

# SEMIEMPÍRICOS (QUANTUM CHEM.)

(40)

HARTREE-FOCK + BASE MÍNIMA +  
NUCLEOS → CORE IÓNICO DE CARGA  $Z_V$

## EXTENDED HÜCKEL (Hoffmann, 1963)

$$F_{\mu\nu}^{IJ}(\text{EHT}) = \begin{cases} -I_{\mu}^I & \mu=\nu, I=J \\ -K(I_{\mu}^I + I_{\nu}^J) S_{\mu\nu}^{IJ} & \mu \neq \nu. \end{cases}$$

POT. DE IONIZACIÓN

" 0.875

OVERLAP ENTRE  
STOs.

PARÁMETROS NO DEPENDEN  
DE LA MATRIZ DENSIDAD.

[NO-AUTOCONSISTENTE]  
[NO-ORTOGONAL]

- MUY BUENO CUALITATIVAMENTE
- NO CUANTITATIVO, PERO ÚTIL PARA HACER UN CÁLCULO RÁPIDO DE  $\rho$  QUE SE PUEDE USAR PARA EMPEZAR UN CÁLCULO MÁS SOPISTICADO.

# NDO: NEGLECT OF DIFFERENTIAL OVERLAP (4)

MÉTODO SISTEMÁTICO DE MEJORAMIENTO, ~~ES~~  
DESCARTANDO NIVELES SUCEESIVOS DE ELEMENTOS  
DE MATRIZ.

## OVERLAP DIFERENCIAL:

$$Q_{\mu\nu}^{IJ} = \phi_{\mu}^*(\Gamma - R_I) \phi_{\nu}(\Gamma - R_J)$$

$I \neq J \Rightarrow Q_{\mu\nu}^{IJ}$  ES SIGNIFICATIVO ~~EN~~ SÓLO  
EN LA REGIÓN ENTRE  $I$  Y  $J$

DECAE MUY RÁPIDO  
CON  $|R_I - R_J|$



~~NUMERICALLY THEY ARE VERY SMALL~~  
NUMÉRICAMENTE SON MUY PEQUEÑOS,  
MÁS SI  $\mu \neq \nu$ .

## ZERO DIFF. OVERLAP (ZDO)

$Q_{\mu\nu}^{IJ} \rightarrow 0$  SALVO: - TÉRMINOS CINÉTICOS  
( $I \neq J \rightarrow$  DIATÓMICO) - ATRACCIÓN NUCLEAR  
CON  $Q_{\mu\nu}^{IJ}(r) U^I (O U^J)$

$Q_{\mu\nu}^{II}(r)$  MONOTÓNICO D.O.

ENLACES QUÍMICOS

$\neq 0$  (AUNQUE  $S_{\mu\nu}^{II} = 0$  PARA  $\mu \neq \nu$ ).

(1)  $S_{\mu\nu}^{IJ} = \delta_{\mu\nu} \delta_{IJ}$  ( $S = I$ )  
 $\Rightarrow$  Roothaan-Hall  $\rightarrow \mathbb{F} C = \Delta C$ .  
 (ORTHOGONAL)

(2)  $U_{\mu\nu}^{IJ} = \int O_{\mu\nu}^{IJ} u_K(r-R_K) d\tau$   
 $\Rightarrow$  TRES CENTROS SE IGNORAN. ( $I \neq J$ )  
 SE RETIENEN 2 CENTROS.

(3) CINÉTICO SE RETIENE 1 Y 2 CENTROS.

