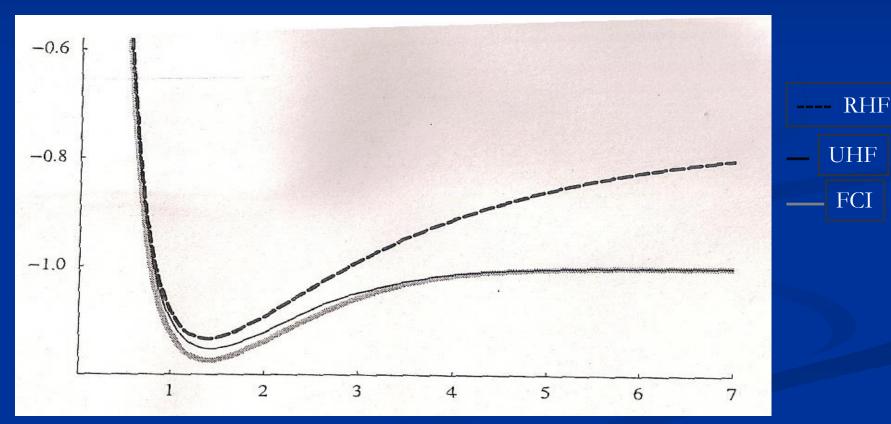
### **METODOS**

## POST HARTREE F FOCK

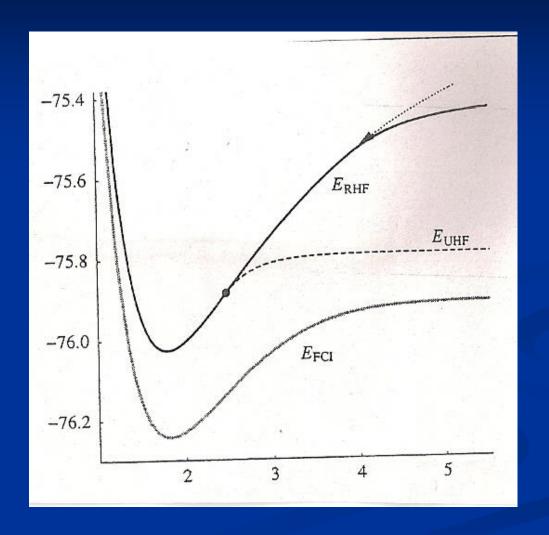
# CONFIGURACION DE INTERACCIONES (CI)

$$\Phi = \mid \Psi > + \sum_{S} C_{S} \mid S > + \sum_{D} C_{D} \mid D > + \sum_{T} C_{T} \mid T > + \dots$$
.....



Disociación de H<sub>2</sub> en función de la distancia interatómica (en ua). Base aug-cc-pcVQZ

#### CI



Disociación de H<sub>2</sub>O en función de la distancia interatómica (en ua ). Base aug-cc-pcVQZ

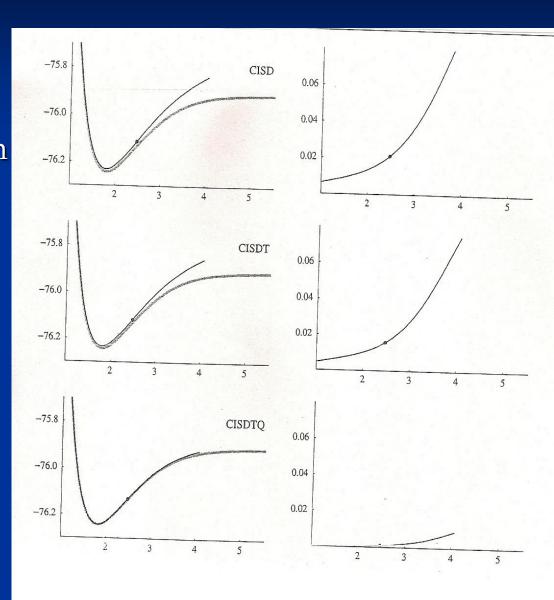
#### Comparación de CI truncado con FCI

Izquierda:

Energía de H2O en función de la distancia O-H ( en ua) con base atómica cc-pVDZ.

Derecha: E(FCI)-E(CI)

——— FCI



#### $k, C >= U(k) \sum_{i} C_i | i > 1$

# Método de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF).

#### PROBLEMA:

Sistemas que son mezcla de varias configuraciones. Capas abiertas; disociación; OZONO (O3)

Limitación del CI truncado, consistencia de tamaño.

