

## Métodos post-Hartree-Fock

### 1-Método de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF).

Muy frecuentemente ocurre que la función de onda está dominada por más de una configuración electrónica. Ejemplos conocidos, son el caso de la molécula de **OZONO**, los **potenciales de disociación de la molécula de N<sub>2</sub>**; las **transiciones prohibidas por violaciones de simetría**, etc. La configuración de Hartree-Fock (HF) con un único determinante no es capaz de representar sistemas dominados por varias configuraciones. También ocurre que muchas veces los orbitales generados por un único cálculo de HF pueden tener poca o ninguna relevancia en un sistema multiconfiguracional, y esto representa una limitación en un CI truncado.

Evidentemente, la solución consiste en efectuar un cálculo CI optimizando variacionalmente los orbitales moleculares (OMs) y los coeficientes que representan el “peso” de cada configuración electrónica, y así asegurar que los orbitales que se emplean son óptimos para describir el problema en cuestión. Este método se llama justamente *método de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF)*.

### Modelo MCSCF

La función de onda se escribe como combinación lineal de determinantes de Slater (CSFs), cuyos coeficientes en el desarrollo son optimizados simultáneamente con los OMs de acuerdo al principio variacional. La función de onda MCSCF se escribe:

$$|k, C \rangle = U(\hat{k}) \sum_i C_i |i \rangle,$$

donde  $C_i$  son los coeficientes del desarrollo configuracional (normalización intermedia) y el operador  $U(\hat{k})$  lleva a cabo transformaciones unitarias entre los spin-orbitales. La función de onda multiconfiguracional se obtiene minimizando la energía respecto a los parámetros variacionales:

$$E_{MC} = \min_{k,C} \frac{(k, C | \hat{H} | k, C \rangle}{(k, C | k, C \rangle)}$$

Este modelo permite una descripción sumamente flexible del sistema electrónico, donde ambos, las funciones de onda de un electrón (OMs) y la función de N-electrones (configuraciones) se adaptan a la situación física.

La función de onda MCSCF ha mostrado ser sumamente apropiada para describir configuraciones *degeneradas*, o *cuasidegeneradas*, donde es indispensable incluir correlación.

En la práctica la optimización simultánea de los coeficientes CI y los OMs es un **problema no lineal y muy dificultoso**. Lo que se hace es una selección del espacio de configuraciones a incluir en el proceso de optimización. Si bien en un principio esta selección se hacía en base a intuición física, que imponía restricciones, actualmente el procedimiento MCSCF está estandarizado y lo que se hace es dividir el espacio en activo y no activo. El método de espacio activo completo (CAS) particiona el espacio de OMs en:

-*no activos* : en todas las configuraciones formadas son OMs doblemente ocupados.

-*activos*: no tienen restricciones, pueden ser ocupados o vacantes en diferentes configuraciones.

-*secundarios*: son OMs vacantes para todas las configuraciones.

Por ejemplo en un cálculo MCSCF aparecen entre 50 y 100 orbitales inactivos, y entre 10 y 20 activos para un sistema de entre 12 y 14 electrones, lo cual significa un número enorme de determinantes en el proceso de optimización. Lo más dificultoso es elegir apropiadamente cuál es el espacio activo, y esto depende del proceso físico o situación física que es necesario describir.

## 2- *Método de perturbaciones de Møller Plesset*

La Teoría de Perturbaciones provee una manera diferente de obtener la función de onda electrónica, solución exacta de la ecuación de Schrödinger, en forma sistemática, basada en el desarrollo de la energía y la función de onda para cada orden.

La teoría de perturbaciones de Rayleigh- Schrödinger (*RSPT*) provee de las ecuaciones correspondientes, orden por orden. Su aplicación más exitosa es la teoría de perturbaciones de Møller Plesset (*MPPT*), para la que el determinante de Slater de HF, en la representación canónica constituye la función de onda de orden cero. Para órdenes bajos, el desarrollo resultante ofrece un esquema eficiente para el cálculo de las energías electrónicas. Si bien MPPT es consistente de tamaño a cada orden no es consistente de

tamaño para cada término que contribuye a un determinado orden en la perturbación. Este problema, común a todas las aproximaciones derivadas de RSPT, se resuelve con la teoría de perturbaciones de clusters acoplados, **coupled cluster perturbation theory (CCPT)**.

