

00362



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

INSTITUTO DE FÍSICA

10

CONSTRUCCIÓN DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA DE
UNA MOLÉCULA A PARTIR DE SUS FRAGMENTOS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA



LIC. EN FÍS. JUAN ANTONIO MONDRAGÓN SÁNCHEZ



posgrado en ciencias físicas
u n a m

ASESOR: DR. RUBÉN SANTAMARÍA ORTIZ

MÉXICO, D.F.

JUNIO DE 2001

294506



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Resumen.

Para determinar la energía y las propiedades electrónicas de una molécula se requiere formalmente resolver la ecuación de Schrödinger para la parte electrónica asociada a tal sistema. Desafortunadamente, las interacciones que se dan entre los electrones impiden encontrar una solución exacta. Hasta la fecha se han desarrollado una gran cantidad de métodos cuánticos que permiten determinar una función de onda aproximada. Estos dan excelentes resultados para moléculas con decenas de átomos. Sin embargo, para moléculas con cientos e incluso miles átomos existen problemas de índole práctico que hacen su aplicación sumamente difícil. Una alternativa es la *teoría de funcionales de la densidad (TFD)* donde la densidad electrónica juega el papel de variable básica y contiene toda la información física. No obstante, en esta teoría es necesario llevar a cabo un proceso denominado *autoconsistente* para obtener la densidad electrónica. Tal proceso demanda una cantidad enorme de tiempo de CPU y aún cuando existen métodos alternativos para evitar el proceso autoconsistente en su mayoría involucran reemplazar el hamiltoniano electrónico por un hamiltoniano semiempírico, lo cual representa una pérdida de precisión.

En esta tesis proponemos un método nuevo denominado *método de la densidad electrónica virtual* que permite hallar la densidad electrónica y la energía evitando el proceso autoconsistente de toda la molécula, sin modificar el hamiltoniano electrónico. La estrategia básica del método es partir la molécula en pequeños fragmentos utilizando criterios de los cuales hablaremos en la sección 3.2. Después de hacer un cálculo de la *TFD* en cada fragmento, utilizaremos estos resultados (secciones 3.3. y 3.4) para construir un modelo de la densidad electrónica y de la energía cinética para toda la molécula. En el Capítulo 4 calculamos la energía de ácidos nucleicos y C_{60} para comparar los resultados entre nuestro método y la *TFD* tradicional. Las desviaciones entre las energías totales y sus componentes son muy pequeñas respecto de las obtenidas utilizando la *TFD*. Además, comparando las energías relativas entre dos conformaciones moleculares, una de equilibrio y otra deformada, utilizando la *TFD* y nuestro método, observamos diferencias de menos de 3 kcal / mol, predicción que es mejor que cualquier resultado semiempírico. Tales desviaciones se encuentran dentro del rango de error propio de la *TFD*. Para moléculas de estos tamaños (excepto C_{60}) los tiempos de CPU que se obtienen con *VEDA* son de al menos la mitad de los tiempos que tarda un cálculo de la *TFD-KS*.

Índice

1. Introducción	1
2. Teoría de Funcionales de la Densidad	6
2.1 Antecedentes Históricos	6
2.2 La Aproximación de Born-Oppenheimer	7
2.3 Teoremas de Kohn y Hohenberg	9
2.4 Ecuaciones de Kohn y Sham	11
2.5 Conjuntos de Funciones Base	15
2.6 Funcionales de Intercambio y Correlación	18
2.7 Integración Numérica	20
2.8 Conclusiones	24
3. El método de la Densidad Electrónica Virtual	26
3.1 Modelos para la Densidad Electrónica	26
3.2 Criterios de Fragmentación	30
3.3 Escalamiento de la Densidad Electrónica	33
3.4 Implementación del Método VEDA en el esquema de Kohn y Sham	35
3.5 Construcción de la matriz de coeficientes moleculares	37
3.6 La Función de Onda Virtual	44

3.7 Conclusiones	44
4. Cálculos en Moléculas	46
4.1 Adenina	46
4.2 Guanina	49
4.3 Hipoxantina	51
4.4 Citosina	53
4.5 Timina	55
4.6 Fullerenos C_{60}	57
4.7 Tiempos de CPU	60
4.8 Conclusiones	60
Apéndice A. Teoría de Funcionales.....	62
Apéndice B. Demostración de los Teoremas de Hohenberg y Kohn.....	64
Apéndice C. Demostración de las Ecuaciones de Kohn y Sham.....	69
Apéndice D. Principales Funcionales de Intercambio y Correlación.....	77
Apéndice E. Integración Analítica de Gaussianas	81
Referencias	88

Capítulo 1

Introducción

⋮

Para determinar la energía y las propiedades físicas de una molécula se requiere formalmente resolver la ecuación de Schrödinger asociada a tal sistema. Desafortunadamente, las interacciones que se dan entre los núcleos y electrones impiden encontrar una solución exacta. De aquí la necesidad de realizar aproximaciones. La primera es la *aproximación de Born-Oppenheimer* [1] que considera la gran diferencia de masas que existe entre el electrón y el núcleo. Ya que el núcleo es miles de veces más masivo que el electrón, es de esperarse que se mueva muy lentamente respecto a los electrones. Por lo tanto, podemos pensar que los electrones en una molécula se mueven en un campo de núcleos fijos. De esta manera, pueden separarse el movimiento nuclear del electrónico obteniendo dos ecuaciones. La ecuación para la parte nuclear no será de nuestro interés en esta tesis. El objetivo central será la solución de la ecuación electrónica. Aún con esta aproximación, la ecuación de Schrödinger para la parte electrónica resulta sumamente difícil de resolver en forma exacta. Hasta la fecha se han desarrollado una gran cantidad de métodos que permiten una solución aproximada. Uno de los primeros fue el método de *Hartree - Fock* [2] que considera a cada electrón moviéndose en el campo promedio producido por los electrones restantes. Así, podemos obtener funciones de onda que se pueden representar por un sólo determinante. Métodos más sofisticados como *Configuración de Interacciones* [3, 4], permiten obtener funciones de onda que son una combinación lineal de determinantes y dan resultados más precisos. Para moléculas suficientemente pequeñas (con apenas una decena de átomos) todos estos métodos dan resultados excelentes [5]. No obstante, para moléculas más grandes (con cientos de átomos) existen problemas de índole práctico que dificultan enormemente su aplicación. Cada método tiene un tamaño crítico más allá del cual llega a ser poco práctico o simplemente imposible de aplicar [6]. Una mejora de los aspectos técnicos sólo puede aumentar el tamaño crítico en forma modesta. Aún cuando puedan aplicarse estos métodos, los cálculos resultan ser sumamente costosos, tanto en memoria como en tiempo de CPU y en un futuro próximo no se observa un desarrollo tal de las computadoras que permitan extender su dominio aplicación a moléculas gigantes (con miles de átomos). La solución de este problema es requerida especialmente en la simulación de materiales y sistemas biológicos, como moléculas orgánicas, oligonucleótidos de ADN ó ARN, proteínas, péptidos, ya sea en el vacío o con ambientes explícitos, pues las moléculas que intervienen en estos procesos son de tamaño enorme, conteniendo miles de átomos.

En la actualidad las moléculas biológicas son estudiadas, en gran medida, a través de cálculos de *mecánica molecular* [7,8]. Este método resuelve la segunda ley de Newton para núcleos atómicos utilizando potenciales de interacción diseñados especialmente para cada tipo de molécula. Los parámetros del potencial se ajustan por medio de datos experimentales. Con el método se pueden estudiar muchos fenómenos que requieren el conocimiento de la estructura, como la predicción de geometrías, energías moleculares, propiedades termodinámicas, entre otras. El método tiene la ventaja de resultar relativamente económico en uso de memoria y tiempo de CPU, pero no se pueden medir propiedades que dependen de los electrones, pues no son tomados en cuenta en el problema. Además, resultados mucho más precisos requieren del uso de otras herramientas. Una alternativa son los *métodos semiempíricos* [9, 10]. Estos métodos tienen la característica de reemplazar las integrales que representan la interacción coulombiana entre electrones por parámetros ajustados al experimento. Aunque estos métodos resultan ser rápidos, suelen ser poco precisos y la selección de parámetros para cada sistema de estudio limita su aplicación.