(4)  $\langle \mu^I \lambda^K | \nu^I \sigma^L \rangle = \iint O_{\mu\nu}^{IJ}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') O_{\lambda\sigma}^{KL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$   
 $\Rightarrow$  SOLO QUEDAN  $I=J$  y  $K=L$   
 $\langle \mu^I \lambda^K | \nu^I \sigma^K \rangle \delta_{IJ} \delta_{KL}$

NDDO: Neglect of diatomic diff. overlap

$$h_{\mu\nu}^{IJ} = \begin{cases} T_{\mu\nu}^{IJ} + U_{\mu\nu}^{IJ}(I) + U_{\mu\nu}^{IJ}(J) & I \neq J \\ T_{\mu\nu}^{II} + U_{\mu\nu}^{II}(I) + \sum_{K \neq I} U_{\mu\nu}^{II}(K) & I = J. \end{cases}$$

$$U_{\mu\nu}^{IJ}(K) = \int \phi_{\mu}^I(\mathbf{r}-R_I) u_K^{CP}(\mathbf{r}-R_K) \phi_{\nu}^J(\mathbf{r}-R_J) d\tau$$

$U_K^{ECP}(r)$  ES UN POTENCIAL EFECTIVO, e.g.

$$U_K^{ECP}(r) = -Z_K/r \quad (\text{LA CARGA DE VALENCIA DEEMPLAZA A LA CARGA NUCLEAR}).$$

NOTAR QUE LAS INTEGRALES DE 3 CENTROS FUERON DESPRECIADAS. ( $U_{\mu\nu}^{IJ}(K)$  con  $I \neq J \neq K$ ).

AGREGANDO LAS INTEGRALES DE 2-ELECTRONES, TENEMOS:

$$\left\{ \begin{aligned} F_{\mu\nu}^{II} &= h_{\mu\nu}^{II} + \sum_{\lambda, \sigma=1}^M \sum_{\kappa=1}^P P_{\sigma\lambda}^{\kappa\kappa} \langle \mu^I \lambda^{\kappa} | \nu^I \sigma^{\kappa} \rangle \\ &\quad - \sum_{\lambda, \sigma=1}^M P_{\sigma\lambda}^{\lambda\lambda} \langle \mu^I \lambda^I | \nu^I \sigma^I \rangle \\ F_{\mu\nu}^{IJ} &= h_{\mu\nu}^{IJ} - \sum_{\lambda, \sigma=1}^M P_{\nu\mu}^{JI} \langle \mu^I \lambda^J | \sigma^I \nu^J \rangle \quad I \neq J \end{aligned} \right.$$

TOTAL ENERGY:

$$E = \frac{1}{2} \text{Tr} [\hat{P}(\hat{h}_1 + \hat{F})] + V_{mm}$$

$$\text{CON } V_{mm} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (\text{ORIGINAL})$$

EL PRECIO DE ESTA SIMPLIFICACIÓN ES QUE HAY QUE REDEFINIR LAS INTEGRALES Y CONVERTIRLAS EN PARÁMETROS (FIT TO MOLECULAR DATA SETS)

$F_{\mu\nu}^{IJ}$  NECESITAN LA MATRIZ DENSIDAD  $\rho$ , QUE ES ~~CONSTRUIDA~~ CONSTRUIDA CON LAS SOLUCIONES DE  $F\mathbf{c} = \Delta\mathbf{c}$ , COMO  $\rho_{\mu\nu}^{JI} = \sum_{m=1}^N c_{m\nu}^{J*} c_{mi}^I$ .

$\Rightarrow$  NDDO ES AUTOCONSISTENTE

E.G. SE EMPIEZA CON EXTENDED HÜCKEL PARA CONSTRUIR  $F$ , SE RESUELVE Roothaan-Hall, SE CONSTRUYE NUEVA  $\rho$ , Y SE CICLA HASTA QUE  $\rho_{in} = \rho_{out}$ .

PROPIEDAD: NDDO ES INVARIANTE FRENTE A TRANSFORMACIONES UNITARIAS DE LA BASE (COMO HARTREE-FOCK)

APROXIMACIONES ULTERIORES INVOLUCRAN IGNORAR OVERLAPS DIFERENCIALES MONOATÓMICOS, CUIDADO CON LA INVARIANCIA!

