

METODOS

POST HARTREE FOCK

Deficiencias en HF

- OZONO

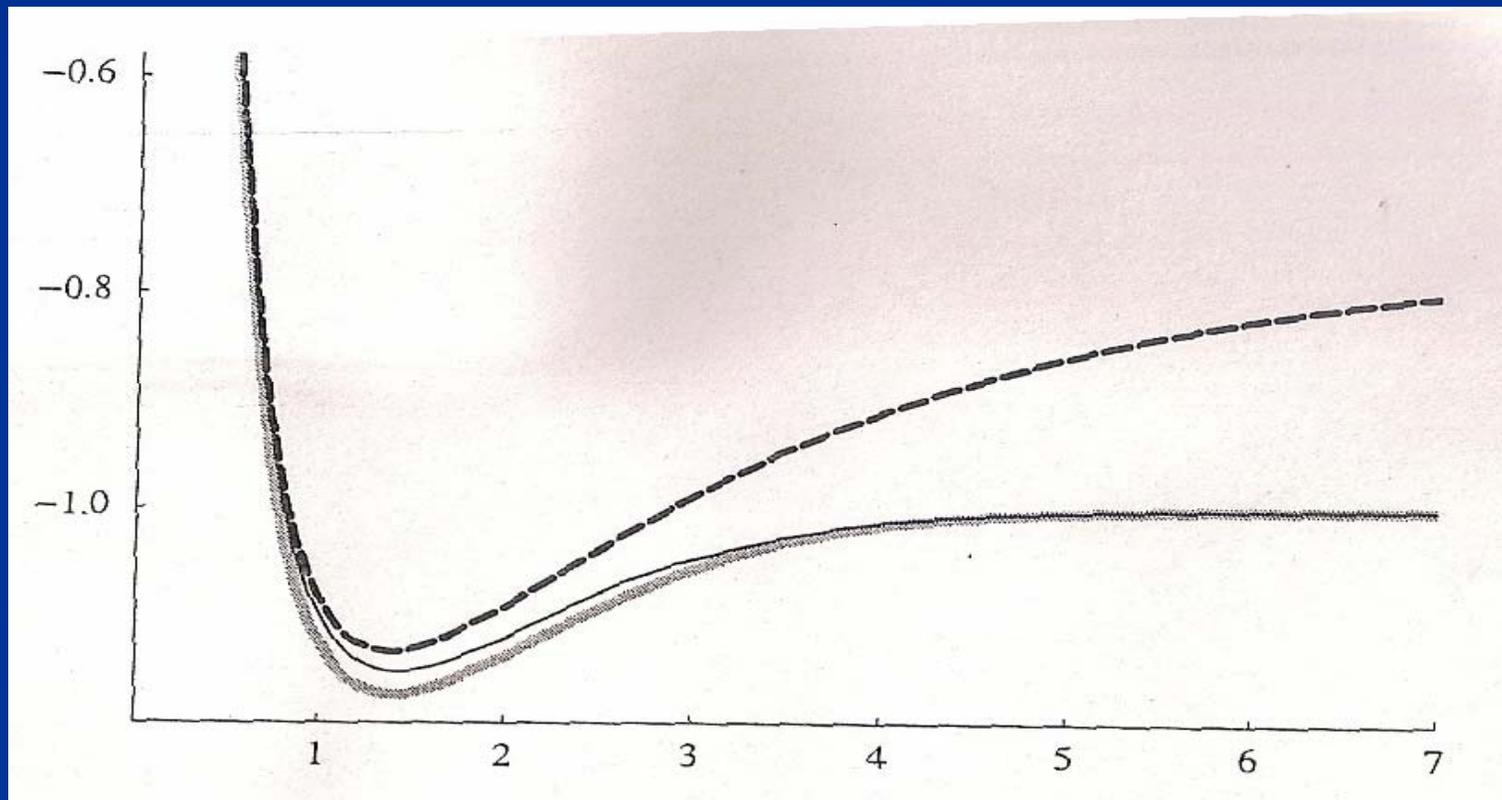
- Disociación en la molécula de N₂



- Transiciones prohibidas por violación de simetría
- Sistemas ionizados en atmósfera.

