Test

Formaldehyde (C2V) Vertical Excited States

0,1
C
O,1,AB
H,1,AH,2,HAB
H,1,AH,2,HAB,3,180.

AB=1.18429
AH=1.09169
HAB=122.13658
```

```
 Excitation energies and oscillator strengths:

 Excited State   1:   Singlet-A2     4.1283 eV  300.33 nm
f=0.0000
       8 ->  9         0.68234
 This state for optimization and/or second-order
correction.
 Copying the excited state density for this state as the
1-particle RhoCI density.

 Excited State   2:   Singlet-B2     6.8803 eV  180.20 nm
f=0.0303
       8 -> 10         0.70104

 Excited State   3:   Singlet-B2     7.6316 eV  162.46 nm
f=0.0268
       8 -> 11         0.70151
```



Estados excitados.
Gaussian 03.



```
%Chk=c2ho_es
#T TD-B3LYP/6-31+G(D) Test

Formaldehyde (C2V) Vertical Excited States

0,1
C
O,1,AB
H,1,AH,2,HAB
H,1,AH,2,HAB,3,180.

AB=1.18429
AH=1.09169
HAB=122.13658
```

```
 Excitation energies and oscillator strengths:

 Excited State   1:   Singlet-A2     4.1283 eV  300.33 nm
f=0.0000
       8 ->  9         0.68234
 This state for optimization and/or second-order
correction.
 Copying the excited state density for this state as the
1-particle RhoCI density.

 Excited State   2:   Singlet-B2     6.8803 eV  180.20 nm
f=0.0303
       8 -> 10         0.70104

 Excited State   3:   Singlet-B2     7.6316 eV  162.46 nm
f=0.0268
       8 -> 11         0.70151
```