CNDO: COMPLETE NEGLECT OF DIFF. OVERLAP

$$Q_{\mu\nu}^{IJ}(\mathbf{r}) \approx \delta_{\mu\nu} \delta_{IJ} \quad (\text{POPLE 1965})$$

TWO-ELECTRON:

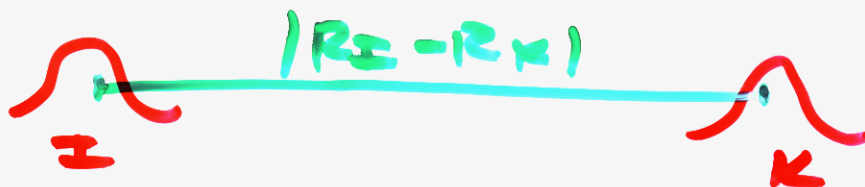
$$\langle \mu^I \lambda^K | \nu^J \sigma^L \rangle = \langle \mu \lambda | \mu \lambda \rangle \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \delta_{IJ} \delta_{KL}$$

NO ES INVARIANTE, A MENOS QUE  $\langle \mu \lambda | \mu \lambda \rangle$  SEA INDEPENDIENTE DE  $\mu, \lambda$ .

$$\Rightarrow \langle \mu^I \lambda^K | \nu^J \sigma^L \rangle \approx \delta_{IK} \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \delta_{IJ} \delta_{KL} \quad (45)$$

EL CARÁCTER DE LOS ORBITALES (S, P, D) SE PIERDE.

A LARGA DISTANCIA  $\gamma_{IK} \sim \frac{Z_I Z_K}{|R_I - R_K|}$



LOS TÉRMINOS DE ATRACCIÓN NUCLEAR

$U_{\mu\nu}^{IJ}(I)$  Y  $U_{\mu\nu}^{IJ}(J)$  INVOLUCRAN OVERLAPS DIATÓMICOS ~~DIATÓMICOS~~

PERO NO SE PUEDEN IGNORAR SIN COMPROMETER LOS ENLACES QUÍMICOS.

$$h_{\mu\nu}^{IJ} = \langle \mu^I | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_I^{ECP} + U_J^{ECP} \right) | \nu^J \rangle = \beta_{\mu\nu}^{IJ}$$

$\beta_{\mu\nu}^{IJ}$  = ENERGÍA QUE SE GANA CUANDO UN ELECTRÓN ES COMPARTIDO POR DOS ÁTOMOS.

RESONANCE INTEGRALS

EL OTRO TÉRMINO DE ATRACCIÓN NUCLEAR ES  $U_{\mu\nu}^{II}(K)$ , QUE INVOLUCRA OVERLAP MONOATÓMICO.

SE IGNORAN, A MENOS QUE  $\mu = \nu$ .

$$\langle \mu^I | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_I^{ECP} \right) | \nu^I \rangle = \delta_{\mu\nu}^I \delta_{\mu\nu}$$

EN RESUMEN:

$$H_{IJ}^{\mu\nu} = \begin{cases} \beta_{\mu\nu}^{IJ} & I \neq J \\ S_{\mu\nu} [E_{\mu}^I + \sum_{K \neq I}^P U_{\mu\mu}^{IK}(K)] & I = J \end{cases}$$

PERO NO ES INVARIANTE!

PARA ESO HACE FALTA QUE  $U_{\mu\mu}^{II}(K) = V_{IK}$  INDETE. DE  $\mu$ . (NOTESE  $V_{IK} \neq V_{KI}$ )

ADEMÁS, SE HACE  $\beta_{\mu\nu}^{IJ} = \beta_{IJ} S_{\mu\nu}^{IJ}$

COMO EN EXTENDED HÜCKEL. (PES IND.  $\mu\nu$ ).

OVERLAP  $S_{\mu\nu}^{IJ}$  SE INTRODUCE PARA ASEGURAR QUE LOS ENLACES QUÍMICOS SON MÁS FUERTES CUANTO MAYOR SEA EL OVERLAP.

$$F_{\mu\nu}^{IJ} = \begin{cases} \beta_{IJ} S_{\mu\nu}^{IJ} - \rho_{\mu\nu}^{IJ} \gamma_{IJ} & (I \neq J, \mu \neq \nu) \\ S_{\mu\nu} [E_{\mu}^I + \sum_{K \neq I}^P (\rho_{IK}^{KK} \gamma_{IK} + V_{IK})] + \rho_{\mu\mu}^{II} \gamma_{II} & (I = J) \\ - \rho_{\mu\nu}^{II} \gamma_{II} & (I = J, \mu \neq \nu) \end{cases}$$

$$\rho^{KK} = \sum_{\gamma} \rho_{\gamma\gamma}^{KK} = \text{CARGA DE MULLIKEN.}$$

