

# Estructura electrónica de átomos y moléculas

Jorge Garza

Departamento de Química  
Área de Fisicoquímica Teórica  
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Mayo 8-10 de 2013



- 1 La ecuación de Schrödinger para un sistema multielectrónico
  - Planteamiento del problema
  - Un electrón
  - Dos electrones

- 1 La ecuación de Schrödinger para un sistema multielectrónico
  - Planteamiento del problema
  - Un electrón
  - Dos electrones
- 2 La aproximación de Hartree-Fock
  - Determinante de Slater
  - Ecuaciones de Roothaan

- 1 La ecuación de Schrödinger para un sistema multielectrónico
  - Planteamiento del problema
  - Un electrón
  - Dos electrones
- 2 La aproximación de Hartree-Fock
  - Determinante de Slater
  - Ecuaciones de Roothaan
- 3 Estimando la correlación electrónica
  - Teoría de perturbaciones de Møller y Plesset
  - Interacción de configuraciones
  - Cúmulos acoplados

- 1 La ecuación de Schrödinger para un sistema multielectrónico
  - Planteamiento del problema
  - Un electrón
  - Dos electrones
- 2 La aproximación de Hartree-Fock
  - Determinante de Slater
  - Ecuaciones de Roothaan
- 3 Estimando la correlación electrónica
  - Teoría de perturbaciones de Møller y Plesset
  - Interacción de configuraciones
  - Cúmulos acoplados
- 4 La teoría de funcionales de la densidad
  - Los teoremas de Hohenberg y Kohn
  - El método de Kohn y Sham

# Planteamiento del problema

Estamos interesados en resolver

$$\hat{H} |\Phi\rangle = \varepsilon |\Phi\rangle. \quad (1)$$

donde  $\hat{H}$  representa un operador hermitiano.

# Planteamiento del problema

Estamos interesados en resolver

$$\hat{H} |\Phi\rangle = \varepsilon |\Phi\rangle. \quad (1)$$

donde  $\hat{H}$  representa un operador hermitiano.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} = \hat{H}_{\text{elec}} + \hat{H}_{\text{nucl}} \end{aligned} \quad (2)$$

# El átomo de hidrógeno

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \right] \psi = \varepsilon\psi \quad (3)$$

en este caso  $\psi = \psi_{n,l,m}(\vec{r})$

Concepto de orbital !!



# El átomo de hidrógeno

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \right] \psi = \varepsilon\psi \quad (3)$$

en este caso  $\psi = \psi_{n,l,m}(\vec{r})$

Concepto de orbital !!

Densidad electrónica

$$\rho(\vec{r}) = \psi(\vec{r})^* \psi(\vec{r}) \quad (4)$$

# El átomo de hidrógeno

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \right] \psi = \varepsilon\psi \quad (3)$$

en este caso  $\psi = \psi_{n,l,m}(\vec{r})$

Concepto de orbital !!

Densidad electrónica

$$\rho(\vec{r}) = \psi(\vec{r})^* \psi(\vec{r}) \quad (4)$$

y el espín electrónico?

# Sistemas con dos electrones

Átomo de helio ( $N = 2$  y  $M = 1$ )

$$\left( - \sum_{i=1}^2 \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{1}{2M_{n_{He}}} \nabla_{n_{He}}^2 - \sum_{i=1}^2 \frac{Z_{He}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{n_{He}}|} + \frac{1}{r_{12}} \right) \Phi = \epsilon \Phi \quad (5)$$

en este caso  $\Phi = \Phi(\vec{R}_{n_{He}}, \vec{x}_1, \vec{x}_2)$

# Sistemas con dos electrones

Molécula de hidrógeno ( $N = 2$  y  $M = 2$ )

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^2 \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{n_H=1}^2 \frac{1}{2M_{n_H}} \nabla_{n_H}^2 - \sum_{n_H=1}^2 \sum_{i=1}^2 \frac{Z_{n_H}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{n_H}|} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{|\vec{R}_{n_{H1}} - \vec{R}_{n_{H2}}|} \quad (6)$$

en este caso  $\Phi = \Phi(\vec{R}_{n_{H1}}, \vec{R}_{n_{H2}}, \vec{x}_1, \vec{x}_2)$

Aún para sistemas tan pequeños  
somos incapaces de resolver de forma cerrada  
la ecuación  $\hat{H}\Phi = \epsilon\Phi$

Aún para sistemas tan pequeños  
somos incapaces de resolver de forma cerrada  
la ecuación  $\hat{H}\Phi = \epsilon\Phi$

Por lo tanto, es necesario recurrir a aproximaciones:

- Aproximar a  $\hat{H}$  (Aproximación de Born-Oppenheimer)
- Aproximar a  $\Phi$
- Aproximar a  $\hat{H}$  y a  $\Phi$

# Modelando la función de onda

- La función de onda debe de ser antisimétrica ante el intercambio de coordenadas de dos partículas.

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)$$

# Modelando la función de onda

- La función de onda debe de ser antisimétrica ante el intercambio de coordenadas de dos partículas.

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N)$$

Determinante de Slater

$$\Phi_{HF}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_k(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\vec{x}_N) & \chi_j(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (7)$$

donde  $\chi_l(\vec{x}_l) = \psi(\vec{r}_l)\sigma(\omega_l)$



# Aproximación de Hartree-Fock

Principio variacional

$$E[\Phi_{approx}] \geq E[\Phi_0] \quad (8)$$

# Aproximación de Hartree-Fock

Principio variacional

$$E[\Phi_{approx}] \geq E[\Phi_0] \quad (8)$$

Entonces usemos como  $\Phi_{approx}$  a  $\Phi_{HF}$  en un hamiltoniano donde se ha impuesto la aproximación de Born-Oppenheimer.

