

Apunte de Química Computacional

Verónica Ferraresi Curotto

-2011-



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN

FUNDAMENTOS DE LA TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR

1. Mecánica cuántica y la función de onda
2. El operador Hamiltoniano
 - 2.1 Características generales
 - 2.2 El principio variacional
 - 2.3 La aproximación de Born-Oppenheimer
3. La antisimetría: El principio de exclusión de Pauli
 - 3.1 Orbitales de espín y orbitales espaciales
 - 3.2 Productos de Hartree
 - 3.3 Determinantes de Slater
4. La aproximación de Hartree-Fock
 - 4.1 Las ecuaciones de Hartree-Fock
 - 4.2 Operador coulombico y operador de intercambio
 - 4.3 El operador de Fock
5. Las ecuaciones de Roothaan
 - 5.1 Funciones de base de tipo Slater y gaussianas
 - 5.2. Clasificación de las funciones de base
 - 5.2.1. Conjuntos de base de tipo Pople
Funciones de base STO-NG
Conjuntos de base $k-nlmG$
 - 5.2.2. Conjuntos de base consistentes con la correlación

TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

1. Primeras aproximaciones
2. Fundamentación
 - 2.1 El teorema de existencia de Hohenberg-Kohn
 - 2.2. El teorema variacional de Hohenberg-Kohn
3. Metodología de campo autoconsistente de Kohn-Sham
4. Funcionales de intercambio y correlación
 - 4.1 Aproximación de densidad local
 - 4.2 Funcionales de gradiente corregido e híbridos

BIBLIOGRAFÍA



INTRODUCCIÓN

Si estamos interesados en describir la distribución electrónica en detalle, no hay sustituto para la mecánica cuántica. Los electrones son partículas muy livianas y no pueden ser descriptos correctamente aún cualitativamente por la mecánica clásica. Nos concentraremos en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\Psi = E\Psi$$

Si las soluciones son generadas sin referencia a datos experimentales, los métodos se llaman *ab initio*, del latín *desde el principio*, en contraste con los métodos semiempíricos, que sí utilizan parámetros derivados de estudios experimentales.

Un aporte esencial para resolver la ecuación de Schrödinger es la aproximación de Born-Oppenheimer, donde el acoplamiento entre el movimiento electrónico y el nuclear es despreciado. Esto permite que la parte electrónica se resuelva con las posiciones nucleares como parámetros, y la resultante superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés, *potential energy surface*), constituye la base para resolver el movimiento nuclear. El mayor esfuerzo computacional está en resolver la ecuación de Schrödinger para un conjunto dado de coordenadas nucleares.

La dinámica de un sistema polielectrónico es muy compleja y, consecuentemente, requiere de métodos computacionales elaborados. Una simplificación significativa computacional y conceptualmente hablando, puede hacerse introduciendo *modelos de partículas independientes*, donde el movimiento de un electrón es considerado independiente de la dinámica de todos los otros electrones. En un modelo de partícula independiente las interacciones entre las partículas son aproximadas, ya sea despreciando todas menos la más importante, o teniendo en cuenta todas las interacciones de manera promediada. Dentro de la teoría de estructura electrónica, sólo la opción última tiene una exactitud aceptable, y se le llama *teoría de Hartree-Fock* (HF). En el modelo de HF, se describe cada electrón por un orbital, y la función de onda total está dada por un producto de orbitales. Como los electrones son fermiones indistinguibles (partículas con espín igual a $1/2$), la función de onda debe ser *antisimétrica* (debe cambiar el signo al intercambiar dos electrones), lo que se logra convenientemente arreglando los orbitales en un *determinante de Slater*. El mejor



conjunto de orbitales se determina por el *principio variacional*; esto es, los orbitales HF dan la energía más baja, dentro de la restricción de que la función de onda esté descripta por un determinante de Slater. La forma de un orbital molecular dado describe la probabilidad de encontrar un electrón, donde la atracción a los núcleos y la repulsión promedio a los otros electrones están incluidas. Como los otros electrones están descriptos, a su vez, por sus respectivos orbitales, las ecuaciones de HF dependen de sus propias soluciones, y deben ser resueltas *iterativamente*. Cuando los orbitales moleculares son expandidos en un conjunto de bases, las ecuaciones resultantes pueden ser escritas como un problema matricial de autovalores. El modelo de HF es un punto medio, donde se pueden hacer aproximaciones adicionales, llevando a métodos semiempíricos; o puede ser mejorada agregando determinantes adicionales, generando modelos que pueden converger a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger.

Los *métodos semiempíricos* se derivan del modelo HF, despreciando todas las integrales que involucran más de dos núcleos en la construcción de la matriz de Fock. El éxito de éste tipo de métodos yace en convertir las integrales remanentes en parámetros, y ajustarlos a datos experimentales, especialmente energías moleculares y geometrías. Dichos métodos son computacionalmente mucho menos costosos que el método *ab initio* HF, pero están limitados a sistemas donde los parámetros existen; además, teniendo en cuenta que ya la aproximación de HF tiene exactitud limitada, las aproximaciones que estos métodos realizan, llevarán a modelos más pobres.

La teoría HF sólo tiene en cuenta interacciones promedio electrón-electrón, y consecuentemente desprecia la correlación entre electrones. Los métodos que incluyen la correlación electrónica requieren una función de onda multideterminantal, dado que HF describe la mejor función de onda de un solo determinante. Los métodos multideterminantales son mucho más costosos computacionalmente, pero pueden llevar a resultados que sistemáticamente se acercan a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger. Estos métodos son llamados métodos de correlación electrónica, ellos son: *configuración de interacciones, teoría de perturbaciones, métodos de coupled cluster*, y no serán tratados en este trabajo.

La *teoría del funcional de la densidad* (DFT, por sus siglas en inglés *density functional theory*) es una mejora importante a la teoría HF, donde el efecto de correlación electrónica se modela con una función de la densidad electrónica. La DFT es,



análogamente a HF, un modelo de partícula independiente, pero provee significativamente mejores resultados.

Describiremos aquí estos métodos, despreciando los efectos relativistas.

FUNDAMENTOS DE LA TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR

1. Mecánica cuántica y la función de onda

Los primeros profesionales de la química y la física tenían sospechas de que las reglas que gobiernan los sistemas microscópicos y macroscópicos debían ser diferentes. Luego, en 1900, Max Planck ofreció una propuesta un poco radical que la radiación de cuerpo negro emitida por partículas microscópicas era esencial para reconciliar las grandes diferencias que existían entre los modelos clásicos y los experimentos.

Mientras que el siglo veinte avanzaba, se volvió cada vez más claro que la cuantización era no sólo una característica de la luz, sino también de las partículas fundamentales a partir de las cuales se construye la materia. Electrones ligados a los átomos, en particular, son claramente limitados a energías discretas (comúnmente llamados niveles), como se indica en su espectro ultravioleta y visible. Este fenómeno no tiene correspondencia clásica, ya que en un sistema clásico que obedece a la mecánica newtoniana la energía puede variar continuamente.

A fin de describir sistemas microscópicos, una mecánica diferente fue necesaria. Un candidato prometedor fue la mecánica ondulatoria, dado que las ondas estacionarias son también fenómenos cuantizados. De manera interesante, como fue primero propuesto por de Broglie, la materia puede mostrar también propiedades ondulatorias. Sin embargo, también tiene propiedades de partícula, y para tener en cuenta esta dicotomía nació una nueva mecánica, la mecánica cuántica. El postulado fundamental de la mecánica cuántica es que la llamada función de onda, Ψ , existe para cualquier sistema químico y que operadores adecuados (funciones), actúan sobre Ψ y devuelven las propiedades observables del sistema. En notación matemática,

$$\mathcal{A}\Psi = e\Psi \quad (1)$$



donde \mathcal{G} es un operador y e es un valor escalar para alguna propiedad del sistema. Cuando la ecuación (1) es válida, Ψ se llama función propia y e valor propio, por analogía al álgebra matricial. Es importante destacar que el producto de la función de onda Ψ con su complejo conjugado, $|\Psi^* \Psi|$, tiene unidades de densidad de probabilidad. Para facilitar la notación y como trabajaremos mayormente con funciones de onda reales, no escribiremos el símbolo de complejo conjugado *. Entonces, la probabilidad de que un sistema químico sea encontrado en alguna región del espacio multi-dimensional es igual a la integral sobre esa región del espacio de $|\Psi^2|$.

Este postulado establece ciertas restricciones de lo que constituye una función de onda aceptable. Para una partícula unida, la integral normalizada de $|\Psi^2|$ sobre todo el espacio debe ser la unidad; es decir, la probabilidad de encontrarla en cualquier lugar es uno; que requiere que sea cuadráticamente integrable. Además, Ψ debe ser continua y unívoca.

2. El operador Hamiltoniano

2.1 Características generales

El operador en la ecuación (1) que devuelve la energía del sistema E como autovalor se llama *operador Hamiltoniano*, H , escribimos

$$H\Psi = E\Psi \quad (2)$$

que es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, mostrada anteriormente. La forma típica del operador Hamiltoniano toma en cuenta cinco contribuciones a la energía total del sistema: la energía cinética de los electrones y núcleos, la atracción de los electrones al núcleo y las repulsiones interelectrónicas e internucleares. En situaciones más complicadas deberán agregarse otros términos al Hamiltoniano, por ejemplo en presencia de un campo eléctrico externo, en presencia de un campo magnético, en el caso de acoplamiento espín-órbita significativo en elementos pesados, tomando en cuenta efectos relativistas, etc. A los fines generales, el Hamiltoniano es,



$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_i \sum_A \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (3)$$

donde i y j actúan sobre todos los electrones, A y B actúan sobre los núcleos, \hbar es la constante de Planck dividida por 2π , m_e es la masa del electrón, m_A es la masa del núcleo A , ∇^2 es el operador Laplaciano, e es la carga del electrón, Z es el número atómico, y r es la distancia entre las partículas. El primer término de la ecuación (3) es el operador para la energía cinética de los electrones, el segundo término es el operador para la energía cinética de los núcleos, el tercer término representa la atracción coulombica entre electrones y núcleos, y el cuarto y quinto términos representan la repulsión entre electrones y entre núcleos, respectivamente. Notemos que Ψ es una función de $3n$ coordenadas donde n es el número total de partículas (núcleos y electrones). Si trabajamos en coordenadas cartesianas, el Laplaciano tiene la forma

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (4)$$

Notemos que el operador Hamiltoniano en la ecuación (3) está compuesto por la energía cinética y potencial. Los términos de energía potencial, los últimos tres, aparecen exactamente como aparecen en mecánica clásica. La energía cinética para una partícula mecano-cuántica, sin embargo, se expresa distinto a como se expresa clásicamente:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (5)$$

En general, la ecuación (2) tiene varias funciones propias aceptables Ψ para un sistema químico dado, cada una caracterizada por un autovalor E asociado diferente. Es decir, hay un conjunto completo (tal vez infinito), de Ψ_i con autovalores E_i . Para facilitar su futura manipulación, podemos asumir sin perder generalidades que estas funciones de onda son ortonormales, para un sistema de una partícula donde la función de onda depende sólo de tres coordenadas,



$$\iiint \Psi_i \Psi_j dx dy dz = \delta_{ij} \quad (6)$$

donde δ_{ij} es el delta de Kronecker (igual a uno si $i = j$ e igual a cero de otra manera).