ENERGÍA:

$$E_{\text{CND0}} = \underbrace{\sum_I E_I}_{\text{MONOATÓMICO}} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{I \neq J} E_{IJ}}_{\text{DIATÓMICO}}$$

# CNDO NECESITA LOS PARÁMETROS :

(47)

$E_{\mu}^I$  : ENERGÍAS ATÓMICAS

$V_{IJ}$  : ATRACCIÓN NUCLEAR

$\gamma_{IJ}$  : REPULSIÓN e-e COULOMBIANA

$S_{\mu\nu}^{IJ}$  : OVERLAPS

$\beta_{IJ}$  : RESONANCIAS

$S_{\mu\nu}^{IJ}$ ,  $V_{IJ}$ ,  $\gamma_{IJ}$  SE CALCULAN ANALÍTICAS USANDO STOs DE SIMBOLOS.

$E_{\mu}^I$ ,  $\beta_{IJ}$  SE FITEAN A DATOS ATÓMICOS EXPERIMENTALES.

CNDO/1 :  $\left\{ \begin{array}{l} E_{\mu}^I \text{ DE POTENCIALES DE IONIZACIÓN EXP.} \\ \beta_{IJ} = (\beta_I + \beta_J)/2 \\ \beta_I \text{ DE CÁLCULOS HF CON BASE MÍNIMA} \end{array} \right.$

## OVERBINDS!

CNDO/2 :  $\left\{ \begin{array}{l} E_{\mu}^I \text{ USANDO TAMBIÉN AFINIDADES ELECTRÓNICAS EXP.} \\ V_{IJ} = -Z_J \gamma_{IJ} \end{array} \right.$

EN VEZ DE CALCULARLAS.

(CANCELA ERRORES!)



# INDO / MINDO

(48)

CNDO NO SIRVE CUANDO HAY POLARIZACIÓN DE SPIN, PORQUE NO DISTINGUE ENTRE SPIN // y SPIN  $\nabla$ ANTI//.

NO  $\nabla$  CAPA ABIERTA O TRIPLETES.

INDO (INTERMEDIATE NEGLECT OF D.O.)

INCLUYE INT. DE EXCHANGE CON OVERLAPS MONOATÓMICOS.

LA ÚNICA DIFERENCIA C/R. CNDO ES

$$F_{\mu\nu}^{II} = S_{\mu\nu} \left[ \epsilon_{\mu}^I + \sum_{k \neq I} (\rho^{kk} \gamma_{IK} + V_{IK}) \right] + (\rho^{II} - \rho_{\mu\nu}^{II}) \gamma_{II}$$

EJEMPLO: C-H

ESTE TÉRMINO AHORA VA CON  $\mu \neq \nu$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_{HH}, \gamma_{CC}, \gamma_{CH} \\ \beta_H, \beta_C \\ \epsilon_S^H, \epsilon_S^C, \epsilon_P^C \end{array} \right\} \begin{array}{l} 3 \text{ FC. DE R.} \\ \\ 5 \text{ PARÁMETROS} \end{array}$$

NDDO  $\Rightarrow$  27 PARÁMETROS PARA UNA ESPECIE SP!

MINDO (MODIFIED INDO):  $h_{\mu\nu}^{IJ} = \beta_{IJ} S_{\mu\nu}^{IJ} (\epsilon_{\mu}^I + \epsilon_{\nu}^J)$   
MEJORA MUCHO INDO. NUEVO, EXT. MUCHO.

SON NUDO (IGNORAN INT. DE 3 Y 4 CENTROS PERO NADA MÁS)

PERO PARAMETRIZADOS DE VARIOS MODOS.