CONFIGURACION DE INTERACCIONES (CI)

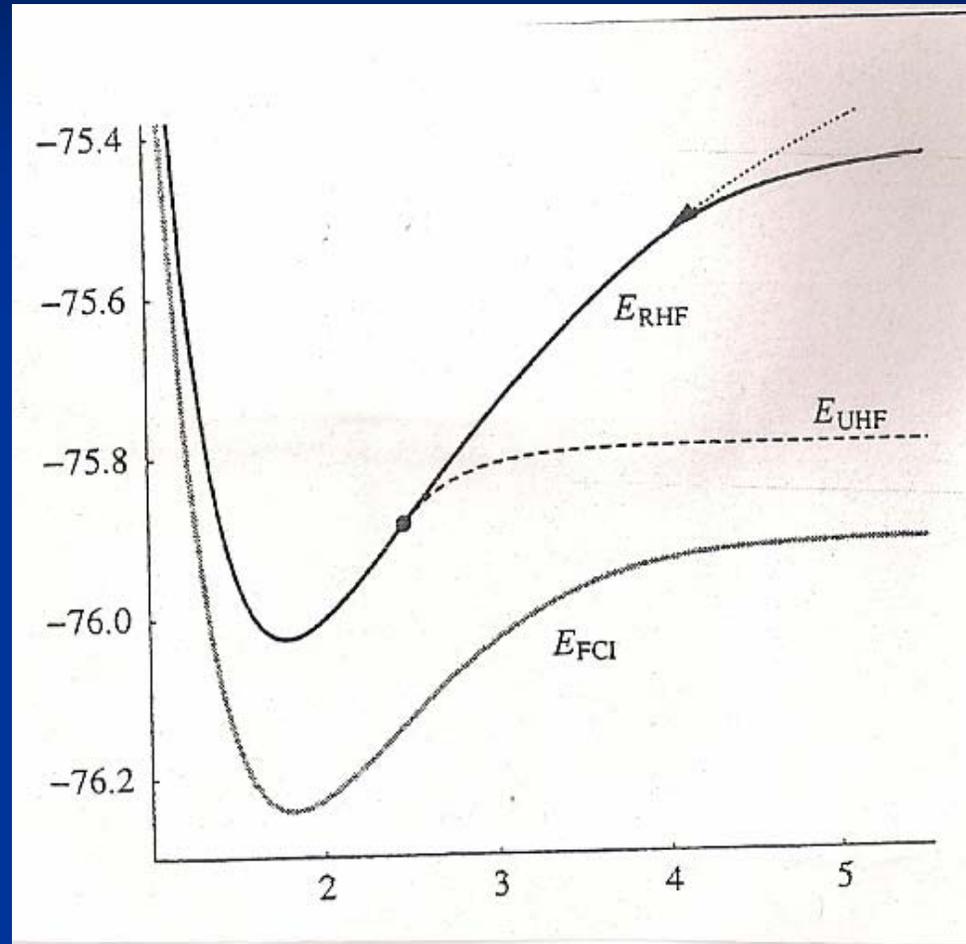
$$\Phi = |\Psi\rangle + \sum_S C_S |S\rangle + \sum_D C_D |D\rangle + \sum_T C_T |T\rangle + \dots$$



- RHF
- UHF
- ... FCI

Disociación de H_2 en función de la distancia interatómica (en ua). Base aug-cc-pcVQZ