La base de esta teoría consiste en suponer que se conoce la solución a la ecuación de Schrödinger para un hamiltoniano,  $H^{(0)}$ , muy similar al hamiltoniano exacto  $H$ . La idea es particionar este último en la forma:

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

donde  $U$  es la perturbación. Las autofunciones del hamiltoniano  $H^{(0)}$ , forman un conjunto ortonormal y completo:

$$H^{(0)} \varphi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \varphi_n^{(0)}$$

y se emplean para desarrollar las autofunciones exactas de la ecuación de Schrödinger

$$H\Phi^{(n)} = E_n \Phi^{(n)}$$

### 2.1 Energías y función de onda MPPT.

Se desarrolla el estado fundamental exacto y su correspondiente energía en órdenes de la perturbación  $U$ , introduciendo un parámetro de orden  $\lambda$ , que luego será tomado igual a la unidad:

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

Ahora se desarrollan las autofunciones y autovalores exactos en una serie de Taylor en  $\lambda$ :

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

$$\Phi_i = \varphi_i^{(0)} + \lambda |\varphi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\varphi_i^{(2)}\rangle + \dots$$

Donde  $E_i^{(n)}$  es la energía a orden  $n$ . Se pide que  $\langle \Phi_i | \varphi_i \rangle = 1$ , para todos los órdenes en  $\lambda$ , lo cual implica:

$$\langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_i^{(n)} \rangle = 0, n=1,2,3,\dots$$

y el correspondiente desarrollo de Taylor de la ecuación de Schrödinger es:

$$(H^{(0)} + \lambda U)(|\varphi_i^{(0)} + \lambda |\varphi_i^{(1)} + \lambda^2 |\varphi_i^{(2)} + \dots\rangle) = (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots)(|\varphi_i^{(0)} + \lambda |\varphi_i^{(1)} + \lambda^2 |\varphi_i^{(2)} + \dots\rangle)$$

y separando órdenes en la perturbación se obtiene:

$$\begin{aligned} H^{(0)} |\varphi_i^{(0)}\rangle &= E_i^{(0)} |\varphi_i^{(0)}\rangle \\ H^{(0)} |\varphi_i^{(1)}\rangle + U |\varphi_i^{(0)}\rangle &= E_i^{(0)} |\varphi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\varphi_i^{(0)}\rangle \\ H^{(0)} |\varphi_i^{(2)}\rangle + U |\varphi_i^{(1)}\rangle &= E_i^{(0)} |\varphi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\varphi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |\varphi_i^{(0)}\rangle \\ H^{(0)} |\varphi_i^{(3)}\rangle + U |\varphi_i^{(2)}\rangle &= E_i^{(0)} |\varphi_i^{(3)}\rangle + E_i^{(1)} |\varphi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(2)} |\varphi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(3)} |\varphi_i^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

Finalmente las expresiones para las correcciones de distinto orden a la energía son:

$$\begin{aligned} E_i^{(0)} &= \langle \varphi_i^{(0)} | H^{(0)} | \varphi_i^{(0)} \rangle \\ E_i^{(1)} &= \langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_i^{(0)} \rangle \\ E_i^{(2)} &= \langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_i^{(1)} \rangle \\ E_i^{(3)} &= \langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_i^{(2)} \rangle \end{aligned}$$

Cada una de las correcciones perturbativas a la función de onda se escribe en términos del conjunto completo de autofunciones de  $H^{(0)}$ . Por ejemplo la corrección de primer orden es:

$$\varphi_i^{(1)} = \sum_{k=0}^{\infty} C_k^1 \varphi_k^{(0)} \quad \text{con} \quad \langle \varphi_k^0 | \varphi_i^{(1)} \rangle = C_k^1$$

$$\text{y por lo tanto: } \varphi_i^{(1)} = \sum_k' |\varphi_k^{(0)}\rangle \langle \varphi_k^{(0)} | \varphi_i^{(1)} \rangle$$

donde la  $\sum'$  indica que el índice  $k=i$  está excluido-

Multiplicando esta última ecuación por  $\langle \varphi_n^{(0)} |$  se llega a

$$(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_i^{(1)} \rangle = \langle \varphi_n^{(0)} | U | \varphi_i^{(0)} \rangle$$