Así tenemos que evaluar

$$\langle \Phi_{HF} | \hat{H}_{BO} | \Phi_{HF} \rangle \quad (9)$$

Recordemos que  $\Phi_{HF}$  representa un determinante de Slater.

# La aproximación de Hartree-Fock

Al sustituir la forma del determinante de Slater en el valor esperado se obtiene

$$E_{HF} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H}_{BO} | \Phi_{HF} \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle \quad (10)$$

# La aproximación de Hartree-Fock

Al sustituir la forma del determinante de Slater en el valor esperado se obtiene

$$E_{HF} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H}_{BO} | \Phi_{HF} \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle \quad (10)$$

donde

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (11)$$

# La aproximación de Hartree-Fock

Al sustituir la forma del determinante de Slater en el valor esperado se obtiene

$$E_{HF} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H}_{BO} | \Phi_{HF} \rangle = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle \quad (10)$$

donde

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (11)$$

y

$$\langle a b | | a b \rangle = \langle a b | a b \rangle - \langle a b | b a \rangle \quad (12)$$

con

$$\langle i j | k l \rangle = \int \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \frac{\chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_2) \chi_k(\vec{x}_1) \chi_l^*(\vec{x}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \quad (13)$$

# La aproximación de Hartree-Fock

Resulta que la energía depende de  $N$  orbitales, ¿De dónde obtendremos esos  $N$  orbitales?

# La aproximación de Hartree-Fock

Resulta que la energía depende de  $N$  orbitales, ¿De dónde obtendremos esos  $N$  orbitales?



Nuevamente el principio variacional

$$E_{HF} = E_{HF}[\chi_i] \quad (14)$$

Por lo tanto, los orbitales óptimos con los que se evalúe la ecuación 14 son aquellos que minimicen a la energía.



# Las ecuaciones de Hartree-Fock

Los orbitales de espín que minizan la energía de Hartree-Fock deben de satisfacer las ecuaciones

$$\hat{f}\chi_a = \varepsilon_a\chi_a \quad (15)$$

# Las ecuaciones de Hartree-Fock

Los orbitales de espín que minizan la energía de Hartree-Fock deben de satisfacer las ecuaciones

$$\hat{f}\chi_a = \varepsilon_a\chi_a \quad (15)$$

con

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_b (\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)) \quad (16)$$

# Las ecuaciones de Hartree-Fock

Los orbitales de espín que minizan la energía de Hartree-Fock deben de satisfacer las ecuaciones

$$\hat{f}\chi_a = \varepsilon_a\chi_a \quad (15)$$

con

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_b (\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)) \quad (16)$$

$$\mathcal{J}_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_b(2)}{r_{12}} \right] \chi_a(1) \quad (17)$$

$$\mathcal{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_a(2)}{r_{12}} \right] \chi_b(1) \quad (18)$$

# Las ecuaciones de Hartree-Fock

Los orbitales de espín que minizan la energía de Hartree-Fock deben de satisfacer las ecuaciones

$$\hat{f}\chi_a = \varepsilon_a\chi_a \quad (15)$$

con

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_b (\mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1)) \quad (16)$$

$$\mathcal{J}_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_b(2)}{r_{12}} \right] \chi_a(1) \quad (17)$$

$$\mathcal{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int d\vec{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_a(2)}{r_{12}} \right] \chi_b(1) \quad (18)$$

La ecuación 15 se puede integrar sobre el espín para tener

$$\hat{f}\psi_a(\vec{r}_1) = \varepsilon_a\psi_a(\vec{r}_1) \quad (19)$$

# Las ecuaciones de Hartree-Fock

Solución de

$$\hat{f}\psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}_1) \quad (20)$$

Se propone

$$\psi_i(\vec{r}_1) = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu}^{(i)}\phi_{\mu}(\vec{r}_1) \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (21)$$

$\{\phi_{\mu}\}$  - Conjunto finito de funciones base.

# Las ecuaciones de Hartree-Fock

Solución de

$$\hat{f}\psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}_1) \quad (20)$$

Se propone

$$\psi_i(\vec{r}_1) = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu}^{(i)}\phi_{\mu}(\vec{r}_1) \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (21)$$

$\{\phi_{\mu}\}$  - Conjunto finito de funciones base.

Ahora las ecuaciones de Hartree-Fock toman la forma

$$\sum_{\nu} c_{\nu}^{(i)}\hat{f}(1)\phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu}^{(i)}\phi_{\nu}(1) \quad (22)$$

# Las ecuaciones de Hartree-Fock

Solución de

$$\hat{f}\psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}_1) \quad (20)$$

Se propone

$$\psi_i(\vec{r}_1) = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu}^{(i)}\phi_{\mu}(\vec{r}_1) \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (21)$$

$\{\phi_{\mu}\}$  - Conjunto finito de funciones base.