#### MCSCF

$$|k,C\rangle = U(k)\sum_{i}C_{i}|i\rangle$$

$$E_{MC} = \min_{k,C} \frac{(k,C \mid H \mid k,C)}{(k,C \mid k,C)}$$

 $C_i$  "peso" de cada configuración.

U(k) realiza transformaciones unitarias en el cito de los orbitales (|k>)

# CAS; [n,m]-CASSCF n ocupados y m vacantes en las

# configuraciones

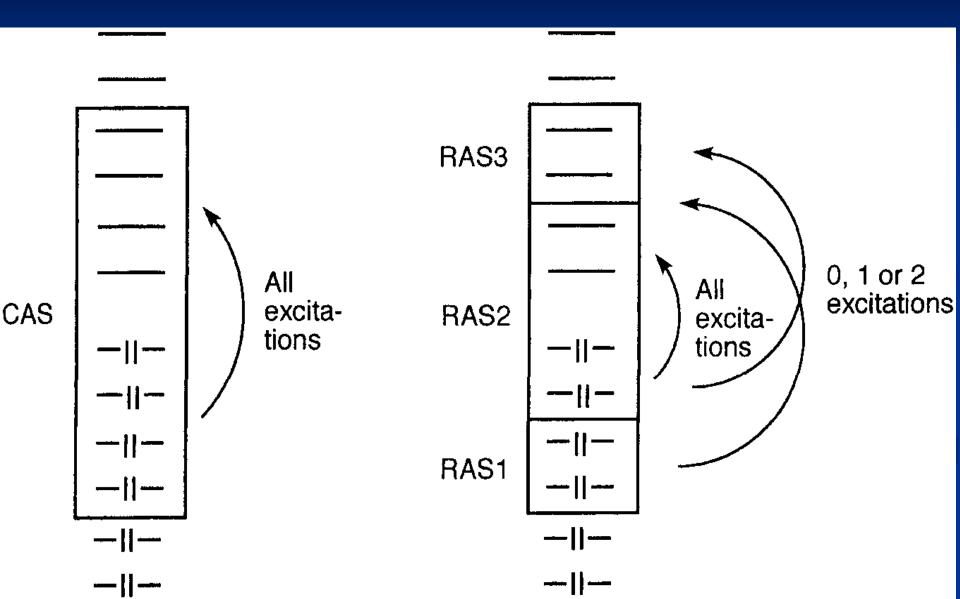
- MCSCF: Optimización simultánea de C<sub>i</sub> y OMs
   (problema no lineal y muy dificultoso)
- $\overline{MCSCF} \rightarrow \overline{CAS}$
- Ejemplo: sistema 12 electrones
- -espacio no-activo: OMs doblemente
- Ocupados, o vacantes que permanecen vacíos



-espacio **secundario**: vacantes

- En gral resultan demasiadas configuraciones y se recurre a otras aproximaciones : RAS

#### Restricted Active Space Self-Consistent Field

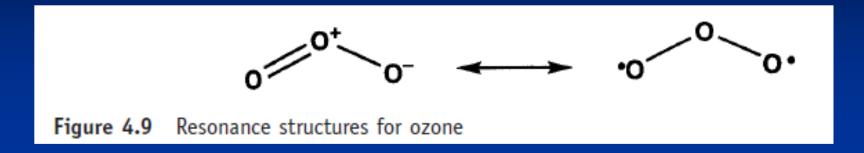


**Table 4.3** Number of configurations generated in an [n,n]-CASSCF wave function

n	Number of CSFs
2	3
4	20
6	175
8	1764
10	19404
12	226 512
14	2760615

- -El último OM ocupado y primer vacante de RHF siempre integran el espacio activo. Se puede hacer un MP2 o CISD preliminar para elegir el espacio activo.
- Si no es capa cerrada conviene usar Orbitales Naturales con ocupación  $\neq 0, 2$

## OZONO (O3)



UHF no describe las 2 estructuras resonantes del O3 debido a la contaminación de spin

MCSCF SÍ describe ambas estructuras empleando 2 Configuraciones (con 2 OMs con ocupación simple) optimizados y pesos determinados variacionalmente. No hay contaminación de spin.