La igualdad ortonormal implica dos cualidades: “ortogonal” significa que la integral en la ecuación (6) es igual a cero si $i \neq j$ y “normal” significa que cuando $i = j$ el valor de la integral es uno. Para facilitar la notación, reemplazaremos las integrales múltiples sobre el espacio cartesiano con una integral simple sobre un elemento de volumen 3n-dimensional dr , de la siguiente manera,

$$\int \Psi_i \Psi_j dr = \delta_{ij} \quad (7)$$

Ahora, considerando el resultado de la Ecuación (2) para una Ψ_i específica, multiplicado por Ψ_j por la izquierda e integrando,

$$\int \Psi_j H \Psi_i dr = \int \Psi_j E_i \Psi_i dr \quad (8)$$

Dado que E es un valor escalar, podemos removerlo fuera de la integral y usar la ecuación (7) para escribir,

$$\int \Psi_j H \Psi_i dr = E_i \delta_{ij} \quad (9)$$

2.2 El principio variacional

El poder de la química cuántica radica en que si se tiene la función de onda molecular, se pueden calcular observables físicos mediante la aplicación del operador adecuado en una manera análoga a la que se muestra en la ecuación (8) con el Hamiltoniano. Sin embargo y lamentablemente, ninguna de estas ecuaciones nos ofrece una receta para obtener el conjunto ortonormal de funciones de onda moleculares. Asumamos por el momento que podemos elegir una función arbitraria, Φ , que es una función apropiada



de las coordenadas electrónicas y nucleares y que el Hamiltoniano operará sobre ella. Dado que definimos el conjunto de funciones de onda moleculares Ψ_i completo (y tal vez infinito), la función Φ debe ser alguna combinación lineal de Ψ_i ,

$$\Phi = \sum_i c_i \Psi_i \quad (10)$$

donde, por supuesto, dado que no conocemos cada Ψ_i , tampoco conocemos los coeficientes c_i . Observemos que la normalidad de Φ impone una restricción a los coeficientes, sin embargo, derivando,

$$\begin{aligned} \int \Phi^2 dr = 1 &= \int \sum_i c_i \Psi_i \sum_j c_j \Psi_j dr \\ &= \sum_{ij} c_i c_j \int \Psi_i \Psi_j dr \\ &= \sum_{ij} c_i c_j \delta_{ij} \\ &= \sum_i c_i^2 \end{aligned} \quad (11)$$

Ahora, consideremos la energía asociada con la función de onda Φ . Multiplicando por la izquierda e integrando como se expuso anteriormente, tenemos,

$$\begin{aligned} \int \Phi H \Phi dr &= \int \left(\sum_i c_i \Psi_i \right) H \left(\sum_j c_j \Psi_j \right) dr \\ &= \sum_{ij} c_i c_j \int \Psi_i H \Psi_j dr \\ &= \sum_{ij} c_i c_j E_j \delta_{ij} \\ &= \sum_i c_i^2 E_i \end{aligned} \quad (12)$$

donde hemos usado la ecuación (9) para simplificar la integral. Entonces, hemos encontrado que la energía asociada con la función de onda genérica Φ se determina a



partir de los coeficientes c_i , que definen cómo el conjunto ortonormal de Ψ_i se combina para formar Φ , y sus energías E_i asociadas. Pero aún no sabemos los valores de *ninguna* de estas cantidades. Sin embargo, tengamos en cuenta lo siguiente, en el conjunto de todas las E_i tiene que existir un valor que sea la menor energía, que llamaremos energía del estado fundamental E_0 .

Combinaremos los resultados de las ecuaciones (11) y (12) para escribir,

$$\int \Phi H \Phi dr - E_0 \int \Phi^2 dr = \sum_i c_i^2 (E_i - E_0) \quad (13)$$

Asumiendo que los coeficientes son números reales, cada término c_i^2 debe ser más grande o igual a cero, como también debe serlo la cantidad $(E_i - E_0)$, debido a la definición de E_0 .

$$\int \Phi H \Phi dr - E_0 \int \Phi^2 dr \geq 0 \quad (14)$$

Que se puede arreglar:

$$\frac{\int \Phi H \Phi dr}{\int \Phi^2 dr} \geq E_0 \quad (15)$$

Observemos que cuando Φ está normalizada, el denominador es igual a 1.

La ecuación (15) tiene implicaciones muy importantes. Si estamos buscando la mejor función de onda que defina el estado fundamental de un sistema, podemos juzgar la calidad de las funciones de onda, que elegiremos arbitrariamente, por sus energías asociadas: *cuánto más baja, mejor*. Este resultado es crítico porque demuestra que no necesitamos construir nuestra función de prueba Φ como una combinación lineal de funciones ortonormales Ψ_i desconocidas. La calidad de nuestra elección estará determinada por cuán bajo es el valor calculado de la integral en la ecuación (15).

2.3 La aproximación de Born-Oppenheimer



La aproximación de Born-Oppenheimer es fundamental para la química cuántica. Dado que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, se mueven lentamente. Entonces, se puede considerar a los electrones moviéndose en un campo de núcleos fijos.

En ésta aproximación, el segundo término de la ecuación (3), la energía cinética de los núcleos puede ser despreciada y el último término de (3), la repulsión entre los núcleos, puede ser considerado constante. Cualquier constante sumada a un operador sólo se suma a los autovalores del operador y no tiene ningún efecto sobre las autofunciones del mismo. Los términos que permanecen en (3) forman el llamado *Hamiltoniano electrónico*, el Hamiltoniano que describe el movimiento de N electrones en el campo de M cargas puntuales:

$$H_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (16)$$

La solución a la ecuación de Schrödinger que involucra el Hamiltoniano electrónico:

$$H_{elec} \Phi_{elec} = E_{elec} \Phi_{elec} \quad (17)$$

Se llama función de onda electrónica:

$$\Phi_{elec} = \Phi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\}) \quad (18)$$

Describe el movimiento de los electrones y depende *explícitamente* de las coordenadas electrónicas, pero depende *paramétricamente* de las coordenadas nucleares, tal como depende la energía electrónica:

$$E_{elec} = E_{elec}(\{R_A\}) \quad (19)$$

Dependencia paramétrica significa que, para diferentes arreglos de las coordenadas nucleares, Φ_{elec} es una función diferente de las coordenadas electrónicas. Las



coordenadas nucleares no aparecen explícitamente en Φ_{elec} . La energía total para un núcleo fijo debe incluir también la repulsión nuclear constante:

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (20)$$

Las ecuaciones (16) a (20) constituyen el *problema electrónico*. Si se resuelve el problema electrónico, es posible resolver un problema para el movimiento del núcleo, bajo las mismas suposiciones que se usaron para formular el problema electrónico. Como los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos, es una aproximación razonable reemplazar en la ecuación (3), las coordenadas electrónicas por sus valores promedio, promediados sobre la función de onda electrónica. Esta operación genera un Hamiltoniano nuclear para el movimiento de los núcleos en el campo promedio de los electrones:

$$\begin{aligned} H_{nucl} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{elec}(\{R_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{R_A\}) \end{aligned} \quad (21)$$

La energía total provee un potencial para el movimiento nuclear. Esta función constituye una *superficie de energía potencial*, como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.

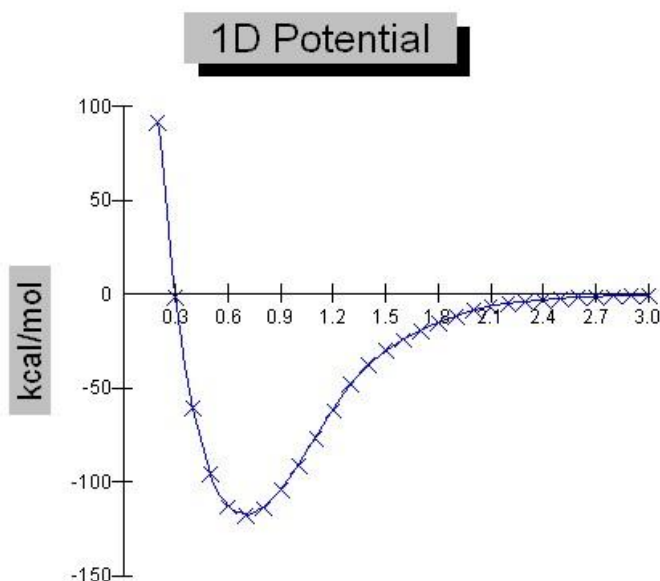


Figura 1 Superficie de energía potencial para la molécula de H₂.

Entonces, los núcleos en la aproximación de Born-Oppenheimer se mueven en una superficie de energía potencial obtenida por medio de la resolución del problema electrónico. Las soluciones a la ecuación de Schrödinger *nuclear*:

$$H_{nucl} \Phi_{nucl} = E \Phi_{nucl} \quad (22)$$

Describen la vibración, rotación y traslación de una molécula:

$$\Phi_{nucl} = \Phi_{nucl}(\{R_A\}) \quad (23)$$

Y E , que es la aproximación Born-Oppenheimer a la energía total de (2), incluye la energía electrónica, vibracional, rotacional y trasnacional. La aproximación correspondiente a la función de onda total de (2), es:

$$\Phi(\{r_i\}; \{R_A\}) = \Phi_{elec}(\{r_i\}; \{R_A\}); \Phi_{nucl}(\{R_A\}) \quad (24)$$



A partir de ahora, no se considera el problema vibracional-rotacional, y sólo abordaremos el problema electrónico solamente, de (16) a (20). Entonces, no dejamos de lado la aclaración de subíndices “elec”, ya que sólo consideraremos funciones de onda electrónicas y Hamiltonianos electrónicos.

3. La antisimetría: El principio de exclusión de Pauli

El Hamiltoniano electrónico de la ecuación (17) depende sólo de las coordenadas espaciales de los electrones. Para describir completamente un electrón es necesario, sin embargo, especificar su *espín*. Esto se hace introduciendo dos funciones de espín, $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$, en el contexto de la teoría no relativista. Estas funciones corresponden a espín *up* y *down*, respectivamente y son funciones de una variable de espín no especificada ω . Desde el punto de vista operacional se necesita solamente especificar que las dos funciones de espín están completas y son ortonormales:

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1 \quad (25a)$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (25b)$$

Y

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 0 \quad (26a)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (26b)$$

En este formalismo un electrón se describe no sólo por sus tres coordenadas espaciales r sino también por su coordenada de espín ω . Se denominan estas cuatro coordenadas por x :

$$x = \{r, \omega\} \quad (27)$$



Entonces, la función de onda para un sistema de N electrones es una función de x_1, x_2, \dots, x_N . Escribimos $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$.

Debido a que el operador Hamiltoniano no hace referencia al espín, haciendo simplemente que la función de onda dependa del espín de la manera que recién expusimos, no es suficiente. Sin embargo, si ponemos la siguiente condición a la función de onda: *Una función de onda polielectrónica debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de la coordenada x para dos electrones cualquiera,*

$$\Phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Phi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (28)$$

Esta condición, llamada a veces el *principio de antisimetría*, es una forma general del principio de exclusión de Pauli. Es un postulado independiente de la mecánica cuántica. De esta manera, la función de onda exacta no sólo tiene que satisfacer la ecuación de Schrödinger, también debe ser antisimétrica en el sentido de la ecuación (28). Como veremos, la condición de antisimetría es fácilmente reforzada utilizando determinantes de Slater.

3.1 Orbitales de espín y orbitales espaciales

Definimos a un *orbital* como la función de onda para una sola partícula, un electrón. Debido a que estamos interesados con la estructura electrónica molecular, usaremos *orbitales moleculares* para las funciones de onda de los electrones en una molécula. Un *orbital espacial* $\psi_i(r)$, es una función del vector posición r y describe la distribución espacial de un electrón tal que $|\psi(r)|^2 dr$ es la probabilidad de encontrar al electrón en el pequeño elemento de volumen dr que rodea a r . Los orbitales espaciales moleculares forman un conjunto ortonormal

$$\int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (29)$$

Si el conjunto de orbitales espaciales $\{\psi_i\}$ estuviera completo, entonces cualquier función arbitraria $f(r)$ puede ser exactamente expandida como



$$f(r) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi(r) \quad (30)$$

donde a_i son coeficientes constantes. En general, el conjunto debería ser infinito para estar completo; sin embargo, en la práctica nunca tendremos disponible conjunto completo, sólo un conjunto finito $\{\psi_i | i=1,2,\dots,K\}$ de K orbitales de ese tipo. Este conjunto finito sólo se extenderá a una cierta región del espacio completo, pero podremos, sin embargo, describir los resultados como “exactos” dentro del sub-espacio abarcado por el conjunto finito de orbitales.

