



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

Validación de PBE0 y B3LYP en deMon2k

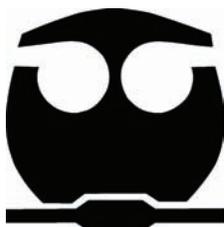
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

PRESENTA:

XIAOMIN HUANG



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE FRANCISCO MIGUEL DE JESUS CASTRO MARTINEZ  
VOCAL JORGE RAFAEL MARTINEZ PENICHE  
SECRETARIO JORGE MARTIN DEL CAMPO RAMIREZ  
1<sup>er</sup> SUPLENTE J. JESUS HERNANDEZ TRUJILLO  
2<sup>o</sup> SUPLENTE TOMAS ROCHA RINZA

El presente trabajo se realizó en el Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

---

DR. JORGE MARTÍN DEL CAMPO RAMÍREZ  
ASESOR DE TESIS

---

XIAOMIN HUANG  
SUSTENTANTE

# Contenido

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Justificación</b>	<b>4</b>
<b>Objetivos</b>	<b>5</b>
<b>I Marco teórico</b>	<b>6</b>
1 Ecuación de Schrödinger	7
2 Método de Hartree-Fock	10
3 Teoría de los funcionales de la densidad	13
3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	14
3.2 Método de Kohn-Sham . . . . .	16
3.3 Funcionales híbridos . . . . .	19

<b>4</b>	<b>Método de combinación lineal de orbitales de tipo gaussianos</b>	<b>21</b>
4.1	LCGTO-Kohn-Sham DFT . . . . .	21
4.2	LCGTO-Kohn-Sham ADFT . . . . .	23
4.3	Intercambio Exacto y ADFT . . . . .	24
<b>II</b>	<b>Detalles computacionales</b>	<b>26</b>
<b>III</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>28</b>
<b>IV</b>	<b>Conclusiones y perspectivas</b>	<b>36</b>
	<b>Apéndice</b>	<b>39</b>
<b>A</b>	<b>Derivada funcional</b>	<b>39</b>
<b>B</b>	<b>Conjunto G-3/99</b>	<b>45</b>
<b>C</b>	<b>Calores de formación de cada molécula en kcal mol<sup>-1</sup></b>	<b>50</b>

<b>Lista de tablas</b>	<b>62</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>63</b>
<b>Referencias</b>	<b>64</b>

# Introducción

La mecánica cuántica se desarrolló a mediados de los años veinte del siglo pasado, en respuesta a varios experimentos clave que estaban en conflicto con las predicciones de la física clásica. Estos experimentos se agrupan en dos clases distintas. Por un lado, se encontró que la luz no se puede describir por completo usando la teoría de ondas, y por otro lado, que las partículas poseen propiedades ondulatorias. A partir de estas observaciones se concluye que no es posible distinguir claramente entre comportamiento ondulatorio y corpuscular en la escala atómica y molecular. Objetos que normalmente se clasificarían como partículas (por ejemplo, electrones) pueden comportarse como ondas en ciertas situaciones, mientras que las entidades descritas comúnmente como ondas (por ejemplo, radiación electromagnética) pueden comportarse también como partículas.

Buscar explicar el comportamiento ondulatorio de partículas dio lugar a una de las ecuaciones fundamentales de la mecánica cuántica, la ecuación de Schrödinger. Propiedades cuánticas de las partículas se pueden derivar mediante el estudio de la ecuación de Schrödinger. La resolución de la ecuación de Schrödinger para átomos y moléculas es bastante complicada. La ecuación de Schrödinger de sistemas que no se pueden reducir a problemas de dos cuerpos, no se puede resolver de forma analítica. Incluso una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger no es fácilmente accesible para los sistemas compuestos por varias partículas.

Por lo general, en la química se tratan sistemas integrados por varias decenas de átomos y cientos de electrones. Por lo tanto, el desarrollo de métodos aproximados eficientes para resolver la ecuación de Schrödinger de sistemas complejos es fundamental para la química

moderna. Una primera aproximación para esta tarea se basa en el método de Hartree-Fock. Aquí la función de onda  $N$ -electrónica es representada por un producto antisimetrizado de  $N$  orbitales de un electrón, es decir, un determinante de Slater. El siguiente paso es encontrar la mejor aproximación a la función de onda (que tenga la forma de un determinante de Slater) mediante el teorema variacional, es decir, aquel determinante que produce la energía más baja. La introducción de un determinante de Slater dentro de la aproximación de Hartree-Fock permite un tratamiento exacto del intercambio electrónico que describe el movimiento correlacionado de dos electrones con espines paralelos, pero el movimiento de los electrones con espines opuestos permanece sin estar correlacionado. Además, al considerar un solo determinante para representar la función de onda, se descarta la correlación estática, es decir, correlación debida a otras configuraciones. La inclusión de efectos de correlación estática y dinámica tras un cálculo Hartree-Fock define la jerarquía de métodos *ab-initio*. Estos métodos definen un conjunto de aproximaciones cada vez más precisas a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger de un sistema complejo. Su rango de aplicación es amplia y precisa, sin embargo, requiere tiempos de cálculo grandes.

La Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es una forma alternativa para estudiar sistemas de muchos cuerpos. En el teorema planteado por Hohenberg y Kohn, se emplea la densidad electrónica para reemplazar a la función de onda de muchos cuerpos. En contraste con los métodos *ab-initio* de función de onda tradicionales, en DFT, la información de un sistema molecular puede ser extraída de la densidad electrónica del estado basal. El primer teorema de Hohenberg y Kohn establece que la distribución de carga del estado fundamental determina el potencial externo, y por ende, el hamiltoniano de un sistema. El desarrollo de Hohenberg y Kohn es exacto pero se desconoce la forma exacta de la energía cinética y las interacciones interelectrónicas en términos de la densidad electrónica.

En 1965, Kohn y Sham introdujeron un enfoque diferente al teorema de Hohenberg y Kohn. La DFT de Kohn y Sham relaciona el sistema real con un sistema ficticio de partículas no interactuantes y las diferencias entre el real y el ficticio se incluyen en el término de intercambio-correlación. Como consecuencia de ello, se pueden separar la energía cinética y las interaccio-

nes interelectrónicas en términos conocidos y un término desconocido que conecta el sistema ficticio al real. En particular, la correlación de electrones puede ser incluida mediante un funcional de correlación sin aumentar el esfuerzo computacional con respecto a Hartree-Fock significativamente.

En el método de Kohn-Sham, la interacción electrónica se separa de forma natural en contribuciones electrostáticas coulómbicas y de intercambio-correlación. Esto ha inspirado a varias aproximaciones para el cálculo eficiente de la interacción electrón-electrón. Entre estas, el ajuste variacional del potencial de Coulomb<sup>[1--5]</sup> ha ganado en la última década una amplia aceptación. En este se reduce el escalamiento del costo computacional de la metodología sin afectar considerablemente la exactitud. Más recientemente, Köster, Reveles y M. del Campo han ampliado este enfoque para ser empleado en la evaluación del potencial de intercambio-correlación<sup>[5]</sup>. La Teoría de los Funcionales de la Densidad Auxiliar (ADFT por sus siglas en inglés) resultante representa hoy en día uno de los los métodos más eficientes y fiables para la descripción de problemas complejos de estructura electrónica. ADFT permite, con el estado actual de los recursos computacionales, realizar cálculos con moléculas formadas hasta por miles de átomos.

Una característica importante de un cálculo por DFT es el funcional usado para incluir el intercambio-correlación. Los funcionales híbridos han mostrado resultados aceptables para propiedades importantes como calores de formación. Se les denomina así porque su potencial de intercambio está compuesto por dos contribuciones: intercambio "exacto" de Hartree-Fock con orbitales de Kohn-Sham e intercambio de un funcional puro. Lo más costoso de emplear un funcional híbrido es la evaluación de las integrales de intercambio de tipo Hartree-Fock, ya que involucra integrales de cuatro centros. Para simplificar el cálculo, Robert Polly et al. desarrollaron un nuevo método que consiste en emplear una densidad auxiliar, como en ADFT, para calcular estas integrales<sup>[6]</sup>. Las integrales resultantes de esta aproximación se reducen a integrales de dos y tres centros. En este trabajo, se aprovechará la implementación de este nuevo método en el código deMon2k<sup>[7]</sup> para incluir y validar funcionales híbridos en este programa.

## Justificación

El código deMon2k es un programa enfocado a los cálculos de estructura electrónica mediante DFT. Emplea la combinación lineal de orbitales Gaussianos para la resolución de las ecuaciones de Kohn y Sham. Es conocido por su implementación del ajuste variacional del potencial de Coulomb, que consiste en usar una base auxiliar para agilizar el cálculo. También se pueden realizar estudios de DFT dependiente del tiempo, propiedades termodinámicas, resonancia magnética nuclear, infrarrojo, etc. El código es gratuito y está en constante desarrollo para estar a la vanguardia de la química computacional.

Hoy en día, los funcionales de tipo híbrido son muy difundidos en la química. PBE0 y B3LYP son los más comunes, por lo que hay gran interés en implementar estos funcionales en deMon2k. El funcional B3LYP es un funcional que se derivó de un funcional parametrizado empíricamente, pero B3LYP es muy usado en estudios computacionales de moléculas orgánicas simples. PBE0 es un funcional que ha dado buenos resultados en estudios de diversas propiedades como calores de formación y geometrías moleculares.

# Objetivos

El objetivo general de este estudio es validar la implementación de i) la expresión de intercambio exacto de HF y ii) los funcionales híbridos PBE0<sup>[8,9]</sup> y B3LYP<sup>[10--14]</sup> en deMon2k. Se calcularán los errores de los calores de formación obtenidos en deMon2k con respecto a los valores experimentales reportados en la literatura. Los errores en los calores de formación se compararán con aquellos obtenidos empleando el código NWChem<sup>[15]</sup> para mostrar la precisión de la implementación.

I

## **Marco teórico**

# Capítulo 1

## Ecuación de Schrödinger

En mecánica cuántica, el estado de un sistema está descrito por una función de onda o función de estado  $\Psi$ . Esta función depende del tiempo  $t$ , las coordenadas del espacio  $\mathbf{r}$  y el espín de todas las partículas que componen al sistema. Para obtener información de un sistema cuántico de  $N$  electrones y  $M$  núcleos, se emplea la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi(\mathbf{x}^N, \mathbf{R}^M, t) &= -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}^N, \mathbf{R}^M, t)}{\partial t} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{x}^N, \mathbf{R}^M, t) + V(\mathbf{x}^N, \mathbf{R}^M, t) \Psi(\mathbf{x}^N, \mathbf{R}^M, t).\end{aligned}\quad (1.1)$$

Aquí,  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano,  $\Psi(\mathbf{x}^N, \mathbf{R}^M, t)$  es la función de onda y  $V(\mathbf{x}^N, \mathbf{R}^M, t)$  es la función de la energía potencial del sistema.  $\Psi$  depende de los vectores colectivos  $\mathbf{x}^N$  (el cual engloba las tres coordenadas espaciales  $\mathbf{r}$  de cada uno de los  $N$  electrones y su espín correspondiente  $s$ ) y  $\mathbf{R}^M$  (el cuál incluye las tres coordenadas espaciales de cada uno de los  $M$  núcleos). Esta ecuación se denomina Ecuación de Schrödinger (ES) dependiente del tiempo y no incluye efectos relativistas.

Debido a que la resolución de la ES dependiente del tiempo es muy complicada, se estudia generalmente una simplificación de la ecuación. Cuando el operador de energía potencial  $V$  es independiente del tiempo, la función de onda  $\Psi(\mathbf{x}^N, \mathbf{R}^M, t)$  se representa como el producto de dos funciones, una dependiente del tiempo y una dependiente de las coordenadas. Un

potencial que no cambia con el tiempo da lugar a la ES independiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{x}^N, \mathbf{R}^M) + V(\mathbf{x}^N, \mathbf{R}^M)\Psi(\mathbf{x}^N, \mathbf{R}^M) = E\Psi(\mathbf{x}^N, \mathbf{R}^M), \quad (1.2)$$

es decir,

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{x}^N, \mathbf{R}^M) = E\Psi(\mathbf{x}^N, \mathbf{R}^M). \quad (1.3)$$

El operador Hamiltoniano,  $\hat{H}$ , en unidades atómicas es:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (1.4)$$

$$= -\sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}. \quad (1.5)$$

Los operadores de la energía cinética nuclear, la repulsión núcleo-núcleo, la energía cinética electrónica, la repulsión electrón-electrón y la atracción núcleo-electrón se denotan, respectivamente, como  $\hat{T}_n$ ,  $\hat{V}_{nn}$ ,  $\hat{T}_e$ ,  $\hat{V}_{ee}$  y  $\hat{V}_{ne}$ .  $R_{AB}$ ,  $r_{ij}$  y  $r_{iA}$  se definen como  $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ ,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  y  $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ .  $M_A$  son las masas de los núcleos y  $Z_A$  son las cargas nucleares.

Los núcleos tienen una masa mucho mayor que la de los electrones. Prácticamente se puede considerar que los electrones se mueven dentro de un campo de potencial originado por núcleos fijos. La aproximación de Born-Oppenheimer emplea esta suposición y desacopla el movimiento nuclear del electrónico. Entonces, la energía cinética de los núcleos es despreciable y la repulsión núcleo-núcleo es una constante para una configuración nuclear definida.

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (1.6)$$

Este es el operador Hamiltoniano electrónico. El valor de  $\hat{V}_{nn}$  se adiciona al valor propio del operador para obtener la energía electrónica total  $E$ .

El primer postulado de la mecánica cuántica establece que la función de onda contiene toda la información de un sistema, pero la función de onda no es un observable. La interpretación estadística de la función de onda fue planteada por Max Born en 1926, en la cual el cuadrado

de la función de onda es interpretado como la probabilidad de encontrar una partícula en un volumen  $d\mathbf{x}$ . Para un sistema de muchos electrones, la función de probabilidad es:

$$P(\mathbf{x}^N)d\mathbf{x}^N = |\Psi(\mathbf{x}^N)|^2 d\mathbf{x}^N = \Psi^*(\mathbf{x}^N)\Psi(\mathbf{x}^N)d\mathbf{x}^N. \quad (1.7)$$

Esto es la probabilidad de encontrar al mismo tiempo el electrón 1 en  $d\mathbf{x}_1$ , electrón 2 en  $d\mathbf{x}_2$ , y así sucesivamente. La densidad electrónica se define como la integral del cuadrado de  $\Psi$  sobre todas las coordenadas espaciales y de espín de todos los electrones menos las coordenadas espaciales de uno de ellos multiplicada por el número de partículas  $N$ ,

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_i \dots \mathbf{x}_N. \quad (1.8)$$

La función  $\rho(\mathbf{r})$  representa la densidad de probabilidad de encontrar un electrón en  $\mathbf{r}_1$  con espín arbitrario, mientras el resto de los electrones están en cualquier otro punto en el espacio. Bajo esta interpretación, la función de onda debe ser cuadrática integrable, es decir que la integral de  $|\Psi|^2$  en todo el espacio sea finita.

La ES no se puede resolver de manera exacta para sistemas de más de dos cuerpos. El cálculo se simplifica mediante aproximaciones, pero aún así es complicado estudiar sistemas de muchas partículas. Un principio fundamental para el desarrollo de métodos eficientes en la mecánica cuántica es el principio variacional: *Si  $\Psi_0$  es la función de onda del estado de más baja energía, entonces cualquier función de onda aproximada  $\Psi$  da una energía mayor que  $\Psi_0$ .*

$$E[\Psi] \geq E[\Psi_0] \quad (1.9)$$

Por lo tanto, podemos determinar la calidad de la función de onda aproximada a partir del valor de la energía total del sistema. La química computacional basada en el método variacional, emplea una función de onda dependiente de ciertos parámetros variacionales y se busca minimizar la energía modificando tales variables. La química cuántica no emplea únicamente este método. Existe otra metodología basada en perturbaciones, entre otras.

## Capítulo 2

### Método de Hartree-Fock

La dificultad computacional asociada con la resolución aproximada de la ecuación Schrödinger para sistemas compuestos por más de dos cuerpos es muy elevada, por lo que se tiene que recurrir a metodologías menos complejas y una de ellas es el método de Hartree-Fock (HF). Este enfoque introduce la representación de la función de onda como un determinante de Slater  $\Psi$ .