Una estrategia intermedia (en términos de precisión, rapidez y viabilidad) entre los métodos basados en la función de onda y los métodos convencionales para estudiar moléculas biológicas, resulta ser la *teoría de funcionales de la densidad (TFD)* [11, 12]. A diferencia de los métodos basados en la función de onda, en la *TFD* la densidad electrónica juega el papel de variable básica y contiene toda la información física. El esquema de *Kohn y Sham* [12, 13] representa una aplicación práctica de la *TFD* para cualquier tipo de sistema. La solución de las ecuaciones correspondientes (ecuaciones de *Kohn y Sham*) permiten hallar la energía y la densidad electrónica del estado base de un sistema. El conocimiento de esta última es suficiente para determinar todas las propiedades físicas. La *TFD* proporciona una manera eficiente y precisa de calcular las propiedades moleculares. Sin embargo, en la realidad los cálculos son dominados fuertemente por un factor, el tamaño de la molécula, que puede caracterizarse de la siguiente manera. Formalmente la densidad electrónica es el cuadrado de una función de onda, que puede desarrollarse en términos de funciones base. En general, se selecciona un conjunto de N funciones bases centradas en los átomos de la molécula y esta cantidad N caracteriza qué tan grande es la molécula. En la *TFD* los tiempos de CPU escalan como N^3 . Por lo tanto, para una molécula gigante N^3 resulta ser enorme. Así, para poder realizar cálculos en moléculas biológicas es necesario acortar los tiempos de cómputo tratando que los cálculos escalen como N . En la *TFD* la evaluación de la energía total requiere hallar la contribución de dos términos que demandan mucho tiempo de CPU. La energía coulombiana clásica J y la energía de intercambio y correlación E_{xc} (parte cuántica de la energía coulombiana). Para evaluar en forma más rápida J y E_{xc} es posible utilizar un conjunto de técnicas de integración numérica y analítica denominadas *escalamiento lineal*

(*EsL*) [14, 15]. Además, en la *TFD* es necesario llevar a cabo un proceso autoconsistente (*PAC*) para obtener la densidad electrónica. Como este proceso escala como N^3 , el uso de las técnicas de *EsL* (que escala como N), requiere de aproximaciones adicionales para evitar el *PAC*. En efecto, el *PAC* representa el mayor obstáculo a vencer para poder utilizar la *TFD* en forma eficiente en cálculos de moléculas gigantes [16].

Denominemos métodos de *EsL* a las técnicas de *EsL* que evitan o simplifican el *PAC*. Tales métodos hacen uso del principio de *localidad* [17]. Para explicar su significado consideremos que $F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_m)$ representa una propiedad estática de un sistema bajo potencial externo $V(\mathbf{r})$ que depende de m coordenadas, todas restringidas a un volumen ω cuya dimensión lineal es $\sim \lambda$, la longitud de onda de Broglie del estado base del sistema. Denotemos por $\bar{\mathbf{r}}$ el centro de masa, $\bar{\mathbf{r}} = m^{-1} \sum_1^m \mathbf{r}_i$, entonces un cambio del potencial externo $\Delta V(\mathbf{r}')$, no importa que tan grande sea, tendrá un *pequeño efecto* en F , con tal de que $\Delta V(\mathbf{r}')$ este limitado a una región distante, en el sentido de que para toda \mathbf{r}' , $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \gg \lambda$. La localidad es válida para la matriz de densidad y por supuesto para la densidad electrónica que se define en términos de sus elementos diagonales (ver apéndice C). Es por esta razón que los métodos de *EsL* utilizan la matriz de densidad como variable básica. De hecho, existen desde hace algún tiempo métodos que minimizan la matriz de densidad para obtener las propiedades físicas de un sistema [18 – 21]. No obstante, como la matriz de densidad escala como N^2 , no pueden utilizarse en cálculos con moléculas gigantes. Esto se logra en los métodos de *EsL* combinado el uso de la matriz de densidad con el principio de localidad. La diferencia esencial entre los métodos de *EsL* es si calculan por completo la matriz de densidad o simplemente su representación en términos de funciones base. No cualquier conjunto base es útil para este tipo de cálculos, se requiere de funciones base localizadas en el espacio. Esto se debe a que a través de estas funciones se maneja la localidad. En este caso es conveniente utilizar orbitales gaussianos (ver Ec. 2.5.11) u orbitales de Wannier [22], existe también una gran cantidad de investigaciones sobre el desarrollo de conjuntos base localizados. Entre los métodos más representativos de *EsL* tenemos (ver [23] para una revisión detallada):

1) El método de *Minimización de la Matriz de Densidad (MMD)* [24, 25]. En este método los elementos de matriz del operador de densidad son utilizados como los grados de libertad respecto a los cuales se minimiza la energía. En este proceso es necesario imponer dos condiciones: La idempotencia del operador de densidad, es decir $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ y la conservación del número de electrones. La primera condición se puede satisfacer utilizando $\hat{\rho}'$ de prueba de la forma $3\hat{\rho}'^2 - \hat{\rho}'^3$. La segunda condición puede ser manejada fácilmente formulando la teoría en términos del gran potencial, $\Omega = Tr [\hat{\rho}' (\hat{H} - \mu \hat{I})]$ donde μ es el potencial químico. Para alcanzar *EsL*, el método de *MMD* hace uso de la localidad de

los elementos de matriz de $\hat{\rho}$ fuera de la diagonal, es decir de $\hat{\rho}_{ij}$ ($i \neq j$). En este caso se define un radio de corte (Rc) tal que $\hat{\rho}_{ij} = 0$ si $R_{ij} > Rc$, donde R_{ij} es la distancia entre dos orbitales base i y j . La matriz de densidad del estado base se obtiene minimizando Ω respecto a $\hat{\rho}$.

2) El método de *Minimización de Orbitales (MO)* [26 – 28] resulta similar al método *MMD*, es decir, también se minimiza respecto al gran potencial, sólo que en este caso se trabaja con los elementos de matriz $\langle W_i | \hat{\rho} | W_j \rangle$ del operador de densidad. W_i representa las funciones de Wannier, las cuales son obtenidas minimizando un funcional de $\hat{H} - \mu \hat{I}$. El resultado final es el conocimiento de $\hat{\rho}$ representado en la base de funciones de Wannier.

3) El método de *Desarrollo del Operador de Fermi (DOF)* [29, 30]. Puesto que una de las operaciones básicas de una computadora es la multiplicación entre una matriz y un vector, una representación simple del operador de densidad $\hat{\rho}$ que requiere solamente esta operación es un polinomio, $\hat{\rho} \simeq c_0 \hat{I} + c_1 \hat{H} + c_2 \hat{H}^2 + \dots + c_m \hat{H}^m$, donde \hat{I} es el operador identidad. Desafortunadamente, un polinomio de grado alto es numéricamente inestable. Para evitar esta inestabilidad $\hat{\rho}$ se representa por medio de un polinomio de Tchebychev, $\hat{\rho} \simeq (c_0/2) \hat{I} + \sum_{j=1}^m c_j T_j(\hat{H})$. El objetivo del *DOF* es determinar cada uno de los coeficientes c_i del desarrollo utilizando la distribución de Fermi y técnicas de análisis numérico. También es posible una representación racional de la forma, $\hat{\rho} \simeq \sum_{\nu} w_{\nu} / (\hat{H} - z_{\nu})$, donde z_{ν} es una variable compleja. Los coeficientes w_{ν} pueden calcularse utilizando técnicas de integración de contorno. El *DOF* es la forma más directa de calcular la matriz de densidad y fue desarrollada en principio utilizando un hamiltoniano tight-binding [31].

Los métodos de *EsL* han tenido un gran desarrollo en lo últimos 5 años. Estos permiten tanto el cálculo de energías y propiedades físicas, como cálculos de dinámica molecular en biomoléculas [32], nanoestructuras de carbono [33] y cristales ó superficies [34]. En la actualidad, utilizando sólo métodos de *EsL* se pueden estudiar moléculas que contienen alrededor de 1,000 átomos. Así mismo, es posible combinar el uso de métodos de *EsL* con métodos *semiempíricos* para estudiar moléculas que contienen alrededor de 5,000 átomos. No obstante, para moléculas gigantes aún necesario el uso de *hamiltonianos semiempíricos* y en muchos casos es necesario hacer aproximaciones adicionales que resultan en muchos casos drásticas, obteniendo errores mucho más grandes que los propios de la *TFD*. Dos aplicaciones interesantes a un molécula de ADN se pueden hallar en [35] y [36]. En el primer caso se estudia un fragmento de ADN con 650 átomos utilizando sólo métodos de *EsL*. En el segundo caso se estudian fragmentos de ADN y proteínas que contienen hasta 2700 átomos combinando métodos de *EsL* y métodos *semiempíricos*. En consecuencia, resulta sumamente importante el desarrollo de métodos ab initio que permitan estudiar moléculas gigantes dentro del contexto de la *TFD*. En esta tesis proponemos un método nuevo denominado *Aproximación de la Densidad Electrónica Virtual*.