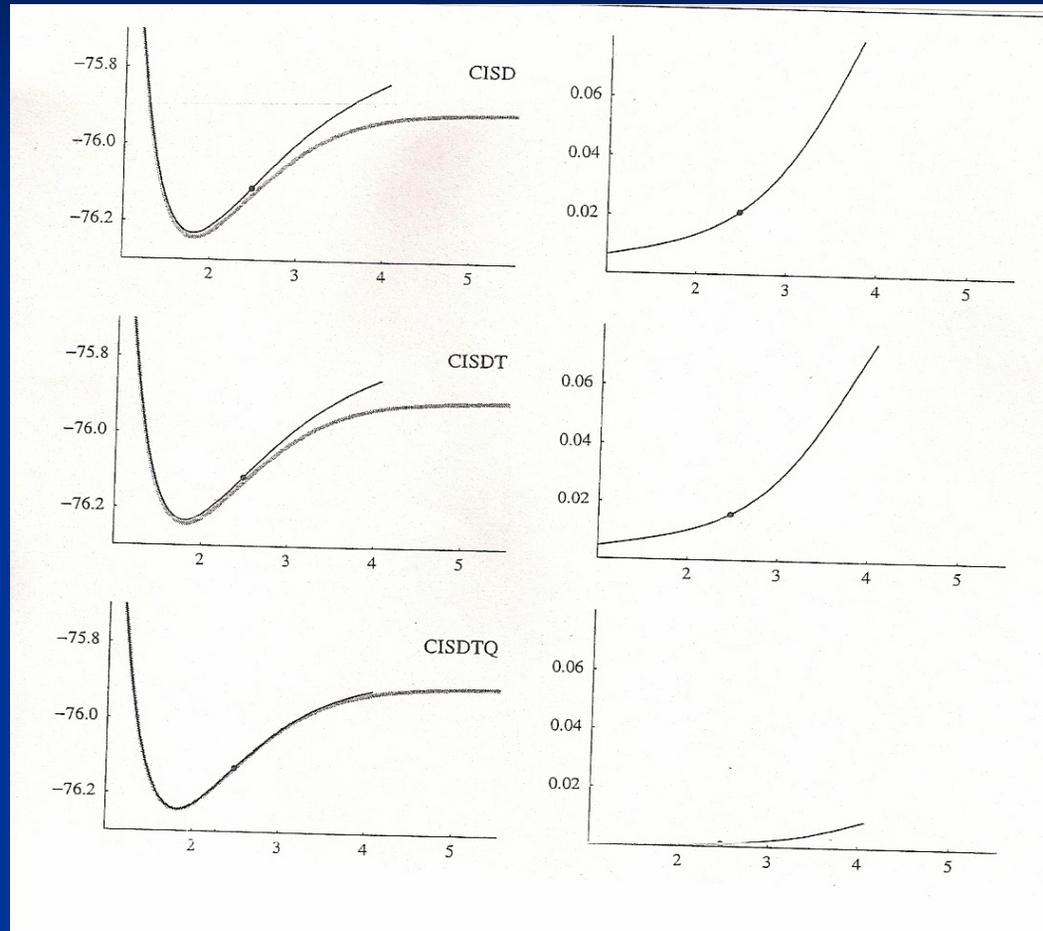
CI



Disociación de H_2O 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: $E(\text{FCI}) - E(\text{CI})$



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

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**

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

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

C_i “peso” de cada configuración.

$U(k)$ realiza transformaciones unitarias entre los orbitales ($|k\rangle$)

CAS

- Optimización simultánea de C_i y OMs
(problema no lineal y muy difícil)
- MCSCF \rightarrow CAS