Para describir completamente a un electrón, es necesario especificar su espín. Un conjunto completo para describir el espín de un electrón consiste en las dos funciones ortonormales $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$; es decir, espín $+1/2$ (*up*, en inglés, \uparrow) y espín $-1/2$ (*down*, en inglés \downarrow). En adelante denominaremos estas funciones con sus nombres en inglés (espín *up* y espín *down*). La función de onda para un electrón que describe su distribución espacial y su espín es un *orbital de espín*, $\chi(x)$ donde x indica las coordenadas de espín y las coordenadas espaciales. Para cada orbital espacial $\psi(r)$ se pueden formar dos orbitales de espín diferentes, uno correspondiente a espín *up* y el otro a espín *down*, multiplicando el orbital espacial por las funciones de espín α o β :

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \text{ó} \\ \psi(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (31)$$

Dado un conjunto de K orbitales espaciales $\{\psi_i | i=1,2,\dots,K\}$, se puede formar un conjunto de $2K$ orbitales de espín $\{\chi_i | i=1,2,\dots,2K\}$ de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} \chi_{2i-1}(x) &= \psi_i(r)\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(x) &= \psi_i(r)\beta(\omega) \end{aligned} \quad i=1,2,\dots,K \quad (32)$$

Si los orbitales espaciales son ortonormales, también lo son los orbitales de espín



$$\int dx \chi_i^*(x) \chi_j(x) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (33)$$

3.2 Productos de Hartree

Ahora consideraremos funciones de onda para un conjunto de electrones, funciones de onda N -electrónicas. Antes de considerar la forma de la función de onda exacta para un sistema interaccionando completamente, consideremos un sistema más simple que contenga electrones no interactuantes y un Hamiltoniano de la forma:

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (34)$$

Donde $h(i)$ es el operador que describe la energía cinética y potencial del electrón i . Si despreciamos la repulsión electrón-electrón, entonces el Hamiltoniano electrónico tiene esta forma. Alternativamente, $h(i)$ puede ser un Hamiltoniano efectivo unielectrónico que incluye los efectos de repulsión electrón-electrón de alguna forma promedio.

Ahora, el operador $h(i)$ tendrá un conjunto de funciones propias que podemos hacer que sean un conjunto de orbitales de espín $\{\chi_i\}$,

$$h(i) \chi_j(x_i) = \varepsilon_j \chi_j(x_i) \quad (35)$$

Debido a que H es una suma de Hamiltonianos unielectrónicos, una función de onda que es un simple producto de funciones de onda de orbitales de espín para cada electrón,

$$\Psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) \dots \chi_k(x_N) \quad (36)$$

Es una función propia de H ,

$$H\Psi^{HP} = E\Psi^{HP} \quad (37)$$



Con un valor propio E , que es justamente la suma de las energías orbitales de espín de cada orbital de espín que aparece en Ψ^{HP} ,

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k \quad (38)$$

Dicha función de onda polielectrónica se llama *producto de Hartree*, que describe al electrón uno por el orbital de espín χ_i , el electrón dos por el orbital de espín χ_j , y así sucesivamente.

El producto de Hartree es una función de onda no correlacionada independiente de los electrones debido a que,

$$|\Psi^{HP}(x_1, \dots, x_N)|^2 dx_1 \dots dx_N$$

que es la probabilidad simultánea de encontrar al electrón uno en el elemento de volumen dx_1 centrado a x_1 , al electrón dos en dx_2 , etcétera, es justo igual, por la ecuación (36), al producto de probabilidades,

$$|\chi_i(x_1)|^2 dx_1 |\chi_j(x_2)|^2 dx_2 \dots |\chi_k(x_N)|^2 dx_N$$

La probabilidad de encontrar al electrón uno en un punto dado del espacio es independiente de la posición del electrón dos cuando se usa un producto Hartree. En realidad, el electrón uno y el electrón dos serán repelidos instantáneamente por la interacción coulombica bielectrónica y el electrón uno “evitará” regiones del espacio ocupadas por el electrón dos, de manera que el movimiento de los dos electrones estará explícitamente correlacionada.

Asumiendo electrones independientes y un Hamiltoniano de la forma de la ecuación (34), hay aún una deficiencia básica en el producto de Hartree: no tiene en cuenta la indistinguibilidad de los electrones, pero específicamente distingue al electrón uno ocupando χ_i , al electrón dos ocupando χ_j , etcétera. El principio de antisimetría no distingue entre electrones idénticos y requiere que las funciones de onda electrónicas



sean antisimétricas (cambio de signo), con respecto al intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de dos electrones cualesquiera.

3.3 Determinantes de Slater

Como vimos anteriormente, el producto de Hartree no satisface el principio de antisimetría. Sin embargo, se puede obtener funciones de onda correctamente antisimetrizadas. Consideremos un caso de dos electrones en el cual se ocuparán los orbitales de espín χ_i y χ_j . Si ponemos al electrón uno en χ_i y al electrón dos en χ_j , tenemos

$$\Psi_{12}^{HP}(x_1, x_2) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \quad (39a)$$

Por otro lado, si ponemos al electrón uno en χ_j y al electrón dos en χ_i , obtendremos

$$\Psi_{21}^{HP}(x_1, x_2) = \chi_i(x_2)\chi_j(x_1) \quad (39b)$$

Cada uno de estos productos de Hartree distingue claramente entre electrones; sin embargo, podemos obtener una función de onda que no lo hace, y que satisface la condición del principio de antisimetría, tomando una combinación lineal apropiada de estos dos productos de Hartree,

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2}(\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)) \quad (40)$$

El factor $2^{-1/2}$ es un factor de normalización. El signo menos asegura que $\Psi(x_1, x_2)$ es antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas de los electrones uno y dos. Claramente,

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \quad (41)$$



Por la forma de la ecuación (40), es evidente que la función de onda se desvanece si ambos electrones ocupan el mismo orbital de espín (es decir, si $i=j$). De esta manera, la condición de antisimetría lleva a la expresión usual del principio de exclusión de Pauli que *no más de un electrón puede ocupar un orbital de espín*.

La función de onda antisimétrica de la ecuación (40) puede ser escrita como un determinante:

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) \chi_j(x_2) \end{vmatrix} \quad (42)$$

Y se llama *determinante de Slater*. Para un sistema N -electrónico,

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \cdots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (43)$$

El factor $(N!)^{-1/2}$ es un factor de normalización. Este determinante de Slater tiene N electrones ocupando N orbitales de espín ($\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k$) sin especificar qué electrón está en cuál orbital. Las filas de un determinante de Slater N -electrónico corresponden a los electrones y las columnas a los orbitales de espín, como se puede observar en la ecuación (43). Intercambiar las coordenadas de dos electrones corresponde a intercambiar dos filas del determinante de Slater, operación que cambia el signo del determinante. Por lo tanto, los determinantes de Slater satisfacen el requerimiento de antisimetría. Por otro lado, tener dos electrones ocupando el mismo orbital de espín, corresponde a tener dos columnas iguales en el determinante, que haría el determinante igual a cero. Entonces, no más de un electrón puede ocupar un orbital de espín (principio de exclusión de Pauli). Una manera más corta de expresar un determinante normalizado de Slater, que *incluye la constante de normalización* y sólo muestra los elementos diagonales del determinante (ecuación (43)), es:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i(x_1) \chi_j(x_2) \cdots \chi_k(x_N)\rangle = |\chi_i \chi_j \cdots \chi_k\rangle \quad (44)$$



Considerando que el electrón uno ocupa el orbital de espín χ_i , y así sucesivamente. Debido a que el intercambio de dos columnas cambia el signo de un determinante, el orden de los subíndices en la ecuación (44) es importante. La propiedad de antisimetría de los determinantes expresada de manera corta, queda entonces:

$$|\cdots \chi_m \cdots \chi_n \cdots\rangle = -|\cdots \chi_n \cdots \chi_m \cdots\rangle \quad (45)$$

Un determinante de Slater se especifica completamente por los orbitales de espín por los cuales está formado (es decir, los orbitales de espín que están *ocupados*). Los determinantes de Slater formados por orbitales de espín ortonormales están normalizados. Los determinantes de Slater N -electrónicos que tienen diferentes orbitales de espín ortonormales ocupados, son ortogonales.

Hemos visto que un producto de Hartree es una función de onda electrónica verdaderamente independiente, dado que la simultánea probabilidad de encontrar al electrón uno en dx_1 a x_1 , al electrón dos en dx_2 a x_2 , y etc. es igual al producto de probabilidades de que el electrón uno esté en dx_1 , el electrón dos en dx_2 , etc. Antisimetrizar un producto de Hartree para obtener un determinante de Slater, introduce efectos de *intercambio*, llamados así porque se desprenden de la condición de que $|\Psi|^2$ sea invariante al intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de dos electrones. En particular, un determinante de Slater incorpora *correlación de intercambio*, que significa que el movimiento de dos electrones con espines paralelos está correlacionado. Dado que el movimiento de electrones con espines opuestos permanece *no correlacionado*, se acostumbra referirse a una función de un determinante simple como una función de onda no correlacionada.

4. La aproximación de Hartree-Fock

Encontrar y describir soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger electrónica ha sido una preocupación central de los químicos cuánticos desde el nacimiento de la mecánica cuántica. Excepto para los casos más simples, como el ión molécula de



hidrógeno, la mecánica cuántica enfrenta problemas polielectrónicos. La aproximación de Hartree-Fock es fundamental para intentar resolver esos problemas. Ha jugado un rol muy importante en elucidar la química moderna. Además, constituye el primer paso hacia aproximaciones más rigurosas.

La función de onda antisimétrica más simple que puede ser usada para describir el estado fundamental de un sistema N-electrónico, es el determinante de Slater,

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle \quad (46)$$

El principio variacional expresa que la mejor función de onda de esta forma funcional es la que da la energía más baja posible:

$$E_0 = \langle\Psi_0|H|\Psi_0\rangle \quad (47)$$

Donde H es el hamiltoniano electrónico completo descrito anteriormente. La flexibilidad variacional en la función de onda (46) está en la elección de los orbitales de espín. Minimizando E_0 con respecto a la elección de los orbitales de espín, se puede derivar una ecuación, llamada la *ecuación de Hartree-Fock*, que determina los orbitales de espín óptimos. A continuación describiremos con mayor detalle la teoría de Hartree-Fock.

4.1 Las ecuaciones de Hartree-Fock

Para nuestros propósitos, podemos equiparar a la teoría de Hartree-Fock con una teoría monodeterminantal, y estamos interesados en encontrar un conjunto de orbitales de espín $\{\chi_a\}$ de manera que el determinante formado por estos espín orbitales:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle \quad (48)$$



Es la mejor aproximación posible al estado fundamental de un sistema N -electrónico descrito por el Hamiltoniano electrónico H . De acuerdo al principio variacional, los “mejores” espín orbitales son aquellos que minimizan la energía electrónica:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab | ab \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} [aa | bb] - [ab | ba] \quad (49)$$

Podemos variar sistemáticamente los espín orbitales $\{\chi_a\}$, obligándolos a permanecer ortonormales:

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab} \quad (50)$$

hasta que la energía E_0 es un mínimo. Realizando esa operación, se obtiene una ecuación que define los mejores espín orbitales, la que minimiza E_0 . La ecuación para encontrar los mejores espín orbitales es la ecuación integro-diferencial de Hartree-Fock:

$$h_1 \chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right] \chi_b(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (51)$$

donde

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (52)$$

es la energía cinética y potencial para la atracción a los núcleos, de un electrón elegido como electrón uno. La energía orbital del orbital de espín χ_a es ε_a .