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

donde  $\chi_i(\mathbf{x})$  es un espín orbital compuesta por un orbital espacial  $\psi_i(\mathbf{r})$  y la función de espín ( $\alpha$  o  $\beta$ ) y  $N$  es el número de electrones. La ventaja de esta representación es, que por su construcción, la función de onda es antisimétrica (cambia de signo al intercambiar  $\mathbf{x}$  de dos electrones), pero usar un solo determinante para  $\Psi$  implica que no se considera la correlación estática (correlación debida a la existencia de otras configuraciones electrónicas). La energía de un determinante de Slater está dada por:

$$E_{HF} = \sum_i^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle, \quad (2.2)$$

donde cada término corresponde a:

$$\langle i|\hat{h}|i\rangle = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A^{\text{núcleos}} \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|} \right) \chi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1, \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} \langle ii||jj\rangle &= \int \int \frac{\chi_i^*(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j^*(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &= \int \int |\chi_i(\mathbf{x}_1)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \end{aligned} \quad (2.4)$$

y

$$\langle ij||ji\rangle = \int \int \frac{\chi_i^*(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1)\chi_j^*(\mathbf{x}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (2.5)$$

Aquí,  $\langle i|\hat{h}|i\rangle$  incluye la energía cinética y la interacción electrón-núcleo,  $\langle ii||jj\rangle$  y  $\langle ij||ji\rangle$  son las integrales de Coulomb y de intercambio, respectivamente. Bajo la restricción de que las funciones  $\psi_i$  son ortonormales, las ecuaciones de HF se pueden obtener por el método variacional.

$$\hat{f}\chi_i = \varepsilon_i\chi_i \quad \forall i = 1, 2, \dots, N \quad (2.6)$$

El operador  $\hat{f}_i$  para el  $i$ -ésimo electrón es:

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^{\text{núcleos}} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|} + V_{HF}(\mathbf{x}_i). \quad (2.7)$$

$V_{HF}$  es el potencial de HF, el cual es el promedio del potencial que siente un electrón debido a los  $N - 1$  electrones restantes. Para el electrón uno es:

$$V_{HF}(\mathbf{x}_1) = \sum_j^N \left( \hat{J}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_1) \right). \quad (2.8)$$

$\hat{J}_j(\mathbf{x}_1)$  es el operador de Coulomb y  $\hat{K}_j(\mathbf{x}_1)$  es el de intercambio,

$$\hat{J}_j(\mathbf{x}_1) = \int |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{x}_2. \quad (2.9)$$

El operador  $\hat{K}_j(\mathbf{x}_1)$  aplicado a un espín orbital  $\chi_i(\mathbf{x}_1)$  da lugar a un intercambio de coordenadas en los dos orbitales.

$$\hat{K}_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \int \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \chi_j(\mathbf{x}_1) \quad (2.10)$$

Cuando  $i = j$ , es decir, la interacción de un electrón consigo mismo, el término de Coulomb y de intercambio se cancelan entre sí, por lo tanto no hay problema de autointeracción en HF.

La introducción de un determinante Slater dentro de la aproximación de Hartree-Fock permite calcular de manera exacta el intercambio electrónico, el cuál describe el movimiento correlacionado de dos electrones con espines paralelos. Sin embargo, el movimiento de los electrones con espines opuestos permanece sin estar correlacionado (correlación dinámica). Cuando la función de onda es un determinante de Slater, la densidad de probabilidad de que haya un electrón  $\alpha$  en  $\mathbf{r}_1$  y un electrón  $\beta$  en  $\mathbf{r}_2$ , equivale al producto de densidades de probabilidad individuales:

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2). \quad (2.11)$$

El movimiento de electrones  $\alpha$  y  $\beta$  no están correlacionados al nivel HF. Es por esto, que al método de HF se le etiqueta como un enfoque no correlacionado. Existen métodos que incluyen los efectos de correlación dinámica después de realizar un cálculo HF. Estos métodos se acercan más a la solución exacta de la ecuación Schrödinger de un sistema complejo, pero su costo computacional es alto.

## Capítulo 3

# Teoría de los funcionales de la densidad

El estudio de sistemas de muchos cuerpos se puede simplificar más si se emplea un enfoque diferente. En un sistema de  $N$  electrones, la función de onda depende de  $3N$  coordenadas ( $4N$  coordenadas si se considera el espín) y la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  sólo depende de tres coordenadas. El estudio de la densidad electrónica de sistemas electrónicos es más simple ya que depende de menos variables. Esto dio lugar a modelos basados en la densidad electrónica.

La teoría de los funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es una forma alternativa para el estudio de sistemas electrónicos de muchos cuerpos. En particular, el método Kohn-Sham (KS) se ha convertido en la herramienta dominante en física, química y biología, para estudiar la estructura electrónica y molecular de sistemas simples y complejos. Con este método es posible determinar propiedades estructurales, termodinámicas, cinéticas y espectroscópicas con una precisión comparable a la de los métodos ab initio correlacionados, pero con un esfuerzo computacional mucho menor.

### 3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

En 1964, W. Kohn y P. Hohenberg<sup>[16]</sup> plantearon un modelo basado en la densidad. Su primer teorema es el siguiente: *El potencial externo  $\nu(\mathbf{r})$  es un funcional único de una densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  del estado basal.* Esto significa que a partir de una densidad del estado basal definida, se puede obtener el potencial del sistema y por lo tanto conocer el Hamiltoniano de este. La demostración se presenta a continuación. Si suponemos que existen dos potenciales externos diferentes,  $\nu(\mathbf{r})$  y  $\nu'(\mathbf{r})$ , que dan lugar a la misma densidad  $\rho$  del estado basal, entonces habría dos diferentes Hamiltonianos,  $\hat{H}$  y  $\hat{H}'$ , y dos diferentes funciones de onda  $\Psi$  y  $\Psi'$  correspondientes a los estados basales de los Hamiltonianos  $H$  y  $H'$ , respectivamente. Por el principio variacional, usando  $\Psi'$  como función de prueba para  $\hat{H}$  se obtiene:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle. \quad (3.1)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación (3.1) es  $E'_0$ ,

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle. \quad (3.2)$$

El segundo término de la ecuación (3.1) se reduce a:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) (\nu(\mathbf{r}) - \nu'(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (3.3)$$

Tomando  $\Psi$  como función de prueba para  $\hat{H}'$  se obtiene:

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (3.4)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación (3.4) es  $E_0$ . Sustituyendo  $E_0$  se tiene:

$$E'_0 < E_0 - \langle \Psi | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi \rangle. \quad (3.5)$$

El segundo término de la ecuación (3.4) se reduce a:

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) (\nu(\mathbf{r}) - \nu'(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (3.6)$$

Al sumar las dos desigualdades (3.3) y (3.6), se cancela el término de la integral y se tiene que:

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0. \quad (3.7)$$

Esto es un absurdo, por lo que no pueden existir dos potenciales externos diferentes que correspondan a una misma densidad del estado basal.

Conociendo el Hamiltoniano se puede obtener información del sistema. El Hamiltoniano sólo depende del número de electrones  $N$ , dado por la integral de la densidad electrónica,

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (3.8)$$

donde

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad (3.9)$$

y por el potencial externo que para los sistemas electrónicos, está determinado por la posición y la carga de los núcleos.

Las componentes de la energía del estado basal son también funcionales de la densidad de tal estado.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{ne}[\rho] \quad (3.10)$$

La energía cinética y la energía de interacción electrón-electrón, que son independientes de  $N$  y la posición y carga de los núcleos, se agrupan en  $F[\rho]$ , el funcional universal de Hohenberg y Kohn (HK),

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r}), \quad (3.11)$$

tal que

$$F[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (3.12)$$

El segundo teorema que plantean HK es el siguiente: *La energía más baja del sistema se obtiene del funcional  $E[\rho]$  si y sólo si la densidad electrónica empleada es la del estado basal.* En otras palabras, el principio variacional también aplica para el funcional  $E[\rho]$ .

$$E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho] \rangle \quad (3.13)$$

Teniendo una densidad de prueba  $\rho'(\mathbf{r})$  y por lo tanto, un potencial  $v'(\mathbf{r})$ , se obtiene una  $\Psi'[\rho']$  como función de prueba para el Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} E'[\rho] &= \langle \Psi'[\rho'] | \hat{H} | \Psi'[\rho'] \rangle > E \quad \text{para } \rho'(\mathbf{r}) \neq \rho(\mathbf{r}) \\ &= E \quad \text{para } \rho'(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Si el funcional universal  $F[\rho]$  se conociera y fuera un funcional simple de  $\rho$ , se tendría la energía del estado basal directamente. Desafortunadamente, su forma exacta se desconoce. El principal problema en DFT es la aproximación de  $F[\rho]$ , es decir la expresión de la energía cinética y la interacción interelectrónica en términos de la densidad electrónica.

## 3.2 Método de Kohn-Sham

Una propuesta, que permitió la aplicación de DFT a la química, fue aportada por Kohn y Sham en 1965. El método de Kohn y Sham<sup>[17]</sup> introduce orbitales a la teoría de Hohenberg y Kohn, aproximando la energía cinética como aquella de un sistema de partículas no interactuantes e incluyendo la corrección correspondiente de la energía cinética en el término de  $E_{xc}$ . Además, en éste término se incluye la corrección de autointeracción y las interacciones interelectrónicas que no tienen un análogo clásico.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.15)$$

donde  $T_s[\rho]$ ,  $E_{ne}[\rho]$ ,  $J[\rho]$  y  $E_{xc}[\rho]$  son: la energía cinética de un sistema no interactuante, la interacción núcleo-electrón, la interacción coulombica y la energía de intercambio-correlación, respectivamente. Estos se definen de la siguiente manera:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^{occ} \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (3.16)$$

$$E_{ne}[\rho] = \sum_A^{núcleos} \int \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.17)$$

y

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.18)$$

La función de onda es el producto antisimétrico de los orbitales  $\psi_i$  (un determinante de Slater) y la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  del sistema es entonces:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i|^2. \quad (3.19)$$

La forma exacta de  $E_{xc}$  es desconocida, pero existen diferentes modelos para representar esta energía. Las ecuaciones de KS de partículas no interactuantes se obtienen aplicando el principio variacional al minimizar la energía bajo la restricción  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ .

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_A^{n\u00facleos} \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + \nu_{xc}[\rho] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \forall i \quad (3.20)$$

donde,

$$\nu_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.21)$$

Aquí,  $\nu_{xc}[\rho]$  es la derivada funcional de la energía de intercambio-correlación. En el Apéndice A se demuestra la expresión general de la derivada funcional de funcionales de tipo GGA. A la fecha, la forma exacta del funcional de intercambio-correlación no se conoce y existe mucha actividad en el desarrollo de nuevas formulaciones<sup>[18-23]</sup> para evaluar la energía de intercambio-correlación con la finalidad de alcanzar una precisión del orden de 1 kcal/mol respecto al valor experimental, como máximo, en las predicciones teóricas de las energías de interacción entre sistemas. En principio el método de KS es exacto y deja de serlo al introducir un funcional de intercambio-correlación como aproximación. Aunque se llame energía de intercambio-correlación, este término es diferente del que se plantea en HF. En HF, el intercambio es el efecto del principio de exclusión de Pauli sobre el movimiento de electrones de mismo espín y la correlación incluye dos tipos: correlación estática (debida a otras configuraciones de la función de onda) y dinámica (debida a la repulsión electrostática de los electrones). En DFT de KS, el término  $E_{xc}[\rho]$ , además de intercambio y correlación, contiene la corrección a la energía cinética y la corrección de autointeracción.

La desventaja de DFT es que el camino para mejorar el cálculo no es claro y sistemático como en los métodos de función de onda y escoger un buen funcional para el tipo de molécula a estudiar es difícil ya que hay demasiados tipos y no todos sirven para la misma clase de sistemas. El diseño de funcionales de intercambio-correlación sigue ciertas reglas. Muchos surgen de intuición matemática o física, pero sólo algunos muestran utilidad. La regla general es que el hueco del funcional modelo se parezca al hueco de intercambio-correlación real (comportamiento asintótico, reglas de escalamiento, etc). Sin embargo, algunos funcionales no cumplen con tales restricciones pero funcionan y otros cumplen pero no son útiles.

Una de las tendencias en el diseño de funcionales consiste en introducir parámetros de ajuste de manera empírica, mediante la minimización de los errores en la predicción de propiedades termodinámicas y cinéticas de moléculas representativas, lo cual requiere de conjuntos de prueba<sup>[24]</sup> para fijar los parámetros. La otra tendencia consiste en incorporar en las ecuaciones el mayor número de restricciones conocidas para el funcional universal de manera no empírica. Esta última ha dado lugar a lo que John Perdew ha llamado “la escalera de Jacob”, en la que en el primer escalón se encuentra la aproximación local de la densidad<sup>[25]</sup> (LDA, por sus siglas en inglés), la cual emplea únicamente densidades locales; en el segundo escalón se encuentra la aproximación de gradiente generalizado<sup>[26,27]</sup> (GGA, por sus siglas en inglés) en el que se incorpora el gradiente de la densidad local; en el tercer peldaño se ubican los funcionales meta-GGA<sup>[28]</sup>, donde se añade la densidad de energía cinética de los orbitales moleculares que es casi equivalente al Laplaciano de la densidad local. Los siguientes dos escalones son no-locales y añaden el intercambio exacto y los orbitales desocupados, respectivamente. A medida que se asciende por la escalera, las aproximaciones se vuelven más complicadas, más sofisticadas, y por lo general, más precisas, ya que en cada escalón se satisfacen más restricciones que cumple el funcional exacto. Un aspecto interesante es que los límites de precisión de un escalón determinado no necesariamente están agotados por el *estado actual de la técnica* en ese peldaño.

### 3.3 Funcionales híbridos

Los funcionales híbridos fueron propuestos por primera vez en 1993 por Becke<sup>[12]</sup>, y lo que sugirió fue mezclar el intercambio exacto de la ecuación (2.5) con funcionales de intercambio-correlación de DFT. Este intercambio exacto es evaluado empleando una determinante de Slater de orbitales de Kohn-Sham. Este mezclado fue propuesto para tratar de balancear los problemas que presentaba la DFT por la falta de cancelación del error de autointeracción, el cual se cancela de manera natural en las ecuaciones de HF. La primera prueba que se hizo fue usar intercambio exacto y correlación LSDA

$$E_{XC} = E_X + E_C^{LSDA}. \quad (3.22)$$

Esto da resultados termodinámicos mejores que HF, pero el error es grande porque no describen correctamente al hueco de intercambio-correlación antes mencionado.

Otra propuesta para mezclar DFT e intercambio HF es el híbrido que plantea Becke en 1993<sup>[13]</sup>, el cuál se obtiene mediante una conexión adiabática entre el sistema real y el no interactuante de Kohn-Sham. La ecuación de la conexión adiabática es la siguiente:

$$E_{xc} = \int_0^1 U_{xc}^\lambda d\lambda, \quad (3.23)$$

donde  $\lambda$  es el parámetro que indica el acoplamiento entre electrones de un sistema y  $U_{xc}^\lambda$  es la energía potencial de intercambio-correlación a una  $\lambda$  determinanda. El parámetro  $\lambda$  puede tomar valores de 0 a 1, es 0 cuando no hay interacción y 1 cuando se tiene el sistema real interactuante. La integración sobre  $\lambda$  de este término  $U_{xc}^\lambda$ , da lugar a la parte cinética de la energía de intercambio-correlación. Una aproximación en la que se considere una dependencia lineal sobre  $\lambda$  del integrando genera la siguiente ecuación:

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2}U_{xc}^0 + \frac{1}{2}U_{xc}^1, \quad (3.24)$$

donde  $E_{xc}$  es un promedio de los potenciales de intercambio correlación del sistema no interactuante y el totalmente interactuante. El primer término del lado derecho de la ecuación

anterior corresponde al intercambio exacto  $E_x$  de KS y el segundo término es  $U_{xc}^{LSDA}$ . Entonces la ecuación se reescribe como:

$$E_{xc} = \frac{1}{2}E_x + \frac{1}{2}U_{xc}^{LSDA}. \quad (3.25)$$

Este funcional planteado por Becke en 1993, resultó ser competitivo en ese tiempo. En ese mismo año Becke introdujo un funcional de tres parámetros ajustados al conjunto G2. El error de las energías de atomización era alrededor de 2 kcal/mol. Este dato no es confiable ya que el funcional se creó ajustándolo al mismo conjunto de prueba. De este funcional, se obtuvo el funcional B3LYP de Stephens et al. en 1994<sup>[14]</sup>. B3LYP consta de tres parámetros de mezclado diferentes (copiados del funcional de Becke) y se desglosa en las siguientes contribuciones:

$$E_{xc} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x + a_x\Delta E_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN}. \quad (3.26)$$

$E_x^{LSDA}$ ,  $E_x$ ,  $\Delta E_x^{B88}$ ,  $E_c^{LYP}$  y  $E_c^{VWN}$  son intercambio LSDA, intercambio "exacto", intercambio "no local" de Becke88 (B88), correlación Lee-Yang-Parr (LYP) y correlación Vosko-Wilk-Nussair (VWN), respectivamente. Los parámetros provienen del funcional planteado por Becke, el B3PW91, y son  $a_0 = 0.2$ ,  $a_x = 0.72$  y  $a_c = 0.81$ . El término de correlación VWN puede variar ya que existen diferentes formas de correlación VWN. NWChem y Gaussian usan VWN-1-RPA (fórmula 1 con parámetros obtenidos por la aproximación de fase aleatoria) para el funcional B3LYP.