Ejemplo : sistema 12-14 electrones

-espacio **no-activo**: OMs doblemente ocupados

50-100 orbitales congelados



-espacio **activo**: ocupados o vacantes 10-20

-espacio **secundario**: vacantes

Las configuraciones CAS involucran OMs de espacio activo y secundario

$H = H^{(0)} + U$ *Método de perturbaciones de Møller Plesset*

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

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

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

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

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

$$\langle \varphi_i^{(m)} | \varphi_i^{(n)} \rangle = 0$$

Desarrollo perturbativo

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

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

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

$$E_i^{(0)} = \langle \varphi_i^{(0)} | H^{(0)} | \varphi_i^{(0)} \rangle$$

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

$$E_i^{(2)} = \langle \varphi_i^{(0)} | U | \varphi_i^{(1)} \rangle$$

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

$$\varphi_i^{(1)} = \sum_{k=0}^{\infty} C_k^1 \varphi_k^{(0)}$$

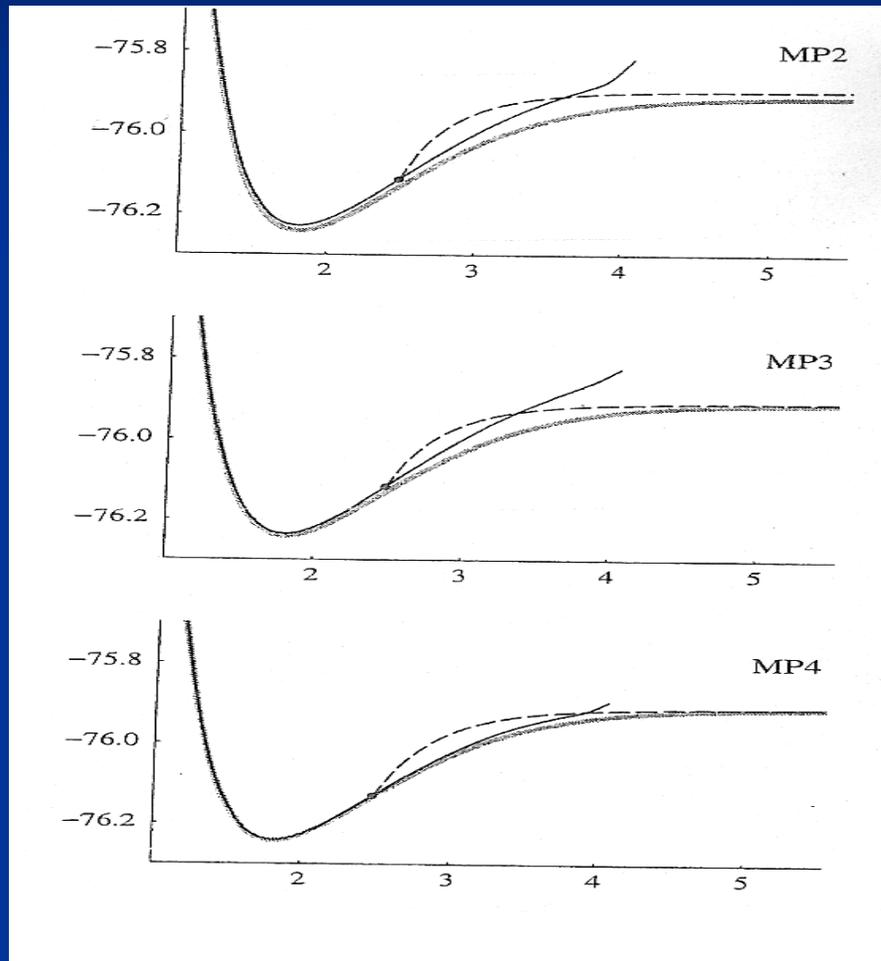
$$\langle \varphi_k^{(0)} | \varphi_i^{(1)} \rangle = C_k^1$$

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

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



----- U-MP_n
———— R-MP_n
———— FCI

La función de onda MP_n
no es variacional.

U-MP_n no es apropiada
en disociación

Método Coupled-Cluster (CC)

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

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

- $|CC\rangle$, es equivalente a la FCI si se incluyen todas las excitaciones.

$|CC\rangle$ dobles

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

Formas de generar cuádruples

i)

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

ii)

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

- No es variacional. Es consistente de tamaño

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 , **existe** un estado fundamental, y para cada estado fundamental una densidad electrónica, ρ .
- Teorema 2: teorema variacional por el cual para cada densidad ρ' , tal que $\int \rho'(r) dr = N$ y $\rho'(r) \geq 0$, en todo el espacio, existe una única energía, límite superior para la energía exacta del estado fundamental, $E[\rho'] \geq E_0$. **Unicidad** de la solución $E[\rho_0]$

$$H = T + V + W$$

T: energía cinética

V: potencial de 1 partícula

W: potencial de 2 partículas.

DFT -Energía como “funcional” de la densidad.

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

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

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

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

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

■ $F[\rho]$: funcional de la densidad, y se verifica:

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

Separación de la interacción de Coulomb de la de “intercambio-correlación”

- Cada elección E_{xc} corresponde a un FUNCIONAL DENSIDAD

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

- Hallar el E_{xc} 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 Approximation).
- Métodos más confiables: B3LYP y VWN.