4.2 Operador coulombico y operador de intercambio

Los dos términos de la ecuación (51) que involucran sumas sobre b , son aquellos que en la teoría de Hartree-Fock representan interacciones electrón-electrón. Sin estos términos,



$$h(1)\chi_a(1) = \varepsilon_a\chi_a(1) \quad (53)$$

Sería una ecuación de Schrödinger unielectrónica para los estados de espín orbitales de un solo electrón en el campo de los núcleos. El primero de los términos bielectrónicos es el término *coulómbico*, el segundo término es el de *intercambio*, que surge debido a la naturaleza antisimétrica de la función de onda determinantal.

En la aproximación de Hartree-Fock, como muestra la ecuación (51), el electrón uno en χ_a experimenta un potencial coulómbico unielectrónico

$$v_a^{coul}(1) = \sum_{b \neq a} \int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (54)$$

Suponiendo que el electrón 2 ocupa χ_b , el potencial bielectrónico r_{12}^{-1} que experimenta el electrón 1, y asociado con la posición instantánea del electrón 2, es entonces reemplazado por un potencial unielectrónico, obtenido por promediar la interacción r_{12}^{-1} del electrón 1 y el electrón 2, sobre todas las coordenadas espaciales y de espín x_2 del electrón 2, ponderado por la probabilidad $dx_2 |\chi_b(2)|^2$ de que el electrón 2 ocupe el elemento de volumen dx_2 a x_2 . Sumando sobre $b \neq a$, se obtiene el potencial total promediado que actúa en el electrón en χ_a , surgiendo a partir de los $N - 1$ electrones en los otros espín orbitales. Entonces se define el operador coulómbico:

$$J_b(1) = \int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (55)$$

que representa el potencial promedio local a x_1 que surge de un electrón en χ_b .

El término de intercambio en (51), que proviene de la naturaleza antisimétrica del determinante, tiene una forma extraña y no se puede interpretar clásica y simplemente como el término coulómbico. Se puede escribir, sin embargo, la ecuación de Hartree-Fock (51) como una ecuación de valores propios



$$\left[h(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} H_b(1) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (56)$$

Ahora introducimos un *operador de intercambio* $K_b(1)$, definido por su efecto cuando opera sobre un orbital de espín $\chi_a(1)$,

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad (57)$$

Y para el operador coulombico:

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad (58)$$

Operar con $K_b(1)$ en $\chi_a(1)$ involucra un *intercambio* de electrón 1 y electrón 2 a la derecha de r_{12}^{-1} en (57) relativo a (58). A diferencia del operador coulombico *local*, el operador de intercambio es *no local*, dado que no existe un potencial simple $K_b(x_1)$ unívocamente definido en un punto local en el espacio x_1 . El resultado de operar con $K_b(x_1)$ en $\chi_a(x_1)$ depende del valor de χ_a en el espacio, no sólo en x_1 . No se puede, por ejemplo, dibujar diagramas de contorno para el potencial de intercambio como se puede hacer para el potencial coulombico. Para un electrón en χ_a los valores esperados de los potenciales J_b y K_b son precisamente las integrales de coulomb e intercambio:

$$\langle \chi_a(1) | J_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int dx_1 dx_2 \chi_a^*(1) \chi_a(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_b(2) = [aa | bb] \quad (59)$$

$$\langle \chi_a(1) | K_b(1) | \chi_a(1) \rangle = \int dx_1 dx_2 \chi_a^*(1) \chi_b(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_a(2) = [ab | ba] \quad (60)$$

4.3 El operador de Fock

La ecuación de Hartree-Fock es, entonces,



$$\left[h(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (61)$$

Esto es en la forma de valores propios. Sin embargo, el operador en corchetes parece ser diferente para cada orbital de espín χ_a en que opera, por la sumatoria restringida sobre $b \neq a$. Volviendo a las ecuaciones (57) y (58), vemos que:

$$[J_a(1) - K_a(1)]\chi_a(1) = 0 \quad (62)$$

Es entonces posible agregar este término a (61), eliminar la restricción en la sumatoria y definir el *operador de Fock*, de la siguiente manera:

$$f(1) = h(1) + \sum_b J_b(1) - K_b(1) \quad (63)$$

Entonces la ecuación de Hartree-Fock se vuelve:

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad (64)$$

Esta es la forma usual de la ecuación de Hartree-Fock. El operador de Fock $f(1)$ es la suma de un *operador Hamiltoniano del core* $h(1)$ y un operador de potencial efectivo unielectrónico llamado *potencial de Hartree-Fock* $v^{HF}(1)$,

$$v^{HF}(1) = \sum_b J_b(1) - K_b(1) \quad (65)$$

Entonces

$$f(1) = h(1) + v^{HF}(1) \quad (66)$$

Como hemos visto, la ecuación de Hartree-Fock es una función de autovalores con los orbitales de espín como autofunciones y la energía de estos orbitales como autovalores. Las soluciones exactas a esta ecuación integro-diferencial corresponden a los orbitales



de espín de Hartree-Fock “exactos”. En la práctica sólo es posible resolver esta ecuación exactamente para los átomos. Normalmente se introducen un conjunto de funciones de base para la expansión de los orbitales de espín y se resuelve un conjunto de ecuaciones matriciales. Sólo a medida que el conjunto de bases se acerca a la completitud, es decir, a medida que se acerca al límite de Hartree-Fock, los espín orbitales que se obtienen se acercarán a los orbitales de espín de Hartree-Fock exactos.

Mientras que (64) se escribe como una ecuación lineal de valores propios, puede ser mejor descripta como una pseudo-ecuación de valores propios dado que el operador de Fock tiene una dependencia funcional, a través de los operadores de coulomb y de intercambio, con las soluciones $\{\chi_a\}$ de la pseudo-ecuación de valores propios. Por lo tanto, las ecuaciones de Hartree-Fock deben ser resueltas iterativamente. El procedimiento para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock iterativamente se llama método de campo autoconsistente (SCF, por sus siglas en inglés, *self consistent field*).

5. Las ecuaciones de Roothaan

Los cálculos de orbitales moleculares son equivalentes al problema de resolver la ecuación espacial integro-diferencial

$$f(r_1)\psi_i(r_1) = \varepsilon_i\psi_i(r_1) \quad (67)$$

Se puede intentar resolver esta ecuación numéricamente. Sin embargo, no hay procedimientos prácticos para obtener soluciones numéricas para moléculas. La contribución de Roothaan fue demostrar cómo, introduciendo un conjunto de funciones de base espaciales conocidas, la ecuación diferencial puede ser convertida a un conjunto de ecuaciones algebraicas y resuelta por técnicas matriciales estándar.

Entonces, introducimos un conjunto K de funciones de base conocidas $\{\phi_\mu(r) \mid \mu = 1, 2, \dots, K\}$ y expandemos los orbitales moleculares desconocidos en la expansión lineal:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (68)$$



Expandir una función desconocida, como puede ser un orbital molecular (MO, por sus siglas en inglés, *molecular orbital*), en un conjunto conocido de funciones no es una aproximación si la base está *completa*. Sin embargo, un conjunto de bases completa significa que debe ser usado un número infinito de funciones, que es imposible con la capacidad de cálculo actuales. Un MO desconocido puede ser pensado como una función en el infinito sistema de coordenadas que abarca el conjunto completo de bases. Cuando un conjunto finito es usado, sólo las componentes en los ejes de coordenadas correspondientes a las bases elegidas pueden ser representadas. Mientras más chico sea el conjunto de bases, más pobre será la representación. El *tipo* de funciones de base utilizado influenciará también en la exactitud. Cuanto mejor represente el conjunto de bases a la función desconocida, menos funciones de base son necesarias para lograr el nivel de precisión deseado. Sabiendo que el esfuerzo computacional de los métodos *ab initio* escala a M_{bases}^4 , es de gran importancia hacer el conjunto de bases lo más pequeño posible, sin comprometer la exactitud en la descripción del sistema. La expansión de los orbitales moleculares lleva a integrales de operadores mecano-cuánticos sobre funciones de base, y la facilidad con la que estas integrales se calculan, también depende del tipo de función base elegida.

Hay dos tipos de funciones de base más utilizadas en cálculos de estructura electrónica: *funciones de Slater, u orbitales tipo Slater (STO, Slater type orbitals)* y *funciones de base gaussianas u orbitales gaussianos (GTO, Gaussian type orbitals)*.

5.1 Funciones de base de tipo Slater y gaussianas

En sentido estrictamente matemático, muchos tipos diferentes de funciones de base ϕ_u pueden ser usados. Han sido sugeridas variedad de opciones, pero sólo dos tipos de bases se encuentran en el uso común, como se ha mencionado anteriormente, las funciones de base de tipo Slater y las funciones de base Gaussianas. La función de base normalizada $1s$ de tipo Slater, centrada en R_A , tiene la forma:

$$\phi_{1s}^{SF}(\zeta, r - R_A) = (\zeta^3 / \pi)^{1/2} e^{-\zeta|r-R_A|} \quad (69)$$



donde ζ es el *exponente orbital de Slater*. Mientras que la función de base normalizada de tipo Gaussiana, centrada en R_A , tiene la forma:

$$\phi_{1s}^{GF}(\alpha, r - R_A) = (2\alpha/\pi)^{3/4} e^{-\alpha|r-R_A|^2} \quad (70)$$

Donde α es el *exponente orbital gaussiano*. Los exponentes orbital, que son números positivos, determinan la *difusibilidad* o tamaño de las funciones base; un exponente grande implica una función de base densa y pequeña, un exponente pequeño implica una función de base grande y difusa.

Para cálculos de estructura electrónica las funciones de tipo Slater describen de manera más correcta las características cualitativas de los orbitales moleculares ψ_i y menos funciones de Slater son necesarias en la expansión de bases de ψ_i . La razón por la que se consideran las funciones gaussianas en estos cálculos es que se deben calcular cantidades muy grandes de integrales bielectrónicas $(\mu\nu|\lambda\sigma)$, en el orden de $K^4/8$. Estas integrales tienen la forma:

$$(\mu_A\nu_B|\lambda_C\sigma_D) = \int dr_1 dr_2 \phi_{\mu}^{A*}(r_1) \phi_{\nu}^B(r_1) r_{12}^{-1} \phi_{\lambda}^{C*}(r_2) \phi_{\sigma}^D(r_2) \quad (71)$$

donde ϕ_{μ}^A es una función de base en el núcleo A, centrada en R_A . La integral general involucra cuatro centros diferentes: R_A , R_B , R_C y R_D . La evaluación de estas integrales de cuatro centros es muy difícil y consume mucho tiempo con funciones de tipo Slater. Sin embargo, son relativamente fáciles de evaluar con funciones gaussianas. Entonces, las integrales bielectrónicas pueden calcularse rápida y eficientemente con funciones gaussianas, pero éstas no son funciones de base óptimas y tienen comportamiento funcional diferente del comportamiento funcional conocido de los orbitales moleculares. Para resolver este problema se utilizan funciones de base que son combinaciones lineales de las funciones gaussianas primitivas ϕ_p^{GF} . Estas combinaciones lineales se llaman *contracciones*, y conforman las *funciones gaussianas contraídas* (CGF, *contracted Gaussian functions*):



$$\phi_{\mu}^{CGF}(r - R_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{GF}(\alpha_{p\mu}, r - R_A) \quad (72)$$

donde L es la longitud de la contracción y $d_{p\mu}$ es un coeficiente de contracción. La primitiva gaussiana normalizada ϕ_p^{GF} en la función de base ϕ_{μ}^{CGF} tiene una dependencia funcional con el exponente orbital gaussiano $\alpha_{p\mu}$. La idea detrás del uso de gaussianas contraídas es elegir de antemano la longitud de contracción, los coeficientes de contracción y los exponentes de contracción que ajustarán en el lado derecho de (72) a un conjunto de funciones de base ϕ_{μ}^{CGF} y luego usar estas funciones de base en cálculos de funciones de onda moleculares. Las integrales bielectrónicas $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ para el conjunto de funciones de base contraídas $\{\phi_{\mu}^{CGF}\}$ pueden ser evaluadas como sumas de integrales bielectrónicas sobre las gaussianas primitivas, de manera muy fácil por (72). Mediante una elección correcta de los parámetros de contracción se pueden usar funciones de base que son funciones atómicas Hartree-Fock, funciones de tipo Slater, etc., mientras que aún se estaría evaluando las integrales sólo con gaussianas primitivas.