El objetivo es utilizar la densidad electrónica como variable básica en lugar de la matriz de densidad, la elección común de los métodos de *EsL*. Así mismo, hallamos la energía y la densidad electrónica evitando el *PAC* de toda la molécula, sin modificar el *hamiltoniano* como es característico de los métodos de *EsL*. La estrategia básica del método será partir la molécula en pequeños fragmentos utilizando criterios de los cuales hablaremos en la Sección 3.2. Luego, haciendo un cálculo de la *TFD* de cada fragmento, pegamos la información de cada uno a través de la construcción de un modelo para la densidad electrónica en términos de las densidades electrónicas de los fragmentos. Este modelo para la densidad electrónica nos permitirá proponer un modelo para la función de onda a la que denominaremos función de onda virtual. Utilizando la densidad electrónica virtual y la función de onda virtual se pueden calcular energías y propiedades de acuerdo al esquema de la *TFD*. En el Capítulo 4 realizaremos algunos cálculos en moléculas modelo como los ácidos nucleicos y moléculas de mediano tamaño (con menos de 100 átomos) para comparar los resultados entre nuestro método y el esquema *TFD* tradicional.

Capítulo 2

Teoría de Funcionales de la Densidad

2.1. Antecedentes Históricos

Poco después de la formulación de la mecánica cuántica a mediados de los años 20, *Thomas y Fermi* [37, 38] crearon un modelo que permitió determinar la energía y algunas propiedades de moléculas sencillas con el sólo conocimiento de su densidad electrónica. En esta cruda aproximación, la densidad electrónica jugaba el papel central, a diferencia de la ecuación de Schrödinger basada en la función de onda. El modelo de Thomas y Fermi resultó útil para discutir algunos aspectos cualitativos como energías totales, pero en general, dio malos resultados y predicciones físicas incorrectas. Por esta razón, fue poco utilizado ya que otros métodos cuánticos de aquella época basados en la función de onda daban mejores resultados. No fue sino hasta 1964 que un nuevo esquema denominado la Teoría de Funcionales de la Densidad (*TFD*) formulado por *Hohenberg y Kohn* [11] retomó la idea de utilizar la densidad electrónica como variable básica en vez de la función de onda. Hohenberg y Kohn demostraron con todo rigor, que el conocimiento de la densidad electrónica es suficiente para determinar la energía y todas las propiedades físicas de una molécula en su estado base. También demostraron como hallar la energía total y la densidad electrónica, pero las ecuaciones resultaron muy complicadas de resolver. En 1965 *Kohn y Sham* [13] propusieron una forma de hacer de la *TFD* una herramienta práctica del cálculo de las propiedades moleculares. Su esquema introdujo al problema el uso de orbitales especiales a los cuales se les denominó *orbitales de Kohn y Sham*. Para hallar su expresión era necesario resolver las denominadas *ecuaciones de Kohn y Sham*. Pero esto requirió proponer una forma analítica para la denominada *Energía de Intercambio y Correlación*, E_{XC} (Parte de la energía interacción columbiana que contiene los efectos cuánticos). Puesto que no existía una forma sistemática de hallar este término se tuvieron que hacer aproximaciones. Una de las primeras fue la *aproximación local de la densidad* [12]. Esta aproximación resultó ser conveniente para sistemas con densidad electrónica casi constante. Sin embargo, menos exacta para sistemas con densidad electrónica no homogénea, como es el caso de las moléculas. Para sistemas de capa abierta (sistemas con diferente número de electrones con espín α y β) y sólidos magnéticos, la *TFD* fue extendida exitosamente en los años setenta. En tales casos, fue desarrollada la *aproximación de la densidad local de espines* [12], para proponer una forma de E_{XC} . En los años ochenta se dio un gran impulso a la *TFD* con el desarrollo de mejores expresiones analíticas para E_{XC} . En los últimos

años los esfuerzos en la *TFD* están dirigidos principalmente a disminuir los tiempos de cómputo que involucran los cálculos de la *TFD* y a poder aplicarlos a moléculas más grandes (moléculas con cientos y miles de átomos).

2.2. La Aproximación de Born-Oppenheimer

Un estudio mecánico cuántico de un sistema molecular implica resolver la ecuación de Schrödinger asociada a tal sistema. Debido a las interacciones que se dan entre los elementos del sistema la solución resulta complicada incluso para átomos muy pequeños. De aquí, la necesidad de hacer aproximaciones. La aproximación de *Born-Oppenheimer (BO)* [1] se basa en la gran diferencia de masas entre el electrón y el núcleo. Ya que el núcleo es miles de veces más masivo que el electrón, es de esperarse que se mueva muy lentamente en comparación con los electrones. Nuestra discusión de tal aproximación será cualitativa. Los aspectos cuantitativos e incluso correcciones a ella son discutidas claramente por Sutcliffe [39].

El hamiltoniano para un sistema que consiste de M núcleos y N electrones esta dado, en unidades atómicas (la que serán usadas en toda la tesis), como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.2.1)$$

donde el primer término representa la energía cinética electrónica, el segundo la energía cinética nuclear, el tercero la atracción columbiana entre núcleos y electrones, el cuarto la repulsión entre electrones y el último término la repulsión entre núcleos. M_A representa la razón entre la masa del núcleo A y la masa del electrón. Z_A es el número atómico del átomo A , r_{iA} la distancia de separación entre el núcleo A y el electrón i , R_{AB} la separación entre los núcleos A y B , y r_{ij} la distancia entre los electrones i y j .

Con la aproximación de *BO*, el segundo término de la *Ec.* (2.2.1), la energía cinética nuclear, puede ser despreciado y el último término, la repulsión entre núcleos, puede ser considerado como constante. Cualquier constante añadida a un operador sólo se suma a sus eigenvalores y no tiene efecto sobre sus eigenfunciones. Los términos restantes de la *Ec.* (2.2.1) se denominan hamiltoniano electrónico y describen el movimiento de N electrones en el campo de M cargas puntuales

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.2.2)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger con este hamiltoniano

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec}, \quad (2.2.3)$$

es la función de onda

$$\Psi_{elec} = \Psi_{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.2.4)$$

que describe el movimiento de los electrones y depende *explícitamente* de las coordenadas electrónicas. En las coordenadas nucleares depende sólo en forma paramétrica. La energía también tiene esta dependencia

$$E_{elec} = E_{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.2.5)$$

La dependencia paramétrica significa que para diferentes arreglos de los núcleos, Ψ_{elec} es una función diferente de las coordenadas electrónicas. Las coordenadas nucleares no aparecen explícitamente en Ψ_{elec} . La energía total para núcleos fijos también incluye la constante de repulsión nuclear

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.2.6)$$

Las Ecs. (2.2.2)– (2.2.6) constituyen el problema electrónico y la solución de la Ec. (2.2.3) es el problema central de esta tesis.

Si uno resuelve el problema electrónico, es posible a continuación resolver el problema del movimiento nuclear bajo suposiciones relacionadas con el movimiento electrónico. Como los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos, es razonable aproximar en la Ec. (2.2.1) las coordenadas electrónicas por sus valores medios, promediando sobre la función de onda, esto es

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \left\langle -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + E_{elec}(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + E_{tot}(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

La energía total $E_{tot}(\mathbf{R})$ proporciona un potencial para el movimiento nuclear. En conclusión, en la aproximación de *BO* los núcleos se mueven sobre la superficie de energía potencial E_{tot} obtenida al resolver el problema electrónico. Las soluciones de la ecuación nuclear

$$\hat{H}_{nucl} \Psi_{nucl} = E \Psi_{nucl}, \quad (2.2.8)$$

describen la vibración, rotación y traslación de una molécula,

$$\Psi_{nucl} = \Psi_{nucl}(\mathbf{R}), \quad (2.2.9)$$

y E que es la aproximación de BO a la energía total incluye la energía electrónica, vibracional, rotacional y traslacional. La correspondiente aproximación a la función de onda total, solución de la ecuación de Schrödinger con hamiltoniano (2.2.1) es

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{nucl}(\mathbf{R}) \Psi_{elec}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.2.10)$$

De aquí en adelante, cuando nos refiramos a la ecuación de Schrödinger y a la función de onda será la correspondiente a la parte electrónica.