Ahora las ecuaciones de Hartree-Fock toman la forma

$$\sum_{\nu} c_{\nu}^{(i)}\hat{f}(1)\phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu}^{(i)}\phi_{\nu}(1) \quad (22)$$

Aplicando por la izquierda  $\int d\vec{r}_1\phi_{\mu}^*(1)$

$$\sum_{\nu} c_{\nu}^{(i)} \int d\vec{r}_1\phi_{\mu}^*(1)\hat{f}(1)\phi_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu}^{(i)} \int d\vec{r}_1\phi_{\mu}^*(1)\phi_{\nu}(1) \quad (23)$$

# Las ecuaciones de Hartree-Fock

En general el conjunto  $\{\phi_\mu\}$  no es ortogonal

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad \leftarrow \quad \text{\$ matriz de traslape}$$

$$0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$$

Si  $\mu \neq \nu$  y  $S_{\mu\nu} \cong 1$  se tiene dependencia lineal



# Las ecuaciones de Hartree-Fock

En general el conjunto  $\{\phi_\mu\}$  no es ortogonal

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad \longleftarrow \quad \mathbb{S} \text{ matriz de traslape}$$

$$0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$$

Si  $\mu \neq \nu$  y  $S_{\mu\nu} \cong 1$  se tiene dependencia lineal

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \quad \longleftarrow \quad \mathbb{F} \text{ matriz de Fock}$$

# Las ecuaciones de Hartree-Fock

En general el conjunto  $\{\phi_\mu\}$  no es ortogonal

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad \longleftarrow \quad \mathbb{S} \text{ matriz de traslape}$$

$$0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$$

Si  $\mu \neq \nu$  y  $S_{\mu\nu} \cong 1$  se tiene dependencia lineal

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \quad \longleftarrow \quad \mathbb{F} \text{ matriz de Fock}$$

$\mathbb{F}$  representación matricial de la matriz de Fock en la base  $\{\phi_\mu\}$ .

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} F_{\mu\nu} = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu i} S_{\mu\nu} \quad i = 1, 2, \dots, k$$

$$\mathbb{F}\vec{c}_i = \varepsilon_i \mathbb{S}\vec{c}_i \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (24)$$

# Matriz de densidad

Para obtener la densidad electrónica podemos evaluar el valor esperado

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Phi_{HF} | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Phi_{HF} \rangle \quad (25)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (26)$$

# Matriz de densidad

Para obtener la densidad electrónica podemos evaluar el valor esperado

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Phi_{HF} | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Phi_{HF} \rangle \quad (25)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (26)$$

Matriz de densidad

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N \left( \sum_{\nu=1}^k c_{\nu}^{(i)} \phi_{\nu}(\vec{r}) \right)^* \left( \sum_{\mu=1}^k c_{\mu}^{(i)} \phi_{\mu}(\vec{r}) \right) \\ &= \sum_{\nu,\mu=1}^k \sum_{i=1}^N c_{\nu}^{(i)*} c_{\mu}^{(i)} \phi_{\nu}^*(\vec{r}) \phi_{\mu}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (27)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu, \nu=1}^k \underbrace{\left[ \sum_{i=1}^N c_{\mu}^{(i)} c_{\nu}^{(i)*} \right]}_{P_{\mu\nu}} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}^*(\vec{r}) \quad (28)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu, \nu=1}^k P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}^*(\vec{r}) \quad (29)$$

# Matriz de Fock y la matriz de densidad

Expresión de la matriz de Fock para un sistema de capa cerrada

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \hat{f}(1) \phi_\nu(1) \quad (30)$$

con

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{a=1}^{N/2} [2J_a(1) - K_a(1)] \quad (31)$$

$$J_a(1) = \int d\vec{r}_2 \frac{\psi_a^*(2) \psi_a(2)}{r_{12}} \quad (32)$$

$$K_a(1) \psi_i(1) = \left[ \int d\vec{r}_2 \frac{\psi_a^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} \right] \psi_a(1) \quad (33)$$

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \hat{h}(1) \phi_\nu(1) + \sum_{a=1}^{N/2} \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \phi_\nu(1) \quad (34)$$

$$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \hat{h}(1) \phi_\nu(1) \quad (35)$$

# Matriz de Fock y la matriz de densidad

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} \left[ 2 \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\phi_{\mu}^*(1)\phi_{\nu}(1)\psi_a^*(2)\psi_a(2)}{r_{12}} - \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\phi_{\mu}^*(1)\psi_a(1)\psi_a^*(2)\phi_{\nu}(2)}{r_{12}} \right] \quad (36)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\sigma,\lambda} 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} c_{\lambda a} c_{\sigma a}^* \left[ (\mu\nu | \sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \sigma\nu) \right]$$
$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\sigma,\lambda} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu | \sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \sigma\nu) \right] \quad (37)$$

# Construcción de la Matriz de Fock

Hay dos puntos importantes para la construcción de la matriz de Fock

- La cantidad de integrales  $(\mu \nu | \sigma \lambda)$  que se necesitan

$$(\mu \nu | \sigma \lambda) = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)\phi_\sigma^*(2)\phi_\lambda(2)}{r_{12}} \quad (38)$$

necesitamos  $k^4$

- Es necesaria la matriz de densidad  $P_{\mu\nu}$  \*@?!!



# El proceso de autoconsistencia

El procedimiento de autoconsistencia (SCF)

- Especificar  $\{\vec{R}_A\}, \{Z_A\}, N$  y  $\{\phi_\mu\}$ .
- Calcular  $\mathbb{S}, \mathbb{H}^{\text{core}}$  y  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ .
- Diagonalizar  $\mathbb{S}$  y obtener  $\mathbb{X}$ .
- Obtener una  $\mathbb{P}$  de inicio.
- Calcular  $\mathbb{F}$ .
- Calcular  $\mathbb{F}' = \mathbb{X}^+ \mathbb{F} \mathbb{X}$ .
- Diagonalizar  $\mathbb{F}' \rightarrow \mathbb{C}'$  y  $\mathbb{E}$ .
- Calcular  $\mathbb{C} = \mathbb{X} \mathbb{C}'$ .
- Obtener una nueva  $\mathbb{P}$  a partir de  $\mathbb{C}$ .