5.2. Clasificación de las funciones de base

Habiendo decidido el tipo de función de base a utilizar (STO ó GTO), el factor más importante es el número de funciones a utilizar. El menor número de funciones posible es el *conjunto de base mínimo*, donde sólo las funciones suficientes son utilizadas para describir un átomo neutro. Por ejemplo, para el Hidrógeno, esto significaría sólo un función de tipo s. Para la primera fila de la tabla periódica, sería dos funciones de tipo s (1s y 2s), y un conjunto de funciones p (2p_x, 2p_y y 2p_z), y así sucesivamente.

La siguiente mejora en el conjunto de bases es una duplicación de todas las funciones de base, produciendo una base de tipo *doble zeta* (DZ). El término zeta viene del hecho de que el exponente de las funciones de base STO se denota frecuentemente con la letra griega ζ . Una función de base doble zeta emplea dos funciones tipo s para el hidrógeno (1s y 1s'); cuatro funciones s (1s, 1s', 2s y 2s'), y dos funciones p (2p y 2p'), para los elementos del primer período; y seis funciones s y cuatro funciones p para elementos del segundo período. Doblar el número de funciones de base permite una mejor



descripción del hecho de que la distribución electrónica es diferente en diferentes direcciones.

Las uniones químicas ocurren entre orbitales de valencia. Doblar las funciones 1s en, por ejemplo, el carbono, permite una mejor descripción de los orbitales 1s. Sin embargo, el orbital 1s es independiente del ambiente químico, estando muy cerca del caso atómico. Una variación del tipo de base DZ sólo dobla el número de orbitales de valencia, produciendo una base de valencia dividida (*split valence basis*, en inglés). En cálculos reales, doblar los orbitales de la parte interna será raramente considerado, y el término DZ se usa, también, para las funciones de base de valencia dividida (ó VDZ, por *valence double zeta*).

El próximo paso en aumentar el tamaño de la base es un tipo triple zeta (TZ). Dicha base contiene tres veces más funciones que el conjunto de bases mínimo; esto es, seis funciones de tipo s y tres funciones para elementos del primer período. Algunos de los orbitales internos pueden ser salvados, partiendo la base y produciendo una base de valencia dividida de triple zeta (VTZ, *valence triple zeta*). Los nombres cuádruple zeta (QZ, *quadruple zeta*), y quintuple zeta (5Z), para los siguientes conjuntos de base también son usados.

Hasta ahora hemos considerado sólo funciones s y p para los elementos del primer y segundo período. En la mayoría de los casos, funciones de momento angular mayor son importantes para describir el hecho de que la distribución electrónica a lo largo del enlace será diferente que la distribución electrónica perpendicular al enlace. Este tipo de funciones se llaman *funciones polarizadas*. De esta forma, un orbital de tipo p introduce una polarización a los orbitales de tipo s; un orbital d puede ser usado, de manera similar, para polarizar un orbital p; etcétera.

Agregar un solo conjunto de funciones de polarización (funciones p a los hidrógenos y funciones d para átomos más pesados), a las funciones DZ, forma un tipo de base *doble zeta polarizada* (DZP). Similarmente, pueden ser agregados varios conjuntos de funciones de polarización con exponentes diferentes. Si dos conjuntos de funciones de polarización se agregan a una base sp TZ, se obtiene una base *triple zeta doblemente polarizada* (TZ2P).



5.2.1. Conjuntos de base de tipo Pople

Funciones de base STO-NG

Son funciones de base de tipo Slater, constituidas por N PGTO (orbitales gaussianos de tipo primitivos, en inglés *primitive gaussian type orbital*). Este es un conjunto de base mínima, donde los exponentes de los PGTO son determinados ajustando a los STO, en vez de optimizarlos por un procedimiento variacional. Se ha encontrado que usar más de tres PGTO para representar los STO conduce a muy pocas mejoras y la base mínima STO-3G se usa muy ampliamente. Estos tipos de conjuntos de base han sido determinados para muchos elementos de la tabla periódica. La designación para el carbono/hidrógeno es $(6s3p/3s) \rightarrow [2s1p/1s]$.

Conjuntos de base k-nlmG

Éstos conjuntos de base han sido diseñados por Pople y colaboradores, y son de tipo de valencia dividida, con la k del principio indicando cuántos PGTO se usaron para representar los orbitales internos. El nlm luego del guión indica en cuantas funciones están divididos los orbitales de valencia; y, cuántos PGTO se usaron para su representación. Dos valores (nl), indican una valencia dividida doblemente (*double splits valence*, en inglés); mientras que tres valores (nlm), indican valencia dividida triplemente (*triple split valence*).

3-21G

Esta es una base de valencia dividida, donde los orbitales internos son una contracción de tres PGTO, la parte interna de los orbitales de valencia es una contracción de dos PGTO y la parte externa de la valencia se representa por un PGTO.

6-31G

En esta base los orbitales internos son una contracción de seis PGTO, la parte interna de los orbitales de valencia se representa por tres PGTO y la parte externa por un PGTO.

6-311G



Esta es una base de valencia triplemente dividida, donde los orbitales internos están contraídos en seis PGTO; la valencia está dividida en tres funciones, representadas por tres, uno y un PGTO, respectivamente.

A cada una de estas bases se les puede agregar funciones difusas o de polarización. Las funciones difusas son usualmente funciones s y p, y van antes de la G. Se denotan por + o ++, donde el primer + indica un conjunto de funciones s y p difusas en los átomos pesados, y el segundo + indica que una función s difusa se agrega también a los hidrógenos. Por otro lado, las funciones de polarización son indicadas después de la G, con designación separada para el hidrógeno y para los átomos pesados. Por ejemplo, la base 6-31+G(d), es una base de valencia dividida con un conjunto de funciones sp difusas en los átomos pesados solamente y una sola función d de polarización en átomos pesados.

Si sólo se van a usar funciones de polarización, una notación alternativa es usar el símbolo *. Así, la base 6-31G* es idéntica a 6-31G(d).

5.2.2. Conjuntos de base consistentes con la correlación

Los conjuntos de base consistentes con la correlación (cc, del inglés *correlated consistent*), son orientados hacia recobrar la energía de correlación de los electrones. El nombre *consistente con la correlación* se refiere al hecho de que los conjuntos de base están diseñados para que las funciones que contribuyen en proporciones similares a la energía de correlación sean incluidas en la misma etapa, independientemente del tipo de función. Por ejemplo, la primera función d provee una baja de energía importante, pero la contribución de la segunda función d es similar a la de la primera función f. La baja en energía de la tercera función d es similar a aquella de la segunda función f y la primera función g. Entonces, el agregado de polarización debe ser realizado en el siguiente orden: 1d, 2d1f y 3d2f1g. Una característica adicional de los conjuntos de base cc es el error en la energía de la base sp debe ser comparado (no debe ser excedido por), al error de correlación que surge de el espacio polarizado incompleto, y entonces la base sp aumenta también a medida que el espacio de polarización se incrementa. Se encuentran disponibles varios tamaños de conjuntos de bases cc, dependiendo del número total de funciones contraídas. Son conocidas por sus acrónimos: cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z y cc-pV6Z, por sus siglas en inglés *correlated consistent*



polarizad valence double/triple/quadruple/quintuple/sextuple zeta. Se muestra la composición en la Tabla 1.

Tabla 1 Conjuntos de base consistentes con la correlación

Base	Funciones primitivas	Funciones contraídas
cc-pVDZ	9s,4p,1d/4s,1p	3s,2p,1d/2s,1p
cc-pVTZ	10s,5p,2d,1f/5s,2p,1d	4s,3p,2d,1f/3s,2p,1d
cc-pVQZ	12s,6p,3d,2f,1g/6s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g/4s,3p,2d,1f
cc-pV5Z	14s,9p,4d,3f,2g,1h/8s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h/5s,4p,3d,2f,1g
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

Este tipo de bases puede ser aumentado por funciones difusas adicionales, adicionando el prefijo *aug-* al acrónimo correspondiente. El aumento consiste en adicionar una función extra con un menor exponente para cada momento angular, por ejemplo, la base *aug-cc-pVDZ* tiene funciones 1s-, 1p- y 1d- adicionales. La mayor ventaja de estas bases es la habilidad para generar una secuencia de conjuntos de base que converge hacia el *límite de las bases*; y la mayor desventaja es que con el aumento en la calidad de la base se duplica el número de funciones base.



TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

La base de la *teoría del funcional de la densidad* es la prueba, por Hohenberg y Kohn, de que la energía electrónica del estado fundamental está determinada completamente por la densidad electrónica ρ . En otras palabras, existe una correspondencia entre la densidad electrónica de un sistema y su energía. El significado de esto, tal vez, se verá mejor si comparamos con el enfoque de la función de onda. Una función de onda de un sistema N -electrónico contiene $3N$ coordenadas, tres para cada electrón (cuatro si se incluye al espín). La densidad electrónica es el cuadrado de la función de onda, integrada sobre $N-1$ coordenadas electrónicas, ésta solo depende de tres coordenadas, *independientemente* del número de electrones. Mientras que la complejidad de la función de onda aumenta con el número de electrones, la densidad electrónica tiene el mismo número de variables, independientemente del tamaño del sistema. El problema es que, a pesar de que ha sido probado que cada densidad diferente da una energía fundamental diferente, no se conoce el funcional que conecta a estas dos cantidades. Por lo tanto, el objetivo más importante de la teoría del funcional de la densidad es diseñar funcionales que conecten a la densidad electrónica con la energía del estado fundamental.

Se debe tener en cuenta el significado de *funcional*. Una *función* $f(x)$ es una receta para producir un número a partir de un conjunto de variables; mientras que un *funcional* $F[f]$ es una receta similar, pero para producir un número a partir de una función. La función de onda y la densidad son funciones, mientras que una energía que depende de la función de onda o de una densidad electrónica, es un funcional.

La densidad electrónica es un observable que, integrada sobre todo el espacio da el número total de electrones en el sistema, N ,

$$N = \int \rho(r) dr \quad (73)$$

Como los núcleos se toman como cargas puntuales, sus posiciones corresponden a máximos locales en la densidad electrónica (y estos máximos son también picos), entonces sólo falta asignar números atómicos nucleares para especificar completamente el Hamiltoniano. Se puede demostrar que esta información también está disponible a



partir de la densidad, dado que para cada núcleo A localizado en un máximo de la densidad electrónica, r_A

$$\left. \frac{\partial \bar{\rho}(r_A)}{\partial r_A} \right|_{r_A=0} = -2Z_A \rho(r_A) \quad (74)$$

donde Z es el número atómico de A, r_A es la distancia radial desde A, y $\bar{\rho}$ es la densidad promediada esféricamente.