#### Contaminación de Spin en capa abierta

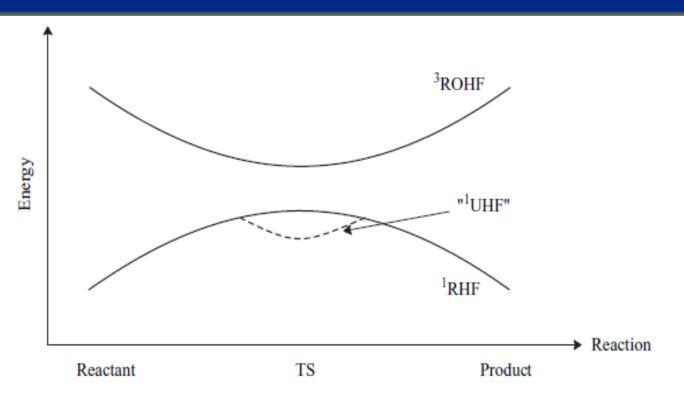


Figure 4.10 Mixing of pure singlet and triplet states may generate artificial minima on the UHF energy surface

## Ejemplo Bend (60°) acetileno

La estructura es combinación de las 3 configuraciones:

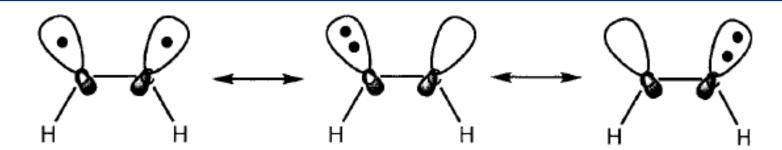


Figure 4.12 Important configurations for a bend acetylene model

**Table 4.4** Natural orbital occupation numbers for the distorted acetylene model in Figure 4.12; only the occupation numbers for the six "central" orbitals are shown 6-31g(d,p)

	$n_5$	$n_6$	$n_7$	$n_8$	$n_9$	$n_{10}$
RHF	2.00	2.00	2.00	0.00	0.00	0.00
UHF	2.00	1.72	1.30	0.70	0.28	0.01
[2,2]-CASSCF	2.00	2.00	1.62	0.38	0.00	0.00
[4,4]-CASSCF	2.00	1.85	1.67	0.33	0.14	0.00
[10,10]-CASSCF	1.97	1.87	1.71	0.30	0.13	0.02

## Método de perturbaciones de Møller Plesset

- MPPM: consistente de tamaño para cada orden en la perturbación
- Determinante de Slater: función de onda de orden 0

$$H = H^{(0)} + U$$

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

$$E_{i} = E_{i}^{(0)} + \lambda E_{i}^{(1)} + \lambda^{2} E_{i}^{(2)} + \dots$$

$$\Phi_{i} = \varphi_{i}^{(0)} + \lambda |\varphi_{i}^{(1)}\rangle + \lambda^{2} |\varphi_{i}^{(2)}\rangle + \dots$$

## Desarrollo perturbativo

$$< \varphi_{i}^{(0)} \mid \varphi_{i}^{(n)} > = 0$$
 ,  $n=1,2,3...$ 

$$(H^{(0)} + \lambda U)(|\varphi_{i}^{(0)} + \lambda |\varphi_{i}^{(1)} > + \lambda^{2}|\varphi_{i}^{(2)} > + ...) = (E_{i}^{(0)} + \lambda E_{i}^{(1)} + \lambda^{2}E_{i}^{(2)} + ...)(\varphi_{i}^{(0)} + \lambda |\varphi_{i}^{(1)} > + \lambda^{2}|\varphi_{i}^{(2)} > + ...)$$

# Separación en órdenes de perturbación

$$H^{(0)} | \varphi_{i}^{(0)} \rangle = E_{i}^{(0)} | \varphi_{i}^{(0)} \rangle$$

$$H^{(0)} | \varphi_{i}^{(1)} \rangle + U | \varphi_{i}^{(0)} \rangle = E_{i}^{(0)} | \varphi_{i}^{(1)} \rangle + E_{i}^{(1)} | \varphi_{i}^{(0)} \rangle$$

$$H^{(0)} | \varphi_{i}^{(2)} \rangle + U | \varphi_{i}^{(1)} \rangle = E_{i}^{(0)} | \varphi_{i}^{(2)} \rangle + E_{i}^{(1)} | \varphi_{i}^{(1)} \rangle + E_{i}^{(2)} | \varphi_{i}^{(0)} \rangle$$