~~XXXXXXXXXX~~

- INTEGRALES 0-0 SE CALCULAN ANALÍTICAMENTE PARA ORBITALES TIPO SLATER (SP SÓLO, PORQUE  $d \Rightarrow$  CIENTOS DE PARÁMETROS)

ETHIEL '81

- INT. DE 1-electrón SE PARAMETRIZAN CON ENERGÍAS ATÓMICAS, ~~DE~~ INTEGRALES 2-0 Y RESONANCIAS COMO:

$$H_{\mu\nu}^{IJ} = \begin{cases} S_{\mu\nu} E_{\mu}^I - \sum_{K \neq I} Z_K \langle \psi_{\mu}^I S^K | \psi_{\nu}^I S^K \rangle & I=J \\ \frac{1}{2} S_{\mu\nu}^{IJ} (\beta_I + \beta_J) & I \neq J \end{cases}$$

COMPUTADAS CON ORB. S EN K. (~ CNDO/2)

- INTEGRALES DE 2-ELECTRONES Y 1 CENTRO SE CALCULAN PARA ORB. S Y P EN 7 ORIENTACIONES (SLATER-KOSTER)  $\Rightarrow$

- 4 INT. DE COULOMB (SS0, SP0, PP0, PPT)
- 1 INT. DE INTERCAMBIO

- INTEGRALES BI-ELECTRÓNICAS DE 2 CENTROS  $\Rightarrow$  22 TÉRMINOS. (50)  
 SE ESCRIBEN EN TÉRMINOS DE LOS EXPONENTES STO  $\beta_s$  y  $\beta_p$ , Y DE LA DISTANCIA ENTRE ÁTOMOS.

- 
$$V_{mm} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{z_I z_J}{|R_I - R_J|} \quad \text{NO ES CANCELADO}$$

EYACTAMENTE POR E-E Y E-N A LARGAS DISTANCIAS

$\Rightarrow$  HAY QUE MODIFICARLO.

(2) MNDO (Modified NDO) [Dewar]

11 PARÁMETROS:  $\beta_s, \beta_p, \beta_s, \beta_p, \epsilon_s, \epsilon_p$   
 + 5 INT. DE 2 CENTROS

$$V_{mm}^{MNDO}(I, J) = z_I z_J \langle s^I s^J | s^I s^J \rangle (1 + e^{-\alpha |R_I - R_J|} + e^{-\beta |R_I - R_J|})$$

PARA O-H, N-H  $e^{-\alpha R_{IH}} / R_{IH}$

$\alpha$  ARE PARAMETERS.

FIT A CALORES DE FORMACIÓN, POT. DE IONIZACIÓN, GEOM. Y MOM. DIP.

REPULSIÓN DEMASIADO FUERTE!

## (b) AM1 (AUSTIN MODEL 1)

(51)

$$V_{mm}^{AM1}(I, J) = V_{mm}^{MNDO}(I, J) + \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \left[ \sum_m e^{-b_{mI}(R_{IJ} - C_{mI})^2} + \sum_m e^{-b_{mJ}(R_{IJ} - C_{mJ})^2} \right]$$

LA CANTIDAD DE GAUSIANAS ( $m$ ) DEPENDE DEL ÁTOMO.

$b_{mI}, C_{mI}$  = MÁS PARÁMETROS A FITEAR (POCAS MOL.)

## (c) PM3 (PARAMETRIC MODEL 3)

LO MISMO QUE AM1, PERO FITEADO A UN CONJUNTO GRANDE DE MOLECULAS.

$m=2$ .

... PM6 (NEW KID IN TOWN)

# RELACIÓN ENTRE TB Y SEMIEMPÍRICOS (52)

① EXTENDED HÜCKEL = NON-ORTHOGONAL EMPIRICAL TB.

$$\begin{cases} E_{\alpha}^I = -I_{\alpha}^I \\ t_{\alpha\beta}^{IJ} = -k(I_{\alpha}^I + I_{\beta}^J) S_{\alpha\beta}^{IJ} \\ [S_{\alpha\beta}^{IJ} \neq S_{\alpha\beta} \delta_{IJ}] \end{cases}$$

② SEMIEMPÍRICOS QCH. SON AUTOCONSISTENTES. BASE MÍNIMA, NO ELECTRONES DE CORE  $\Rightarrow$  TB AUTOCONSISTENTE.