$\mathbb{P}_i \neq \mathbb{P}_{i-1}$ ?

# Funciones de base

## Funciones tipo Slater

$$\phi_{1s}^{\text{SF}}(\xi, \vec{r} - \vec{R}_A) = \left(\frac{\xi^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\xi|\vec{r}-\vec{R}_A|}$$

## Funciones Gaussianas

$$\phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, \vec{r} - \vec{R}_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}_A|^2}$$

# Funciones de base

## Funciones tipo Slater

$$\phi_{1s}^{\text{SF}}(\xi, \vec{r} - \vec{R}_A) = \left(\frac{\xi^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\xi|\vec{r}-\vec{R}_A|}$$

## Funciones Gaussianas

$$\phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, \vec{r} - \vec{R}_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}_A|^2}$$

Se sabe que para el átomo de hidrógeno  $\phi_{1s} = \pi^{-1/2}e^{-r}$   
¿Por qué usar gaussianas?

# Funciones de base

## Funciones tipo Slater

$$\phi_{1s}^{\text{SF}}(\xi, \vec{r} - \vec{R}_A) = \left(\frac{\xi^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\xi|\vec{r}-\vec{R}_A|}$$

## Funciones Gaussianas

$$\phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, \vec{r} - \vec{R}_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}_A|^2}$$

Se sabe que para el átomo de hidrógeno  $\phi_{1s} = \pi^{-1/2}e^{-r}$

¿Por qué usar gaussianas?

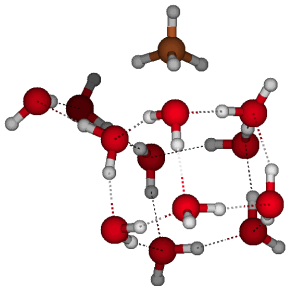
$$\langle \mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D \rangle = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\phi_{\mu}^{A*}(\vec{r}_1) \phi_{\nu}^B(\vec{r}_1) \phi_{\lambda}^{C*}(\vec{r}_2) \phi_{\sigma}^D(\vec{r}_2)}{r_{12}}$$

integrales de 4 centros.

$$\phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, \vec{r} - \vec{R}_A) \phi_{1s}^{\text{GF}}(\beta, \vec{r} - \vec{r}_B) = K_{AB} \phi_{1s}^{\text{GF}}(p, \vec{r} - \vec{R}_p)$$

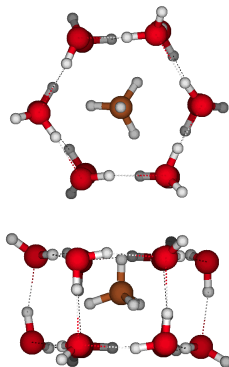
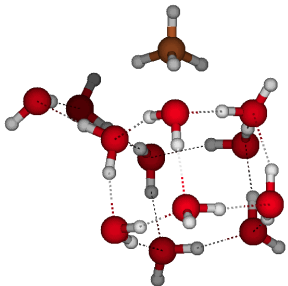
# Ejemplos de HF

Sistema con 12 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y una de  $\text{CH}_4$



# Ejemplos de HF

Sistema con 12 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y una de  $\text{CH}_4$



Colaboración con la U. de Antioquia (Dr. Albeiro Restrepo)

Para este sistema usando la base 6-311++G\*\*  
se tienen 482 funciones de base

# Ejemplos de HF

Para este sistema usando la base 6-311++G\*\*  
se tienen 482 funciones de base

Por lo tanto se requieren de 3.266D+09 integrales bielectrónicas

Nos puede ayudar el chapulín colorado??



# Ejemplos de HF

Para este sistema usando la base 6-311++G\*\*  
se tienen 482 funciones de base

Por lo tanto se requieren de 3.266D+09 integrales bielectrónicas

Nos puede ayudar el chapulín colorado??

NO! Pero NWChem sí

Con 64 cores NWChem realiza un cálculo de Hartree-Fock para nuestro sistema en **94 s**.



## NWChem: Delivering High-Performance Computational Chemistry to Science

NWChem aims to provide its users with computational chemistry tools that are scalable both in their ability to treat large scientific computational chemistry problems efficiently, and in their use of available parallel computing resources from high-performance parallel supercomputers to conventional workstation clusters.

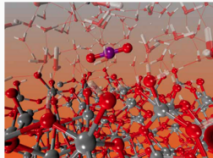
NWChem software can handle

- ▶ Biomolecules, nanostructures, and solid-state
- ▶ From quantum to classical, and all combinations
- ▶ Gaussian basis functions or plane-waves
- ▶ Scaling from one to thousands of processors
- ▶ Properties and relativity

NWChem is actively developed by a consortium of developers and maintained by the [EMSL](#) located at the Pacific Northwest National Laboratory ([PNNL](#)) in Washington State. Researchers interested in contributing to NWChem should review the [Developers](#) page. The code is distributed as open-source under the terms of the [Educational Community License version 2.0](#) (ECL 2.0).

The current version of NWChem is version 6.1.1 can be [downloaded here](#).

The [NWChem development strategy](#) is focused on providing new and essential scientific capabilities to its users in the areas of kinetics and dynamics of chemical transformations, chemistry at interfaces and in the condensed phase, and enabling innovative and integrated research at EMSL. At the same time continued development is needed to enable NWChem to effectively utilize architectures of tens of petaflops and beyond.