Obteniendo para la corrección de segundo orden a la energía:

$$E_i^{(2)} = \sum_n' \frac{\langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_n^{(0)} \rangle \langle \varphi_n^{(0)} | U | \varphi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_n' \frac{|\langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

En forma similar se obtiene la corrección de tercer orden:

$$E_i^{(3)} = \langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_i^{(2)} \rangle = \sum_n \langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_n^{(0)} \rangle \langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_i^{(2)} \rangle =$$

$$\sum_n \frac{\langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_n^{(0)} \rangle \langle \varphi_n^{(0)} | U | \varphi_i^{(1)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} - E_i^{(1)} \sum_n \frac{\langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_n^{(0)} \rangle \langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_i^{(1)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

$$E_i^{(3)} = \sum_{n,m} \frac{\langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_n^{(0)} \rangle \langle \varphi_n^{(0)} | U | \varphi_m^{(0)} \rangle \langle \varphi_m^{(0)} | U | \varphi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})(E_i^{(0)} - E_m^{(0)})} - E_i^{(1)} \sum_n \frac{|\langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_n^{(0)} \rangle|^2}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})^2}$$

Finalmente, si el estado fundamental es el determinante de Hartree-Fock, y los estados excitados  $\varphi_n^{(0)}$  del Hamiltoniano, se escriben como combinación de determinantes de Slater correspondientes a excitaciones simples, dobles, etc., es sencillo escribir los denominadores de la expresión anterior en función de las energías orbitales.

### **Método Coupled-Cluster**

Este método fue propuesto originalmente (1958) para tratamiento de núcleos y en la década del 70 comenzaron a desarrollarse las primeras ideas para incorporarlo al tratamiento de estructuras electrónicas.

Su ventaja respecto al FULL CI (FCI) consiste en que no sufre de la falta de consistencia de tamaño del CI truncado, que incluye únicamente parametrizaciones lineales, y a que no presenta la convergencia lenta que muestra el procedimiento CI.

El método de coupled-cluster representa una parametrización no lineal pero separable del estado electrónico correlacionado.

Comencemos por escribir la función de onda exacta como desarrollo FCI en productos:

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

donde  $X_i^a$ ,  $X_{ij}^{ab}$  ....son operadores que generan excitaciones simples, dobles,...etc., del estado fundamental de HF,  $|\Psi^{HF}\rangle$ . La función coupled cluster CI,  $|CC\rangle$ , es equivalente a la FCI si se incluyen todas las excitaciones.

Veamos qué representan algunos de los factores:

$$(1 + X_{ji}^{ab}) \left| \Psi^{HF} \right\rangle = |\Psi^{HF}\rangle + C_{ji}^{ab} a_a^+ a_b^+ a_j a_i |\Psi^{HF}\rangle$$

El peso de la corrección,  $C_{ji}^{ab}$ , es independiente del estado original, depende únicamente del proceso de excitación en sí mismo.

En la función de onda coupled cluster,  $|CC\rangle$ , una dada configuración excitada puede ser generada de diferentes maneras, y cada una de esas maneras tiene su propia probabilidad. Por ejemplo, una configuración correspondiente a una excitación cuádruple del estado fundamental de HF:

$$|\Psi_{ijkl}^{abcd}\rangle = a_a^+ a_b^+ a_c^+ a_d^+ a_i a_j a_k a_l |\Psi^{HF}\rangle,$$