Por lo tanto, lo que éstas expresiones quieren indicar es que dada una densidad conocida, se puede formar el operador Hamiltoniano, resolver la ecuación de Schrödinger y determinar las funciones de onda y los autovalores, las energías.

1. Primeras aproximaciones

La energía se puede separar en componentes cinéticos y potenciales. Si se decide evaluar la energía molecular usando sólo la densidad electrónica como una variable, el enfoque más simple es considerar el sistema como clásico, en cuyo caso los componentes de la energía potencial son determinados de manera muy directa. La atracción entre los núcleos y la densidad es,

$$V_{ne}[\rho(r)] = \sum_k^{\text{núcleos}} \int \frac{Z_k}{|r - r_k|} \rho(r) dr \quad (75)$$

y la repulsión de una distribución de carga clásica es,

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (76)$$

donde r_1 y r_2 son variables ficticias de integración actuando sobre todo el espacio.

La energía cinética de una distribución de carga continua es menos obvia. Para proceder, introduciremos una sustancia ficticia, un sistema compuesto por un número infinito de electrones moviéndose en un volumen infinito de espacio que se caracteriza



por tener una carga positiva uniformemente distribuida. Esta distribución electrónica se llama comúnmente *gas electrónico uniforme* y tiene una densidad constante distinta de cero. Thomas y Fermi, en 1927, usaron la mecánica estadística de fermiones para derivar la energía cinética de este sistema de la siguiente manera:

$$T_{geu}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (77)$$

Es importante notar que los términos descritos en (75)-(77) son funciones de la densidad, que a su vez es función de coordenadas espaciales tridimensionales. Como se había mencionado con anterioridad, una función cuyo argumento es una función, se llama *funcional*, y entonces los términos T y V son *funcionales de la densidad*. Las ecuaciones de Thomas-Fermi, representan el primer esfuerzo para definir una teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés, *density functional theory*), donde la energía es calculada sin *ninguna* referencia a la función de onda. Sin embargo, mientras estas ecuaciones son importantes para la historia de la química, las suposiciones subyacentes son lo suficientemente inexactas como para no encontrar uso en la química moderna (en la DFT de Thomas-Fermi todas las moléculas son inestables en relación con la disociación en sus átomos constituyentes).

Una gran aproximación es el uso de la ecuación (76) para la repulsión interelectrónica, dado que ignora los efectos energéticos asociados con el intercambio y la correlación. Es útil introducir el concepto de *función cavidad*, que se define de manera que corrija los errores energéticos por la asunción de comportamiento clásico. En particular,

$$\langle \Psi | \sum_{i < j}^{electrones} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)h(r_1; r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (78)$$

La primera integral en la ecuación (78) es la repulsión electrónica químico-cuántica exacta. El segundo término corrige los errores del primer término (la expresión clásica) usando la función cavidad, *h* asociada con ρ . La notación $h(r_1; r_2)$ destaca que el hueco está centrado en la posición del electrón 1, y es evaluado desde allí como una función de las coordenadas espaciales que definen r_2 ; observemos, entonces, que no sólo el valor



de h varía como una función de r_2 para un dado valor de r_1 , sino que la forma precisa de h puede variar como función de r_1 .

Por su construcción, la teoría de Hartree-Fock (HF) evita cualquier error por autointeracción y evalúa exactamente la energía de intercambio (sólo aproxima la energía de correlación); sin embargo, consume mucho tiempo evaluar las integrales de cuarto orden a partir de las cuales estas energías son calculadas. Mientras Slater (1951) estaba examinando cómo acelerar los cálculos Hartree-Fock, se dio cuenta de que una consecuencia del principio de exclusión de Pauli es que el hueco de intercambio de Fermi es más grande que el hueco de correlación, es decir, las correcciones a la repulsión clásica interelectrónica son significativamente mayores que las correcciones de correlación. Entonces, Slater propuso ignorar esto y adoptó una aproximación simple para lo anterior. En particular, sugirió que el hueco de intercambio alrededor de cualquier posición podía ser aproximado como una esfera de potencial constante con un radio dependiente de la magnitud de la densidad en esa posición. Dentro de esta aproximación, la energía de intercambio E_x se determina de la siguiente manera:

$$E_x[\rho(r)] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (79)$$

Dentro de la derivación de Slater, el valor de la constante α es 1 y la ecuación (79) define el llamado *intercambio de Slater*.

Empezando a partir del gas electrónico uniforme, Bloch y Dirac habían derivado una expresión similar varios años antes, excepto que en ese caso $\alpha = \frac{2}{3}$. La combinación de esta expresión con las ecuación (75) a (77) define el modelo de Thomas-Fermi-Dirac, aunque también es bastante inexacto y no se usa en la actualidad.

Dados los diferentes valores de α en la ecuación (79) como función de varias derivaciones diferentes, varios científicos consideraron oportuno tratarlo como un valor empírico, y los cálculos que emplean la ecuación (79) se llaman cálculos $X\alpha$. Análisis empíricos en una variedad de sistemas diferentes sugieren que $\alpha = \frac{3}{4}$ provee mejores



resultados y más exactos que $\alpha = 1$ o $\alpha = \frac{2}{3}$. Esta metodología particular de DFT ha caído a favor de funcionales más modernos, pero aún se ve un uso ocasional.

2. Fundamentación

El trabajo descrito en la sección anterior fue provocativo, en su tiempo, en comparación a los enfoques basados en la función de onda, debido a su simplicidad. Como resultado de ello, los modelos más tempranos de DFT encontraron uso extendido en la comunidad de físicos que estudiaba el estado sólido, donde la simplicidad gana debido al gran tamaño del sistema que se requiere para imitar las propiedades de un sólido. Sin embargo, se encontraron errores considerables en los cálculos de moléculas, y la falla de las teorías en ser rigurosamente fundadas llevó a que tengan poco impacto en química, al menos en estas aproximaciones tempranas. Este estado de las cosas cambió cuando Hohenberg y Kohn (1964) probaron dos teoremas críticos para establecer a la DFT como una metodología químico cuántica legítima. Cada uno de estos teoremas será presentado a continuación de manera abreviada.

2.1 El teorema de existencia de Hohenberg-Kohn

En el lenguaje de DFT, los electrones interactúan uno con el otro y con un “potencial externo”. Entonces, en el modelo del gas uniforme, el potencial externo es la carga positiva distribuida uniformemente, y en una molécula, el potencial externo es la atracción al núcleo dada por la expresión usual mostrada más arriba. Como se señaló anteriormente, para establecer una dependencia de la energía con la densidad (en el teorema de Hohenberg-Kohn es la densidad del estado fundamental la que se usa), es suficiente con demostrar que esta densidad determina el operador Hamiltoniano. También como establecimos previamente, la integración sobre la densidad nos da el número de electrones, entonces lo único que queda para definir el operador es la determinación del potencial externo (esto es, las cargas y posiciones de los núcleos). Asumamos que dos potenciales externos *diferentes* pueden ser consistentes, cada uno, con la misma densidad del estado fundamental *no degenerada* ρ_0 . Llamaremos a estos



dos potenciales v_a y v_b , y a los diferentes Hamiltonianos en los cuales aparecen H_a y H_b . Con cada Hamiltoniano estará asociada una función de onda del estado fundamental Ψ_0 y su autovalor asociado E_0 . El teorema variacional de la teoría de orbital molecular dicta que el valor esperado del Hamiltoniano a sobre la función de onda b debe ser mayor que la energía del estado fundamental de a :

$$E_{0,a} < \langle \Psi_{0,b} | H_a | \Psi_{0,b} \rangle \quad (80)$$

se puede reescribir esta expresión de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} E_{0,a} &< \langle \Psi_{0,b} | H_a - H_b + H_b | \Psi_{0,b} \rangle \\ &< \langle \Psi_{0,b} | H_a - H_b | \Psi_{0,b} \rangle + \langle \Psi_{0,b} | H_b | \Psi_{0,b} \rangle \\ &< \langle \Psi_{0,b} | v_a - v_b | \Psi_{0,b} \rangle + E_{0,b} \end{aligned} \quad (81)$$

Dado que los potenciales v son operadores unielectrónicos, la integral en la última línea de (81) puede ser reescrita en términos de la densidad de estado fundamental,

$$E_{0,a} < \int [v_a(r) - v_b(r)] \rho_0(r) dr + E_{0,b} \quad (82)$$

Como no hacemos distinción entre a y b , se pueden intercambiar los índices en la ecuación (82) y llegamos a:

$$E_{0,b} < \int [v_b(r) - v_a(r)] \rho_0(r) dr + E_{0,a} \quad (83)$$

Ahora, si agregamos desigualdades a (82) y (83), tenemos:

$$\begin{aligned} E_{0,a} + E_{0,b} &< \int [v_b(r) - v_a(r)] \rho_0(r) dr + \int [v_a(r) - v_b(r)] \rho_0(r) dr + E_{0,b} + E_{0,a} \\ &< \int [v_b(r) - v_a(r) + v_a(r) - v_b(r)] \rho_0(r) dr + E_{0,b} + E_{0,a} \end{aligned}$$



$$< E_{0,b} + E_{0,a} \tag{84}$$

donde la suposición de que las densidades de estado fundamental asociadas con funciones de onda a y b eran las mismas, permite eliminar las integrales ya que deben sumar cero. Sin embargo, queda el resultado imposible de que la suma de las dos energías es menor a sí misma, lo que debe indicar que la suposición inicial es incorrecta. Entonces, la densidad del estado fundamental no degenerada debe determinar el potencial externo, como también el Hamiltoniano y la función de onda. Además, el Hamiltoniano determina no sólo la función de onda del estado fundamental, sino también todas las funciones de onda de estados excitados, así que hay mucha información que se puede aprovechar utilizando la densidad.

2.2. El teorema variacional de Hohenberg-Kohn

Como se ha planteado en la sección anterior, el primer teorema de Hohenberg y Kohn es un teorema de existencia. Como tal, introduce el potencial externo, pero es inútil en proveer un indicio de cómo *predecir* la densidad del sistema. Igual que con la teoría de orbital molecular (MO), se necesita un mecanismo para optimizar nuestra cantidad fundamental. Hohenberg y Kohn mostraron en un segundo teorema que, también como en el caso de la teoría MO, la densidad obedece un principio variacional.

Primero, supongamos que se tiene una densidad candidata bien comportada que integra al número de electrones exacto, N . En ese caso, el primer teorema indica que esta densidad determina una función de onda y un Hamiltoniano candidatos. Planteado el caso, se pueden evaluar los valores esperados de la energía:

$$\langle \Psi_{cand} | H | \Psi_{cand} \rangle = E_{cand} \geq E_0 \tag{85}$$

la cual, por el principio variacional de la teoría MO, debe ser mayor o igual a la verdadera energía de estado fundamental.

Entonces, en principio, se pueden seguir eligiendo diferentes densidades y aquellas que proveen menores energías, como se calcula con (85), están más cerca de la correcta. Dicho procedimiento es, por supuesto, insatisfactorio.



La dificultad yace en la naturaleza del funcional. Hasta este punto, se ha indicado qué hay y cómo se calcula, pero no se ha sugerido ningún mecanismo por el cual la densidad puede ser utilizada como argumento en alguna ecuación variacional general característica. Dicho enfoque apareció por primera vez en 1965.

3. Metodología de campo autoconsistente de Kohn-Sham

La discusión en las secciones anteriores ha enfatizado que la densidad determina el potencial externo, que determina el Hamiltoniano, que determina la función de onda. Y, por supuesto, con el Hamiltoniano y la función de onda, la energía puede ser calculada. Sin embargo, si se intenta proceder en esta dirección, no hay ninguna simplificación por sobre la teoría MO, ya que el paso final es todavía la solución de la ecuación de Schrödinger. La dificultad deriva a partir del término de interacción electrón-electrón en el Hamiltoniano correcto. En un avance clave, Kohn y Sham (1965), se dieron cuenta que todo sería considerablemente más simple si el operador Hamiltoniano fuera uno para un sistema de electrones no interactuantes. Dicho Hamiltoniano puede ser expresado como una suma de operadores unielectrónicos, tiene autofunciones que son determinantes de Slater de las funciones propias unielectrónicas individuales, y tiene valores propios que son simplemente la suma de autovalores unielectrónicos.