El funcional PBE0<sup>[8,9]</sup> se obtiene también a partir de la conexión adiabática, pero usando una aproximación diferente. Por teoría de perturbaciones se obtiene que el mezclado óptimo es de 25% de intercambio exacto y 75% de un funcional puro, que es PBE96:

$$E_{xc} = \frac{1}{4}E_x + \frac{3}{4}E_x^{PBE96} + E_c^{PBE96}. \quad (3.27)$$

## Capítulo 4

# Método de combinación lineal de orbitales de tipo gaussianos

La combinación lineal de orbitales de tipo gaussianos (LCGTO) es empleada en la mayor parte de los códigos de estructura electrónica con la finalidad de reducir el esfuerzo computacional y transformar el problema integro-diferencial de la ecuación (3.20) a un problema de álgebra lineal. Resolver el problema matricial es más sencillo que el problema original<sup>[29--31]</sup>. Se buscan los coeficientes óptimos de una expansión de la función para modelar el orbital del electrón.

### 4.1 LCGTO-Kohn-Sham DFT

El código de deMon2k emplea una combinación lineal de orbitales gaussianos para generar los orbitales de Kohn-Sham

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \mu(\mathbf{r}), \quad (4.1)$$

donde  $\mu(\mathbf{r})$  es una función de base y tiene la siguiente forma (función orbital de tipo gaussiana):

$$\mu(\mathbf{r}) = (x - A_x)^{a_x} (y - A_y)^{a_y} (z - A_z)^{a_z} \sum_i^{K_a} d_i e^{-\zeta_i (\mathbf{r} - \mathbf{A})^2}. \quad (4.2)$$

$\mathbf{A}$  es el punto donde se centra la función con el vector  $\mathbf{a} = (a_x, a_y, a_z)$ , que indica el momento angular de la misma.  $K_a$  indica el grado de contracción con coeficientes  $d_i$  y exponentes  $\zeta_i$ . El número de funciones base empleadas es  $N_{bas}$ . La densidad entonces se puede escribir así para un sistema de capa cerrada:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \mu(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r}), \quad (4.3)$$

en la que la matriz de densidad  $P_{\mu\nu}$  está dada por,

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{occ} c_{\mu i} c_{\nu i}, \quad (4.4)$$

donde  $\mu(\mathbf{r})$  y  $\nu(\mathbf{r})$  son funciones del conjunto base. La energía de SCF de Kohn-Sham se expresa así:

$$E_{SCF} = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \sum_{\sigma, \tau} P_{\mu\nu} P_{\sigma\tau} \langle \mu\nu || \sigma\tau \rangle + E_{xc}[\rho], \quad (4.5)$$

donde  $H_{\mu\nu}$ , la matriz del Hamiltoniano monoeléctrico, y  $\langle \mu\nu || \sigma\tau \rangle$  son:

$$H_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} \langle \mu | \nabla^2 | \nu \rangle - \sum_A \left\langle \mu \left| \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{A}|} \right| \nu \right\rangle, \quad (4.6)$$

$$\langle \mu\nu || \sigma\tau \rangle = \int \int \frac{\mu(\mathbf{r}_1) \nu(\mathbf{r}_1) \sigma(\mathbf{r}_2) \tau(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (4.7)$$

Las integrales coulómicas en esta representación son integrales de cuatro centros, es decir, es necesario calcular  $N_{bas}^4$  integrales. El término  $E_{xc}$  escala como  $N_{bas}^2 \times G$ , siendo  $G$  el número de puntos en la malla de integración. Estas integrales son costosas y se puede reducir el tiempo de cálculo introduciendo una densidad auxiliar, la cual se genera con funciones gaussianas hermitianas.

## 4.2 LCGTO-Kohn-Sham ADFT

El ajuste variacional del potencial de Coulomb<sup>[1-3]</sup> se describe a continuación. Este consiste en emplear una densidad auxiliar  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  generada a partir de funciones gaussianas hermitianas

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_k x_{\bar{k}} \bar{k}(\mathbf{r}), \quad (4.8)$$

donde  $\bar{k}(\mathbf{r})$  y  $\lambda_n(x)$  son:

$$\bar{k}(\mathbf{r}) = \lambda_{\bar{k}_x}(x - A_x) \lambda_{\bar{k}_y}(y - A_y) \lambda_{\bar{k}_z}(z - A_z) e^{-\zeta_{\bar{k}}(\mathbf{r}-\mathbf{A})^2}, \quad (4.9)$$

$$\lambda_n(x) \equiv \zeta^{n/2} H_n(\zeta^{1/2}x). \quad (4.10)$$

Esta aproximación se basa en minimizar el error de la interacción entre la densidad real y aproximada:

$$\varepsilon_{coul} = \frac{1}{2} \int \int \frac{[\rho(\mathbf{r}_1) - \tilde{\rho}(\mathbf{r}_2)][\rho(\mathbf{r}_1) - \tilde{\rho}(\mathbf{r}_2)]}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \geq 0. \quad (4.11)$$

Empleando una notación más simplificada, la ecuación (4.11) se reescribe así:

$$\varepsilon_{coul} = \frac{1}{2} \langle \rho - \tilde{\rho} | \rho - \tilde{\rho} \rangle = \frac{1}{2} \langle \rho | \rho \rangle - \langle \rho | \tilde{\rho} \rangle + \frac{1}{2} \langle \tilde{\rho} | \tilde{\rho} \rangle. \quad (4.12)$$

Sustituyendo las ecuaciones (4.3) y (4.8) en los dos últimos términos de (4.12), obtenemos la siguiente expresión:

$$\varepsilon_{coul} = \frac{1}{2} \langle \rho | \rho \rangle - \sum_{\bar{k}} x_{\bar{k}} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \langle \mu\nu | \bar{k} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\bar{k}, \bar{l}} x_{\bar{k}} x_{\bar{l}} \langle \bar{k} | \bar{l} \rangle \geq 0. \quad (4.13)$$

El error es mayor o igual a cero y despejando  $\frac{1}{2} \langle \rho | \rho \rangle$  se tiene la desigualdad:

$$\frac{1}{2} \langle \rho | \rho \rangle \geq \sum_{\bar{k}} x_{\bar{k}} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \langle \mu\nu | \bar{k} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\bar{k}, \bar{l}} x_{\bar{k}} x_{\bar{l}} \langle \bar{k} | \bar{l} \rangle. \quad (4.14)$$

Al sustituir la desigualdad (4.14) en las integrales de repulsión electrónica de (4.5), se obtiene la siguiente expresión aproximada para la energía de SCF de KS:

$$E_{SCF} \approx \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum_{\bar{k}} x_{\bar{k}} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \langle \mu\nu | \bar{k} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\bar{k}, \bar{l}} x_{\bar{k}} x_{\bar{l}} \langle \bar{k} | \bar{l} \rangle + E_{xc}[\rho]. \quad (4.15)$$

Se observa ahora que las integrales se reducen a integrales de tres y dos centros. Además, las reglas de recurrencia de funciones Hermitianas agilizan también el cálculo, ya que permiten generar polinomios de orden superior a partir de los de menor orden.

Cuando la densidad auxiliar también se usa para el cálculo de la energía de intercambio y correlación, entonces el método se denomina Teoría de los Funcionales de la Densidad Auxiliar (ADFT por sus siglas en inglés)<sup>[4,5,32,33]</sup>.

$$E_{SCF} \approx \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum_{\bar{k}} x_{\bar{k}} \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \langle \mu\nu || \bar{k} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\bar{k},\bar{l}} x_{\bar{k}} x_{\bar{l}} \langle \bar{k} || \bar{l} \rangle + E_{xc}[\tilde{\rho}] \quad (4.16)$$

### 4.3 Intercambio Exacto y ADFT

Recientemente, Daniel Mejía *et al.* implementaron el cálculo de intercambio “exacto” de Fock en el programa deMon2k. Este intercambio de Fock no es igual al intercambio exacto de Hartree-Fock, ya que se usa la densidad aproximada<sup>[6,34]</sup> en lugar de determinantes de Slater para el cálculo. El método consiste en aproximar los productos  $\rho_{ij}(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})$  con una combinación lineal de funciones auxiliares,  $\bar{k}(\mathbf{r})$ , centrada en los átomos.

$$\rho_{ij}(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) \approx \sum_{\bar{k}} x_{\bar{k}_{ij}} \bar{k}(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}_{ij}(\mathbf{r}), \quad (4.17)$$

donde  $x_{\bar{k}_{ij}}$  son los coeficientes de la combinación lineal. La aproximación es similar al ajuste variacional del potencial de Coulomb. El intercambio exacto se puede reescribir como:

$$\begin{aligned} E_x &= - \sum_{i,j}^{occ} \int \int \frac{\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2)\psi_j(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= - \sum_{i,j}^{occ} \int \int \frac{\rho_{ij}(\mathbf{r}_1)\rho_{ij}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= - \sum_{i,j}^{occ} \langle \rho_{ij} || \rho_{ij} \rangle. \end{aligned} \quad (4.18)$$

El error  $\varepsilon_{HF}$ , es:

$$\varepsilon_{HF} = \sum_{i,j}^{occ} [\langle \rho_{ij} || \rho_{ij} \rangle - 2 \langle \rho_{ij} || \tilde{\rho}_{ij} \rangle + \langle \tilde{\rho}_{ij} || \tilde{\rho}_{ij} \rangle]. \quad (4.19)$$

La minimización del error  $\varepsilon_{HF}$  con respecto a los coeficientes  $x_{\bar{k}_{ij}}$  con densidad constante, da lugar a los coeficientes  $x_{\bar{k}_{ij}}$  que son:

$$x_{\bar{k}_{ij}} = \sum_{\bar{l}} \langle \bar{k} || \bar{l} \rangle^{-1} \langle \bar{l} || \rho_{ij} \rangle. \quad (4.20)$$

La energía de intercambio se aproxima como:

$$E_x \approx \tilde{E}_x = - \sum_{i,j}^{occ} \langle \tilde{\rho}_{ij} || \tilde{\rho}_{ij} \rangle = - \sum_{i,j}^{occ} \sum_{\bar{k},\bar{l}} x_{\bar{k}_{ij}} x_{\bar{l}_{ij}} \langle \bar{k} || \bar{l} \rangle. \quad (4.21)$$

**II**

## **Detalles computacionales**

## Detalles computacionales

La versión de deMon2k 4.1.2, en la cual previamente se programó el cálculo de intercambio de Fock con una densidad auxiliar, se modificó para incluir los funcionales PBE0 y B3LYP. Para la validación de estos funcionales híbridos, se empleó el conjunto G3/99<sup>[35]</sup> de 223 moléculas. Se usó la base orbital def2-TZVPP para la evaluación de los calores de formación en NWChem (código estándar) y en deMon2k. Además, en deMon2k se empleó la base auxiliar GEN-A2\*. Para tener una mejor comparación entre los dos códigos, se usó la misma correlación VWN que emplea NWChem (VWN-1-RPA) para estudiar el funcional B3LYP en el otro código.

Los calores de formación de las moléculas del conjunto se obtuvieron de acuerdo al método descrito por Curtiss et al<sup>[36]</sup>. A grandes rasgos, el método consiste en realizar cálculos de energía electrónica de un conjunto de moléculas. A partir de estas energías electrónicas se obtienen los calores de formación de las moléculas<sup>[37,38]</sup>. El error de los calores de formación es la diferencia entre el calculado y el experimental<sup>[39]</sup>.

Los errores de los calores de formación obtenidos para un cierto funcional en deMon2k se comparan con los errores generados en NWChem con el mismo funcional. El código NWChem funciona como un estándar para validar la implementación de los funcionales híbridos en deMon2k.

**III**

## **Resultados y discusión**

## Resultados y discusión

La validación de los funcionales híbridos PBE0 y B3LYP se realizó en deMon2k y se comparó los resultados de la implementación en el código deMon2k con los valores de un código estándar (NWChem). Las desviaciones de los valores reales de NWChem se usaron como referencia para validar los resultados determinados con deMon2k. Las tablas de resultados 4.1 y 4.2 también incluyen los errores de usar intercambio exacto (en deMon2k, el intercambio exacto se calcula con una densidad auxiliar AUXIS) y el funcional PBE96. Estos últimos se usaron solamente como apoyo para el trabajo, por lo que nos enfocaremos en la discusión de los resultados obtenidos para los funcionales híbridos usando densidad auxiliar (AUXIS) y la densidad exacta (BASIS) para la evaluación del intercambio-correlación. Los parámetros de comparación usados fueron PEA (Promedio de los Errores Absolutos), PE (Promedio de los Errores), MAX (Error Máximo) y MIN (Error mínimo). Además, para demostrar la ventaja de costo computacional que tiene el código deMon2k, se muestra en la Tabla 4.3 el tiempo de cálculo de las moléculas que más tardaron del conjunto G3/99. Las moléculas son: 162 (n-octano), 163 (naftaleno) y 164 (azuleno). La lista de las moléculas del conjunto G3/99 está en el Apéndice B y los calores de formación están en el Apéndice C.

Tabla 4.1: Errores de los calores de formación empleando intercambio exacto (HF), los funcionales PBE96, PBE0 y B3LYP del programa NWChem. Los valores están dados en kcal mol<sup>-1</sup>.

	HF	PBE96	PBE0	B3LYP
PEA	202.00	21.21	5.72	5.69
PE	202.00	-20.69	-3.37	4.79
MAX	559.83	10.06	19.07	20.27
MIN	0.60	-78.20	-34.20	-6.94

En la Tabla 4.1 se presenta el resumen de los errores en los calores de formación obtenidos con el código NWChem. Se observa que el uso de un funcional GGA, como PBE96, reduce el PEA por una orden de magnitud en comparación al uso de intercambio exacto (HF). Esta diferencia se debe a que PBE96 incluye correlación y HF no. Los funcionales híbridos muestran un PEA casi cuatro veces menor que el error de PBE96. Los errores de HF son todos positivos, es decir, sobreestiman los calores de formación, y en B3LYP algunos son negativos pero la mayoría son también sobreestimaciones. En los otros funcionales se observan errores negativos (subestiman los calores de formación generalmente), ya que su PE es negativo pero también presentan errores positivos como lo muestra el valor máximo.

Tabla 4.2: Errores de los calores de formación empleando intercambio exacto (HF), los funcionales PBE96, PBE0 y B3LYP del programa deMon2k. AUXIS se refiere al uso de una densidad aproximada para el cálculo de  $E_{xc}$  y en BASIS no se emplean funciones auxiliares en la evaluación de  $E_{xc}$ . El intercambio exacto solamente se calcula con una densidad aproximada. Los valores están dados en kcal mol<sup>-1</sup>.