2.3. Teoremas de Hohenberg y Kohn

La solución de la ecuación de Schrödinger para la parte electrónica (2.2.3) es una ecuación diferencial para la función de onda en $3N$ dimensiones donde N es el número de electrones en la molécula, por lo que su solución resulta aún muy complicada. Una manera alternativa de tratar el problema es "pasar por alto" el cálculo de la función de onda electrónica. Esto puede hacerse por medio del uso de la densidad electrónica cuya expresión es

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 dx_2 \cdots dx_N, \quad (2.3.1)$$

donde Ψ denota la función de onda electrónica multielectrónica, N el número de electrones, \mathbf{x}_i denota las coordenadas espaciales r_i y las coordenadas de espín s_i .

Usando las Ecs. (2.2.2) y (2.3.1) podemos escribir la energía electrónica como

$$\begin{aligned} E_{elec} &= \langle \psi | \hat{H}_{elec} | \psi \rangle = \left\langle \psi \left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi \right\rangle \\ &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

donde

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.3.3)$$

denota el operador de energía cinética,

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.3.4)$$

el operador de interacción coulombiana entre electrones y

$$V_{ext}(\mathbf{r}_i) = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.3.5)$$

denota el potencial producido por los núcleos sobre los electrones. De aquí en adelante denotaremos a la energía electrónica E_{elec} por E .

La Ec. (2.3.2) junto con un principio variacional permitieron a *Hohenberg y Kohn* [11] mostrar por medio de una reducción trivial al absurdo que hay una correspondencia *uno a uno* entre la densidad electrónica y el potencial externo V_{ext} . Esto implica que la energía es un funcional de la densidad electrónica, esto es, para un potencial externo V_{ext} dado

$$E = E_{V_{ext}}[\rho]. \quad (2.3.6)$$

Utilizando la Ec. (2.3.2) podemos escribir esta ecuación como

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho], \quad (2.3.7)$$

donde

$$F_{HK}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle. \quad (2.3.8)$$

$F_{HK}[\rho]$ es un funcional universal idéntico para cualquier sistema con el mismo número de electrones, ya que no depende del potencial externo V_{ext} producido por los diferentes núcleos propios de cada molécula.

Adicionalmente Hohenberg y Kohn derivaron un segundo teorema que proporciona un principio variacional para la energía. Este establece que para cualquier densidad electrónica ρ_t de prueba, la energía $E_{V_{ext}}[\rho_t]$ es una cota superior a la energía exacta del estado base E_{base} ,

$$E_{base} \leq E_{V_{ext}}[\rho_t]. \quad (2.3.9)$$

Aunque el teorema de Hohenberg y Kohn implica la existencia de un funcional $F_{HK}[\rho]$, no dice nada acerca de su forma ni como puede ser construido. En la sección 2.6 trataremos en detalle este problema. Aquí sólo enunciaremos los teoremas, su demostración será presentada en el apéndice B.

Supongamos que tenemos un sistema de N electrones encerrados en una caja grande y moviéndose bajo la influencia de un potencial externo independiente del tiempo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Supongamos además que el estado base es *no degenerado*, así los teoremas de *Hohenberg y Kohn* son

Teorema 1. Sea un sistema de electrones en un potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$. La densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ determina en forma *única* el potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$, excepto por una constante aditiva.

Teorema 2. La *energía exacta del estado base* es un *mínimo global* para un potencial dado $V_{ext}(\mathbf{r})$ y la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza $E_{V_{ext}}[\rho]$ es la *densidad electrónica exacta del estado base*.

El segundo teorema también es denominado *principio variacional de Hohenberg y Kohn*. Los teoremas pueden demostrarse para el caso de estados base no degenerados [40] y son válidos por supuesto

para un *sistema de electrones no interactuantes*. Este sistema es semejante a un gas de Fermi (electrones no interactúan entre sí), excepto que el número de electrones es pequeño. Por esta razón, no se le puede aplicar la mecánica estadística.

Formalmente, los teoremas de Hohenberg y Kohn son válidos sólo para densidades electrónicas que representen estados físicos del sistema bajo el potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$, tales densidades se les denominan *V-representables (VR)*. Las condiciones que debe de cumplir una densidad arbitraria para que sea VR no se conocen aún. No obstante, fueron Levy [41] y Lieb [42] quienes demostraron que es posible formular los teoremas de Hohenberg y Kohn para densidades que cumplan condiciones bien conocidas (ver apéndice B).

2.4. Ecuaciones de Kohn y Sham

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn puede escribirse en la forma

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho] \geq E[\rho_0], \quad (2.4.1)$$

donde

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (2.4.2)$$

y $V(\mathbf{r})$ denota el potencial externo. La *Ec.* (2.4.1) nos dice que la densidad electrónica del estado base ρ_0 es la densidad que minimiza $E[\rho]$ y satisface la ecuación de Euler (ver la *Ec.* (B.13))

$$\mu = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.4.3)$$

donde μ es el potencial químico y se obtiene a partir de la conservación del número de electrones,

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N. \quad (2.4.4)$$

Una vez obtenida la densidad del estado base ρ_0 , la energía se evalúa directamente usando la *Ec.* (2.4.1). No obstante, las complicaciones para aplicar en forma práctica las *Ecs.* (2.4.1)–(2.4.3) surgen cuando se intenta resolver la ecuación de Euler (2.4.3). El problema consiste en el desconocimiento de la forma de $F[\rho]$ y aunque en la actualidad pueden proponerse formas aceptables, la ecuación de Euler es aún difícil de resolver en la mayoría de los casos. Un camino alternativo fue propuesto por Kohn y Sham (1965) [13] quienes retomando algunas viejas ideas del modelo de *Hartree* [43] lograron construir un esquema que permitió la aplicación práctica de la *TFD*.

El concepto físico en el que se basa el modelo de Hartree es muy simple. En un átomo, cada electrón es considerado moviéndose en el potencial efectivo producido por los electrones restantes

$$V_H(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.4.5)$$

donde el primer término representa el potencial debido al núcleo de número atómico Z y el segundo término es el potencial efectivo de la distribución promedio de la densidad electrónica alrededor del punto r . Los orbitales ψ_j de cada electrón obedecen la ecuación diferencial de una sola partícula

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) \right\} \psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}), \quad (2.4.6)$$

donde j denota tanto los números cuánticos espaciales como de espín. La densidad media está dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2, \quad (2.4.7)$$

donde, en el estado base, la suma corre sobre los N eigenvalores más bajos ϵ_j . Las Ecs. (2.4.5)–(2.4.7) deben resolverse en forma autoconsistentes. Uno inicia el proceso proponiendo primero una $\rho'(\mathbf{r})$ dada, construye $V_H(r)$ de la Ec. (2.4.5), resuelve la Ec. (2.4.6) para ψ_j ; vuelve a calcular $\rho(\mathbf{r})$ de la Ec. (2.4.7), la cual debe ser igual a la $\rho'(\mathbf{r})$ inicial. Si no es así, uno repite el proceso hasta que así ocurra.

En 1965, *Kohn y Sham* se propusieron la tarea de hallar ecuaciones semejantes a las de Hartree, partiendo del principio variacional de Hohenberg y Kohn que es formalmente exacto. Esto conduciría a una formulación tipo Hartree que sería exacta. La ecuación diferencial (2.4.6) tiene la forma de la ecuación de Schrödinger para electrones *no interactuantes* en un potencial externo promedio V_H . Kohn y Sham se preguntaron como podrían aprender algo útil de esto partiendo de una *TFD* para electrones *no interactuantes* moviéndose en un potencial externo dado $V_s(\mathbf{r})$. Para tal sistema la energía de interacción entre electrones es nula, esto es, $V_{ee}[\rho] = 0$, por lo tanto, las Ecs. (2.4.1) y (2.4.2) pueden escribirse en una sola como

$$E_s[\rho_s] = \int \rho_s(\mathbf{r})V_s(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\rho_s] \geq E_s[\rho_{so}], \quad (2.4.8)$$

donde T_s es la energía cinética del estado base del sistema de electrones *no interactuantes* y ρ_{so} su densidad electrónica. Para obtener la energía y la densidad electrónica del estado base, hallemos las condiciones de extremo que aseguran que la Ec. (2.4.8) sea estacionaria con respecto a variaciones de $\rho_s(\mathbf{r})$, bajo la condición

$$\int \rho_s(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N, \quad (2.4.9)$$

que implica la conservación del número total de electrones. Estas son

$$\delta E_s[\rho] \equiv \delta \int \rho_s(\mathbf{r})V_s(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \delta T_s[\rho_s] - \epsilon \delta \int \rho_s(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0, \quad (2.4.10)$$

donde ϵ es el multiplicador de Lagrange consistente con la Ec. (2.4.9). Utilizando la Ec. (A.2) obtenemos

$$\int \left[V_s(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho_s]}{\delta \rho_s(\mathbf{r})} - \epsilon \right] \delta \rho_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \quad (2.4.11)$$

Para deducir las ecuaciones de Euler-Lagrange requerimos conocer la forma de $T_s[\rho_s]$ en términos de ρ_s . Esto no resulta simple y debemos tomar un camino alternativo.