③ SALVO EXT. HÜCKEL, SEMIEMPÍRICOS SON ORTOGONALES.

④ CNDO/2 : COULOMB =  $\sum_{K \neq I} (\rho^{KK} - Z_K) \delta_{IK}$   
 ETTB : " =  $\sum_{K \neq I} U_{IK} \delta_{IK}$

SON PRÁCTICAMENTE LO MISMO, PORQUE  $\delta_{IK} = (\rho^{KK} - Z_K)$   $U_{IK} = \delta_{IK}$

~~Y...~~  
 ⑤ ~~...~~ REPULSIÓN COULOMBIANA ON-SITE:

$$\begin{aligned} & E_{\mu}^I(\text{CNDO}) + \rho^{II} \gamma_{II} \\ & \underline{-(E_{\mu} + A_{\mu})/2 - Z_I} \delta_{II} \end{aligned}$$

ENTONCES:

$$H_{\mu\mu}^{II} = \underline{E_{\mu}^I(TB)} = - \frac{(I_{\mu} + A_{\mu})}{2}$$

Y EL OTRO TÉRMINO:

$$\underbrace{(P^{II} - Z_I)}_{\delta q_I} \underbrace{T_{II}}_{U_I} = \underline{U_I \delta q_I}$$

O SEA QUE LOS TÉRMINOS ON SITE SON ~~DE~~ DE LA MISMA FORMA.

⑥ EXCHANGE ~~TRATADO~~ EN MODO  $\neq$  PORQUE TB VIENE DE DFT Y SEMIEMP. DE HARTREE-FOCK.

NADA IMPIDE HACER TB CON HF O SEMIEMP. CON EXCHANGE LOCAL (DFT-LM)

⑦ APARTE DEL TÉRMINO DE EXCHANGE (TWO-ELECTRON), LOS ELEMENTOS NO DIAGONALES EN NIDO SON MUY PARECIDOS A LOS HOPPINGS EN TB.

UNA VEZ PARAMETRIZADOS:

$$T_{\mu\nu}^{IJ} = \frac{(\beta_I + \beta_J)}{2} S_{\mu\nu}^{IJ}$$

$t_{\mu\nu}^{IJ}$  = ~~NO~~ PARAM. PARA I, J,  $\mu, \nu$ , Y NO HAY RELACIÓN C/S  $S_{\mu\nu}^{IJ}$ .

LA DEP. DE  $\beta_{IJ}$  CON  $R_{IJ}$  ES EXP.

Y LA DE  $t_{IJ}$  ES POWER LAW.

(54)

PROBABLEMENTE  $V_{REP}$  COMPENSA POR ÉSTO.

⇒ RESONANCES ~ HOPPINGS

∴ CTTB ~ CNDOLZ (CHARGE TRANSF.)

AMA/PM3 INCLUYEN POLARIZACIÓN ADemás (SCTB).

---

## SIMPLIFICACIONES ADICIONALES.

---

TB REQUIERE DIAGONALIZAR  $\hat{H}_{TB}$  PARA

OBTENER LA MATRIZ DENSIDAD QUE

SE NECESITA PARA  $E_{TB} = Tr[\hat{\rho}\hat{H}_{TB}]$

PARA REDUCIR EL COSTO TODAVÍA  
MÁS, HAY QUE ELIMINAR LA DIAGON.

⇒ HACEN FALTA MODELOS PARA  $\rho$ .

$P_{IJ}^{IJ}$  = BOND ORDER (I ≠ J)

MODELS FOR  $P_{IJ}^{IJ}$  ⇒ BOND ORDER  
POTENTIALS  
(BOP) PETIFOR

BOP → EMPIRICAL (Tersoff, Brenner) (55)

→ THEORETICAL APPROACH (Pettifor)

MÉTODO DE RECURSIÓN (HAYDOCK)

$$\rho_{\mu\nu}^{IT} = -\frac{2}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \langle \phi_{\mu}^I | \hat{G}(\epsilon + i0^+) | \phi_{\nu}^J \rangle d\epsilon$$

MÉTODO ROBUSTO  
PERO ENGORROSO.