	PBE96		PBE0		B3LYP		
	HF	AUXIS	BASIS	AUXIS	BASIS	AUXIS	BASIS
PEA	204.23	20.78	21.56	5.46	5.87	6.82	5.50
PE	204.23	-20.20	-21.05	-2.94	-3.50	6.15	4.56
MAX	566.66	10.91	9.31	19.29	19.75	25.43	20.59
MIN	0.40	-78.77	-79.42	-33.75	-34.75	-6.84	-6.90

La Tabla 4.2 muestra el resumen de los errores de los calores de formación en el código deMon2k. Para cada funcional se presentan dos valores, AUXIS y BASIS. Estos dos términos se refieren al uso de ADFT (4.16) y al uso de la densidad obtenida a partir de los valores de KS (4.15) para el cálculo de intercambio-correlación. La implementación del intercambio exacto solamente está en modalidad AUXIS, por lo que sólo se reporta una columna para HF. Es importante notar que en PBE0 y B3LYP con modalidad BASIS también se calcula el intercambio exacto usando la densidad aproximada. Se observa que al igual que en NWChem, los funcionales híbridos dan mejores resultados que PBE96 y ésta a su vez que HF. El uso de densidad auxiliar disminuye el PEA en los funcionales PBE96 y PBE0. PBE96 y PBE0 con densidad auxiliar usa más aproximaciones, sin embargo el error es menor que PBE96 y PBE0 con BASIS y NWChem. Esto se atribuye a que en AUXIS hay una cancelación fortuita de errores. En la implementación realizada en deMon2k, los funcionales PBE96 y PBE0 (B3LYP y HF) subestiman (sobrestiman) los calores de formación, ya que su PE es negativo (positivo).

Cuando se comparan los resultados del funcional PBE0 de NWChem y PBE0<sub>AUX</sub> de deMon2k, se obtienen errores similares. Esto sucede en los otros funcionales también. Lo anterior

muestra que el cálculo de  $E_{xc}$  empleando una densidad auxiliar da resultados comparables con otro hecho sin esta aproximación. La rapidez del código deMon2k es bastante considerable si comparamos los tiempos totales de cálculo de la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Tiempos de cálculo de la molécula 162 (n-octano), 163 (naftaleno) y 164 (azuleno), en los programas NWChem y deMon2k para cada uno de los funcionales estudiados. Los valores están en segundos (s).

		HF	PBE96	PBE0	B3LYP
<b>Mol. 162 (n-octano)</b>					
NWChem		959	4437	1520	1671
deMon2k	AUXIS	280	91	460	441
	BASIS	-	712	3969	3681
<b>Mol. 163 (naftaleno)</b>					
NWChem		1345	1467	1463	1466
deMon2k	AUXIS	493	79	759	717
	BASIS	-	463	9581	8992
<b>Mol. 164 (azuleno)</b>					
NWChem		1733	1878	1711	1705
deMon2k	AUXIS	413	83	692	723
	BASIS	-	507	4255	3826

Debido a que en deMon2k no se ha completado la paralelización del cálculo de intercambio exacto, solamente se utiliza un procesador por cálculo. Se empleó también un procesador en NWChem para poder comparar los dos códigos. Se nota una ventaja significativa entre el tiempo de cálculo de NWChem y deMon2k usando densidad auxiliar. Hay casos en los que se reduce hasta más de 20 veces el tiempo de cálculo, pero al no usar la densidad auxiliar, el tiempo de los funcionales híbridos aumenta en comparación a NWChem. PBE96 sí tiene una disminución en el tiempo aún usando densidad exacta para calcular  $E_{xc}$ . El tiempo de cálculo

de la molécula 162 con el funcional PBE96 en NWChem es más grande que los tiempos que tiene este código con otros funcionales y moléculas. Esto se debe a que el número de iteraciones que realiza es mayor. En conclusión, los tiempos indican que usar la densidad auxiliar para el cálculo de intercambio correlación en deMon2k es más rápido que NWChem sin esta aproximación.

En general, los funcionales híbridos dieron buenos resultados en el código deMon2k y para analizar tendencias y casos específicos, se graficaron los errores de los calores de formación de cada funcional. Para facilitar la comparación, se dividió el conjunto G3 en tres subconjuntos: G3-1, G3-2 y G3-3. G3-1 incluye las moléculas 1 hasta 55, el G3-2 incluye desde 56 hasta 148 y el último subconjunto contiene el resto de las moléculas.

En las gráficas de la Figura 4.1 se observa que AUXIS genera, casi siempre, errores de magnitud menor que NWChem y BASIS. Algunos ejemplos de esto son las moléculas 30 (CHO), 120 (CH<sub>2</sub>CHF) y 161 (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>). Las moléculas 13 (HF), 39 (CO<sub>2</sub>) y 58 (AlF<sub>3</sub>) se desvían más en BASIS que en los otros dos casos (AUXIS y NWChem). Estas son moléculas con flúor y oxígeno, pero no se puede generalizar nada ya que no todas las moléculas que contienen estos dos átomos presentan esta desviación. La tendencia de los errores son parecidos en ambos códigos, en particular aumenta la magnitud del error al incrementar la cantidad de átomos en las moléculas.

Para el funcional B3LYP, se observa en las gráficas de la Figura 4.2 que BASIS es el caso que da mejores valores y AUXIS los errores más grandes. Sin embargo, para algunas moléculas como 13 (HF), 39 (CO<sub>2</sub>) y 70 (PF<sub>4</sub>), BASIS tiene un error mayor.

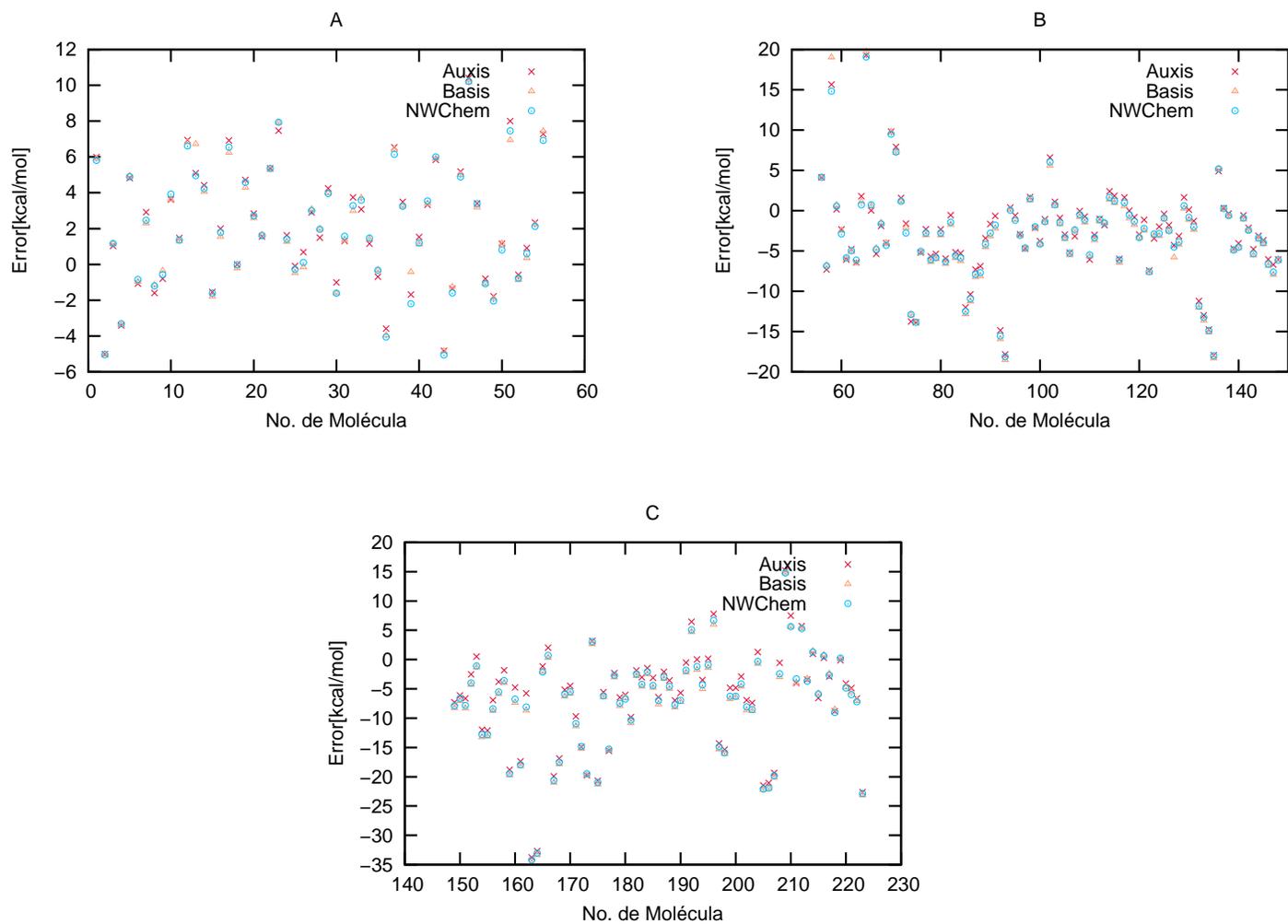


Figura 4.1: Errores del funcional PBE0 del conjunto G3/99 en el código deMon2k utilizando la base orbital def2-TZVPP y la base auxiliar GEN-A2\*. Los resultados se muestran por subconjunto A. subconjunto G3-1, B. subconjunto G3-2 y C. subconjunto G3-3.

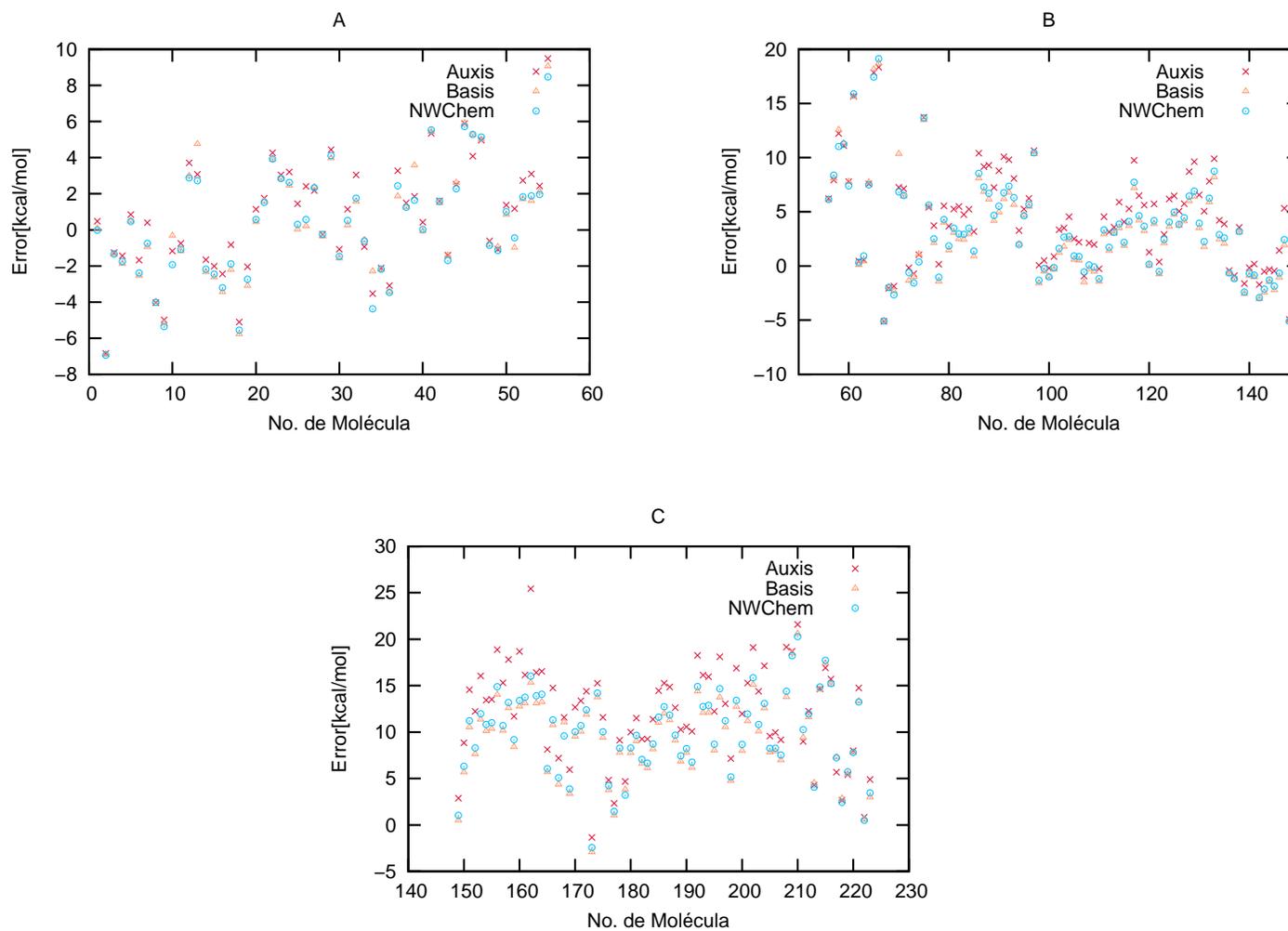


Figura 4.2: Errores del funcional B3LYP del conjunto G3/99 en el código deMon2k utilizando la base orbital def2-TZVPP y la base auxiliar GEN-A2\*. Los resultados se muestran por subconjunto: A. subconjunto G3-1, B. subconjunto G3-2 y C. subconjunto G3-3.

# **IV**

## **Conclusiones y perspectivas**

## Conclusiones y perspectivas

Los resultados mostrados en este trabajo demuestran que la implementación del cálculo del potencial de Hartree-Fock empleando funciones auxiliares realizada en el código deMon2k es comparable con el código estándar (NWChem). La implementación de los funcionales PBE0 y B3LYP en el código deMon2k mostró que el cálculo de diferencias energéticas, como los calores de formación, da resultados competitivos con respecto las implementaciones convencionales realizadas en otros códigos, con la ventaja de tener un menor costo computacional usando ADFT. Sin el empleo de la densidad auxiliar para calcular  $E_{xc}$ , se obtuvieron errores aceptables, pero el tiempo de cálculo con funcionales híbridos aumenta considerablemente.

La implementación de funcionales híbridos en el código deMon2k se puede complementar en diferentes direcciones. Una opción es emplear estos funcionales en el cálculo de las energías de excitación en DFT dependiente del tiempo (TDDFT).

Además, la implementación de funcionales híbridos es útil para el diseño de funcionales híbridos de intercambio-correlación de rango separado. Estos funcionales alternan entre intercambio exacto e intercambio de funcionales puros dependiendo de la distancia entre las partículas. A distancias grandes se emplea el intercambio exacto y a distancias cortas el de un funcional de intercambio aproximado.

$$E_{xc} = E_x^{SR-KS} + E_x^{LR-HF} + E_c^{KS} \quad (4.22)$$

Estos pueden aproximar correctamente el comportamiento asintótico en posiciones donde el potencial de intercambio-correlación es cero, por lo que mejoran los valores de varias pro-

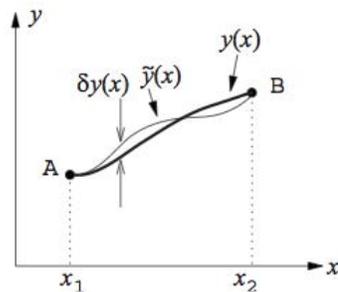
iedades como energías de disociación y sobre todo en TDDFT para el cálculo de energías de excitación<sup>[40]</sup>.

Otra alternativa es implementar funcionales híbridos meta-GGA de Truhlar, como los de la serie M05 y M06, para estudiar sistemas organometálicos y sistemas con interacciones no covalentes. Estos funcionales han mostrado muy buenos resultados y ya están implementados en otros códigos, como NWChem. Es importante seguir mejorando y actualizando el código deMon2k, ya que es una herramienta que agiliza los cálculos dando resultados comparables a otros códigos más difundidos. Además, el código deMon2k es gratuito.

# Apéndice A

## Derivada funcional

Un funcional es una función  $F[f]$  de una función  $f(x)$  que depende de una variable  $x$ <sup>[45]</sup>. En DFT, la energía de un sistema es un funcional de la densidad. Para minimizar la energía es necesario obtener la derivada funcional de la energía. En esta parte se demostrará la fórmula general de la derivada funcional para una función  $y(x)$  fijada en los extremos A y B, como se muestra en la siguiente imagen.