# Energía de correlación

El método de Hartree-Fock es un buen punto de partida. Sin embargo, cuando se tratan de estimar energías de enlace, afinidades electrónicas, energías de interacciones débiles, etc. este método falla.

$$\text{Energía de correlación electrónica} = E_{\text{exacta}} - E_{HF}$$

# Teoría de perturbaciones

Vamos a suponer que el problema

$$\hat{H}_0 \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle = E_i^{(0)} \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \quad (39)$$

es conocido. Pero en realidad se desea resolver

$$\hat{H} \left| \Phi_i \right\rangle = \epsilon_i \left| \Phi_i \right\rangle, \quad (40)$$

con

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V'. \quad (41)$$

Usando el parámetro  $\lambda \in [0, 1]$  se puede construir un nuevo hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda V'. \quad (42)$$

De esta manera  $\hat{H}$  depende en  $\lambda$  y por lo tanto  $\Phi_i$  y  $\epsilon_i$  tendrán esta dependencia.

Suponiendo que el parámetro  $\lambda$  toma valores pequeños, se puede hacer un desarrollo en series para la energía y la función de onda

$$\epsilon_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j E_i^{(j)}, \quad (43)$$

y

$$|\Phi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j |\Psi_i^{(j)}\rangle. \quad (44)$$

Para la corrección de orden  $j$  a la energía es necesario la función de onda de orden  $j - 1$

$$E_i^{(1)} = \left\langle \Psi_i^{(0)} \left| V' \right| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \quad (45)$$

$$E_i^{(2)} = \left\langle \Psi_i^{(0)} \left| V' \right| \Psi_i^{(1)} \right\rangle \quad (46)$$

$$E_i^{(3)} = \left\langle \Psi_i^{(0)} \left| V' \right| \Psi_i^{(2)} \right\rangle \quad (47)$$

Para la función de onda el camino es más claro

$$|\Psi_i^{(j)}\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} C_{n,i}^{(j)} |\Psi_n^{(0)}\rangle, \quad (48)$$

$$C_{l,i}^{(j)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} C_{n,i}^{(j-1)} \langle \Psi_l^{(0)} | V' | \Psi_n^{(0)} \rangle - \sum_{k=1}^j E_i^{(k)} C_{l,i}^{(j-k)}}{(E_i^{(0)} - E_l^{(0)})}. \quad (49)$$

Los coeficientes de la función de onda de orden  $j$  necesitan información de ordenes menores.

Tomemos como ejemplo  $j = 1$ . En este caso

$$C_{l,i}^{(1)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty}{}' C_{n,i}^{(0)} \langle \Psi_l^{(0)} | V' | \Psi_n^{(0)} \rangle - E_i^{(1)} C_{l,i}^{(0)}}{(E_i^{(0)} - E_l^{(0)})}, \quad (50)$$

por las propiedades de  $C_{l,i}$  se tiene que

$$C_{l,i}^{(1)} = \frac{\langle \Psi_l^{(0)} | V' | \Psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_l^{(0)})} \text{ con } l \neq i. \quad (51)$$

Entonces la corrección a primer orden de la función de onda toma la forma

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n=0}^{\infty}{}' \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | V' | \Psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})} |\Psi_n^{(0)}\rangle, \quad (52)$$



Por lo tanto, la corrección a segundo orden a la energía tiene la forma

$$E_i^{(2)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | V' | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})}. \quad (53)$$

¿Qué hay del método de Hartree-Fock?

# Teoría de perturbaciones de Møller y Plesset: Hartree-Fock como referencia

Recordemos que el hamiltoniano del sistema de  $N$  electrones es

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (54)$$

Tomando a Hartree-Fock como sistema de referencia

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{HF} = \sum_{i=1}^N f(i) = \sum_{i=1}^N [h(i) + v^{HF}(i)] \quad (55)$$

entonces

$$\sum_{i=1}^N h(i) = \hat{H}_0 - \sum_{i=1}^N v^{HF}(i). \quad (56)$$

# Teoría de perturbaciones de Møller y Plesset: Hartree-Fock como referencia

El hamiltoniano de N electrones puede escribirse entonces como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \sum_{i=1}^N v^{HF}(i) + \sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (57)$$

Definiendo

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V', \quad (58)$$

entonces

$$V' = \sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N v^{HF}(i). \quad (59)$$

# Teoría de perturbaciones de Møller y Plesset: Hartree-Fock como referencia

Por la manera de elegir al sistema de referencia, la función de onda de Hartree-Fock (determinante de Slater) es una función propia de  $\hat{H}_0$

$$\hat{H}_0 |\Psi_0\rangle = E_0^{(0)} |\Psi_0\rangle, \quad (60)$$

con

$$E_0^{(0)} = \sum_{a=1}^N \epsilon_a. \quad (61)$$

A primer order la energía tiene la forma

$$E_0 \approx E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_{a=1}^N \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab | ab \rangle. \quad (62)$$

Esta es precisamente la energía de Hartree-Fock, así que debemos de ir a segundo orden en la teoría de perturbaciones para ir más allá de Hartree-Fock.

# Teoría de perturbaciones de Møller y Plesset: Hartree-Fock como referencia

Sabemos que

$$E_0^{(2)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left| \langle \Psi_0^{(0)} | V' | \Psi_n^{(0)} \rangle \right|^2}{(E_0^{(0)} - E_n^{(0)})}, \quad (63)$$

en este caso  $|\Psi_0^{(0)}\rangle = |\Psi_0\rangle = |\Psi_{HF}\rangle$  (determinante de Slater). Las funciones  $|\Psi_n^{(0)}\rangle$  también son determinantes de Slater formados a partir de las excitaciones que se pueden formar de  $|\Psi_0\rangle$ .