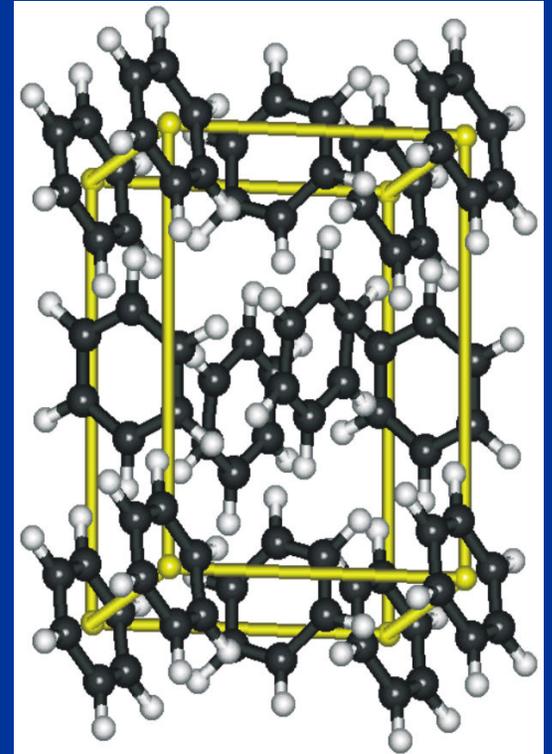
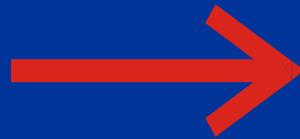
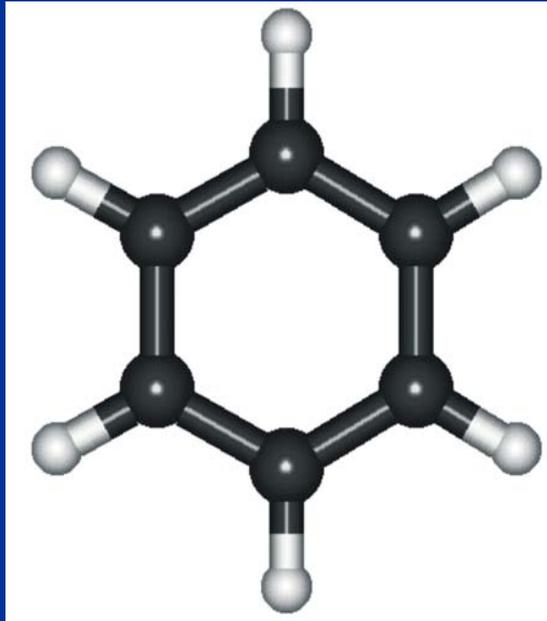
Energies in hartrees

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 | -7.979513 | -7.980868 | -7.981340 | -7.981478 | -7.985436 | -7.985790 |
| density functional | BLYP | -7.944770 | -8.012129 | -8.012129 | -8.065173 | -8.066134 | -8.066543 | -8.066825 | -8.069773 | -8.070075 |
| | B1B95 | -7.942435 | -8.008920 | -8.008920 | -8.060675 | -8.061631 | dnf | -8.062234 | -8.065695 | -8.065951 |
| | B3LYP | -7.962376 | -8.028641 | -8.028641 | -8.080900 | -8.081923 | -8.082356 | -8.082585 | -8.085923 | -8.086233 |
| | B3LYPultrafine | | | | | -8.081921 | | | | |
| | B3PW91 | -7.952093 | -8.017893 | -8.017893 | -8.069244 | -8.070284 | -8.070646 | -8.070855 | -8.074256 | -8.074503 |
| | mPW1PW91 | -7.948315 | -8.013359 | -8.013842 | -8.065164 | -8.065822 | -8.066179 | -8.066391 | -8.069830 | -8.070532 |
| | PBEPBE | -7.921148 | -7.987757 | -7.987757 | -8.039528 | -8.040527 | -8.040850 | -8.041120 | -8.044266 | -8.044507 |
| | PBEPBEultrafine | | | | | -8.040526 | | | | |
| Moller Plesset perturbation | MP2FC | -7.875475 | -7.942468 | -7.942468 | -7.991982 | -7.995959 | -8.001609 | -8.001807 | -8.001322 | -8.008566 |
| | MP2FU | | -7.942735 | | | -7.996511 | -8.002197 | -8.002460 | -8.014314 | -8.021733 |
| | MP3 | | | | | -8.000230 | | | | |
| | MP4 | | -7.947721 | | | -8.001712 | | | -8.007367 | |
| Configuration interaction | CID | | | | | -8.002149 | | | -8.007920 | |
| | CISD | | -7.949085 | | | -8.002943 | -8.008436 | | | |
| Quadratic configuration interaction | QCISD | | -7.949085 | | | -8.002943 | -8.008436 | -8.008647 | -8.008540 | -8.016485 |
| | QCISD(T) | | | | | -8.002943 | -8.008435 | -8.008646 | -8.008539 | |
| Coupled Cluster | CCD | | -7.948252 | | | -8.002149 | -8.007894 | -8.008111 | -8.007921 | |
| | CCSD | | | | | -8.002943 | -8.008435 | -8.008646 | -8.008539 | |
| | CCSD(T) | | | | | -8.002943 | -8.008435 | -8.008646 | -8.008539 | |
| | CCSD(T)=FULL | | | | | -8.003497 | | | | |