La parte crucial, entonces, es tomar como punto de partida un sistema de electrones no interactuantes que tiene por densidad de estado fundamental la misma densidad que algún sistema real de interés donde los electrones sí interactúan; como esta densidad determina la posición y números atómicos de los núcleos (74), estas cantidades son necesariamente idénticas en el sistema que no interactúa y en el que sí interactúa. A continuación dividimos el funcional de la energía en componentes específicos para facilitar el análisis:

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \quad (86)$$

donde los términos se refieren, respectivamente, a: la energía cinética de los electrones no interactuantes, la interacción núcleo-electrón (75), la repulsión clásica electrón-electrón (76), la corrección a la energía cinética derivada a partir de la naturaleza



interactuante de los electrones, y todas las correcciones no clásicas a la energía de repulsión electrón-electrón.

Como para sistemas de electrones que no interactúan, la energía cinética es justamente la suma de las energías cinéticas electrónicas individuales, dentro de una expresión orbital para la densidad la ecuación (86) puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$E[\rho(r)] = \sum_i^N \left(\langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \sum_k^{\text{núcleos}} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} | \chi_i \rangle \right) + \sum_i^N \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' | \chi_i \rangle + E_{xc}[\rho(r)] \quad (87)$$

donde N es el número total de electrones y se usó el hecho de que la densidad para una función de onda determinantal de Slater (la cual es una autofunción exacta para el sistema no interactuante), es simplemente

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad (88)$$

los términos ΔT y ΔV_{ee} has sido juntados en un término E_{xc} , llamado energía de intercambio y correlación. El término incluye no sólo los efectos mecano-cuánticos de intercambio y correlación, sino también la corrección para la energía de auto-interacción y para la diferencia en la energía cinética entre el sistema ficticio no interactuante y el real.

Si se toma en la forma usual para encontrar los orbitales χ que minimizan E en (87), encontramos que satisfacen las ecuaciones de pseudoautovalores:

$$h_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (89)$$

donde el operador de Kohn-Sham unielectrónico (KS), se define como

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{\text{núcleos}} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V_{xc} \quad (90)$$



donde

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (91)$$

V_{xc} es el operador unielectrónico para el cuál el valor esperado del determinante de Slater KS es E_{xc} .

Observemos que debido a que la E de (86) que se minimiza es exacta, los orbitales χ deben proveer la densidad *exacta*. Son estos orbitales que forman la autofunción determinantal de Slater para los Hamiltonianos separables no interactuantes definidos como la suma de operadores de Kohn-Sham en (90),

$$\sum_{i=1}^N h_i^{KS} |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N\rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N\rangle \quad (92)$$

Entonces hay consistencia interna en el enfoque de Kohn-Sham de postular un sistema no interactuante con una densidad idéntica a la del sistema real. Está, por lo tanto, justificado usar el primer término en (87) para calcular la energía cinética de los electrones no interactuantes, que resulta ser una gran fracción de la energía cinética del sistema real.

Con respecto a la determinación de los orbitales KS, se puede tomar un enfoque a lo largo de las líneas de lo desarrollado en el capítulo anterior en la teoría MO. Entonces, los expresamos con un conjunto de funciones base $\{\phi\}$, y determinamos los coeficientes individuales de los orbitales por solución de una ecuación secular enteramente análoga a la que se emplea para la teoría HF, con elementos $K_{\mu\nu}$ definidos por:

$$K_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_k \frac{Z_k}{|r-r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} | \phi_\nu \rangle \quad (93)$$

Como la densidad se necesita para calcular los elementos matriciales de la ecuación secular, pero se determina usando los orbitales derivados de la solución de esta misma



ecuación (16), el proceso de Kohn-Sham debe ser llevado a cabo usando un procedimiento iterativo SCF, como en el caso de Hartree-Fock.

Por supuesto, hay una diferencia fundamental entre HF y DFT. En el límite de un conjunto de bases infinito, HF es una teoría aproximada cuyo desarrollo fue en parte motivado en resolver las ecuaciones relevantes exactamente; mientras que DFT es una teoría exacta, pero las ecuaciones relevantes deben ser resueltas aproximadamente porque un operador clave tiene forma desconocida. Como resultado, esfuerzos considerables se han hecho y se hacen para encontrar funcionales de la densidad que aproximen razonablemente E_{xc} .

4. Funcionales de intercambio y correlación

Como se ha enfatizado previamente, E_{xc} no solo considera la diferencia entre la repulsión electrón-electrón clásica y mecano-cuántica, sino también incluye la diferencia en energía cinética entre el sistema ficticio no interactuante y el sistema real. En la práctica, sin embargo, la mayoría de los funcionales modernos no intentan calcular esta porción explícitamente. En lugar de eso, ignoran el término o intentan construir una función hueco que es análoga a la de la ecuación (6), excepto en el hecho de que también incorpora la diferencia en energía cinética entre el sistema ficticio no interactuante y el sistema real. Además, en muchos funcionales aparecen parámetros empíricos, que necesariamente introducen alguna corrección a la energía cinética si se basan en experimentos.

Al discutir la naturaleza de varios funcionales, es conveniente adoptar una notación comúnmente usada en el ámbito. Por ejemplo, la dependencia funcional de E_{xc} en la densidad electrónica, se expresa como una interacción entre la densidad electrónica y la “densidad de energía” ε_{xc} que depende de la densidad electrónica, a saber.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (94)$$

La densidad de energía ε_{xc} siempre se trata como una suma de contribuciones individuales de intercambio y correlación. Para evitar confusiones, se aclara que la



densidad electrónica es una densidad por unidad de volumen, mientras que la densidad de energía es una densidad por partícula. En cualquier caso, dentro de este formalismo, es claro a partir de la ecuación (79), que la densidad de energía de intercambio de Slater, por ejemplo, es:

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}(r) \quad (95)$$

Otra convención expresa a la densidad electrónica en términos de un radio efectivo tal que *exactamente* un electrón estará contenido dentro de la esfera definida por ese radio y tendrá *la misma densidad* en todo el espacio como en el centro de la esfera,

$$r_s(r) = \left(\frac{3}{4\pi\rho(r)}\right)^{1/3} \quad (96)$$

Por último, se ha ignorado el tema del espín hasta este punto. El espín puede ser tratado fácilmente dentro de la DFT, simplemente se necesita utilizar funcionales individuales para las densidades α y β . Las densidades de espín en cualquier posición se expresan usualmente en términos de ζ , la polarización de espín normalizada,

$$\zeta(r) = \frac{\rho^\alpha(r) - \rho^\beta(r)}{\rho(r)} \quad (97)$$

entonces la densidad de espín α es simplemente una mitad del total de ρ y $(\zeta + 1)$, y la densidad de espín β es la diferencia entre ese valor y ρ total.

4.1 Aproximación de densidad local

El término *aproximación de densidad local* (LDA, *local density approximation*), fue usado originalmente para indicar cualquier teoría del funcional de la densidad donde el valor ε_{xc} en cualquier posición r pueda ser calculado exclusivamente a partir del valor de ρ en esa posición, es decir, el valor “local” de ρ . En principio, entonces, el único



requerimiento de ρ es que sea unívoca en cualquier posición, y puede ser, de otra manera, mal comportada. En la práctica, los únicos funcionales conformes a esta definición que han visto aplicación son aquellos derivados de análisis del gas electrónico uniforme (donde la densidad tiene el mismo valor en cualquier posición), y como resultado la LDA se usa más ampliamente para implicar que son estos funcionales de intercambio y correlación los que se usaron.

La distinción es probablemente mejor vista con un ejemplo. a partir de la ecuación (79) y la discusión en la sección 1.2, la energía de intercambio para el gas electrónico uniforme puede ser calculada exactamente, y es dada por la ecuación (95), con la constante α igual a $\frac{2}{3}$. Sin embargo, el enfoque de Slater toma un valor de 1 para α , y el modelo $X\alpha$ usa $\frac{3}{4}$. Todo estos modelos tiene la misma dependencia *local* en la densidad, pero sólo el primero es llamado de LDA, mientras que los otros dos se los nombra como Slater (S) y $X\alpha$.

Los métodos LDA, Slater y $X\alpha$ pueden ser extendidos al régimen de espín polarizado usando:

$$\varepsilon_x[\rho(r), \zeta] = \varepsilon_x^0[\rho(r)] + \left\{ \varepsilon_x^1[\rho(r)] - \varepsilon_x^0[\rho(r)] \right\} \left[\frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \right] \quad (98)$$

donde el subíndice 0 a la energía de densidad de intercambio, se da por la ecuación (95), con el valor apropiado de α (la constante, no es espín), y el subíndice 1 es la expresión análoga derivada a partir de la consideración de un gas electrónico uniforme compuesto sólo por electrones del mismo espín. Se observa que se $\zeta = 0$ en todas partes para un sistema no polarizado, es inmediatamente aparente que el segundo término de la ecuación (98) es cero para ese caso especial. Los sistemas que incluyen la polarización de espín (es decir, sistemas de capa abierta), como lo son la mayoría de los clusters estudiados en este trabajo, deben usar el formalismo de espín polarizado, que generalmente se llama “aproximación de densidad de espín local” (LSDA, *local spin density approximation*).



En cuando a la densidad de energía de correlación, aún para el simple caso del gas electrónico uniforme, ninguna derivación analítica de este funcional ha sido probada como posible. Sin embargo, Ceperley y Alder (1980), usando técnicas de Monte Carlo calcularon la energía total para gases electrónicos uniformes de varias densidades distintas, obteniendo a una exactitud numérica alta. Sustrayendo la energía de intercambio analítica para cada caso, fueron capaces de determinar la energía de correlación de estos sistemas. Vosko, Wilk y Nusair (1980), diseñaron posteriormente funcionales locales de la densidad que se ajustaban a estos resultados. En particular, propusieron un funcional de espín polarizado completamente análogo a la ecuación (98) en términos de su dependencia con ζ , pero con las densidades no polarizada y totalmente polarizada expresadas de la siguiente manera (en términos de r_s , en vez de ρ ver ecuación (96)):

$$\varepsilon_c^i(r_s) = \frac{A}{2} \left\{ \ln \frac{r_s}{r_s + b\sqrt{r_s} + c} + \frac{2b}{\sqrt{4c + b^2}} \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{4c - b^2}}{2\sqrt{r_s} + b} \right) - \frac{bx_0}{x_0^2 + bx_0 + c} \left\{ \ln \left[\frac{(\sqrt{r_s} - x_0)^2}{r_s + b\sqrt{r_s} + c} \right] + \frac{2(b + 2x_0)}{\sqrt{4c - b^2}} \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{4c - b^2}}{2\sqrt{r_s} + b} \right) \right\} \right\} \quad (99)$$

donde diferentes conjuntos de constantes empíricas A, x_0, b y c se usan para $i = 0$ e $i = 1$. Vosko, Wilk y Nusair propusieron varios esquemas diferentes de ajuste, variando las formas funcionales de la ecuación (98) y (99). Las dos formas que han sido más ampliamente usadas son VWN y VWN5, que dan resultados razonables en la mayoría de los casos. Los cálculos LSDA que emplean una combinación de las expresiones intercambio de Slater y la energía de correlación VWN, se dice que se usó el método SVWN. A continuación se muestra un esquema de los pasos involucrados en un cálculo LSDA, Figura 2.