Puede generarse excitando directamente cuatro electrones en forma simultánea, o produciendo dos excitaciones dobles sucesivas e independientes:

$$i) \quad (1 + X_{ijkl}^{abcd}) |\Psi^{HF}\rangle = |\Psi^{HF}\rangle + C_{ijkl}^{abcd} |\Psi_{ijkl}^{abcd}\rangle$$

$$ii) \quad (1 + X_{ij}^{ab})(1 + X_{kl}^{cd}) |\Psi^{HF}\rangle = |\Psi^{HF}\rangle + C_{ij}^{ab} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle + C_{kl}^{cd} |\Psi_{kl}^{cd}\rangle + C_{ij}^{ab} C_{kl}^{cd} |\Psi_{ijkl}^{abcd}\rangle$$

Si se incluyen también excitaciones simples aparecen otros mecanismos de excitación, con una amplitud de probabilidad que les es característica. El estado electrónico  $|CC\rangle$  es una combinación lineal de configuraciones excitadas, cada una de ellas con un peso dado por la combinación de probabilidades de la existencia de todos los mecanismos que conducen a una dada excitación. La función de onda  $|CC\rangle$  se diferencia en esta característica de la  $|CI\rangle$ , para la que la probabilidad de cada configuración excitada se evalúa individualmente.

Los productos esquematizados en ii), por ejemplo, son poco convenientes para la manipulación algebraica. Si se tiene en cuenta que:

$$X_{ij}^{ab} X_{ij}^{ab} = 0,$$

se puede escribir:

$$(1 + X_{ij}^{ab}) = 1 + X_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} X_{ij}^{ab} X_{ij}^{ab} + \dots = \exp(X_{ij}^{ab}),$$

y proceder de manera similar con las otras excitaciones. Entonces, es fácil verificar que la función de onda exacta es:

$$|CC\rangle = \exp\left(\sum_{a,i} t_i^a a_a^+ a_i + \sum_{a>b, i>j} t_{ij}^{ab} a_a^+ a_b^+ a_i a_j + \dots\right) |\Psi^{HF}\rangle$$

Donde se han reemplazado las *amplitudes de excitación* por *amplitudes coupled cluster*  $t_i^a$ ,  $t_{ij}^{ab}$ . La función de onda  $|CC\rangle$  corresponde a una parametrización exponencial no lineal:

$$|CC\rangle = \exp(T) |\Psi^{HF}\rangle$$

Donde se define el operador no hermítico, *operador cluster*:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots,$$

donde cada  $T_i$  es un operador de excitación. Por ejemplo, los operadores de excitaciones simples y dobles son:

$$T_1 = \sum_{a,i} t_i^a a_a^+ a_i$$

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{a>b, i>j} t_{ij}^{ab} a_a^+ a_b^+ a_i a_j$$

Las cuatro últimas ecuaciones constituyen el ansatz de la ***Teoría Coupled Cluster***.

Al igual que en CI, se puede truncar la expansión en determinado nivel.

El orden mas bajo corresponde a incluir  $T_1$  y  $T_2$ : *CCSD*. En el nivel siguiente se incluyen las excitaciones triples: *CCSD(T)*. La ventaja de coupled cluster respecto de CI, es que al truncar el operador coupled cluster, se conserva la consistencia de tamaño, ya que por ejemplo en *CCSD* aparecen también las excitaciones triples, cuádruples, etc., que se obtienen como producto de excitaciones simples y dobles.

En el límite de *full coupled cluster*, se obtiene FCI.

Finalmente, la función se diferencia de HF, MCSCF, y CI, en que no es variacional. Las amplitudes de la función con *CC* se obtienen por proyección de la ecuación de Schrödinger en la forma:

$$\exp(-T) H \exp(T) = E_{CC} |\Psi^{HF}\rangle$$

$$E_{CC} = \langle \Psi^{HF} | \exp(-T) H \exp(T) | \Psi^{HF} \rangle$$

Los motivos por los que no se hace una optimización variacional de la función de onda coupled-cluster precisan de una discusión detallada de la teoría que escapa al objetivo de este resumen de métodos post-HF.

### **Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)**

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es un método que demuestra ser *muy eficiente* para describir la correlación electrónica, pero no es un método *ab-initio* (de

primeros principios), ya que la correlación y el intercambio se representan por medio de funcionales empíricos que no fueron derivados de una teoría exacta. Por medio de este método se obtiene la estructura electrónica (y cualquier propiedad) para un sistema de núcleos y electrones.