El objetivo es encontrar la forma de la función entre estos dos extremos que minimice la integral  $I[y(x)]$ ,

$$I[y(x)] = \int_{x_1}^{x_2} F(x, y(x), y'(x)) dx, \quad (\text{A.1})$$

donde  $\tilde{y}(x)$  es la función resultante de cambiar  $y(x)$  por una variación  $\delta y(x)$ ,

$$\tilde{y}(x) = y(x) + \delta y(x). \quad (\text{A.2})$$

Al tener los extremos A y B fijos, la variación  $\delta y(x)$  en estos puntos es 0,

$$\delta y(x_1) = \delta y(x_2) = 0. \quad (\text{A.3})$$

Entonces, al sustituir las ecuaciones anteriores en la variación de  $I[y(x)]$  se obtiene:

$$\delta I = I[\tilde{y}(x)] - I[y(x)], \quad (\text{A.4})$$

donde  $I[\tilde{y}(x)]$  es:

$$I[\tilde{y}(x)] = \int_{x_1}^{x_2} F(x, \tilde{y}(x), \tilde{y}'(x)) dx = \int_{x_1}^{x_2} F(x, y(x) + \delta y(x), y'(x) + \delta y'(x)) dx. \quad (\text{A.5})$$

La ecuación (A.5) se expresa por series de Taylor de la siguiente manera:

$$I[\tilde{y}] = \int_{x_1}^{x_2} \left[ F(x, y, y') + \frac{\partial F}{\partial y} \delta y + \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y' + \dots \right] dx, \quad (\text{A.6})$$

donde el primer término del lado derecho en la ecuación (A.6) es  $I[y]$

$$I[\tilde{y}] = I[y] + \int_{x_1}^{x_2} \left[ \frac{\partial F}{\partial y} \delta y + \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y' + \dots \right] dx. \quad (\text{A.7})$$

Despejando se obtiene que el delta de  $I[y(x)]$  es:

$$\delta I = \int_{x_1}^{x_2} \left[ \frac{\partial F}{\partial y} \delta y + \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y' + \dots \right] dx \approx \int_{x_1}^{x_2} \left[ \frac{\partial F}{\partial y} \delta y + \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y' \right] dx. \quad (\text{A.8})$$

Para simplificar esta expresión, se integra por partes el segundo término del lado derecho de la ecuación (A.8).

$$\delta I = \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial F}{\partial y} \delta y dx + \frac{\partial F}{\partial y'} \delta y \Big|_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} \frac{dF_{y'}}{dx} \delta y dx. \quad (\text{A.9})$$

Por las condiciones a la frontera, la ecuación (A.9) se reescribe así:

$$\delta I = \int_{x_1}^{x_2} \left[ \frac{\partial F}{\partial y} - \frac{dF_{y'}}{dx} \right] \delta y dx, \quad (\text{A.10})$$

ó,

$$\frac{\delta I}{\delta y} = \frac{\partial F}{\partial y} - \frac{dF_{y'}}{dx}. \quad (\text{A.11})$$

En un máximo o mínimo de  $I$ , el valor de su derivada funcional es cero y da lugar a la ecuación de Euler-Lagrange.

$$0 = \frac{\partial F}{\partial y} - \frac{dF_{y'}}{dx} \quad (\text{A.12})$$

Ahora, aplicando esto a la DFT, se introduce la densidad  $\rho$  como la función  $y$  y se obtienen las siguientes expresiones (notar que ahora se tiene el vector  $\mathbf{r}$  como variable, es decir que el sistema es tridimensional).

$$I[\rho(\mathbf{r})] = \int_a^b F(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\delta I}{\delta \rho} = \frac{\partial F}{\partial \rho} - \nabla \cdot \frac{\partial F}{\partial \nabla \rho} \quad (\text{A.14})$$

Un ejemplo del empleo de esta fórmula general es obtener la derivada funcional de la energía cinética de Weizsacker.

$$T_w[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}d\mathbf{r} \quad (\text{A.15})$$

Su derivada funcional es:

$$\frac{\delta T_w}{\delta \rho} = \frac{\partial F}{\partial \rho} - \nabla \cdot \frac{\partial F}{\partial \nabla \rho}, \quad (\text{A.16})$$

donde  $F$  y  $\frac{\partial F}{\partial \rho}$  son:

$$F = \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}, \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho|^2 - 1}{\rho} = -\frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^2}. \quad (\text{A.18})$$

Usando la identidad  $\nabla(a\vec{\phi}) = a(\nabla \cdot \vec{\phi}) + \vec{\phi} \cdot \nabla a$  se resuelve el segundo término del lado derecho de la ecuación (A.16).

$$\nabla \cdot \frac{\partial F}{\partial \nabla \rho} = \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} + \nabla \rho \cdot \nabla \frac{1}{4\rho} = \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^2} \quad (\text{A.19})$$

Sustituyendo la expresión (A.19) en la ecuación (A.16) se obtiene que la derivada funcional es:

$$\frac{\delta T_w}{\delta \rho} = -\frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^2} - \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 \rho}{\rho} + \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^2} = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^2} - \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 \rho}{\rho}. \quad (\text{A.20})$$

Otro ejemplo es el funcional de intercambio. La expresión general del funcional de intercambio de tipo GGA es:

$$E_X[\rho(\mathbf{r})] = \int g(\rho, x) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.21})$$

donde  $g(\rho, x)$  es:

$$g = \rho^{4/3}(\mathbf{r})f(x(\mathbf{r})), \quad (\text{A.22})$$

y  $x$  es:

$$x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}} = \frac{(\sum_j (\partial_j \rho)^2)^{1/2}}{\rho^{4/3}}. \quad (\text{A.23})$$

La fórmula general de la derivada funcional es:

$$\frac{\delta E_X}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial g}{\partial \rho(\mathbf{r})} - \left( \nabla \cdot \frac{\partial g}{\partial \nabla \rho(\mathbf{r})} \right). \quad (\text{A.24})$$

El primer término se desglosa y se obtiene:

$$\frac{\partial g}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \frac{4}{3} \rho^{1/3}(\mathbf{r})f(x(\mathbf{r})) + \rho^{4/3} \left( \frac{df}{dx} \right) \left( \frac{\partial x}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right), \quad (\text{A.25})$$

donde  $\frac{\partial x}{\partial \rho(\mathbf{r})}$  es:

$$\frac{\partial x}{\partial \rho(\mathbf{r})} = -\frac{4}{3} |\nabla \rho| \rho^{-7/3} = -\frac{4}{3} \left( \frac{x}{\rho} \right). \quad (\text{A.26})$$

Sustituyendo la expresión (A.25) en la fórmula (A.24).

$$\frac{\delta E_X}{\delta \rho} = \frac{4}{3} \rho^{1/3}(\mathbf{r}) \left[ f(x(\mathbf{r})) - x \frac{df}{dx} \right] - \left( \nabla \cdot \frac{\partial g}{\partial \nabla \rho(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{A.27})$$

El último término de la ecuación (A.27) se desglosa de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial \nabla \rho(\mathbf{r})} &= (\rho^{4/3}(\mathbf{r})) \left( \frac{df}{dx} \right) \left( \frac{\partial x}{\partial \nabla \rho(\mathbf{r})} \right) \\ &= (\rho^{4/3}(\mathbf{r})) \left( \frac{df}{dx} \right) \left( \frac{1}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \right) \left( \frac{\nabla \rho}{|\nabla \rho|} \right) \\ &= \left( \frac{df}{dx} \right) \left( \frac{\nabla \rho}{|\nabla \rho|} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Entonces,

$$\nabla \cdot \frac{\partial g}{\partial \nabla \rho(\mathbf{r})} = \nabla \cdot \left[ \left( \frac{df}{dx} \right) \left( \frac{\nabla \rho}{|\nabla \rho|} \right) \right]. \quad (\text{A.29})$$

Dado que  $\nabla \rho$  es un vector y  $\left( \frac{df}{dx} \right) \left( \frac{1}{|\nabla \rho|} \right)$  es escalar, se usa la propiedad  $\nabla \cdot (a\vec{\phi}) = a(\nabla \cdot \vec{\phi}) + \vec{\phi} \nabla a$  y se obtiene la siguiente expresión:

$$\nabla \cdot \left[ \left( \frac{df}{dx} \right) \left( \frac{\nabla \rho}{|\nabla \rho|} \right) \right] = \left( \frac{df}{dx} \right) \left( \frac{1}{|\nabla \rho|} \right) (\nabla^2 \rho) + \nabla \rho \cdot \nabla \left[ \left( \frac{df}{dx} \right) \left( \frac{1}{|\nabla \rho|} \right) \right], \quad (\text{A.30})$$

donde  $\nabla \left[ \left( \frac{df}{dx} \right) \left( \frac{1}{|\nabla \rho|} \right) \right]$  es:

$$\nabla \left[ \left( \frac{df}{dx} \right) \left( \frac{1}{|\nabla \rho|} \right) \right] = \frac{df}{dx} \nabla \left( \frac{1}{|\nabla \rho|} \right) + \frac{1}{|\nabla \rho|} \nabla \left( \frac{df}{dx} \right) \quad (\text{A.31})$$

y  $\nabla \left( \frac{df}{dx} \right)$  es:

$$\nabla \left( \frac{df}{dx} \right) = \Sigma_i \frac{\partial}{\partial y_i} \left( \frac{df}{dx} \right) \hat{e}_i. \quad (\text{A.32})$$

Cada término de la suma es:

$$\frac{\partial}{\partial y_i} \left( \frac{df}{dx} \right) = \frac{d^2 f}{dx^2} \frac{\partial x}{\partial y_i}, \quad (\text{A.33})$$

donde  $\frac{\partial x}{\partial y_i}$  es:

$$\frac{\partial x}{\partial y_i} = \frac{1}{\rho^{4/3} |\nabla \rho|} \Sigma_j \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial y_i \partial y_j} \right) \left( \frac{\partial \rho}{\partial y_j} \right) - \frac{4}{3} \left( \frac{x}{\rho} \right) \left( \frac{\partial \rho}{\partial y_i} \right). \quad (\text{A.34})$$

Sustituyendo en la ecuación (A.32) se tiene:

$$\begin{aligned} \nabla \left( \frac{df}{dx} \right) &= \frac{1}{\rho^{4/3} |\nabla \rho|} \Sigma_i \Sigma_j \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial y_i \partial y_j} \right) \left( \frac{\partial \rho}{\partial y_j} \right) \frac{d^2 f}{dx^2} \hat{e}_i \\ &\quad - \left( \frac{4}{3} \right) \left( \frac{x}{\rho} \right) \Sigma_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial y_i} \right) \left( \frac{d^2 f}{dx^2} \right) \hat{e}_i. \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

Ahora se tratará el otro término de la ecuación (A.31).

$$\nabla \left( \frac{1}{|\nabla \rho|} \right) = -\frac{1}{|\nabla \rho|^2} \nabla (|\nabla \rho|) = -\frac{1}{|\nabla \rho|^3} \Sigma_{ij} \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial y_i \partial y_j} \right) \left( \frac{\partial \rho}{\partial y_j} \right) \quad (\text{A.36})$$

Sustituyendo en la ecuación (A.31):

$$\begin{aligned} \nabla \left[ \left( \frac{df}{dx} \right) \left( \frac{1}{|\nabla\rho|} \right) \right] &= \frac{x}{|\nabla\rho|^3} \Sigma_{ij} \left( \frac{\partial^2\rho}{\partial y_i \partial y_j} \right) \left( \frac{\partial\rho}{\partial y_j} \right) \frac{d^2f}{dx^2} \hat{e}_i \\ &\quad - \frac{4}{3|\nabla\rho|} \left( \frac{x}{\rho} \right) (\nabla\rho) \frac{d^2f}{dx^2} \\ &\quad - \frac{1}{|\nabla\rho|^3} \Sigma_{ij} \left( \frac{\partial^2\rho}{\partial y_i \partial y_j} \right) \left( \frac{\partial\rho}{\partial y_j} \right) \frac{df}{dx} \hat{e}_i. \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

Sustituyendo en el segundo término de la ecuación (A.30):

$$\begin{aligned} \nabla\rho \cdot \nabla \left[ \left( \frac{df}{dx} \right) \left( \frac{1}{|\nabla\rho|} \right) \right] &= \frac{x}{|\nabla\rho|^3} \Sigma_{ij} \left( \frac{\partial^2\rho}{\partial y_i \partial y_j} \right) \left( \frac{\partial\rho}{\partial y_j} \right) \left( \frac{d^2f}{dx^2} \right) \left( \frac{\partial\rho}{\partial y_i} \right) \\ &\quad - \frac{4}{3|\nabla\rho|} \left( \frac{x}{\rho} \right) (\nabla\rho \cdot \nabla\rho) \frac{d^2f}{dx^2} \\ &\quad - \frac{1}{|\nabla\rho|^3} \Sigma_{ij} \left( \frac{\partial^2\rho}{\partial y_i \partial y_j} \right) \left( \frac{\partial\rho}{\partial y_j} \right) \left( \frac{df}{dx} \right) \left( \frac{\partial\rho}{\partial y_i} \right), \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

donde,

$$\nabla\rho \cdot \nabla\rho = \Sigma_i \left( \frac{\partial\rho}{\partial y_i} \right) \left( \frac{\partial\rho}{\partial y_i} \right) = |\nabla\rho|^2. \quad (\text{A.39})$$

Sustituyendo la ecuación (A.39) en (A.38).

$$\begin{aligned} \nabla\rho \cdot \nabla \left[ \left( \frac{df}{dx} \right) \left( \frac{1}{|\nabla\rho|} \right) \right] &= -\frac{4}{3}\rho^{1/3}x^2 \left( \frac{d^2f}{dx^2} \right) \\ &\quad + \Sigma_{ij} \frac{(\partial_i\rho)(\partial_i\partial_j\rho)(\partial_j\rho)}{|\nabla\rho|^3} \left( -\frac{df}{dx} + x \frac{d^2f}{dx^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

Ahora el resultado se sustituye en la ecuación (A.24):

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_X}{\delta\rho} &= \frac{4}{3}\rho^{1/3} \left[ f - x \frac{df}{dx} \right] + \frac{4}{3}\rho^{1/3}x^2 \left( \frac{d^2f}{dx^2} \right) \\ &\quad + \Sigma_{ij} \frac{(\partial_i\rho)(\partial_i\partial_j\rho)(\partial_j\rho)}{|\nabla\rho|^3} \left( \frac{df}{dx} - x \frac{d^2f}{dx^2} \right) - \left( \frac{df}{dx} \right) \frac{\nabla^2\rho}{|\nabla\rho|}. \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

Finalmente, agrupando términos, obtenemos la expresión general de una derivada funcional de tipo GGA

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_X}{\delta\rho} &= -\frac{4}{3}\rho^{1/3} \left( f - x \frac{df}{dx} + x^2 \frac{d^2f}{dx^2} \right) \\ &\quad + \Sigma_{i,j} \frac{(\partial_i\rho)(\partial_j\rho)(\partial_i\partial_j\rho)}{|\nabla\rho|^3} \left( \frac{df}{dx} - x \frac{d^2f}{dx^2} \right) - \frac{\nabla^2\rho}{|\nabla\rho|} \frac{df}{dx}. \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

# Apéndice B

## Conjunto G-3/99

Tabla B.1: Conjunto G3/99. El conjunto G3/99 se divide en 3 subconjuntos: G3-1, G3-2 y G3-3. G3-1 incluye las moléculas 1 hasta 55, el G3-2 comprende desde 56 hasta 148 y el último subconjunto contiene el resto de las moléculas.