FUNCIÓN DE GREEN

$$\hat{G} = (\hat{H} - \epsilon)^{-1}$$

LAS APROXIMACIONES HAY QUE HACERLAS CASO POR CASO, PERO FUNCIONAN MUY BIÉN.

FINNIS-SINCLAIR:

$$E_{\text{bond}} = \sum_I \sum_{\nu} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} (\epsilon - H_{\nu\nu}^{II}) \underbrace{g_{\nu}^I(\epsilon)}_{\text{LDOS}} d\epsilon$$

EXPAND LDOS EN MOMENTOS:

$$g_{\nu}^I(\epsilon) = \sum_i \mu_{i\nu}^I \epsilon^i$$

CON  $\underline{\mu_{i\nu}^I} = \sum_{\nu} \int_{-\infty}^{\sigma} \epsilon^i g_{\nu}^I(\epsilon) d\epsilon$

MOMENTOS.

SEGUNDO MOMENTO:  $\mu_2^I = \sum_{J \neq I} \sum_{\nu} (H_{\nu\nu}^{IJ})^2$

$$E_{\text{bond}} = \sum_I \sqrt{\mu_2^I}$$

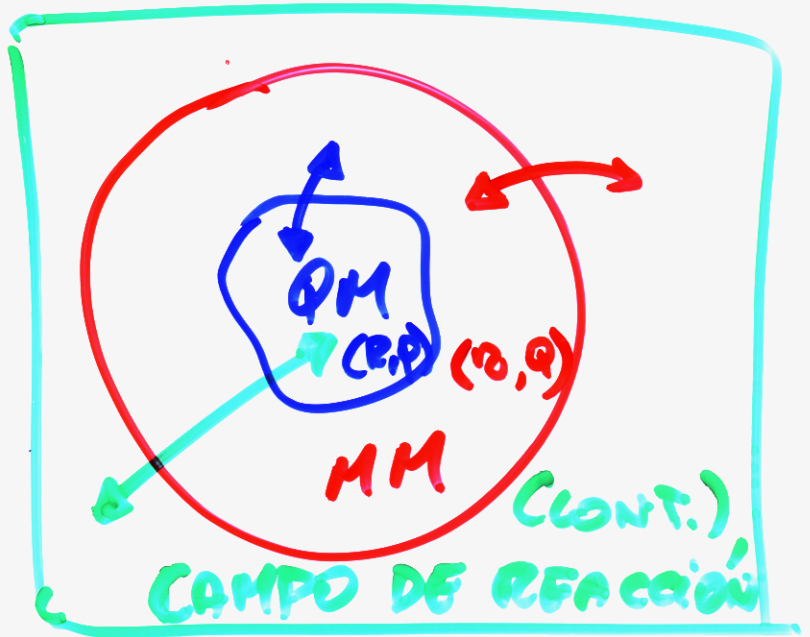
SECOND MOMENTS

$E_{\text{SMA}} = -a \sum_I \sqrt{\sum_{J \neq I} \sum_{\nu} (H_{\nu\nu}^{IJ})^2} + E_{\text{SMA}}$  (SMA) APPROX. (Finnis Sinclair) AVEAM.



# HIBRIDOS QM/MM

- REACCIONES QUÍMICAS EN SOLUENTE
- PROTEINAS (SITIO ACTIVO)



\* HARTREE-FOCK (FIELD '90)

\* DFT

[MM = Molecular Mechanics = Classical Mechanics]