APPLICATION

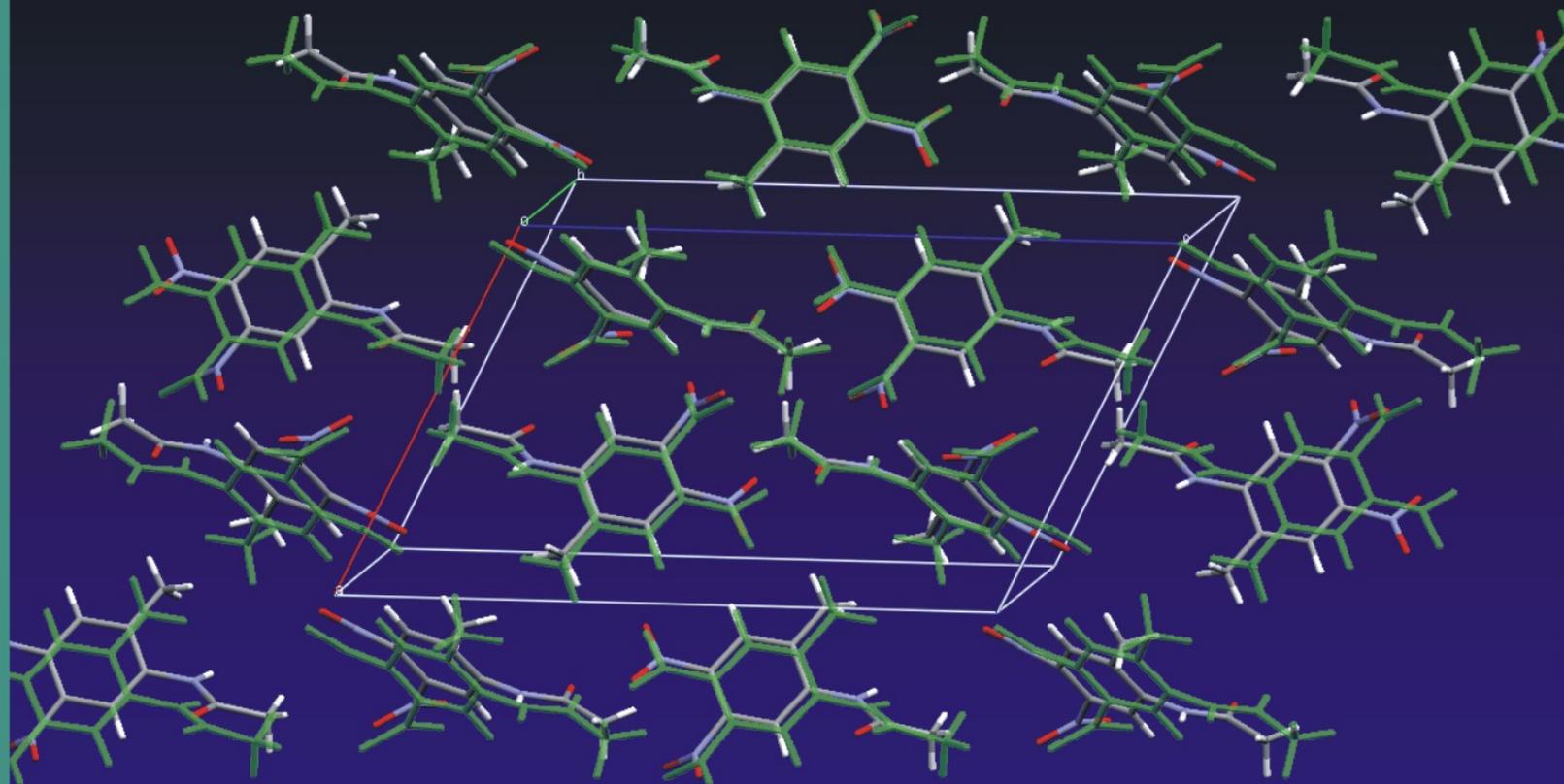
➤ Pharmaceutical design



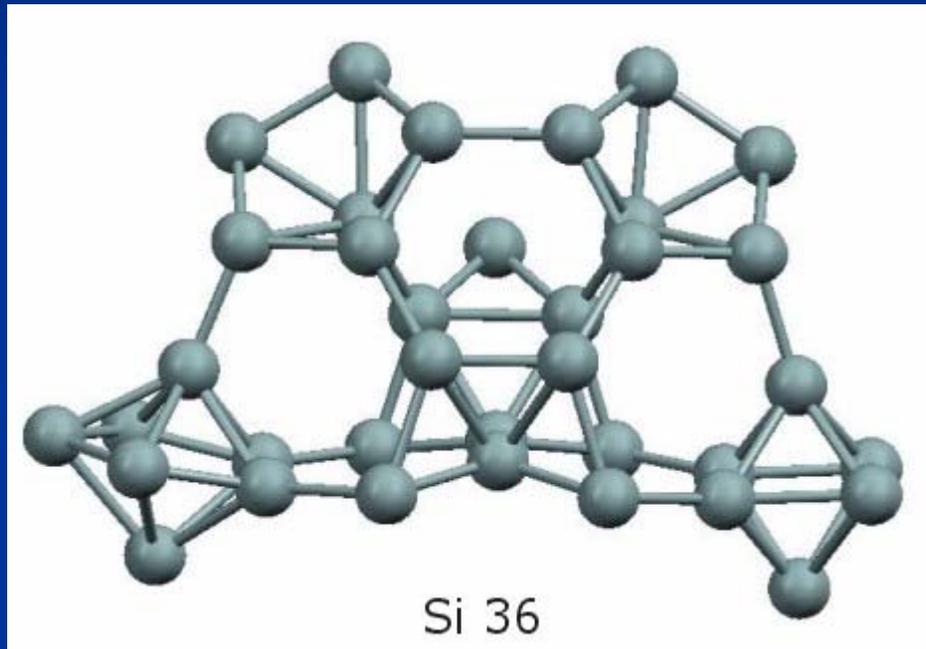
➤ Polymorphism

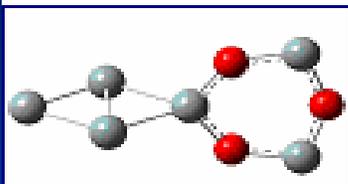
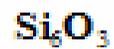
➤ Application in materials.

Molecule III: Experimental vs. Predicted structure

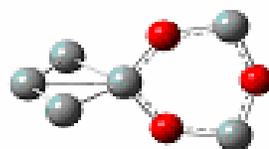


Si₃₆

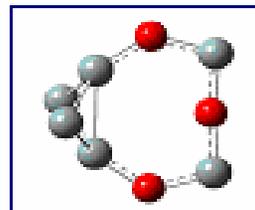




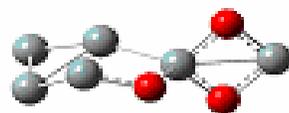
(a) 0.000



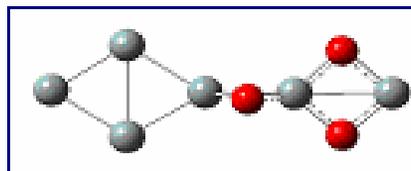
(b) 1.102



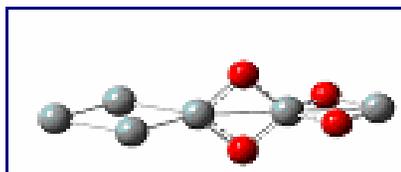