$$H^{(0)} | \varphi_{i}^{(3)} \rangle + U | \varphi_{i}^{(2)} \rangle = E_{i}^{(0)} | \varphi_{i}^{(3)} \rangle + E_{i}^{(1)} | \varphi_{i}^{(2)} \rangle + E_{i}^{(2)} | \varphi_{i}^{(1)} \rangle$$

$$+ E_{i}^{(3)} | \varphi_{i}^{(0)} \rangle$$

## U: perturbación

$$egin{aligned} E_i^{(0)} = & < arphi_i^{(0)} \mid H^{(0)} \mid arphi_i^{(0)} > \ E_i^{(1)} = & < arphi_i^{(0)} \mid U \mid arphi_i^{(0)} > \ E_i^{(2)} = & < arphi_i^{(0)} \mid U \mid arphi_i^{(1)} > \ E_i^{(3)} = & < arphi_i^{(0)} \mid U \mid arphi_i^{(2)} > \end{aligned}$$

$$m{arphi}_i^{(1)} = \sum_{k=0}^{\infty} C_k^1 \, m{arphi}_k^{(0)}$$

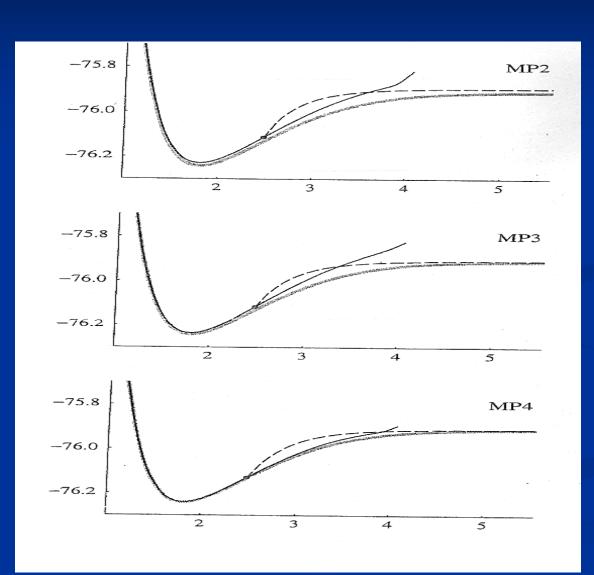
$$<\boldsymbol{\varphi}_{k}^{0} | \varphi_{i}^{(1)} > = C_{k}^{1}$$

$$(E_{_{\scriptscriptstyle{i}}}^{_{\scriptscriptstyle{(0)}}}\!-\!E_{_{\scriptscriptstyle{n}}}^{_{\scriptscriptstyle{(0)}}})\!<\!arphi_{_{\scriptscriptstyle{n}}}^{^{\scriptscriptstyle{(0)}}}\!\mid\!arphi_{_{\scriptscriptstyle{i}}}^{^{\scriptscriptstyle{(1)}}}>=<\!arphi_{_{\scriptscriptstyle{n}}}^{^{\scriptscriptstyle{(0)}}}\!\mid\!U\mid\!arphi_{_{\scriptscriptstyle{i}}}^{^{\scriptscriptstyle{(0)}}}>$$

#### Corrección a segundo orden en la energía

$$E_{i}^{(2)} = \sum_{n} \frac{\langle \varphi_{i}^{(0)} | U | \varphi_{n}^{(0)} \rangle \langle \varphi_{n}^{(0)} | U | \varphi_{i}^{(0)} \rangle}{E_{i}^{(0)} - E_{n}^{(0)}} = \sum_{n} \frac{|\langle \varphi_{i}^{(0)} | U | \varphi_{n}^{(0)} \rangle|^{2}}{E_{i}^{(0)} - E_{n}^{(0)}}$$

#### Möller Plesset a 2do., 3er. y 4to. Orden. Disociación de la molécula de agua



de referencia es UHF)

R-MPn

— FCI

La función de onda MPn no es variacional.