Número	Molécula	Número	Molécula
1	LiH	14	SiH <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )
2	BeH	15	SiH <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> B <sub>1</sub> )
3	CH	16	SiH <sub>3</sub>
4	CH <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> B <sub>1</sub> )	17	SiH <sub>4</sub>
5	CH <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	18	PH <sub>2</sub>
6	CH <sub>3</sub>	19	PH <sub>3</sub>
7	CH <sub>4</sub>	20	H <sub>2</sub> S
8	NH	21	HCl
9	NH <sub>2</sub>	22	Li <sub>2</sub>
10	NH <sub>3</sub>	23	LiF
11	OH	24	HCCH
12	H <sub>2</sub> O	25	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
13	FH	26	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>

Continúa en la siguiente página

Número	Molécula	Número	Molécula
27	CN	56	BF <sub>3</sub>
28	HCN	57	BCl <sub>3</sub>
29	CO	58	AlF <sub>3</sub>
30	CHO	59	AlCl <sub>3</sub>
31	CH <sub>2</sub> O	60	CF <sub>4</sub>
32	CH <sub>3</sub> OH	61	CCl <sub>4</sub>
33	N <sub>2</sub>	62	COS
34	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	63	CS <sub>2</sub>
35	NO	64	COF <sub>2</sub>
36	O <sub>2</sub>	65	SiF <sub>4</sub>
37	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	66	SiCl <sub>4</sub>
38	F <sub>2</sub>	67	N <sub>2</sub> O
39	CO <sub>2</sub>	68	NOCl
40	Na <sub>2</sub>	69	NF <sub>3</sub>
41	Si <sub>2</sub>	70	PF <sub>3</sub>
42	P <sub>2</sub>	71	O <sub>3</sub>
43	S <sub>2</sub>	72	F <sub>2</sub> O
44	Cl <sub>2</sub>	73	ClF <sub>3</sub>
45	NaCl	74	CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>
46	SiO	75	CCl <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>
47	CS	76	CF <sub>3</sub> CN
48	SO	77	CH <sub>3</sub> CCH(propino)
49	ClO	78	CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> (aleno)
50	ClF	79	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (ciclopropeno)
51	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	80	CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> (propileno)
52	CH <sub>3</sub> Cl	81	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (ciclopropano)
53	CH <sub>3</sub> SH	82	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (propano)
54	HOCl	83	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (1,3-butadieno)
55	SO <sub>2</sub>	84	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (2-butino)

Continúa en la siguiente página

Número	Molécula	Número	Molécula
85	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (metilidenciclopropano)	114	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH(etanol)
86	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (biciclo[1.1.0]butano)	115	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> (dimetil éter)
87	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (ciclobuteno)	116	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S(tirano)
88	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (ciclobutano)	117	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO(dimetil sulfóxido)
89	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (isobuteno)	118	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH(etanotiol)
90	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (butano)	119	CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> (sulfuro de dimetilo)
91	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (isobutano)	120	CH <sub>2</sub> CHF(fluoruro de vinilo)
92	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> (espiropentano)	121	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl(cloruro de etilo)
93	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (benceno)	122	CH <sub>2</sub> CHCl(cloruro de vinilo)
94	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	123	CH <sub>2</sub> CHCN(acrilonitrilo)
95	CHF <sub>3</sub>	124	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (acetona)
96	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	125	CH <sub>3</sub> COOH(ácido acético)
97	CHCl <sub>3</sub>	126	CH <sub>3</sub> COF(fluoruro de acetilo)
98	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> (metilamina)	127	CH <sub>3</sub> COCl(cloruro de acetilo)
99	CH <sub>3</sub> CN(acetonitrilo)	128	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl(cloruro de propilo)
100	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (nitrometano)	129	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH(isopropanol)
101	CH <sub>3</sub> ONO(nitrito de metilo)	130	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> (metil etil éter)
102	CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub> (metilsilano)	131	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N(trimetilamina)
103	HCOOH(acido fórmico)	132	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O(furano)
104	HCOOCH <sub>3</sub> (formiato de metilo)	133	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S(tiofeno)
105	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> (acetamida)	134	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N(pirrol)
106	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH(aziridina)	135	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N(piridina)
107	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (cianogeno)	136	H <sub>2</sub>
108	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH(dimetilamina)	137	SH
109	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (etilamina)	138	CCH( <sup>2</sup> A',C <sub>s</sub> )
110	CH <sub>2</sub> CO(ceteno)	139	CHCH <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> A',C <sub>s</sub> )
111	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O(oxirano)	140	CH <sub>3</sub> CO( <sup>2</sup> A',C <sub>s</sub> )
112	CH <sub>3</sub> CHO(acetaldehído)	141	CH <sub>2</sub> OH( <sup>2</sup> A,C <sub>1</sub> )
113	HCOCOH(glioxal)	142	CH <sub>3</sub> O( <sup>2</sup> A',C <sub>s</sub> )

Continúa en la siguiente página

Número	Molécula	Número	Molécula
143	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(^2A'', C_s)$	172	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (1,4-benzoquinona)
144	$\text{CH}_3\text{S}(^2A', C_s)$	173	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ (pirimidina)
145	$\text{CH}_3\text{CH}_2(^2A', C_s)$	174	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ (dimetil sulfona)
146	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(^2A', C_s)$	175	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (clorobenceno)
147	$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{radical t-butilo } C_{3v})$	176	$\text{NC-CH}_2\text{CH}_2\text{-CN}$ (succinonitrilo)
148	$\text{NO}_2$	177	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ (pirazina)
149	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_3$ (1,2-butadieno)	178	$\text{CH}_3\text{COCCH}$ (acetil acetileno)
150	$\text{CH}_2=\text{CH-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (isopreno)	179	$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-CHO}$ (crotonaldehído)
151	$\text{C}_5\text{H}_{10}$ (ciclopentano)	180	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (anidrido acético)
152	$\text{C}_5\text{H}_{12}$ (n-pentano)	181	$\text{C}_4\text{H}_6\text{S}$ (2,5-dihidrotiofeno)
153	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$ (neopentano)	182	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$ (2-metil propanenitrilo)
154	$\text{C}_6\text{H}_8$ (1,3-ciclohexadieno)	183	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{CH}_3$ (metil etil cetona)
155	$\text{C}_6\text{H}_8$ (1,4-ciclohexadieno)	184	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CHO}$ (isobutiraldehído)
156	$\text{C}_6\text{H}_{12}$ (ciclohexano)	185	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (1,4-dioxano)
157	$\text{C}_6\text{H}_{14}$ (n-hexano)	186	$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ (tetrahidrotiofeno)
158	$\text{C}_6\text{H}_{14}$ (3-metil pentano)	187	$(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}$ (cloruro de t-butilo)
159	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (tolueno)	188	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (cloruro de n-butilo)
160	$\text{C}_7\text{H}_{16}$ (n-heptano)	189	$\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}$ (pirrolidina)
161	$\text{C}_8\text{H}_8$ (1,3,5,7-ciclooctatetraeno)	190	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ (2-nitrobutano)
162	$\text{C}_8\text{H}_{18}$ (n-octano)	191	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (dietil éter)
163	$\text{C}_{10}\text{H}_8$ (naftaleno)	192	$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OCH}_3)_2$ (1,1-dimetoxietano)
164	$\text{C}_{10}\text{H}_8$ (azuleno)	193	$(\text{CH}_3)_3\text{C-SH}$ (t-butanotiol)
165	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ (metil acetato)	194	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S})_2$ (disulfuro de dietilo)
166	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ (t-butanol)	195	$(\text{CH}_3)_3\text{C-NH}_2$ (t-butilamina)
167	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (anilina)	196	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (tetrametil silano)
168	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (fenol)	197	$\text{C}_5\text{H}_6\text{S}$ (2-metil tiofeno)
169	$\text{CH}_2=\text{CH-O-CH}=\text{CH}_2$ (divinil éter)	198	$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$ (N-metil pirrol)
170	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (tetrahidrofurano)	199	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (tetrahidropirano)
171	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ (cyclopentanona)	200	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$ (dietil cetona)

Continúa en la siguiente página

Número	Molécula	Número	Molécula
201	$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ (isopropil acetato)	213	$\text{SCl}_2$
202	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}$ (tetrahidrotiopirano)	214	$\text{POCl}_3$
203	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ (piperidina)	215	$\text{PCl}_5$
204	$(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$ (t-butil metil éter)	216	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$
205	$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ (1,3-difluorobenceno)	217	$\text{PCl}_3$
206	$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ (1,4-difluorobenceno)	218	$\text{S}_2\text{Cl}_2$
207	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (fluorobenceno)	219	$\text{SiCl}_2$ ( $^1A_1$ )
208	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$ (diisopropil éter)	220	$\text{CF}_3\text{Cl}$
209	$\text{PF}_5$	221	$\text{C}_2\text{F}_6$
210	$\text{SF}_6$	222	$\text{CF}_3$
211	$\text{P}_4$	223	$\text{C}_6\text{H}_5$ (radical fenilo)
212	$\text{SO}_3$		

## Apéndice C

### Calores de formación de cada molécula en kcal mol<sup>-1</sup>

50

Tabla C.1: Calores de Formación de las Moléculas del Apéndice

No.	Referencia $\Delta H$	NWChem				deMon2k						
		Fock	PBE	PBE0	B3LYP	Fock	PBE <sub>AUX</sub>	PBE <sub>BAS</sub>	PBE0 <sub>AUX</sub>	PBE0 <sub>BAS</sub>	B3LYP <sub>AUX</sub>	B3LYP <sub>BAS</sub>
1	33.30	57.65	38.33	39.11	33.28	57.71	38.66	38.35	39.29	39.21	33.78	33.37
2	81.70	82.30	77.04	76.66	74.76	82.10	77.04	77.04	76.68	76.68	74.86	74.80
3	142.50	169.59	141.88	143.66	141.16	167.63	141.65	141.80	143.53	143.64	141.24	141.14
4	93.70	129.61	89.56	90.39	91.95	126.96	89.34	89.45	90.29	90.31	92.26	91.83
5	102.80	154.40	105.04	107.70	103.26	155.23	104.89	104.89	107.62	107.73	103.65	103.28
6	35.00	99.53	32.53	34.16	32.61	97.51	32.48	32.32	33.93	34.02	33.32	32.46

Continúa en la siguiente página

No.	Referencia $\Delta H$	NWChem				deMon2k						
		Fock	PBE96	PBE0	B3LYP	Fock	PBE96 <sub>AUX</sub>	PBE96 <sub>BAS</sub>	PBE0 <sub>AUX</sub>	PBE0 <sub>BAS</sub>	B3LYP <sub>AUX</sub>	B3LYP <sub>BAS</sub>
7	-17.90	71.28	-17.86	-15.43	-18.65	72.09	-17.38	-18.13	-14.99	-15.60	-17.50	-18.84
8	85.20	120.65	80.72	83.99	81.19	118.00	80.48	80.64	83.60	84.05	81.17	81.21
9	45.10	110.97	39.04	44.53	39.74	110.12	39.00	38.91	44.30	44.75	40.11	39.91
10	-11.00	84.95	-13.92	-7.07	-12.93	87.20	-13.55	-14.07	-7.38	-7.39	-12.17	-11.32
11	9.40	47.08	6.66	10.76	8.31	45.16	6.77	6.61	10.87	10.70	8.65	8.24
12	-57.80	15.88	-58.16	-51.19	-54.92	17.05	-57.66	-58.20	-50.86	-50.98	-54.09	-54.81
13	-65.10	-23.45	-65.02	-60.15	-62.37	-23.33	-64.77	-65.06	-60.00	-58.38	-62.03	-60.34
14	65.20	103.72	68.74	69.43	63.02	103.77	69.04	68.50	69.62	69.26	63.55	62.87
15	86.20	109.19	85.12	84.59	83.75	107.99	85.27	84.87	84.66	84.41	84.19	83.57
16	47.90	91.46	50.76	49.69	44.70	90.48	51.13	50.41	49.90	49.45	45.46	44.45
17	8.20	71.19	16.55	14.75	6.32	71.19	17.16	16.12	15.12	14.43	7.38	5.99
18	33.10	80.83	31.54	33.07	27.55	77.57	31.76	31.26	33.10	32.88	27.99	27.33
19	1.30	70.90	3.95	5.88	-1.44	71.05	4.32	3.54	6.01	5.59	-0.75	-1.80
20	-4.90	44.69	-4.45	-2.18	-4.33	44.33	-4.22	-4.61	-2.06	-2.31	-3.76	-4.46
21	-22.10	3.90	-21.99	-20.49	-20.58	3.46	-21.97	-21.95	-20.54	-20.45	-20.35	-20.53
22	51.60	72.28	56.23	56.96	55.53	72.31	56.55	56.18	56.96	56.91	55.87	55.49
23	-80.10	-34.05	-79.25	-72.16	-77.25	-33.92	-78.94	-79.22	-72.63	-72.19	-77.06	-77.27
24	54.20	159.97	45.31	55.62	56.83	161.72	45.34	45.03	55.82	55.46	57.41	56.65
25	12.50	141.69	4.43	12.22	12.80	143.39	4.61	4.09	12.41	12.02	13.95	12.53
26	-20.10	134.99	-24.97	-19.99	-19.53	136.65	-24.18	-25.36	-19.42	-20.26	-17.69	-19.89
27	104.90	201.64	89.11	107.90	107.23	194.12	89.06	89.05	107.80	107.98	107.08	107.27

Continúa en la siguiente página

No.	Referencia $\Delta H$	NWChem				deMon2k						
		Fock	PBE96	PBE0	B3LYP	Fock	PBE96 <sub>AUX</sub>	PBE96 <sub>BAS</sub>	PBE0 <sub>AUX</sub>	PBE0 <sub>BAS</sub>	B3LYP <sub>AUX</sub>	B3LYP <sub>BAS</sub>
28	31.50	140.11	18.32	33.46	31.25	143.26	18.23	18.18	32.99	33.46	31.25	31.14
29	-26.40	51.91	-36.05	-22.44	-22.29	53.92	-35.85	-36.09	-22.16	-22.42	-21.96	-22.43
30	10.00	103.22	-6.40	8.39	8.53	101.74	-6.20	-6.49	8.99	8.38	8.93	8.43
31	-26.00	83.71	-38.04	-24.43	-25.48	85.72	-37.84	-38.21	-24.69	-24.64	-24.86	-25.74
32	-48.00	88.92	-54.87	-44.72	-46.25	90.90	-54.24	-55.13	-44.26	-45.01	-44.96	-46.43
33	0.00	109.47	-14.74	3.59	-0.62	114.12	-15.01	-14.79	3.08	3.71	-0.93	-0.57
34	22.80	190.25	9.40	24.27	18.43	194.79	9.67	9.15	23.95	24.20	19.27	20.51
35	21.60	120.00	2.31	21.27	19.42	118.75	2.28	2.24	20.91	21.28	19.49	19.40
36	0.00	93.92	-23.62	-4.06	-3.47	81.95	-23.18	-23.59	-3.59	-3.97	-3.09	-3.44
37	-32.50	94.35	-45.15	-26.35	-30.06	96.59	-44.69	-45.31	-25.96	-26.09	-29.23	-30.64
38	0.00	68.00	-14.48	3.25	1.25	68.19	-14.18	-14.48	3.49	3.24	1.49	1.26
39	-94.10	38.06	-121.19	-96.30	-92.46	41.31	-120.82	-121.29	-95.79	-94.53	-92.25	-90.52
40	34.00	51.73	33.28	35.20	34.03	51.76	33.74	33.22	35.53	35.12	34.42	33.93
41	139.90	186.98	133.25	143.45	145.43	183.11	133.19	133.29	143.23	143.29	145.25	145.33
42	34.30	113.19	30.13	40.30	35.88	113.85	30.11	29.93	40.14	40.21	35.90	35.79
43	30.70	83.77	16.96	25.64	29.00	74.07	17.14	17.18	25.87	25.85	29.30	29.29
44	0.00	32.05	-7.89	-1.60	2.28	31.80	-7.77	-7.58	-1.36	-1.26	2.52	2.62
45	-43.60	-18.73	-39.48	-38.71	-37.88	-19.28	-39.14	-39.22	-38.42	-38.59	-37.72	-37.68
46	-24.60	51.35	-27.80	-14.38	-19.32	52.52	-27.84	-27.94	-14.19	-14.43	-20.52	-19.33
47	66.90	134.56	58.63	70.29	72.04	135.05	58.38	58.36	70.30	70.09	71.86	71.90
48	1.20	75.68	-14.31	0.12	0.34	65.84	-14.05	-14.26	0.40	0.12	0.58	0.38