La ecuación de Schödinger para un sistema de electrones *no interactuantes* es

$$\hat{H}_s \Psi_s = E_s \Psi_s, \quad (2.4.12)$$

donde

$$\hat{H}_s \equiv \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_s(\mathbf{r}_i) \right] \quad (2.4.13)$$

La solución de la Ec. (2.4.12) es simplemente el determinante de Slater

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} [\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N], \quad (2.4.14)$$

donde los orbitales ψ_i satisfacen

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.4.15)$$

donde $i = 1, 2, \dots, N$. Para el estado base tomamos los orbitales ψ_i con los eigenvalores ϵ_i más pequeños.

Para una función de onda tipo de la Ec. (2.4.14) es fácil demostrar [44] que la densidad electrónica esta dado por

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.4.16)$$

Mientras que la energía cinética esta dada por

$$T_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (2.4.17)$$

Las dos ecuaciones anteriores permiten escribir la energía como funcional de los orbitales, esto es, $E_s = E_s[\rho_s[\psi_i], \psi_i]$. Así, la variación de la Ec. (2.4.10) es equivalente a la variación de E_s respecto a orbitales ψ_i . Si seguimos este procedimiento (ver discusión después de la Ec. (C.31)) obtenemos la ecuaciones de Euler-Lagrange que son precisamente las Ecs. (2.4.15). De esta forma podemos hallar la densidad electrónica y la energía de un sistema *no interactuante*, hallando los orbitales ψ_i . Hasta aquí todo es exacto

Ahora, para el problema de electrones *interactuantes*, escribamos el funcional $F[\rho]$ de la Ec. (2.4.2) en la forma

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.4.18)$$

donde

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (2.4.19)$$

es la parte clásica de energía de interacción columbiana entre electrones y

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho], \quad (2.4.20)$$

denominada *energía de intercambio y correlación* contiene la pequeña diferencia $T_c = T - T_s$ y los efectos cuánticos de la interacción columbiana entre electrones a través de $V_{ee} - J$. Para este caso las Ecs. (2.4.1) y (2.4.2) pueden escribirse en una sola ecuación utilizando (2.4.18) como

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \geq E[\rho_0] \quad (2.4.21)$$

Nuevamente, para hallar las condiciones de extremo tenemos que resolver

$$\delta E[\rho] \equiv \delta \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \delta T_s[\rho] + \delta J[\rho] + \delta E_{xc}[\rho] - \epsilon \delta \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0, \quad (2.4.22)$$

donde ϵ es el multiplicador de Lagrange consistente con la Ec. (2.4.9). Utilizando las Ecs. (A.1), (A.4) y (2.4.19) podemos escribir esta como

$$\delta E[\rho] \equiv \int \left[V_{efec}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \epsilon \right] \delta \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0, \quad (2.4.23)$$

donde

$$V_{efec}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.4.24)$$

se denomina *potencial efectivo de Kohn - Sham* y

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.4.25)$$

se denomina *potencial de intercambio y correlación*.

Notemos que la forma de la Ec. (2.4.23) es idéntica a la Ec. (2.4.11) para electrones *no interactuantes*. En consecuencia, las condiciones de extremo para la Ec. (2.4.23) son exactamente de la misma forma que la Ec. (2.4.15), así para el caso de electrones *interactuantes*

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{efec}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.4.26)$$

donde $i = 1, 2, \dots, N$. Estas son las *ecuaciones de Kohn y Sham (EKS)* y una vez resueltas podemos utilizar los *orbitales de Kohn y Sham* ψ_i para evaluar la densidad electrónica y la energía del estado base a través de las ecuaciones

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.4.27)$$

$$E = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.4.28)$$

Las *EKS* requieren el conocimiento de la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$. Este no se conoce en forma exacta por lo que es necesario proponer aproximaciones. En la sección 2.6 discutiremos a fondo el problema.

2.5. Conjuntos de Funciones Base

Las *EKS* pueden escribirse como

$$\hat{h}_{ks}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.5.1)$$

donde

$$\hat{h}_{ks} \equiv -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{efec}(\mathbf{r}). \quad (2.5.2)$$

Estas son ecuaciones integrodiferenciales que pueden resolverse por métodos numéricos, pero en general resultan poco viables en la práctica. Una elección muy común es convertir las ecuaciones integrodiferenciales en ecuaciones algebraicas. Para esto, escribamos cada orbital de Kohn-Sham como

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^K C_{ni}\varphi_n(\mathbf{r}). \quad (2.5.3)$$

donde $\{\varphi_j\}$ es un conjunto de K funciones base. Formalmente, K es infinito, pero por restricciones prácticas debe seleccionarse finito. Las funciones base φ_j usadas tienen propiedades bien conocidas y son seleccionadas en forma conveniente dependiendo del tipo de molécula a estudiar. Más adelante discutiremos las razones para elegir un conjunto determinado.

Sustituyendo la *Ec.* (2.5.3) en (2.5.1) obtenemos

$$\hat{h}_{ks} \sum_{n=1}^K C_{ni}\varphi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_i \sum_{n=1}^K C_{ni}\varphi_n(\mathbf{r}). \quad (2.5.4)$$

Multiplicando por $\varphi_m^*(\mathbf{r})$ el lado izquierdo e integrando

$$\sum_{n=1}^K C_{ni} \int \varphi_m^*(\mathbf{r}) \hat{h}_{ks} \varphi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \epsilon_i \sum_{n=1}^K C_{ni} \int \varphi_m^*(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.5.5)$$

Definamos dos matrices, la *matriz de traslape* \mathbf{S} de dimensiones $K \times K$ con elementos

$$S_{mn} = \int \varphi_m^*(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.5.6)$$

y la *matriz de Kohn-Sham* \mathbf{H}_{KS} de dimensiones $K \times K$ con elementos

$$(H_{KS})_{mn} = \int \varphi_m^*(\mathbf{r}) \hat{h}_{KS} \varphi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.5.7)$$

Utilizando estas dos matrices podemos escribir la *Ec.* (2.5.5) como

$$\sum_{n=1}^K (H_{KS})_{ni} C_{ni} = \epsilon_i \sum_{n=1}^K S_{mn} C_{ni} \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (2.5.8)$$

Estas ecuaciones se pueden escribir en forma más compacta

$$\mathbf{H}_{KS} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \epsilon \quad (2.5.9)$$

donde \mathbf{C} y ϵ son matrices cuadradas de $K \times K$ con elementos C_{mn} y $\epsilon_{mn} = \epsilon_n \delta_{mn}$. De esta forma, las *EKS* son equivalentes a las ecuaciones algebraicas (2.5.9). Existen técnicas matriciales muy sofisticadas (denominadas técnicas de diagonalización) que permiten resolver (2.5.9) para determinar los coeficientes C_{mn} y ϵ_{mn} . A partir de estos resultados se pueden hallar los orbitales de Kohn y Sham ψ_i por medio de la *Ec.* (2.5.3).

Para resolver la *Ec.* (2.5.9) es necesario proponer unos orbitales de inicio ψ'_i , que permiten definir los operadores \mathbf{H}_{KS} y \mathbf{S} por medio de las *Ecs.* (2.5.6) y (2.5.7). Luego, resolviendo la *Ec.* (2.5.9) obtenemos nuevos orbitales ψ''_i . A continuación utilizamos como orbitales iniciales ψ''_i y resolviendo (2.5.9) obtenemos los nuevos orbitales ψ'''_i . El proceso se repite sucesivamente hasta que los nuevos orbitales $\psi_i^{(p)}$ sean iguales a sus predecesores $\psi_i^{(p-1)}$ donde p es un entero. En la realidad, el proceso se detiene hasta que la diferencia en valor absoluto entre los coeficientes de los nuevos orbitales $C_{ni}^{(p)}$ y los coeficientes de los viejos orbitales $C_{ni}^{(p-1)}$ sea menor que $\lambda = 10^{-q}$ donde $q = 1, 2, \dots$ dependiendo de la precisión que uno desee. Esta forma de resolver la *Ec.* (2.5.9) es lo que se denomina *proceso autoconsistente (PAC)* y es el mayor obstáculo cuando se aplica la *TFD* a moléculas grandes (más de 100 átomos).