U-MPn no es apropiada en disociación

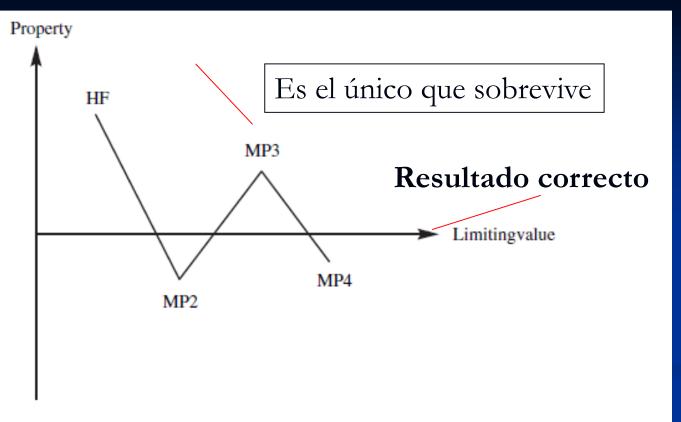


Figure 4.13 Typical oscillating behaviour of results obtained with the MP method

1- MPn converge cuando los pares de electrones están bien separados. Si hay pares no ligantes o uniones múltiples, **oscila**.

2-en casos en que el estado de referencia debería ser multireferencial, la convergencia es pobre porque *MPn* corresponde a un único determinante como estado de referencia (HF).

# Método Coupled-Cluster (CC)

Es CI. Aparecen operadores que generan excitaciones simples, dobles, triples.

$$|CC>=[\prod_{a,i}(1+X_{i}^{a})][\prod_{a>b,i>j}(1+X_{ji}^{ab})]......|\Psi^{HF}>$$

□ |CC>, es equivalente al FCI si se incluyen todas las excitaciones.

|CC> dobles

$$(1+X_{_{ji}}^{_{ab}})|\Psi^{_{\mathit{HF}}}> = |\Psi^{_{\mathit{HF}}}> + C_{_{ji}}^{_{ab}}a_{_{a}}^{_{a}}a_{_{b}}^{_{a}}a_{_{i}}^{_{a}}a_{_{i}}|\Psi^{_{\mathit{HF}}}>$$

## Formas de generar cuádruples

i) 
$$(1 + X_{ij}^{ab})(1 + X_{kl}^{cd}) | \Psi^{HF} > = | \Psi^{HF} > + C_{ij}^{ab} | \Psi^{ab} > + C_{kl}^{cd} | \Psi^{cd} > + C_{ij}^{ab} C_{kl}^{cd} | \Psi^{abcd} >$$

$$+ C_{ij}^{ab} C_{kl}^{cd} | \Psi^{abcd} >$$

$$+ C_{ij}^{ab} C_{kl}^{cd} | \Psi^{abcd} >$$

$$(1+X_{_{ijkl}}^{_{abcd}})|\Psi^{_{HF}}>=|\Psi^{_{HF}}>+C_{_{ijkl}}^{_{abcd}}|\Psi^{_{abcd}}>$$

No es variacional. Es consistente de tamaño

#### Coupled Cluster — FCI

- Es imposible incluir todos los Tn.
- Si consideramos TODOS a orden TODAS LAS EXCITACIONES:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \dots + \mathbf{T}_{N_{\text{elec}}}$$

- ejemplo

$$\mathbf{T}_{1}\mathbf{\Phi}_{0} = \sum_{i}^{\text{occ}} \sum_{a}^{\text{vir}} t_{i}^{a} \mathbf{\Phi}_{i}^{a}$$

$$\mathbf{T}_{2}\mathbf{\Phi}_{0} = \sum_{i}^{\text{occ}} \sum_{a}^{\text{vir}} t_{ij}^{ab} \mathbf{\Phi}_{ij}^{ab}$$

$$\Psi_{CI} = (\mathbf{1} + \mathbf{T})\Phi_0 = (\mathbf{1} + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_4 + \cdots)\Phi_0$$

$$\Psi_{CC} = e^{T}\Phi_{0}$$

$$e^{T} = 1 + T + \frac{1}{2}T^{2} + \frac{1}{6}T^{3} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!}T^{k}$$

$$e^{T} = 1 + T_{1} + (T_{2} + \frac{1}{2}T_{1}^{2}) + (T_{3} + T_{2}T_{1} + \frac{1}{6}T_{1}^{3}) + (T_{4} + T_{3}T_{1} + \frac{1}{2}T_{2}^{2} + \frac{1}{2}T_{2}^{2} + \frac{1}{2}T_{2}^{2} + \frac{1}{2}T_{1}^{2} + \frac{1}{24}T_{1}^{4}) + \cdots$$