Continúa en la siguiente página

No.	Referencia $\Delta H$	NWChem				deMon2k						
		Fock	PBE96	PBE0	B3LYP	Fock	PBE96 <sub>AUX</sub>	PBE96 <sub>BAS</sub>	PBE0 <sub>AUX</sub>	PBE0 <sub>BAS</sub>	B3LYP <sub>AUX</sub>	B3LYP <sub>BAS</sub>
49	24.20	80.07	7.87	22.15	23.06	76.47	8.11	7.97	22.42	22.29	23.12	23.26
50	-13.20	34.25	-23.87	-12.39	-12.19	34.24	-23.52	-23.62	-12.05	-12.04	-11.83	-12.35
51	19.10	126.71	29.16	26.56	18.66	126.78	30.01	28.41	27.10	26.04	20.28	18.11
52	-19.60	71.88	-25.12	-20.37	-17.77	72.25	-24.82	-25.31	-20.18	-20.47	-16.86	-17.89
53	-5.50	110.97	-10.22	-4.90	-3.62	111.44	-9.77	-10.57	-4.59	-5.14	-2.40	-3.89
54	-17.80	61.43	-28.38	-15.67	-15.84	62.25	-28.13	-28.38	-15.47	-15.57	-15.37	-15.69
55	-71.00	70.45	-91.64	-64.08	-62.53	72.98	-90.86	-91.20	-63.72	-63.57	-61.51	-61.94
56	-271.40	-174.21	-282.36	-267.25	-265.26	-173.84	-282.33	-282.58	-267.27	-267.31	-265.18	-265.31
57	-96.30	-31.75	-109.89	-103.17	-87.92	-32.79	-110.48	-110.18	-103.60	-103.10	-88.37	-88.23
58	-289.00	-193.47	-288.41	-274.17	-277.98	-192.17	-287.45	-287.43	-273.34	-269.98	-276.78	-276.43
59	-139.70	-91.09	-140.59	-139.15	-128.45	-91.98	-141.28	-140.64	-139.52	-139.02	-128.60	-128.38
60	-223.00	-75.41	-250.90	-225.90	-215.59	-74.06	-250.34	-250.92	-225.33	-225.47	-215.22	-215.21
61	-22.90	93.30	-44.43	-28.76	-7.02	92.46	-44.88	-44.68	-28.98	-28.89	-7.23	-7.27
62	-33.10	82.97	-59.32	-38.05	-32.76	84.69	-59.38	-59.61	-37.89	-38.22	-32.65	-33.00
63	28.00	131.18	4.22	21.87	28.93	131.35	3.63	3.65	21.56	21.47	28.55	28.43
64	-149.10	-3.86	-174.37	-148.38	-141.60	-1.56	-173.88	-174.40	-147.31	-147.99	-141.52	-141.37
65	-386.00	-255.61	-383.69	-366.93	-368.57	-254.93	-383.45	-383.61	-366.71	-366.25	-368.15	-367.84
66	-158.40	-76.04	-161.99	-157.66	-139.27	-77.47	-163.13	-162.57	-158.37	-157.81	-140.06	-139.67
67	19.60	196.03	-20.58	14.80	14.51	201.96	-20.63	-20.71	14.23	14.92	14.48	14.52
68	12.40	150.32	-20.92	10.74	10.41	153.45	-21.08	-21.02	10.51	10.89	10.34	10.42
69	-31.60	125.56	-71.94	-35.90	-34.26	128.36	-71.44	-71.88	-35.63	-35.61	-33.47	-33.94

Continúa en la siguiente página

No.	Referencia $\Delta H$	NWChem				deMon2k						
		Fock	PBE96	PBE0	B3LYP	Fock	PBE96 <sub>AUX</sub>	PBE96 <sub>BAS</sub>	PBE0 <sub>AUX</sub>	PBE0 <sub>BAS</sub>	B3LYP <sub>AUX</sub>	B3LYP <sub>BAS</sub>
70	-229.10	-108.07	-239.41	-219.62	-222.26	-107.32	-238.97	-239.39	-219.30	-219.32	-221.85	-218.74
71	34.10	224.62	-3.72	41.38	40.61	228.30	-3.10	-3.65	42.01	41.31	41.23	40.53
72	5.90	128.67	-24.68	7.06	5.30	130.02	-24.18	-24.69	7.48	7.07	5.73	4.55
73	-38.00	99.46	-77.48	-40.77	-39.58	100.19	-76.64	-76.95	-39.61	-40.12	-38.71	-39.02
74	-157.40	33.38	-204.68	-170.29	-157.03	35.71	-203.69	-204.67	-171.17	-170.36	-156.36	-156.34
75	-3.00	153.44	-38.03	-16.86	10.67	153.56	-38.36	-38.25	-16.85	-16.88	10.72	10.46
76	-118.40	103.07	-160.33	-123.44	-112.79	107.50	-159.95	-160.51	-123.59	-123.63	-112.98	-112.94
77	44.20	215.56	28.36	41.44	46.71	218.16	28.65	27.87	41.90	41.16	47.92	46.33
78	45.50	216.85	24.94	39.42	44.45	219.44	25.14	24.43	39.83	39.13	45.65	44.07
79	66.20	242.65	47.49	60.41	70.49	245.24	47.84	47.12	60.84	60.21	71.74	70.20
80	4.80	201.15	-8.53	2.03	6.65	203.70	-8.05	-9.01	2.46	1.75	8.47	6.25
81	12.70	211.55	-2.70	6.39	16.19	214.02	-2.24	-3.18	6.75	6.09	17.96	15.77
82	-25.00	197.36	-33.96	-26.42	-22.04	199.87	-32.87	-34.47	-25.57	-26.75	-19.50	-22.51
83	26.30	264.81	4.12	20.74	29.22	268.25	4.37	3.53	21.13	20.43	31.04	28.74
84	34.80	272.82	13.08	28.93	38.28	276.26	13.56	12.38	29.52	28.53	40.04	37.74
85	47.90	286.78	19.85	35.41	49.28	290.18	20.19	19.25	35.89	35.07	51.08	48.80
86	51.90	298.32	26.94	40.96	60.45	301.69	27.49	26.42	41.52	40.64	62.31	60.00
87	37.40	280.63	14.73	29.48	44.70	284.04	15.31	14.24	30.10	29.17	46.56	44.25
88	6.80	273.56	-12.32	-0.89	13.52	276.87	-11.38	-12.91	-0.10	-1.32	16.10	12.94
89	-4.00	260.64	-21.37	-8.18	0.68	264.06	-20.49	-21.99	-7.42	-8.52	3.23	0.16
90	-30.00	259.81	-42.89	-32.80	-24.48	263.19	-41.45	-43.52	-31.64	-33.19	-21.22	-25.03

Continúa en la siguiente página

No.	Referencia $\Delta H$	NWChem				deMon2k						
		Fock	PBE96	PBE0	B3LYP	Fock	PBE96 <sub>AUX</sub>	PBE96 <sub>BAS</sub>	PBE0 <sub>AUX</sub>	PBE0 <sub>BAS</sub>	B3LYP <sub>AUX</sub>	B3LYP <sub>BAS</sub>
91	-32.10	259.15	-43.98	-33.90	-25.34	262.52	-42.55	-44.62	-32.76	-34.31	-22.03	-25.92
92	44.30	354.26	12.28	28.73	51.66	358.47	12.98	11.61	29.44	28.35	54.11	51.09
93	19.70	344.03	-22.51	1.58	26.01	349.31	-22.65	-23.21	1.87	1.19	27.77	25.35
94	-107.70	10.34	-122.11	-107.66	-105.72	11.40	-121.67	-122.22	-107.30	-107.57	-104.43	-105.70
95	-166.60	-33.30	-187.86	-167.80	-161.96	-32.11	-187.26	-187.93	-167.21	-167.71	-161.35	-161.94
96	-22.80	74.68	-33.81	-25.85	-17.13	74.62	-33.71	-33.99	-25.73	-25.85	-16.57	-17.30
97	-24.70	81.32	-41.05	-29.34	-14.25	80.85	-41.19	-41.24	-29.40	-29.47	-14.06	-14.37
98	-5.50	155.55	-13.64	-4.00	-6.81	158.67	-13.06	-13.96	-3.81	-4.22	-5.43	-7.09
99	18.00	191.78	-1.77	16.00	17.76	195.77	-1.64	-2.13	15.87	15.82	18.51	17.50
100	-17.80	229.60	-58.75	-21.95	-18.81	235.20	-58.22	-59.00	-21.58	-21.98	-18.01	-18.80
101	-15.90	227.99	-54.59	-17.25	-16.06	233.50	-54.08	-54.89	-16.96	-17.35	-15.04	-16.22
102	-7.00	125.45	-1.77	-0.96	-5.38	126.27	-0.93	-2.37	-0.40	-1.42	-3.66	-5.76
103	-90.50	68.72	-111.83	-89.77	-87.83	71.89	-111.37	-112.03	-89.41	-89.90	-86.99	-88.73
104	-85.00	138.99	-111.67	-86.47	-82.28	143.00	-110.89	-112.04	-85.89	-86.64	-80.45	-82.59
105	-57.00	192.35	-83.94	-60.31	-56.08	197.54	-83.36	-84.33	-59.95	-60.51	-54.50	-56.43
106	30.20	234.91	10.33	24.93	31.07	238.83	10.68	9.92	24.99	24.68	32.39	30.71
107	73.30	273.39	37.45	70.92	72.74	279.71	37.03	37.10	70.12	70.88	72.36	71.81
108	-4.40	223.14	-17.44	-4.88	-4.32	227.11	-16.58	-17.92	-4.44	-5.15	-2.27	-4.70
109	-11.30	216.14	-24.82	-12.45	-11.39	220.10	-23.96	-25.28	-12.02	-12.76	-9.32	-11.82
110	-11.40	140.27	-37.11	-16.89	-12.58	143.18	-36.84	-37.38	-17.47	-17.10	-11.67	-12.83
111	-12.60	168.31	-31.87	-15.96	-9.28	171.12	-31.48	-32.20	-15.62	-16.26	-8.05	-9.66

Continúa en la siguiente página

No.	Referencia $\Delta H$	NWChem				deMon2k						
		Fock	PBE96	PBE0	B3LYP	Fock	PBE96 <sub>AUX</sub>	PBE96 <sub>BAS</sub>	PBE0 <sub>AUX</sub>	PBE0 <sub>BAS</sub>	B3LYP <sub>AUX</sub>	B3LYP <sub>BAS</sub>
112	-39.70	136.79	-57.30	-40.80	-37.98	139.65	-56.77	-57.61	-40.72	-41.03	-36.56	-38.29
113	-50.70	147.65	-80.36	-52.23	-47.59	151.70	-80.08	-80.60	-52.49	-52.20	-47.12	-47.70
114	-56.20	147.80	-67.33	-54.55	-52.32	150.64	-66.36	-67.71	-53.79	-54.81	-50.30	-52.70
115	-44.00	158.18	-56.21	-42.81	-41.83	161.00	-55.34	-56.63	-42.15	-43.02	-39.92	-42.14
116	19.60	181.08	3.21	13.51	23.71	182.35	3.42	2.72	13.60	13.15	24.87	23.31
117	-36.20	205.37	-54.93	-35.23	-28.47	207.91	-54.07	-55.50	-34.55	-35.63	-26.44	-28.99
118	-11.10	173.18	-19.62	-11.64	-6.46	174.49	-18.93	-20.11	-11.11	-12.04	-4.61	-6.89
119	-8.90	175.37	-18.69	-10.24	-5.22	176.68	-17.98	-19.20	-9.71	-10.64	-3.29	-5.66
120	-33.20	111.42	-51.10	-36.52	-33.04	113.26	-50.76	-51.34	-36.17	-36.58	-31.93	-33.15
121	-26.80	132.17	-36.50	-29.02	-22.62	133.38	-35.98	-36.86	-27.94	-29.26	-21.08	-22.91
122	8.90	139.85	-9.65	1.33	8.38	141.12	-9.53	-9.95	1.48	1.19	9.27	8.15
123	43.20	261.05	16.26	40.30	45.65	265.93	16.13	15.82	39.76	40.11	46.10	45.31
124	-51.90	191.93	-73.73	-54.74	-47.85	195.67	-72.89	-74.17	-53.89	-55.02	-45.72	-48.27
125	-103.40	122.41	-128.57	-104.33	-98.44	126.45	-127.76	-128.90	-103.82	-104.41	-96.93	-98.65
126	-105.70	87.65	-131.05	-108.17	-101.84	90.65	-130.35	-131.28	-107.49	-108.26	-100.65	-101.97
127	-58.00	126.20	-83.38	-62.52	-53.55	128.64	-82.99	-83.68	-62.30	-63.79	-52.26	-53.85
128	-31.50	194.58	-45.40	-35.39	-25.04	196.63	-44.53	-45.89	-34.65	-35.72	-22.79	-25.50
129	-65.20	207.06	-80.00	-64.59	-58.29	210.76	-78.72	-80.53	-63.55	-64.94	-55.57	-58.81
130	-51.70	217.19	-68.51	-52.52	-47.75	220.88	-67.33	-69.05	-51.57	-52.82	-45.14	-48.19
131	-5.70	289.48	-23.18	-7.71	-3.45	294.29	-21.97	-23.78	-6.98	-8.05	-0.65	-3.94
132	-8.30	259.46	-46.04	-20.14	-2.05	264.13	-45.67	-46.52	-19.52	-20.34	-0.47	-2.41

Continúa en la siguiente página

No.	Referencia $\Delta H$	NWChem				deMon2k						
		Fock	PBE96	PBE0	B3LYP	Fock	PBE96 <sub>AUX</sub>	PBE96 <sub>BAS</sub>	PBE0 <sub>AUX</sub>	PBE0 <sub>BAS</sub>	B3LYP <sub>AUX</sub>	B3LYP <sub>BAS</sub>
133	27.50	278.50	-6.64	14.24	36.25	281.70	-6.69	-7.25	14.52	13.85	37.39	35.70
134	25.90	317.47	-13.40	11.01	28.79	323.32	-13.31	-13.90	11.15	10.77	30.12	28.35
135	33.60	362.09	-13.98	15.58	36.20	368.74	-14.15	-14.63	15.66	15.28	37.48	35.67
136	0.00	25.93	4.92	5.20	-0.65	25.92	4.61	4.86	4.91	5.15	-0.43	-0.69
137	34.20	60.17	33.18	34.47	33.03	56.29	33.29	33.11	34.51	34.42	33.30	32.99
138	135.10	219.74	123.95	134.50	138.29	211.29	124.01	123.80	134.74	134.45	138.67	138.21
139	71.60	177.72	58.54	66.73	69.19	174.46	58.58	58.29	66.89	66.62	69.97	69.03
140	-2.40	156.34	-24.60	-6.94	-3.09	156.15	-24.15	-24.83	-6.46	-7.01	-2.57	-3.29
141	-4.10	111.87	-15.77	-5.00	-4.94	111.08	-15.35	-15.97	-4.69	-5.18	-3.93	-5.12
142	4.10	110.42	-8.34	1.67	1.18	108.77	-7.94	-8.57	1.97	1.62	2.38	1.06
143	-3.70	168.86	-22.14	-9.05	-5.84	170.95	-21.44	-22.50	-8.47	-9.24	-4.22	-6.15
144	29.80	123.19	21.41	26.43	28.51	120.05	21.76	21.14	26.68	26.24	29.46	28.33
145	28.90	160.93	20.12	24.95	27.04	159.56	20.49	19.74	25.23	24.76	28.44	26.67
146	21.50	221.30	6.98	14.88	20.83	220.68	7.71	6.53	15.46	14.65	22.94	20.43
147	12.30	281.53	-6.16	4.69	14.74	281.73	-5.03	-6.74	5.60	4.33	17.63	14.22
148	7.90	177.03	-34.55	1.77	2.80	176.04	-34.38	-34.60	1.83	1.86	2.96	2.84
149	38.80	277.57	13.70	30.90	39.84	281.02	14.18	13.06	31.50	30.53	41.67	39.31
150	18.00	325.41	-7.76	11.36	24.32	329.71	-7.19	-8.51	11.87	10.93	26.84	23.69
151	-18.30	317.14	-39.19	-26.12	-7.07	321.35	-37.83	-39.87	-24.92	-26.64	-3.75	-7.78
152	-35.10	322.37	-51.72	-39.08	-26.80	326.60	-49.96	-52.47	-37.62	-39.41	-22.87	-27.47
153	-40.20	321.48	-53.80	-41.30	-28.23	325.70	-51.95	-54.54	-39.70	-41.56	-24.16	-28.85