Las elección del conjunto de funciones base $\{\varphi_j\}$ resulta sumamente importante por dos razones. La primera, permitir un proceso autoconsistente más rápido (al tener un mínimo número de elementos, K pequeño) y una evaluación sencilla de las integrales que definen los elementos de matriz de los operadores \mathbf{S} y \mathbf{H}_{KS} . La segunda razón, es poder determinar en forma fácil y rápida la energía las propiedades físicas del sistema. Existen dos conjuntos de funciones base comúnmente usados.

1. Orbitales de Slater

$$\chi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = N_{n,l,m} Y_{l,m}(\theta, \phi) r^{n-1} \exp(-\zeta r), \quad (2.5.10)$$

caracterizados por los número cuánticos n, l, m y exponente ζ . $Y_{l,m}$ denota los armónicos esféricos y $N_{n,l,m}$ es la constante de normalización que depende de los números cuánticos.

2. Orbitales Gaussianos

$$g_{a,b,c}(r, \theta, \phi) = N'_{a,b,c} x^a y^b z^c \exp(-\eta r^2), \quad (2.5.11)$$

caracterizados por números cuánticos a, b, c que determinan la forma angular y dirección del orbital y el exponente η regula el tamaño radial de la función base.

Para utilizar el menor número de funciones base K es conveniente el uso de orbitales de Slater centrados en los átomos, pues describen mejor la física atómica. Sin embargo, para evaluar con rapidez las integrales es más conveniente utilizar funciones gaussianas. Para satisfacer ambos casos se prefiere desarrollar cada orbital de Kohn y Sham en términos de orbitales de Slater centrados en cada uno de los átomos de la molécula, esto es

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^K C_{pi} \chi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (2.5.12)$$

donde p denota cada uno de los números cuánticos n, l y m . \mathbf{R}_A es la posición del átomo A . A su vez cada orbital de Slater χ_p es desarrollado en términos de orbitales gaussianos, esto es

$$\chi_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \sum_{q=1}^L d_{pq} g_q(\alpha_{pq}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (2.5.13)$$

donde q denota cada uno de los números cuánticos a, b y c , d_{pq} son los coeficientes de contracción y α_{pq} los exponentes de las gaussianas. L , el número de términos de la suma se denomina grado de contracción. Los números $d_{k\mu}$ y $\alpha_{k\mu}$ están bien definidos y dependen tanto del tipo de orbital de Slater que generen, así como del átomo en el cual se encuentren centrados.

El uso de los orbitales de Slater en la Ec. (2.5.12) es un ejemplo de lo que se denomina un *conjunto base mínimo*. Es mínimo en el sentido de tener el menor número de funciones base requeridas para describir los orbitales atómicos ocupados por electrones de cada átomo [45]. Por ejemplo, para los átomos de *Li* y *Be* se utilizan 5 funciones $1s, 2s$, y $2p$, aunque usualmente el $2p$ no es ocupado por los electrones en estos átomos. Así, un conjunto base mínimo consiste de 1 función para los átomos de *H* y *He*, 5 del *Li* al *Ne*, 9 del *Na* al *Ar*, 13 del *K* al *Ca*, 18 del *Sc* al *Kr*, ..., etc. Aunque el conjunto base mínimo es muy pequeño y no conduce a resultados exactos, da lugar al conocimiento de aspectos esenciales del enlace químico.

En particular, cuando $L = 3$ en la Ec. (2.5.13) tenemos un ejemplo de un conjunto base al que denominaremos *STO - 3G* [46, 47]. Este es el conjunto base que utilizaremos en todos nuestros cálculos. Conjuntos de funciones base más sofisticados utilizan el doble (o triple) de orbitales de Slater que un conjunto base mínimo y se denominan funciones base *doble Zeta* (o *triple Zeta*). Aquí mencionaremos algunos que son populares sin entrar en detalles de su forma, por ejemplo

- Funciones base *3-21G* [48, 49].
- Funciones base *6-31G* [50, 51]
- Funciones base *6-311* [52]
- Funciones base de *Dunning* [53, 54].
- Funciones base de *Huzinaga* [55, 56].

2.6. Funcionales de Intercambio y Correlación

El principal problema para resolver las *EKS* o su equivalente, las ecuaciones algebraicas matriciales (2.5.9), es el desconocimiento de la forma del funcional de energía de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$. Como no existe una manera sistemática de hallar su expresión exacta, es necesario proponer formas aproximadas. En esta sección discutiremos primero el significado físico de E_{xc} , después trataremos una de las primeras aproximaciones de E_{xc} , la *aproximación local de la densidad*. En el apéndice D presentaremos un breve resumen de las aproximaciones más importantes de $E_{xc}[\rho]$, sin deducir sus expresiones analíticas pues en muchos casos resulta artificioso y complejo.

Es un hecho que los electrones se repelen entre sí. A nivel cuántico existen dos explicaciones de esto. La primera es debida a la interacción clásica columbiana entre ellos. La segunda se debe a la interacción de intercambio que es producto del principio de exclusión de Pauli: electrones en el mismo estado cuántico con espines paralelos tienden a evitarse. El resultado de esta repulsión es una probabilidad muy pequeña de encontrar un electrón cerca de otro electrón dado. Puede suponerse que cada electrón está rodeado por una región difusa que es inaccesible a otros electrones (ver figura 2.1). Tal región se denomina *hueco de intercambio y correlación (hic)*. Cada electrón lleva su propio *hic* que tiene una carga $+e$. Observando el *hic* desde una distancia más grande que su diámetro el electrón y su *hic* parecen eléctricamente neutros. Esta es la razón por la cual los electrones se comportan como si entre ellos la interacción columbiana estuviera apagada.

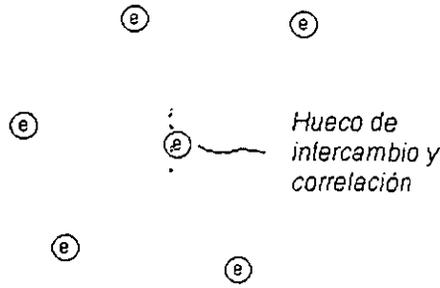


Figura 2.1. Conjunto de electrones rodeados por su hueco de intercambio y correlación.

Cuando consideramos dos electrones con espines paralelos, su movimiento está correlacionado y existe una interacción entre ellos debido al principio de exclusión de Pauli. Una parte de E_{xc} denominada energía de intercambio E_x está relacionada con este efecto. Por otro lado, cuando dos electrones (sean de espín paralelo o antiparalelo) se mueven no interactúan directamente entre sí, sino que la interacción involucra también su *huc*. Una parte de E_{xc} denominada energía de correlación E_c está relacionada con este otro efecto. A la energía de correlación E_c también contribuye la interacción que existe entre cada electrón y su propio *huc*. El concepto del *huc* resulta sumamente importante en el desarrollo de formas aproximadas para E_{xc} , aquí no trataremos este problema.

En base a la discusión anterior tiene sentido hacer la partición

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho], \quad (2.6.1)$$

que resulta una estrategia inicial muy común para aproximar E_{xc} diseñando por separado la parte de intercambio y la de correlación. Una de las primeras aproximaciones de la energía de intercambio y correlación fue *aproximación local de la densidad*

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{xc}(\rho) d\mathbf{r}, \quad (2.6.2)$$

donde

$$\mathcal{E}_{xc}(\rho) = \mathcal{E}_x(\rho) + \mathcal{E}_c(\rho), \quad (2.6.3)$$

es la energía de intercambio más correlación de un electrón en un gas homogéneo de densidad ρ . La parte de intercambio \mathcal{E}_x puede ser calculada fácilmente [57] y su expresión es

$$\mathcal{E}_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [\rho(\mathbf{r})]^{1/3}. \quad (2.6.4)$$

Pero la parte de correlación \mathcal{E}_c resulta sumamente difícil de determinar y su expresión analítica es expresada como una función muy complicada \mathcal{E}_c^{VWN} de ρ por Vosko, Wilk y Nusair (VWN)

[58]. Físicamente, esta aproximación mide la E_{xc} de cada electrón con sus vecinos más cercanos. Aproximaciones mejores requieren que se incluya a vecinos más lejanos. Esto se puede hacer por medio de la *aproximación generalizada de gradiente*

$$E_{xc}^{iGGA}[\rho] = \int d^3r \mathcal{E}_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|, \nabla^2\rho(\mathbf{r}), \dots). \quad (2.6.5)$$

Notemos \mathcal{E}_{xc} depende ya de variaciones más finas en la densidad introducidas por gradientes de ρ . Por último, mencionemos que en general E_x y E_c son negativas, pero con $|E_x|$ mucho más grande que $|E_c|$.