#### Coupled Cluster truncado

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_2$$
 Coupled Cluster Doubles (CCD)

$$T = T_1 + T_2$$
 — CCSD

Ambos escalan como  $M_{\text{basis}}^6$ 

Ambos escalan como M basis en el número, M, de funciones de base.

$$e^{T_1+T_2} = 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2\right) + \left(T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3\right) + \left(\frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4\right) + \cdots$$

$$T = T_1 + T_2 + T_3 \qquad CCSDT \qquad M_{\text{basis}}^8$$

#### HF << CC2 < CCSD < CC3 < CCSDT

Los métodos UCC (unrestricted coupled cluster) tienen contaminación de spin debido a utilizar en estado de referencia UHF, pero la naturaleza "infinita" de CC es sustancialmente excelente para para reducer la contaminación de spin respecto a UMP.

# Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

- Teoría de Hohenberg y Kohn inspirada en el gas de electrones de Thomas Fermi.
- Teorema 1: para cada potencial V, **exist**e un estado fundamental, y para cada estado fundamental una densidad electrónica, *ρ*.
- Teorema 2: teorema variacional por el cual para cada densidad  $\varrho$ , tal que  $\varrho$  (r) dr = N y  $\varrho$  (r) e0, en todo el espacio, existe una única energía, límite superior para la energía exacta del estado fundamental,  $E[\varrho'] \ge E_{\varrho}$ . Unicidad de la solución  $E[\varrho_{\varrho}]$

$$H = T + V + W$$

T: energía cinética

V: potencial de 1 partícula

W: potencial de 2 partículas.

# DFT -Energía como "funcional" de la densidad.

$$\rho(x_1) = <\phi \mid \sum_{i} \Psi_i^+(r) \Psi_i(r) \mid \phi > = N \int dx_2 \int dx_3 \Lambda \int dx_N \phi^* (x_1, x_2, x_3, \Lambda x_N) \phi(x_1, x_2, x_3, \Lambda x_N)$$

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]$$

$$E \le (\Psi, H\Psi) = \int V(r)\rho(r)dr + (\Psi, (T+W)\Psi)$$

- W: potencial de dos partículas.  $(V_{ee})$
- V (potencial externo): fijo. Para un dado potencial V (por ejemplo  $V_{ne}$ ):

$$E = E_V[\rho(r)] \equiv \int V(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)]$$

•F[ρ]: funcional de la densidad, y se verifica:

$$E_0 \le E_V[\rho(r)]$$

# Separación de la interacción de Coulomb de la de "intercambio-correlación"

 Cada elección E<sub>xc</sub> corresponde a un FUNCIONAL DENSIDAD

$$F[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|(r-r')|} dr dr' + E_{x}[\rho(r)],$$

- •Halllar el E<sub>xc</sub> exacto haría de DFT una teoría de primeros principios.
- •Una mejora importante consiste en considerar que las contribuciones de intercambio y correlación dependen no sólo de la densidad sino también de su gradiente, métodos GGA (Generalized Gradient Approximatrion).
- Métodos más confiables: B3LYP y VWN.

Los "mejores" funcionales dependen del **Sistema**, o de las propiedades a evaluar. Algunos son buenos para moléculas, otros para sistemas periódicos, otros para energías de excitación, ó parámetros de RMN.

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_x[\rho(r)]dr + \int \rho(r)\varepsilon_c[\rho(r)]dr$$

$$E_{x}[\rho] = E_{x}^{\alpha}[\rho_{\alpha}] + E_{x}^{\beta}[\rho_{\beta}]$$

$$E_{c}[\rho] = E_{c}^{\alpha\alpha}[\rho_{\alpha}] + E_{c}^{\beta\beta}[\rho_{\beta}] + E_{c}^{\alpha\beta}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]$$

$$\rho = \rho_{\alpha} + \rho_{\beta}$$

#### Energies in hartrees ets

**B3LYPultrafine** 

**B3PW91** 

mPW1PW91

**PBEPBE** 

**PBEPBEultrafine** 

MP2FC

MP2FU

MP3

MP4

CID

CISD

OCISD

QCISD(T)

CCD

CCSD

CCSD(T)

CCSD(T)=FULL

-7.942735

-7.947721

-7.949085

-7.949085

-7.948252

-7.875475

-7.921148 | -7.987757

-7.948315 |-8.013359 |-8.013842 |-8.065164 |-8.065822

-7.987757

-8.039528

-7.942468 -7.942468 -7.991982 -7.995959 -8.001609

-8.081921

-7.952093 |-8.017893 |-8.017893 |-8.069244 |-8.070284 |-8.070646 |-8.070855 |-8.074256 |-8.074503