Continúa en la siguiente página

No.	Referencia $\Delta H$	NWChem				deMon2k						
		Fock	PBE96	PBE0	B3LYP	Fock	PBE96 <sub>AUX</sub>	PBE96 <sub>BAS</sub>	PBE0 <sub>AUX</sub>	PBE0 <sub>BAS</sub>	B3LYP <sub>AUX</sub>	B3LYP <sub>BAS</sub>
154	25.40	377.33	-9.32	12.61	36.23	382.54	-8.68	-10.04	13.44	12.15	38.83	35.53
155	25.00	375.48	-9.20	12.19	36.01	380.69	-8.68	-9.88	12.91	11.88	38.51	35.36
156	-29.50	373.93	-53.08	-37.91	-14.62	379.04	-51.41	-53.89	-36.42	-38.23	-10.63	-15.47
157	-39.90	384.86	-60.61	-45.42	-29.20	389.95	-58.52	-61.49	-43.68	-45.78	-24.59	-29.74
158	-41.10	386.93	-59.92	-44.71	-27.93	392.02	-57.90	-60.83	-42.94	-45.09	-23.29	-28.52
159	12.00	405.02	-34.30	-7.44	21.19	411.14	-34.06	-35.18	-6.83	-7.76	23.70	20.40
160	-44.90	447.42	-69.42	-51.68	-31.50	453.38	-67.01	-70.41	-49.65	-52.26	-26.22	-32.14
161	70.70	508.01	18.88	52.76	84.45	515.00	18.88	18.01	53.33	52.48	86.85	83.82
162	-49.90	509.93	-78.29	-57.99	-33.87	516.76	-75.55	-79.40	-55.67	-58.59	-24.47	-34.58
163	35.90	557.81	-39.45	1.70	49.80	566.63	-39.86	-40.65	2.15	1.15	52.31	48.99
164	69.10	601.05	-9.10	36.07	83.18	609.87	-9.67	-10.32	36.39	35.73	85.63	82.34
165	-98.40	193.21	-127.87	-100.53	-92.33	198.09	-126.84	-128.38	-99.56	-100.50	-90.28	-92.70
166	-74.70	267.13	-91.89	-74.00	-63.39	271.68	-90.28	-92.54	-72.70	-74.39	-59.95	-63.95
167	20.80	419.08	-31.85	0.18	25.88	426.67	-31.70	-32.63	0.89	-0.22	28.00	25.17
168	-23.00	352.60	-73.16	-40.50	-13.40	359.05	-72.96	-73.89	-39.89	-40.83	-11.42	-11.95
169	-3.30	283.86	-34.87	-9.24	0.57	288.46	-34.28	-35.50	-8.46	-9.60	2.65	0.06
170	-44.00	270.52	-68.36	-49.49	-33.97	275.04	-67.24	-68.96	-48.48	-49.83	-31.34	-34.48
171	-45.90	309.25	-81.34	-56.83	-35.21	314.69	-80.18	-81.93	-55.60	-57.26	-32.53	-35.85
172	-29.40	366.95	-90.31	-44.23	-17.01	374.57	-90.21	-90.97	-44.30	-44.62	-15.01	-17.52
173	46.80	376.47	-7.28	27.32	44.37	384.54	-7.49	-7.86	27.06	27.04	45.45	43.89
174	-89.20	204.06	-112.87	-86.16	-75.01	207.88	-112.05	-113.51	-86.03	-86.60	-73.93	-75.45

Continúa en la siguiente página

No.	Referencia $\Delta H$	NWChem				deMon2k						
		Fock	PBE96	PBE0	B3LYP	Fock	PBE96 <sub>AUX</sub>	PBE96 <sub>BAS</sub>	PBE0 <sub>AUX</sub>	PBE0 <sub>BAS</sub>	B3LYP <sub>AUX</sub>	B3LYP <sub>BAS</sub>
175	12.40	343.20	-35.82	-8.55	22.44	348.02	-36.07	-36.54	-8.28	-8.92	23.98	21.80
176	50.10	377.66	8.00	43.91	54.34	385.70	8.12	7.41	44.52	43.69	54.93	53.88
177	46.90	383.14	-3.64	31.61	48.35	391.19	-3.94	-4.22	31.34	31.41	49.22	47.93
178	15.60	280.20	-15.40	12.89	23.88	284.89	-14.98	-15.96	13.26	12.56	24.72	23.38
179	-24.00	260.50	-56.79	-31.48	-20.79	265.12	-56.25	-57.33	-30.45	-31.94	-19.32	-20.19
180	-136.80	243.23	-185.30	-143.52	-128.51	250.19	-184.06	-185.86	-142.83	-143.35	-126.80	-129.04
181	20.80	291.54	-6.71	10.46	30.45	294.60	-6.31	-7.36	10.95	9.96	32.31	29.82
182	5.60	316.11	-19.70	3.14	12.66	321.81	-18.94	-20.33	3.75	2.78	14.84	12.19
183	-57.10	254.27	-82.83	-61.34	-50.43	258.86	-81.60	-83.42	-60.13	-61.70	-47.84	-50.98
184	-51.60	261.74	-75.29	-53.68	-42.87	266.30	-74.12	-75.87	-53.06	-54.08	-40.22	-43.44
185	-75.50	286.29	-107.26	-79.94	-63.90	292.00	-105.84	-107.88	-78.64	-80.29	-61.05	-64.48
186	-8.20	290.16	-29.23	-15.20	4.53	293.14	-28.36	-29.98	-14.62	-15.83	7.06	3.78
187	-43.50	253.62	-59.17	-46.50	-31.65	256.52	-57.93	-59.79	-45.60	-46.81	-28.65	-32.20
188	-37.00	257.17	-54.16	-41.59	-27.32	260.09	-52.99	-54.79	-40.57	-42.00	-24.38	-27.89
189	-0.80	338.56	-26.58	-8.55	6.64	344.25	-25.48	-27.19	-7.78	-8.96	9.46	6.05
190	-39.10	412.52	-90.52	-46.06	-30.86	420.69	-89.06	-91.17	-44.80	-46.33	-28.54	-31.31
191	-60.30	276.26	-80.66	-62.11	-53.53	280.83	-79.15	-81.33	-60.83	-62.51	-50.23	-54.13
192	-93.10	297.32	-114.87	-88.02	-78.21	303.01	-113.31	-115.61	-86.65	-88.37	-74.85	-78.70
193	-26.20	297.02	-40.58	-27.40	-13.45	300.02	-39.16	-41.37	-26.20	-27.93	-10.07	-14.12
194	-17.90	334.06	-40.43	-22.24	-5.02	336.76	-39.37	-41.37	-21.41	-22.92	-1.93	-5.83
195	-28.90	337.46	-47.14	-29.84	-20.21	343.14	-45.55	-47.84	-28.75	-30.29	-16.67	-20.87

Continúa en la siguiente página

No.	Referencia $\Delta H$	NWChem				deMon2k						
		Fock	PBE96	PBE0	B3LYP	Fock	PBE96 <sub>AUX</sub>	PBE96 <sub>BAS</sub>	PBE0 <sub>AUX</sub>	PBE0 <sub>BAS</sub>	B3LYP <sub>AUX</sub>	B3LYP <sub>BAS</sub>
196	-55.70	287.93	-57.65	-49.02	-41.04	291.20	-56.37	-58.83	-47.92	-49.72	-37.60	-41.97
197	20.00	338.74	-18.42	5.14	31.22	342.78	-18.17	-19.20	5.70	4.68	33.05	30.55
198	24.60	383.77	-18.63	8.68	29.77	390.44	-18.11	-19.30	9.21	8.51	31.75	29.37
199	-53.40	329.44	-80.89	-59.66	-39.98	334.84	-79.34	-81.59	-58.23	-60.13	-36.52	-40.67
200	-61.60	316.67	-91.85	-67.86	-52.93	322.11	-90.30	-92.56	-66.44	-68.11	-49.64	-53.61
201	-115.10	312.56	-151.80	-119.27	-103.16	319.17	-150.18	-152.72	-118.00	-119.71	-99.81	-103.91
202	-15.20	351.11	-39.67	-23.27	0.65	354.98	-38.42	-40.45	-22.13	-23.88	3.91	-0.11
203	-11.30	396.14	-40.09	-19.85	-0.48	402.70	-38.57	-40.84	-18.70	-20.06	3.09	-1.22
204	-67.80	341.00	-89.15	-68.13	-54.72	346.39	-87.31	-89.98	-66.52	-68.53	-50.68	-55.24
205	-73.90	283.29	-133.47	-95.97	-65.65	288.85	-133.26	-134.04	-95.39	-96.14	-64.33	-66.07
206	-73.30	284.35	-132.81	-95.22	-65.03	289.90	-132.45	-133.35	-94.36	-95.31	-63.34	-65.35
207	-27.70	313.44	-78.34	-47.50	-20.17	318.84	-78.30	-78.97	-47.05	-47.81	-18.54	-20.73
208	-76.30	398.38	-102.46	-78.74	-61.91	404.65	-100.34	-103.43	-76.87	-79.29	-57.16	-62.52
209	-381.10	-201.25	-391.71	-366.30	-362.88	-200.19	-391.23	-391.82	-365.89	-366.33	-362.40	-362.61
210	-291.70	-70.07	-324.14	-286.08	-271.43	-68.64	-322.90	-323.58	-284.21	-286.12	-270.10	-271.11
211	14.10	184.50	-5.41	10.79	24.36	185.46	-6.22	-6.44	10.10	10.12	23.09	23.49
212	-94.60	96.34	-125.15	-89.31	-82.65	99.71	-124.94	-125.38	-88.89	-89.28	-82.36	-83.00
213	-4.20	58.61	-19.02	-7.88	-0.13	58.30	-18.97	-18.69	-7.63	-7.45	0.11	0.32
214	-133.80	6.56	-151.27	-132.52	-118.95	7.20	-151.88	-151.63	-132.81	-132.36	-119.15	-119.21
215	-86.10	47.56	-108.04	-91.99	-68.37	46.39	-109.18	-108.43	-92.66	-91.86	-69.18	-68.70
216	-84.80	95.25	-116.25	-84.20	-69.58	97.02	-116.55	-116.43	-84.53	-84.06	-69.10	-69.67

Continúa en la siguiente página

No.	Referencia $\Delta H$	NWChem				deMon2k						
		Fock	PBE96	PBE0	B3LYP	Fock	PBE96 <sub>AUX</sub>	PBE96 <sub>BAS</sub>	PBE0 <sub>AUX</sub>	PBE0 <sub>BAS</sub>	B3LYP <sub>AUX</sub>	B3LYP <sub>BAS</sub>
217	-69.00	19.20	-83.67	-71.71	-61.77	18.89	-84.07	-83.71	-71.89	-71.44	-63.32	-61.70
218	-4.00	91.57	-31.48	-13.04	-1.57	91.16	-31.56	-31.14	-12.85	-12.55	-1.33	-1.14
219	-40.30	10.80	-46.22	-40.06	-34.58	10.16	-46.76	-46.44	-40.42	-40.22	-34.89	-34.81
220	-169.50	-29.90	-197.85	-174.37	-161.70	-29.07	-197.53	-197.95	-173.60	-174.23	-161.50	-161.69
221	-321.30	-74.65	-367.90	-327.29	-308.06	-72.07	-367.00	-367.92	-326.16	-326.88	-306.54	-307.97
222	-111.30	-1.51	-139.91	-118.51	-110.79	-1.72	-139.43	-139.91	-117.94	-118.38	-110.47	-110.73
223	81.20	382.43	33.36	58.35	84.66	379.63	33.14	32.74	58.58	58.05	86.10	84.19

# Lista de tablas

4.1	Errores de los calores de formación empleando intercambio exacto (HF), los funcionales PBE96, PBE0 y B3LYP del programa NWChem . . . . .	30
4.2	Errores de los calores de formación empleando intercambio exacto (HF), los funcionales PBE96, PBE0 y B3LYP del programa deMon2k . . . . .	31
4.3	Tiempos de cálculo de las moléculas 162 (n-octano), 163 (naftaleno) y 164 (azuleno), en los programas NWChem y deMon2k para cada uno de los funcionales estudiados. . . . .	32
B.1	Conjunto G3/99 . . . . .	45
C.1	Calores de Formación de las Moléculas del Apéndice . . . . .	50

# Lista de figuras

4.1	Errores del funcional PBE0 del conjunto G3/99 en el código deMon2k utilizando la base orbital def2-TZVPP y la base auxiliar GEN-A2* . . . . .	34
4.2	Errores del funcional B3LYP del conjunto G3/99 en el código deMon2k utilizando la base orbital def2-TZVPP y la base auxiliar GEN-A2* . . . . .	35

# Bibliografía

- [1] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly y J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **71**, 4993 (1979).
- [2] J. W. Mintmire y B. I. Dunlap, *Phys. Rev. A* **25**, 88 (1982).
- [3] A. M. Köster, *J. Chem. Phys.* **118**, 9943 (2003).
- [4] D. N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.* **281**, 151 (1997).
- [5] A. M. Köster, J. U. Reveles y J. M. del Campo, *J. Chem. Phys.* **121**, 3417 (2004).
- [6] R. Polly, H.-J. Werner, F. R. Manby y P. Knowles, *Mol. Phys.* **102**, 2311 (2004).
- [7] A.M. Köster, G. Geudtner, P. Calaminici, M. E. Casida, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J. M. del Campo, J.U. Reveles, A. Vela, B. Zuniga-Gutierrez y D.R. Salahub, *deMon2k, Versión 3*, The deMon Developers, Cinvestav, México, 2011.
- [8] M. Ernzerhof y G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **110**, 5029 (1999).
- [9] C. Adamo y V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- [10] C. Lee, W. Yang y R. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [11] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [12] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [13] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).

- [14] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski y M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [15] M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus y W.A. de Jong, *Comput. Phys. Commun.* **181**, 1477 (2010).
- [16] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [17] W. Kohn y J. Sham, *Phys. Rev.* **137**, A1697 (1965).
- [18] J. Sun, R. Haunschild, B. Xiao, I.W. Bulik, G.E. Scuseria y J.P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **138**, 044113 (2013).
- [19] R. Peverati y D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 2310 (2012).
- [20] J. M. del Campo, J.L. Gázquez, S.B. Trickey y A. Vela, *J. Chem. Phys.* **136**, 104108 (2012).
- [21] A. Vela, J. C. Pacheco-Kato, J. L. Gázquez, J. M. del Campo, y S. B. Trickey, *J. Chem. Phys.* **136**, 144115 (2012).
- [22] J.L. Gázquez, J. M. del Campo, S. B. Trickey, R.J. Alvarez-Méndez y A. Vela, Analysis of the generalized gradient approximation for the exchange energy, in *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry*, editado por S.K. Ghosh y P.K. Chattaraj, volumen 1, capítulo 14, CRC Press, Boca Ratón, 2013.
- [23] J. M. del Campo, J.L. Gázquez, S.B. Trickey y A. Vela, *Chem. Phys. Lett.* **543**, 179 (2012).
- [24] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich y H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [25] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [26] D. C. Langreth y M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **28**, 1809 (1983).
- [27] J. P. Perdew y W. Yue, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [28] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, y G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [29] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960).

- [30] J. A. Pople y R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 571 (1954).
- [31] J. S. Binkley, J. A. Pople y P. A. Dobosh, *Mol. Phys.* **28**, 1423 (1974).
- [32] E. J. Baerends, D. E. Ellies y P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 41 (1973).
- [33] H. Sambe y R. H. Felton, *J. Chem. Phys.* **62**, 1122 (1975).
- [34] A. Sodt y M. Head-Gordon, *J. of Chem. Phys.* **128**, 104106 (2008).
- [35] L. A. Curtiss y P. C. Redfern, *J. Chem. Phys.* **123**, 123107 (2005).
- [36] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern y J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **106**, 1063 (1997).
- [37] J. W. Ochterski, Thermochemistry in gaussian, [http://www.gaussian.com/g\\_whitepap/thermo.htm](http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm), 2000.
- [38] J. W. Ochterski, G. A. Petersson y K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 11299 (1995).
- [39] M. W. Chase Jr., C. A. Davies, J. R. Downey Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald y A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, Suppl. 1 (1985).
- [40] C. A. Ullrich, *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications*, Oxford University Press, Great Britain, 2012.
- [41] J. M. del Campo, *Exploring Chemical Reactivity with Auxiliary Density Functional Theory*, Tesis de doctorado, Cinvestav-IPN, México, 2008.
- [42] A. Szabo y N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications Inc., Mineola, 1996.
- [43] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- [44] W. Koch y M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, 2001.
- [45] K. F. Riley, M. P. Hobson y S. J. Bence, *Mathematical Methods for Physics and Engineering*, Cambridge University Press, New York, USA, 2002.