La idea original fue postulada por Thomas y Fermi para un gas de electrones, pero debido a su inexactitud para tratar átomos y moléculas, no fue empleada hasta la década del 60, en que Hohenberg y Kohn demostraron dos teoremas, uno de existencia y otro de unicidad, que valida el método.

El sistema de muchos electrones se caracteriza por un Hamiltoniano no relativista (en los últimos años han aparecido funcionales que tienen en cuenta efectos relativistas) independiente del tiempo:

$$H = T + V + W$$

que está particionado en operadores de energía cinética ( $T$ ), potencial de una partícula ( $V$ ) y potencial de dos partículas ( $W$ ), y que se escribe en la forma

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \int d^3r \psi_i^+(r) \nabla^2 \psi_i(r) + \sum_i \int d^3r \psi_i^+(r) v(r) \psi_i(r) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int d^3r \int d^3r' \psi_i^+(r) \psi_j^+(r') w(r, r') \psi_j(r') \psi_i(r)$$

El primer teorema establece que para cada potencial  $V$ , determinado a menos de una constante aditiva, existe un estado fundamental  $\phi$ , y para cada estado fundamental corresponde una densidad electrónica  $\rho$ .

$$\rho(x_1) = \langle \phi | \sum_i \Psi_i^+(r) \Psi_i(r) | \phi \rangle = N \int dx_2 \int dx_3 \cdots \int dx_N \phi^*(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_N) \phi(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_N)$$

La energía puede considerarse entonces como un *funcional de la densidad*,  $E_0 = E_0[\rho_0]$ . Al estado fundamental exacto corresponde entonces una densidad  $\rho_0$ , y una energía  $E_0$ , exactas. Hohenberg y Kohn demostraron un teorema variacional por el cual, a cada densidad  $\rho'$ , tal que  $\int \rho'(r) dr = N$  y  $\rho'(r) \geq 0$ , en todo el espacio, corresponde una energía que es un límite superior para la energía exacta del estado fundamental,  $E[\rho'] \geq E_0$ . Las diferentes contribuciones a la energía se separan de la siguiente manera:

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



donde  $V_{ne}$  corresponde a la interacción electrón-núcleos (término de 1 partícula),  $V_{ee}$  a la interacción electrón-electrón. El segundo teorema establece la unicidad de la solución buscada. Sin embargo, Hohenberg y Kohn no establecieron cuál es la manera de encontrar la forma funcional de  $E_0$

Dado que toda la información sobre el estado fundamental está presente en su densidad  $\rho_0$ , Hohenberg y Kohn reformularon el principio de Raleigh-Ritz en términos de la densidad  $\rho(r)$ . Dada una función de onda  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ ,

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

donde se está considerando que para cada potencial  $V$ , existe una densidad asociada,  $\rho$ . Ya que el potencia externo  $V$ , está fijado, el último término de la ecuación precedente es un funcional de la densidad,  $F[\rho(r)]$ . Por lo tanto, para un dado potencial,  $V$ , se cumple:

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

y para el estado fundamental

$$E_0 \leq E_v[\rho(r)]$$

Para propósitos prácticos conviene particionar  $F[\rho(r)]$ , separando la contribución de integral de Coulomb:

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

lo cual define  $G$ , llamada contribución de *intercambio y correlación*. Diferentes formas para  $G$ , con o sin gradientes, con o sin correlación, definen diferentes funcionales, que partiendo del modelo de Thomas Fermi para un gas de electrones no interactuantes, establecen diversos refinamientos. Hallar el  $G$  exacto haría de DFT una teoría de primeros principios.

En 1968 Khon y Sham encontraron la manera de representar un funcional de la energía cinética que permite obtener la densidad y la energía electrónica total en un sistema de electrones interactuantes, y emplear, a partir de aquí, la nueva metodología DFT para cálculos de estructura electrónica. La importancia de esta teoría, se vio reflejada en el otorgamiento del premio Nóbel al profesor Khon en 1998.