-8.040526

-7.996511

-8.000230

-8.001712

-8.002149

-8.002943

-8.003497

-8.002943 -8.008436

-8.002943 -8.008436

-8.002149 -8.007894

-8.002943 -8.008435

-8.066391

-8.040527 -8.040850 -8.041120 -8.044266 -8.044507

-8.008647

-8.008111

-8.002943 -8.008435 -8.008646 -8.008539

-8.008646 -8.008539

-8.008646 -8.008539

-8.066179

-8.002197

-8.008435

-8.069830 | -8.070532

-8.001807 |-8.001322 |-8.008566

-8.002460 |-8.014314 |-8.021733

-8.007367

-8.007920

-8.007921

-8.008540 -8.016485

Methods with standard basis sets										
		STO-3G	3-21G	3-21G*	6-31G	6-31G*	6-31G**	6-31+G**	6-311G*	6-311G**
hartree fock	HF	-7.863382	-7.929843	-7.929843	<u>-7.979513</u>	-7.980868	<u>-7.981340</u>	<u>-7.981478</u>	-7.985436	-7.985790
	BLYP	-7.944770	-8.012129	-8.012129	-8.065173	-8.066134	-8.066543	-8.066825	-8.069773	<u>-8.070075</u>
	B1B95	-7.942435	-8.008920	-8.008920	-8.060675	-8.061631	dnf	-8.062234	<u>-8.065695</u>	-8.065951
	B3LYP	-7.962376	-8.028641	-8.028641	-8.080900	-8.081923	-8.082356	-8.082585	-8.085923	-8.086233
narriee lock	BLYP B1B95	-7.944770 -7.942435	-8.012129 -8.008920	-8.012129 -8.008920	-8.065173 -8.060675	-8.066134 -8.061631	-8.066543 dnf	-8.066825 -8.062234	-8.069773 -8.065695	-8.07 -8.06

density functional

Moller

Plesset

perturbation

Configuration interaction

Quadratic

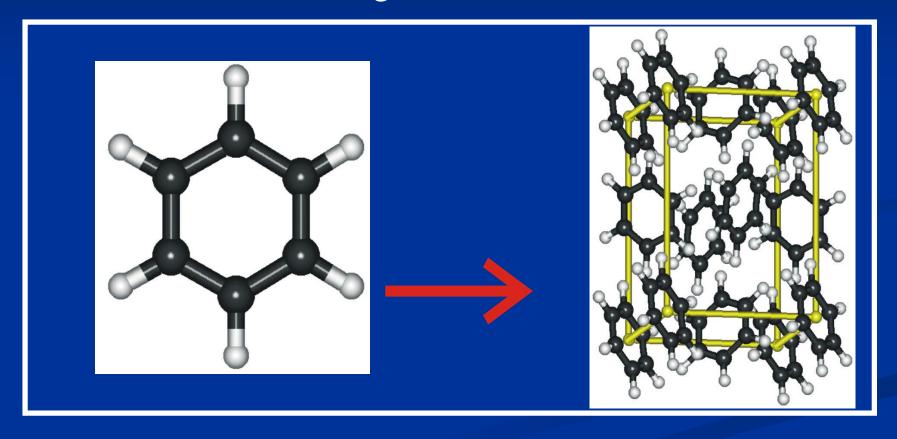
configuration

interaction

Coupled Cluster

#### **APPLICATION**

> Pharmaceutical design

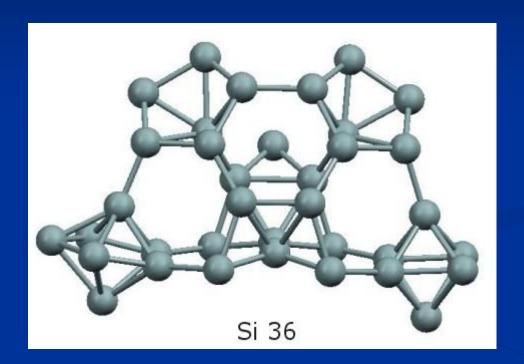


**Polymorphism** 

> Application in materials.

# Molecule III: Experimental vs. Predicted structure

### Si36



#### $Si_nO_m$