(c) 1.173



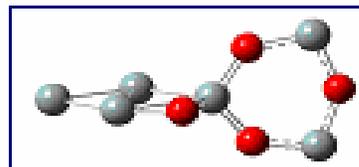
(d) 1.203



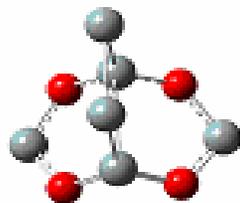
(e) 1.438



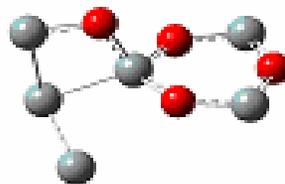
(a) 0.000



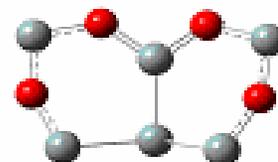
(b) 0.396



(c) 0.613



(d) 0.664



(e) 0.781

$$E = -\bar{\mu}_N \cdot \bar{B}_0 = -\mu_{Nz} B_0$$

$$H = -\mu_{Nz} B_0 = -\gamma_N I_{Nz} B_0 \hbar$$

$$\Rightarrow h\nu = \gamma_N B_0 \hbar$$

$$\bar{B}_{efectivo}(\bar{r}_N) = \bar{B}_0 + \bar{B}_{ind}(\bar{r}_N) = (1 - \bar{\sigma}_N) \bar{B}_0$$