2.7. Integración Numérica

El cálculo de la energía de intercambio y correlación E_{xc} requiere realizar una integración en el espacio tridimensional de funciones con formas algebraicas sumamente complejas. Casi todas las aproximaciones de E_{xc} son de la forma (2.6.5). Por esta razón, sólo es posible calcular la integral en forma numérica. Cuando realizamos una integración de este tipo requerimos seleccionar un conjunto de puntos en el espacio denominado *mallá de integración*. De esta forma las integrales tridimensionales

$$I = \int_V F(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.7.1)$$

pueden ser aproximadas por

$$I \simeq \sum A_i F(\mathbf{r}_i) \quad (2.7.2)$$

donde \mathbf{r}_i denota el conjunto discreto de puntos de la mallá de integración y A_i funciones de peso diseñadas convenientemente para mejorar la precisión de los resultados. El objetivo de esta sección es hallar un conjunto óptimo de \mathbf{r}_i y A_i para el caso específico de moléculas. Pero primero podemos hacer una importante simplificación. Esta se debe a que las integraciones se realizan en regiones que contienen varios núcleos atómicos, lugares en donde existen puntos singulares debido al comportamiento $1/r$ del potencial nuclear columbiano, que tienen que tomarse con cuidado para no obtener resultados que divergan. Una manera simple de resolver este problema es descomponer la región de integración molecular, en pequeñas celdas discretas de geometría simple, donde cada una de ellas contenga *uno y sólo* un núcleo atómico. Debido a que en una región dada $F(\vec{r})$ es dominada por las contribuciones del centro atómico de tal región, $F(\vec{r})$ puede ser descompuesta en componentes de un sólo núcleo

$$F(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N F_n(\mathbf{r}), \quad (2.7.3)$$

donde N denota el número de núcleos y

$$F_n(\vec{r}) = \omega_n(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}). \quad (2.7.4)$$

Las $\omega_n(\mathbf{r})$ denotan funciones de peso que pueden asignarse a cada centro atómico n , tal que $\sum_n^N \omega_n(\mathbf{r}) = 1$. Además, los ω_n son construidos de tal forma que valen la unidad en la vecindad del propio núcleo y tienden a cero de manera continua y suave cerca de otros núcleos. De esta manera, podemos transformar la integral tridimensional de toda la molécula *Ec.* (2.7.1) en una suma de integrales

$$I = \sum_{n=1}^N I_n, \quad (2.7.5)$$

donde

$$I_n = \int_{V_i} F_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.7.6)$$

Notemos que la última ecuación involucra la integración en un volumen V_i que contiene un sólo núcleo atómico. Cada integral I_n es evaluada numéricamente utilizando la *Ec.* (2.7.2).

El objetivo ahora será definir las regiones de integración V_i , así como hallar un conjunto óptimo de \mathbf{r}_i y A_i para cada integral I_n . Empecemos por definir V_i . Aunque existen muchas formas de celdas que pueden construirse alrededor de cada núcleo, nosotros utilizaremos *los poliedros de Voronoi* [59]. Para definir el poliedro de Voronoi del núcleo atómico i . Consideremos la línea que conecta a los núcleos atómicos i y k , ($i \neq k$) donde k es un núcleo atómico arbitrario de la molécula y no necesariamente un vecino.

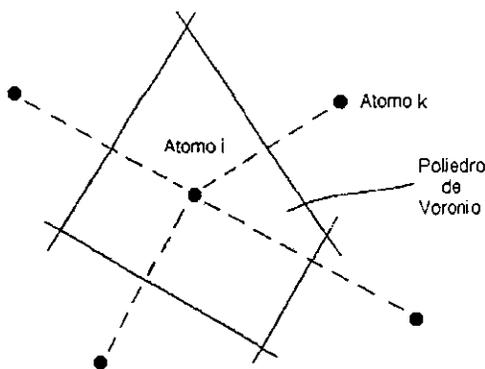


Figura 2.2. Definición de los poliedros de Voronoi.

Supongamos que tenemos un plano perpendicular que bisecta al vector que une los átomos i y k , entonces la región encerrada por la intersección de todos los planos define un volumen alrededor del núcleo i , esta región es lo que se denomina el *poliedro de Voronoi* del núcleo atómico i , (ver Fig. 2.2.). Notemos que los puntos dentro del poliedro de Voronoi son aquellos que se encuentran más cerca al átomo "i" que a cualquier otro.

Para escribir $\omega_n(\mathbf{r})$ en forma analítica, definamos en forma más precisa las celdas por medio de los poliedros de Voronoi. Para ello seleccionemos dos átomos i, j (con $i \neq j$) como los focos de

una elipse, utilizando entonces un sistema de coordenadas elípticas cofocales (λ, μ, ϕ) [60], donde $\lambda = cte.$ representa superficies elipsoidales de revolución, $\mu = cte$ representa hiperboloides y $\phi = cte$ caracteriza planos, podemos definir las coordenadas (λ, μ) en términos de $r_i, r_j,$ y R_{ij} que son las distancias de un punto de la elipse a los núcleos i y $j,$ y la distancia internuclear respectivamente. Así, las coordenadas pueden definirse por

$$\lambda_{ij} = \frac{r_i + r_j}{R_{ij}}, \quad \mu_{ij} = \frac{r_i - r_j}{R_{ij}}. \quad (2.7.7)$$

Es claro que los rangos de variación de las coordenadas son

$$0 \leq \phi_{ij} \leq 2\pi \quad (2.7.8)$$

$$1 \leq \lambda_{ij} < \infty \quad (2.7.9)$$

$$-1 \leq \mu_{ij} \leq 1. \quad (2.7.10)$$

Notemos que cuando $\mu_{ij} = 0,$ $r_i = r_j,$ se obtiene entonces una superficie compuesta de todos los puntos equidistantes al átomo i y al átomo $j,$ es decir, un plano que bisecta al vector que une los átomos i y $j.$ Si definimos la función escalón por

$$S(\mu_{ij}) = \begin{cases} 1 & -1 \leq \mu_{ij} \leq 0 \\ 0 & 0 < \mu_{ij} \leq 1 \end{cases}. \quad (2.7.11)$$

Los polinomios de Voronoi estarán definidos por el producto

$$P_i(\mathbf{r}) = \prod_{j \neq i} S(\mu_{ij}) \quad (2.7.12)$$

Si \mathbf{r} está dentro del poliedro de Voronoi $r_i \leq r_j,$ esto es, $\mu_{ij} \in [-1, 0]$ y $P_i(\mathbf{r})$ es distinto de cero, en caso contrario si $r_i > r_j$ entonces $\mu_{ij} \in (0, 1]$ y $P_i(\mathbf{r})$ es idéntico a cero. Así podemos construir $\omega_n(\mathbf{r})$ con base a $P_i(\mathbf{r})$ como

$$\omega_n(\mathbf{r}) = \frac{P_n(\mathbf{r})}{\sum_m P_m(\mathbf{r})}, \quad (2.7.13)$$

que cumple $\sum_n \omega_n(\mathbf{r}) = 1.$ Resaltemos que la suma sobre m incluye todos los átomos incluso $m = n.$ Resta determinar la forma apropiada de $S(\mu_{ij})$ que debe ser un escalón suave. Si esto no fuese así, las funciones $\omega_n(\mathbf{r})$ podrían variar en forma abrupta en la frontera entre dos poliedros contiguos. Existen muchas formas para construir esta función, pero una, particularmente adecuada es

$$S_k(\mu_{ij}) = \frac{1}{2} [1 - f_k(\mu_{ij})], \quad (2.7.14)$$

donde

$$f_k(\mu_{ij}) = p^{(k)}(\mu_{ij}), \quad (2.7.15)$$

k denota el número de composiciones ó veces que se aplica la función p y

$$p(\mu_{ij}) = \frac{3}{2}\mu_{ij} - \frac{1}{2}\mu_{ij}^3, \quad (2.7.16)$$

es un polinomio bien comportado. Resulta que para $k = 3$ composiciones, se obtiene un escalón suave suficientemente adecuado para nuestros propósitos. Para k muy grande la *Ec.* (2.6.14) se convierte de nuevo en un escalón abrupto. Esto último muestra la forma exacta de construir las funciones ω_n a través de la *Ecs.* (2.6.12) – (2.6.16). Existe aún una corrección que debe hacerse debido a que en general las moléculas tienen átomos distintos, en este caso, las caras de los poliedros de Voronoi no deberían necesariamente bisectar los ejes internucleares, la partición sería más conveniente tomando en cuenta el tamaño de los átomos. Como sinónimo de tamaño atómico podremos utilizar los radios de Bragg-Slater [61] que son una medida experimental del radio promedio de la orbita trazada por los electrones más externos de un átomo. Para introducir los radios de Bragg-Slater en la teoría definamos la variable