# Teoría de perturbaciones de Møller y Plesset: Hartree-Fock como referencia

Sabemos que

$$E_0^{(2)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left| \langle \Psi_0^{(0)} | V' | \Psi_n^{(0)} \rangle \right|^2}{(E_0^{(0)} - E_n^{(0)})}, \quad (63)$$

en este caso  $|\Psi_0^{(0)}\rangle = |\Psi_0\rangle = |\Psi_{HF}\rangle$  (determinante de Slater). Las funciones  $|\Psi_n^{(0)}\rangle$  también son determinantes de Slater formados a partir de las excitaciones que se pueden formar de  $|\Psi_0\rangle$ .

$$E_{corr} \approx E_0^{(2)} \quad (64)$$

# Teoría de perturbaciones de Møller y Plesset: Hartree-Fock como referencia

$$\begin{aligned}
 E_0^{(2)} &= \frac{1}{2} \sum_{abrs} \frac{|\langle ab | rs \rangle|^2 - \langle ab | rs \rangle \langle rs | ba \rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{a_\alpha b_\alpha r_\alpha s_\alpha} \frac{|(a_\alpha r_\alpha | b_\alpha s_\alpha)|^2}{(\epsilon_a^\alpha + \epsilon_b^\alpha - \epsilon_r^\alpha - \epsilon_s^\alpha)} + \frac{1}{2} \sum_{a_\beta b_\alpha r_\beta s_\alpha} \frac{|(a_\beta r_\beta | b_\alpha s_\alpha)|^2}{(\epsilon_a^\beta + \epsilon_b^\alpha - \epsilon_r^\beta - \epsilon_s^\alpha)} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{a_\alpha b_\beta r_\alpha s_\beta} \frac{|(a_\alpha r_\alpha | b_\beta s_\beta)|^2}{(\epsilon_a^\alpha + \epsilon_b^\beta - \epsilon_r^\alpha - \epsilon_s^\beta)} + \frac{1}{2} \sum_{a_\beta b_\beta r_\beta s_\beta} \frac{|(a_\beta r_\beta | b_\beta s_\beta)|^2}{(\epsilon_a^\beta + \epsilon_b^\beta - \epsilon_r^\beta - \epsilon_s^\beta)} \\
 &- \frac{1}{2} \sum_{abrs} \frac{(a_\alpha r_\alpha | b_\alpha s_\alpha) (r_\alpha b_\alpha | s_\alpha a_\alpha)}{(\epsilon_a^\alpha + \epsilon_b^\alpha - \epsilon_r^\alpha - \epsilon_s^\alpha)} - \frac{1}{2} \sum_{abrs} \frac{(a_\beta r_\beta | b_\beta s_\beta) (r_\beta b_\beta | s_\beta a_\beta)}{(\epsilon_a^\beta + \epsilon_b^\beta - \epsilon_r^\beta - \epsilon_s^\beta)}
 \end{aligned} \tag{65}$$

# Teoría de perturbaciones de Møller y Plesset: Hartree-Fock como referencia

Para un sistema de capa cerrada

$$E_0^{(2)} = 2 \sum_{a,b=1}^{N/2} \sum_{r,s=N/2+1}^K \frac{|(ar | bs)|^2}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)} - \sum_{a,b=1}^{N/2} \sum_{r,s=N/2+1}^K \frac{(ar | bs)(rb | sa)}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s)}. \quad (66)$$



# Teoría de perturbaciones de Møller y Plesset: Hartree-Fock como referencia

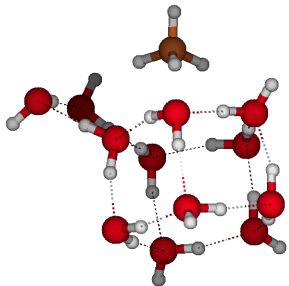
Transformación de integrales de funciones de base a integrales de orbitales

$$(ar | bs) = \sum_{\mu, \nu, \sigma, \lambda=1}^k c_{\mu}^{(a)} c_{\nu}^{(r)} c_{\sigma}^{(b)} c_{\lambda}^{(s)} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1)\phi_{\sigma}(2)\phi_{\lambda}(2)}{|r_1 - r_2|} \quad (67)$$

# Ejemplos de MP2

Siguiendo con nuestro ejemplo de clatratos

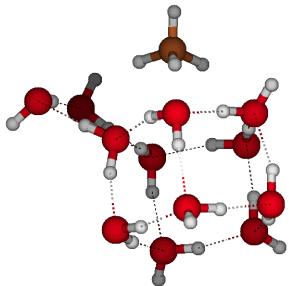
Sistema con 12 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y  
una de  $\text{CH}_4$



# Ejemplos de MP2

Siguiendo con nuestro ejemplo de clatratos

Sistema con 12 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y  
una de  $\text{CH}_4$



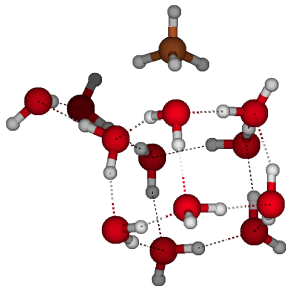
482 funciones de base  
con 3.266D+09 integrales  
bielectrónicas

Evaluación de energía  
con gradiente en NWChem con 64  
cores:

# Ejemplos de MP2

Siguiendo con nuestro ejemplo de clatratos

Sistema con 12 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y  
una de  $\text{CH}_4$