$$\Rightarrow h\nu = \gamma_N B_0 \hbar (1 - \sigma_N)$$

Constante de apantallamiento del núcleo

N

$$\sigma_N = \frac{1}{3}(\sigma_{N_{xx}} + \sigma_{N_{yy}} + \sigma_{N_{zz}})$$

$$\sigma_N = 1 - \frac{h\nu_N}{\gamma_N B_0}$$

Corrimiento químico del núcleo N

$$\delta_N = \frac{\nu_N - \nu_{ref}}{\nu_0} 10^6$$

$$\delta_N = (\sigma_{ref} - \sigma_N) 10^6$$

Cálculo Mecánico-cuántico

$$\sigma_{N_{\alpha\beta}} = \frac{\partial^2 E(\mu_N, B)}{\partial \mu_{N_\alpha} \partial B_\beta}$$

Estructura hiperfina

Momento de spin nuclear \mathbf{I}

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}.$$

$$H_{\text{hf}} = \left(\frac{\mu_0 g_e \gamma_e \gamma_N}{4\pi r^3} \right) \left(\mathbf{s} \cdot \mathbf{I} - \frac{3(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{r} \cdot \mathbf{I})}{r^2} \right)$$

Interacción
entre momentos
magnéticos

$$H_{\text{hf}} = -\frac{2}{3} g_e \gamma_e \gamma_N \mu_0 \delta(\mathbf{r}_N) \mathbf{s} \cdot \mathbf{I}$$

Contacto de
Fermi

Acoplamiento entre
spines nucleares

$$H^{(\text{spin})} = J \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_B$$

Propiedades moleculares respuesta

$$\begin{aligned}
 W_a = & W_a^{(0)} - \mu_\alpha E_\alpha - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} E_\alpha E_\beta + \dots - \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta} B_\alpha B_\beta + \dots \\
 & - (\delta_{\alpha\beta} - \sigma_{\alpha\beta}^I) \mu_{I\alpha} B_\beta + \dots - \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta\gamma} B_\alpha B_\beta E_\gamma + \\
 & \dots \sigma_{\alpha\beta\gamma}^I \mu_{I\alpha} B_\beta E_\gamma + \dots \\
 & - \frac{1}{4} \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} B_\alpha B_\beta E_\gamma E_\delta + \dots + \frac{1}{2} \sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I \mu_{I\alpha} B_\beta E_\gamma E_\delta + \dots \\
 & - \frac{1}{24} X_{\alpha\beta\gamma\delta} B_\alpha B_\beta B_\gamma B_\delta + \dots + \frac{1}{6} \Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I \mu_{I\alpha} B_\beta B_\gamma B_\delta + \dots
 \end{aligned}$$



$$\chi_{\alpha\beta} = - \frac{\partial^2 W_a}{\partial B_\alpha \partial B_\beta}$$

$$X_{\alpha\beta\gamma\delta} = - \frac{\partial^4 W_a}{\partial B_\alpha \partial B_\beta \partial B_\gamma \partial B_\delta}$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^I = \frac{\partial^2 W_a}{\partial \mu_{I\alpha} \partial B_\beta} + \delta_{\alpha\beta}$$

$$\Sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^I = \frac{\partial^4 W_a}{\partial \mu_{I\alpha} \partial B_\beta \partial B_\gamma \partial B_\delta}$$

Efectos relativistas

- Gases nobles
- Color dorado del oro
- Estructura cristalina del mercurio en estado sólido.
- En una batería ácida 1.7 de cada 2.1 volt, se debe a efectos relativista.
- DCB : hamiltoniano Dirac-Coulomb-Breit
- Efectos relativistas en distancias interatómicas.
(6to período :Cs-Rn)