La aproximación de Khon-Sham considera un sistema de referencia ficticio compuesto por electrones no interactuantes, y cuya densidad,  $\rho$ , es igual a la densidad verdadera,  $\rho_0$ . Por lo tanto, el potencial externo correspondiente a los electrones no interactuantes,

debe ser tal que reproduzca la misma densidad electrónica,  $\rho$ , correspondiente a los  $N$  electrones interactuantes sometidos al potencial  $V$ . Siguiendo los pasos que llevan a la aproximación de Hartree-Fock, se escribe el Hamiltoniano de este sistema y se expande la función de onda como un determinante de Slater, por lo tanto la densidad electrónica,  $\rho_s$ , es:

$$\rho_s = \sum_i^N |\chi_i^{KS}|^2$$

Las funciones  $\chi_i^{KS}$  se llaman orbitales de Khon-Sham, por analogía con los spin orbitales canónicos de Hartree-Fock.

Llamando  $\Delta T$  a la diferencia de energía entre la energía cinética verdadera y la del modelo ficticio ( $T_s$ ), y  $\Delta V_{ee}$  a la parte no clásica de la interacción entre electrones, se define el funcional de intercambio correlación  $E_{xc}[\rho]$  como suma de ambas cantidades:

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$$

$$\Delta V_{ee} = V_{ee} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

Finalmente, la forma funcional de la energía puede escribirse como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

Ahora el procedimiento es idéntico al de Hartree-Fock, y se busca minimizar  $E[\rho]$ . La contribución  $E_{xc}[\rho]$  es desconocida, y se emplean diferentes propuestas conocidas como FUNCIONALES DE INTERCAMBIO Y CORRELACION. Si este término se conociese en forma exacta, la teoría sería exacta. **Es importante notar que la existencia de  $E_{xc}[\rho]$  permite evaluar sistemas extendidos, incluyendo la correlación, y de allí la importancia del esfuerzo en encontrar el  $E_{xc}[\rho]$  exacto.**

En las últimas décadas se han postulado distintas expresiones aproximadas para estimar  $E_{xc}[\rho]$ . La primera de ellas, LDA (Local Density Approximation), se basa en suponer que la densidad de energía de intercambio y correlación es idéntica a la de un gas uniforme. Sólo da resultados razonables para superficies de energía potencial. La aproximación LDA es muy pobre, pero fue la primera que se usó en cálculos de energía electrónica en sistemas extendidos. Recién hoy día, con la aparición de supercomputadoras, existe la posibilidad de emplear funcionales más sofisticados para representar estos sistemas.

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 Approximation). Las contribuciones de intercambio y correlación se pueden modelar separadamente, tal que  $E_{xc} = E_x + E_c$ , y así se pueden combinar diferentes funcionales de intercambio (por ejemplo el de Becke (B), el de Perdew, Burke y Ernserhof (PBE)) con el funcional de correlación de Lee, Yuong y Parr (LYP), y de Perdew (P86).

El tratamiento Hartree-Fock incorpora el intercambio exacto, por lo cual también fue incorporado a los métodos DFT, en los funcionales llamados híbridos, en los que la correlación se representa por funcionales GGA. El híbrido que ha dado mejores resultados es B3LYP. Actualmente los métodos más confiables son B3LYP, y BVWN, este último con el funcional de correlación propuesto por Vosko, Wilk y Nussair.

## **Bibliografía**

- *Molecular electronic-structure theory*, T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen; Wiley & Sons, New York, 2000.
- *Density Functional Theory: an approach to the quantum many-body problem.*, R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Springer-Verlag, 1990.
- T. Helgaker, P. Jørgensen, in *The variation method in Computational Molecular Physics*, Plenum, 1992, p. 353.
- S. P. A. Sauer, in *Molecular Electromagnetism A Computational Chemistry Approach*, Oxford University Press, 2011.
- P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 113 (1965).
- S. H. Vosko, L. Nussair Wilk, M. Can, *J. Phys.*, **58**, 1200 (1998); C. Lee, W. Yang, R. Parr, *Phys. Rev. B.*, **37**, 785 (1988).

-A. D. Becke, *Phys. Rev.*, **A38**, 3098 (1988); *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).