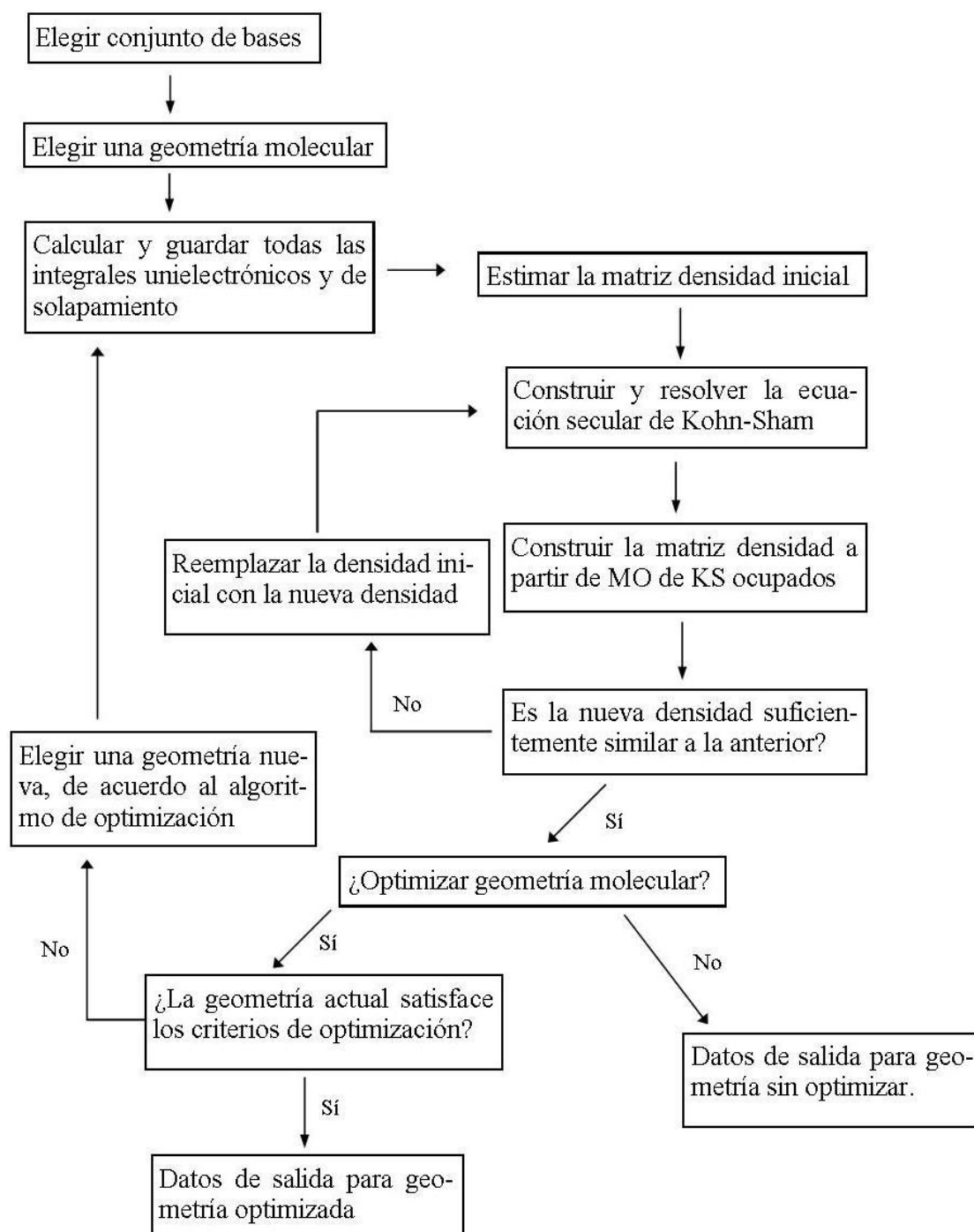


Figura 2 Diagrama de flujo del procedimiento autoconsistente de Kohn-Sham.

Puede observarse que los pasos son bastante similares a los asociados a un cálculo HF. Hay, sin embargo, diferencias importantes. Por ejemplo, el paso 1 es elegir un conjunto de bases. En la DFT hay muchos diferentes conjuntos de base involucrados en un cálculo. Esta el conjunto de bases a partir del cual se forman los orbitales KS. Además,



la misma densidad puede ser expandida en un conjunto de bases *auxiliar*. Dicho concepto puede parecer extraño, dado que se sabe que la densidad puede ser representada como el producto de bases de orbitales moleculares y elementos matriciales, como es en las integrales coulómbicas de la teoría HF. Sin embargo, en la teoría de HF es una elección natural, porque se necesita evaluar las integrales de Coulomb y las de intercambio, y el intercambio de coordenadas electrónicas requiere que se usen orbitales no densidades (que son el producto de orbitales). En la ecuación (93) no hay integrales de intercambio, entonces es computacionalmente conveniente representar a $\rho(r)$ con un conjunto de bases auxiliar,

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^M c_i \Omega_i(r) \quad (100)$$

donde las M funciones base Ω tienen unidades de probabilidad de densidad (no la raíz cuadrada de probabilidad de densidad, como los orbitales), y los coeficientes c_i se determinan por un ajuste de mínimos cuadrados a la densidad que se determina a partir de los orbitales de KS usando la ecuación (88). Sin embargo, algunos programas de estructura electrónica no emplean conjuntos de base auxiliares para representar la densidad, eligiendo calcularla en la manera de HF como un producto de orbitales KS. En una sección posterior se desarrollarán los tipos de base para describir los orbitales y algunas consideraciones al respecto.

Continuando con nuestro análisis sobre el procedimiento SCF KS, luego de la elección de la geometría molecular, se calculan las integrales de solapamiento y las integrales de energía cinética y atracción nuclear. Para evaluar las integrales debemos elegir una densidad inicial, y esta densidad puede ser construida como una matriz enteramente equivalente a la matriz densidad usada en la teoría HF. Con la densidad elegida podemos construir V_{xc} y determinar los coeficientes de ajuste para nuestro conjunto de bases auxiliar, si se usa el enfoque de la ecuación (100); y evaluar las integrales remanentes en cada elemento matricial de KS. Luego de este punto, los procedimientos SCF de KS y HF son esencialmente idénticos. Se determinan nuevos orbitales a partir de la ecuación secular, la densidad se determina a partir de esos orbitales y se compara con la densidad de la iteración precedente. Una vez que se alcanza la convergencia SCF,



la energía se calcula usando la densidad final en (86), en contraste con la teoría de HF, donde la energía es evaluada como el valor esperado del operador Hamiltoniano actuando en un determinante HF de Slater. En este punto se termina el cálculo o, si se quiere una optimización de geometría, se hace una determinación de si la estructura corresponde o no a un punto estacionario en la superficie de energía potencial.

Habiendo revisado la mecánica del cálculo KS, ahora discutiremos cómo representar mejor el funcional de intercambio y correlación. Para esto, debemos estar muy claros en la naturaleza de la aproximación LSDA aplicada a una molécula. Invocar al gas electrónico uniforme como la fuente de expresiones de energía *no es equivalente* a asumir que la densidad electrónica de una molécula es constante en todo el espacio. En lugar de eso, es una suposición que la densidad de energía de intercambio y correlación en cualquier posición en el espacio para la molécula es la misma que como sería para el gas electrónico uniforme teniendo la *misma* densidad que se encuentra en esa posición.

4.2 Funcionales de gradiente corregido e híbridos

Las mejoras sobre la LSDA deben considerar un gas electrónico no uniforme. Un paso en esta dirección es hacer que las energías de intercambio y correlación no dependan sólo de la densidad electrónica, sino también de sus derivadas, de su cambio en el espacio. Dichos métodos se conocen como *corregidos por el gradiente* o *aproximación del gradiente generalizada* (GGA, *generalized gradient approximation*). Los métodos GGA son también llamados como métodos no locales.

La mayoría de los funcionales corregidos por el gradiente se construyen con la corrección siendo un término adicionado al funcional LDA, por ejemplo,

$$\varepsilon_{x/c}^{GGA}[\rho(r)] = \varepsilon_{x/c}^{LDA}[\rho(r)] + \Delta\varepsilon_{x/c} \left[\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \right] \quad (101)$$

notemos que la dependencia del término de corrección es en el gradiente adimensional, no en el absoluto.



Becke propuso una corrección a la energía de intercambio que se usa ampliamente, un funcional de intercambio llamado B ó B88, que tiene incorporado un comportamiento asintótico correcto de la densidad de energía:

$$\varepsilon_x^{B88} = \varepsilon_x^{LDA} + \Delta\varepsilon_x^{B88} \quad (102)$$

$$\Delta\varepsilon_x^{B88} = -\beta\rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x}$$

el parámetro β se determina ajustando a datos atómicos conocidos y $x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}$

Los funcionales de correlación de gradiente corregido comúnmente usados, E_c , son entre otros el funcional de Lee, Yang y Parr (LYP), el funcional de correlación de Perdew (P86), el funcional de correlación libre de parámetros Perdew-Wang 1991 (PW91), y el funcional de correlación de Becke Bc95 ó B96. LYP es el único que provee una cancelación exacta del error de autointeracción en sistemas unielectrónicos.

$$\varepsilon_c^{LYP} = -a \frac{\gamma}{(1 + d\rho^{-1/3})} - ab \frac{\gamma e^{-c\rho^{-1/3}}}{9(1 + d\rho^{-1/3})\rho^{8/3}} \times [18(2^{2/3})C_F(\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) - 18\rho t_W + \rho_\alpha(2t_W^\alpha + \nabla^2\rho_\alpha) + \rho_\beta(2t_W^\beta + \nabla^2\rho_\beta)] \quad (103)$$

$$\gamma = 2 \left[1 - \frac{\rho_\alpha^2 + \rho_\beta^2}{\rho^2} \right]$$

$$t_W^\sigma = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla\rho_\sigma|^2}{\rho_\sigma} - \nabla^2\rho_\sigma \right)$$

donde los parámetros a , b , c y d se determinan ajustando a datos para el átomo de Helio. El funcional t_W se conoce como la densidad de energía cinética local de Weizsacker. El factor gama se vuelve cero cuando los espines están alineados ($\rho = \rho_\alpha, \rho_\beta = 0$), es decir, el funcional LYP no predice correlación de espines paralelos en dicho caso.



Se puede encontrar en la literatura una especificación completa de dichos funcionales de intercambio y correlación concatenando los acrónimos en ese orden. Entonces, por ejemplo, un cálculo BLYP combina el funcional de intercambio de Becke con el funcional GGA de correlación de Lee, Yang y Parr.

Existen también en la actualidad los funcionales *híbridos*, donde el B3LYP es uno de los más usados, donde el número 3 indica que el funcional tiene tres parámetros y se define de la siguiente manera:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_i)E_x^{LDA} + a_0E_x^{exacta} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (104)$$

donde E_x^{exacta} usa una definición de HF de la energía de intercambio. Los valores del parámetro $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ y $a_c = 0.81$ se eligieron de manera de obtener un buen ajuste a las energías de atomización experimentales. Los funcionales de gradiente corregido y los funcionales híbridos no sólo dan muy buenas geometrías de equilibrio, frecuencias vibracionales y momentos dipolares, sino también, energías de atomización molecular generalmente precisas.



BIBLIOGRAFÍA

- Szabo y N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Revised Edition*, McGraw-Hill (1989).
- N. Levine, *Química Cuántica 5^{ta} Edición*, Prentice Hall (2001).
- F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd. (1999).
- R. G. Parr y W. Yang, *Density Functional Theory*, Oxford University press (1989)
- C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models 2nd Edition*, John Wiley & Sons Ltd. (2004).
- C. Trindle y D. Shillady, *Electronic Structure Modeling: Connections between theory and software*, CRC Press (2008).