482 funciones de base  
con 3.266D+09 integrales  
bielectrónicas

Evaluación de energía  
con gradiente en NWChem con 64  
cores:

5800 s

# Interacción de configuraciones

A partir de  $N$  orbitales de espín ocupados y  $2K$  orbitales de espín totales se pueden formar  $\binom{2K}{N}$  determinantes:

$$|\Psi_0\rangle \quad , \quad |\Psi_a^r\rangle \quad , \quad |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \quad , \quad |\Psi_{abc}^{rst}\rangle \quad , \quad \dots$$

Y a partir de ellos se puede construir una nueva función de onda

# Interacción de configuraciones

A partir de  $N$  orbitales de espín ocupados y  $2K$  orbitales de espín totales se pueden formar  $\binom{2K}{N}$  determinantes:

$$|\Psi_0\rangle \quad , \quad |\Psi_a^r\rangle \quad , \quad |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \quad , \quad |\Psi_{abc}^{rst}\rangle \quad , \quad \dots$$

Y a partir de ellos se puede construir una nueva función de onda

$$\begin{aligned} |\Phi_0\rangle = & C_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} C_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b;r<s} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \\ & + \sum_{a<b<c;r<s<t} C_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (68)$$

Función de onda Full CI.

# Interacción de configuraciones

En general el Full CI involucra un número grande de determinantes y por lo tanto se toman algunas excitaciones

		excitaciones
SCI	→	simples
SDCI	→	dobles
SDTCI	→	triples
SDTQCI	→	⋮

# El campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF)

El método de interacción de configuraciones es construido apartir de determinantes obtenidos de un cálculo HF. Esos determinantes quedan fijos y se optimizan los coeficientes

$$|\Phi_{CI}\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{c,t} C_c^t |\Psi_c^t\rangle + \sum_{c<d;t<u} C_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle + \dots \quad (69)$$

Nueva función de onda

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I C_I |\Psi_I\rangle \quad (70)$$

$C_I$  - coeficientes por optimizar.

$\{\psi_i\}$  que forman cada determinante  $|\Psi_I\rangle$  también son optimizados.



# El campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF)

El método de interacción de configuraciones es construido apartir de determinantes obtenidos de un cálculo HF. Esos determinantes quedan fijos y se optimizan los coeficientes

$$|\Phi_{CI}\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{c,t} C_c^t |\Psi_c^t\rangle + \sum_{c<d;t<u} C_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle + \dots \quad (69)$$

Nueva función de onda

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I C_I |\Psi_I\rangle \quad (70)$$

$C_I$  - coeficientes por optimizar.

$\{\psi_i\}$  que forman cada determinante  $|\Psi_I\rangle$  también son optimizados.

OJO: Problemas de consistencia en el tamaño en el CI truncado.

# Cúmulos acoplados

La función de onda es escrita a partir de

$$\Phi = \exp(\hat{T})\Phi_0 \quad (71)$$

donde  $\Phi_0$  es un determinante de Slater y

$$\exp(\hat{T}) = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + .. \quad (72)$$

con  $\hat{T}_i$  representando las  $i$ -ésimas excitaciones posibles a partir de  $\Phi_0$

# Cúmulos acoplados

La función de onda es escrita a partir de

$$\Phi = \exp(\hat{T})\Phi_0 \quad (71)$$

donde  $\Phi_0$  es un determinante de Slater y

$$\exp(\hat{T}) = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + .. \quad (72)$$

con  $\hat{T}_i$  representando las  $i$ -ésimas excitaciones posibles a partir de  $\Phi_0$   
Ventajas:

- Es consistente con el tamaño
- Conceptualmente es de fácil implementación

# Cúmulos acoplados

La función de onda es escrita a partir de

$$\Phi = \exp(\hat{T})\Phi_0 \quad (71)$$

donde  $\Phi_0$  es un determinante de Slater y

$$\exp(\hat{T}) = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + .. \quad (72)$$

con  $\hat{T}_i$  representando las  $i$ -ésimas excitaciones posibles a partir de  $\Phi_0$   
Ventajas:

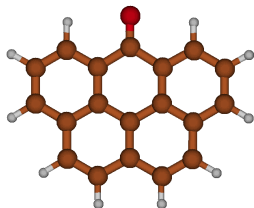
- Es consistente con el tamaño
- Conceptualmente es de fácil implementación

Desventajas:

- No es variacional
- No es tan caro como CI pero sigue siendo computacionalmente costoso

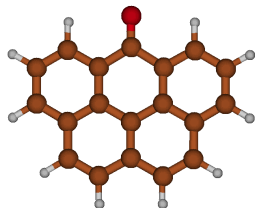
# Ejemplos de cúmulos acoplados

Dr. Juan Espinal  
(U. de Antioquia)



# Ejemplos de cúmulos acoplados

Dr. Juan Espinal  
(U. de Antioquia)

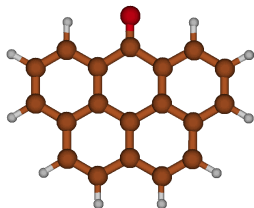


CCSD(T)/6-311G\*\*

Evaluación de energía en NWChem  
con 480 cores:

# Ejemplos de cúmulos acoplados

Dr. Juan Espinal  
(U. de Antioquia)



CCSD(T)/6-311G\*\*

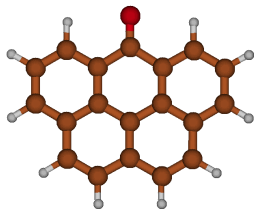
Evaluación de energía en NWChem

con 480 cores:

**39528 s**

# Ejemplos de cúmulos acoplados

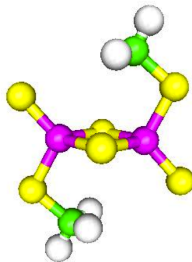
Dr. Juan Espinal  
(U. de Antioquia)



CCSD(T)/6-311G\*\*

Evaluación de energía en NWChem  
con 480 cores:

**39528 s**



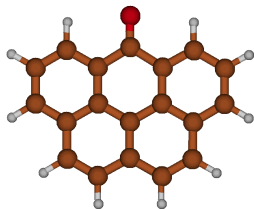
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ

Evaluación de energía en NWChem  
con 800 cores:



# Ejemplos de cúmulos acoplados

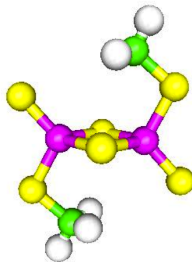
Dr. Juan Espinal  
(U. de Antioquia)



CCSD(T)/6-311G\*\*

Evaluación de energía en NWChem  
con 480 cores:

**39528 s**



CCSD(T)/aug-cc-pVTZ

Evaluación de energía en NWChem  
con 800 cores:

**7300 s**

## ■ Primer Teorema

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r}) \quad (73)$$

## ■ Primer Teorema

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r}) \quad (73)$$

Potencial externo

$$v(\vec{r}) = \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}|} \quad (74)$$

# Teoremas de Hohenberg y Kohn

## ■ Primer Teorema

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r}) \quad (73)$$

Potencial externo

$$v(\vec{r}) = \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}|} \quad (74)$$

Funcional universal

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (75)$$

# Teoremas de Hohenberg y Kohn

## ■ Primer Teorema

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r}) \quad (73)$$

Potencial externo

$$v(\vec{r}) = \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}|} \quad (74)$$

Funcional universal

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (75)$$

## ■ Segundo Teorema

$$E[\rho] \leq E[\rho_0] \quad (76)$$

# El método de Kohn y Sham

Este método se basa en un sistema de referencia donde los electrones son independientes entre sí, pero interactúan con un potencial que actúa sobre ellos (recordemos que para sistemas conservativos la fuerza es derivada de un potencial).

Para este sistema el hamiltoniano tiene la forma

$$\hat{H}_{ref} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ref}(\vec{r}_i) \right) \quad (77)$$

En principio se tiene que resolver

$$\hat{H}_{ref} \Phi_{ref} = E_{ref} \Phi_{ref} \quad (78)$$

Por fortuna para este sistema ya se sabe quién es  $\Phi_{ref}$

$$\Phi_{ref}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_k(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\vec{x}_N) & \chi_j(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (79)$$

Un determinante de Slater!!

¿Qué sabemos de los determinantes de Slater?

$$T_{ref} = \langle \Phi_{ref} | \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \Phi_{ref} \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (80)$$

$$\rho_{ref}(\vec{r}) = \langle \Phi_{ref} | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Phi_{ref} \rangle = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\vec{r}) \quad (81)$$



# El paso de la muerte



# El método de Kohn y Sham

Primer paso de la muerte

$$F[\rho] = T + V_{ee} = T_{ref} + T_{noref} + V_{ee} \quad (82)$$

# El método de Kohn y Sham

Primer paso de la muerte

$$F[\rho] = T + V_{ee} = T_{ref} + T_{noref} + V_{ee} \quad (82)$$

Segundo paso de la muerte

$$F[\rho] = T_{ref} + T_{noref} + J[\rho] + V_{eenoclasica} \quad (83)$$

con

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \quad (84)$$

# El método de Kohn y Sham

Primer paso de la muerte

$$F[\rho] = T + V_{ee} = T_{ref} + T_{noref} + V_{ee} \quad (82)$$

Segundo paso de la muerte

$$F[\rho] = T_{ref} + T_{noref} + J[\rho] + V_{eenoclasica} \quad (83)$$

con

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \quad (84)$$

Definición de un término que contiene parte de la energía cinética y parte de la interacción electrón-electrón

$$E_{xc} = T - T_{ref} + V_{ee} - J[\rho] = T_{noref} + V_{eenoclasica} \quad (85)$$

# El método de Kohn y Sham

Los orbitales que minimizan a  $E_{ref}$  deben de satisfacer

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{ref}(\vec{r}_i) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (86)$$

con

$$\rho_{ref}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (87)$$

# El método de Kohn y Sham

Los orbitales que minimizan a  $E_{ref}$  deben de satisfacer

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{ref}(\vec{r}_i) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (86)$$

con

$$\rho_{ref}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (87)$$

Tercer paso de la muerte con vuelta doble y triple salto mortal.  
El potencial  $v_{ref}(\vec{r}_i)$  debe de ser tal que

$$\rho_{ref}(\vec{r}) = \rho_{exacta}(\vec{r}) \quad (88)$$

# El método de Kohn y Sham

En resumen

$$E_{KS} = \sum_{i=1}^n \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle + J[\rho] + E_{xc} + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) \quad (89)$$

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ref}(\vec{r}) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (90)$$

En resumen

$$E_{KS} = \sum_{i=1}^n \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle + J[\rho] + E_{xc} + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) \quad (89)$$

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ref}(\vec{r}) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (90)$$

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \frac{\delta J}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (91)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (92)$$



## Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación: La escalera de Jacob

- LDA
- GGA
- Meta-GGA
- Hyper-GGA
- ..