- CASOS :
- (1) NO HAY ENLACES QUÍMICOS ENTRE QM Y MM (SOLUENTE)
  - (2) HAY ENLACES QUÍMICOS (PROTEINA)

$$E_{QM-MM}[P](R, Q, Z) = E_{QM}[P](R) + E_{MM}(Q, Z) + E_{int}[P](R, Q, Z)$$

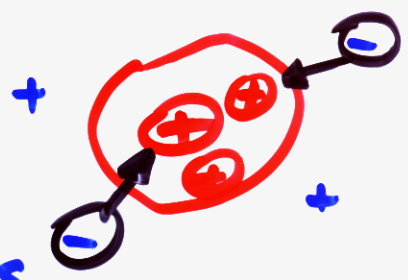
$$E_{int} = - \sum_{K=1}^S Q_K \int \frac{\rho(r)}{|r - B_K|} dr + \sum_{K=1}^S \sum_{I=1}^P \frac{Q_K Z_I}{|R_I - B_K|}$$

DENS. EL.
KARGAS PARCIALES
NUCLEOS QM

$$+ \sum_{K=1}^S \sum_{I=1}^P V_{SE}(|R_I - B_K|)$$

ELECTROSTÁTICA  
POT REPULSIVO COMO EN MM.

$V_{SR}(Q, R)$  ES PARA EVITAR QUE CARGAS NEGATIVAS EN LA ZONA MM SEAN ATRAIDAS SIN REPULSIÓN HACIA LOS NÚCLEOS  $Q_M(+)$ .



HAMILTONIANO:

$$H_{QM-MM}[P] = \hat{H}_{KS}[P] - \sum_{k=1}^S \frac{Q_k}{|r - R_k|}$$

CARGAS PARCIALES ACTÚAN COMO POT. ELECTROST. EXTERNA PARA LA PARTE QM.

FUERZAS:

$$F_I^{QM} = - \frac{\partial E_{KS}[P](R)}{\partial R}$$

$$- Z_I \sum_{k=1}^S \frac{Q_k (\bar{R}_I - \bar{R}_k)}{|\bar{R}_I - \bar{R}_k|^3} - \sum_{k=1}^S \frac{\partial V_{SR}(\bar{R}_I - \bar{R}_k)}{\partial R_I}$$

EN LOS ÁTOMOS EN QM.

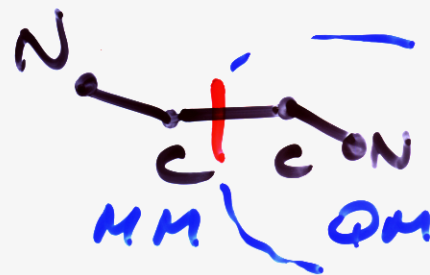
$$F_k^{MM} = - \frac{\partial E_{MM}(Q, \delta)}{\partial R_k} + Q_k \int \rho(r) \frac{(\bar{R}_k - \bar{r})}{|\bar{r} - \bar{R}_k|^3} d\bar{r}$$

$$- Q_k \sum_{I=1}^P \frac{Z_I (\bar{R}_k - \bar{R}_I)}{|\bar{R}_I - \bar{R}_k|^3} - \sum_{I=1}^P \frac{\partial V_{SR}(\bar{R}_I - \bar{R}_k)}{\partial R_k}$$

EN LAS PARTÍCULAS MM.

CUANDO HAY QUE CORTAR ENLACES QUÍMICOS, HAY QUE TENER MAS CUIDADO.

58



LOS ELECTRONES EN QM TIENEN QUE "CREER" QUE DEL OTRO LADO HAY ORBITALES PARA HACER EL ENLACE.

• REGLA: CORTAR ENLACES HOMONUCLEÁRICOS e.g. C-C.

- FROZEN GHOST ORBITALS IN MM (HOWARD)

- PSEUDOPOTENTIAL (LAIO)

CAMPOS DE FUERZA MM COMPATIBLES CON QM. (FITEADOS A LOS CÁLCULOS QM HECHOS AL MISMO NIVEL)

CAMPO DE REACCIÓN (Reaction Field)

CONTINUO QUE SIMULA LA RESPUESTA DIELECTRICA DEL MEDIO.

ONSAGER: 
$$\vec{E}_{RF} = \frac{(2\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \frac{\vec{P}}{R_c^3}$$



ESFERA

CAMPO ELÉCTRICO GENERADO POR EL DIPOLO DE LA MOLECULA QM.

PCM (POL. CONT. MODEL) SHAPE

ONIOM.