$$\nu_{ij} = \mu_{ij} + a_{ij}(1 - \mu_{ij}^2). \quad (2.7.17)$$

En términos de ν_{ij} se puede construir la función escalón $S = S(\nu_{ij})$. Esto implica una traslación del punto de partición sobre cada eje internuclear, ya sea hacia el átomo i o hacia j , según sea a_{ij} negativo o positivo. El valor de a_{ij} puede determinarse si tomamos aquel punto en el eje internuclear donde $\nu_{ij} = 0$, entonces de la *Ec.* (2.7.17)

$$a_{ij} = \frac{\mu_{ij}}{\mu_{ij}^2 - 1}. \quad (2.7.18)$$

En este caso el valor de μ_{ij} puede ser construido por medio de una razón en la cual partimos el eje internuclear en cierta proporción. Esta razón puede caracterizarse por los radios de Bragg-Slater R_i y R_j de los átomos i y j , por ejemplo

$$\frac{r_i}{r_j} = \frac{R_i}{R_j} \equiv \chi. \quad (2.7.19)$$

Así, el valor de la nueva variable estará dado por

$$\mu_{ij} = \frac{r_i - r_j}{R_{ij}} = \frac{r_i - r_j}{r_i + r_j} = \frac{\chi - 1}{\chi + 1}. \quad (2.7.20)$$

Sustituyendo en la *Ec.* (2.7.18) obtenemos el valor a_{ij} , pero para asegurar la monotonicidad $|a_{ij}| \leq \frac{1}{2}$. Con esto sabemos como construir los pesos $\omega_n(\mathbf{r})$, por lo tanto, de acuerdo con la *Ec.* (2.7.6) queda por calcular numéricamente las integrales I_n . Si trasladamos nuestro sistema de referencia al átomo n , e integramos en coordenadas esféricas

$$I_n = \iiint F_n(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi. \quad (2.7.21)$$

Podemos proponer una malla de integración para cada grado de libertad por separado. Pero resulta menos costoso en tiempo de CPU realizar la integración como

$$I_n = \iiint F_n(r, \Omega) r^2 dr d\Omega, \quad (2.7.22)$$

donde Ω denota el ángulo sólido. Haciendo el cambio de variable

$$r = r_m \frac{1+x}{1-x}, \quad (2.7.23)$$

donde r_m es la mitad del radio de Bohr del átomo en cuestión, transformamos la Ec. (2.7.22) en

$$I_n = \int \int_{-1}^{+1} F_n(x, \Omega) G(x) dx d\Omega, \quad (2.7.24)$$

donde

$$G(x) = r_m^2 \frac{(1+x)^2}{(1-x)^2} \times \frac{2r_m}{(1-x)^2}. \quad (2.7.25)$$

La integral en x puede hacerse utilizando las mallas de integración denominadas formulas de Gauss-Tchebyshev de segunda clase

$$\int_{-1}^{+1} F_n(x, \Omega) G(x) dx = \sum_k w_k F_n(x_k, \Omega) G(x_k) \quad (2.7.26)$$

donde las w_k y los puntos x_k son tomados de [62]. Notemos que x_k corresponden a las raíces de los polinomios de Tchebyshev de segunda clase. Para la integración angular utilizamos las mallas publicadas en [63 – 65], de tal forma que

$$I_n = \sum_k w_k G(x_k) \sum_j w_j^\Omega F_n(x_k, \Omega_j) \quad (2.7.27)$$

donde w_j^Ω corresponde a los pesos angulares y Ω_j denota los puntos sobre una esfera de radio unitario. Los valores apropiados para los puntos Ω_j y los pesos w_j^Ω también pueden encontrarse en [62].

2.8. Conclusiones

La Teoría de Funcionales de la Densidad es un método en el cual la densidad electrónica juega un papel central. Los teoremas de Hohenberg y Kohn son la base formal de la TFD, permiten establecer la teoría sobre bases sólidas pues demuestran que es suficiente el conocimiento de la densidad electrónica para determinar la energía y todas las propiedades físicas del sistema. Estos teoremas proveen una forma de calcular la energía del estado base y su densidad electrónica. La teoría de Hohenberg y Kohn no resulta fácil de aplicar a todas las moléculas. El esquema de Kohn y Sham resuelve este problema presentando un esquema práctico para calcular la densidad electrónica y las propiedades

físicas moleculares, pero el precio a pagar consiste en regresar al uso de orbitales. Los orbitales de Kohn y Sham óptimos se obtienen al resolver las llamadas ecuaciones de Kohn y Sham que tienen forma similar a las ecuaciones de Hartree-Fock. La *TFD* es una teoría exacta sólo si se conoce el funcional de intercambio y correlación. Los mayores esfuerzos están encaminados a hallar mejores aproximaciones a estos funcionales y a hacer viable la aplicación de la teoría a moléculas gigantes.

Capítulo 3

El Método de la Densidad Electrónica Virtual.

3.1. Modelos para la Densidad Electrónica

Es natural pensar que cualquier intento por aplicar los métodos mecánico cuánticos a moléculas gigantes debe en esencia partir está en pequeños fragmentos. Nuestro objetivo en este capítulo es construir un método que permita aplicar los cálculos mecánico cuánticos a moléculas gigantes. El primer paso que tomaremos es partir la molécula grande en pequeños fragmentos. El tamaño propio de cada fragmento será aquel que permita cálculos cuánticos rápidos de sus propiedades¹. Por simplicidad estudiaremos moléculas de capa cerrada (con igual número de electrones con espín α y β) en el estado de multiplicidad más bajo ($S = 0$) y utilizaremos un conjunto base mínimo, $STO - 3G$, con el cual desarrollamos la función de onda molecular.

Primero notemos que cada orbital molecular ψ_k que compone la función de onda puede ser construido como una combinación lineal de orbitales de Slater (ver *Ec.*(2.5.12))

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^{N_i} a_{ij}^{(k)} \chi_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (3.1.1)$$

donde el índice i (j) numera átomos (tipo de orbitales) y \mathbf{r}_i es el vector de posición del átomo i . Las sumas se toman sobre el número de M de átomos en la molécula y sobre el número de orbitales (N_i) que le corresponden al átomo i . A los términos $a_{ij}^{(k)}$ los denominaremos coeficientes moleculares, mientras que χ_{ij} denotará los orbitales atómicos (orbitales de Slater centrados en cada átomo). Cada orbital χ_{ij} es a su vez desarrollado en términos de gaussianas pero aquí omitimos esta tercer suma pues no es útil para nuestros propósitos. Las *Ecs.* (3.1.1) y (2.5.12) son equivalentes, solamente hemos distinguido entre los orbitales atómicos centrados en cada átomo.

Podemos escribir los coeficientes moleculares $a_{ij}^{(k)}$ en una matriz. Para esto consideremos una molécula de agua como ejemplo. Utilizando la *Ec.* (3.1.1) podemos arreglar los orbitales moleculares de la siguiente forma

¹En este caso, rapidez es un término relativo que depende del tipo de procesador que utilice el usuario.

No. de Atomo	Tipo de Atomo	Tipo de Orbital	Orbitales Moleculares				
			ψ_1	...	ψ_k	...	ψ_5
1	O	1s	a_{11}^1	...	a_{11}^k	...	a_{11}^5
		2s	a_{12}^1	...	a_{12}^k	...	a_{12}^5
		2px	a_{13}^1		.		.
		2py	a_{14}^1		.		.
		2pz	a_{15}^1		.		.
2	H	1s	a_{21}^1	...	a_{21}^k	...	a_{21}^5
3	H	1s	a_{31}^1	...	a_{31}^k	...	a_{31}^5

La matriz de coeficientes moleculares $a_{ij}^{(k)}$ será aquella donde cada fila (capa) representa el coeficiente molecular asociado con un átomo y un tipo de orbital atómico χ_{ij} , mientras que cada columna representa un orbital molecular. Para una molécula en general la matriz tendrá la forma

capas	ψ_1^{oc}	...	ψ_q^{oc}	ψ_{q+1}^{vi}	...	ψ_{q+r}^{vi}
1	a_{11}	...	a_{1q}	$a_{1,q+1}$...	$a_{1,q+r}$
.
.
.
p	a_{p1}	...	a_{pq}	$a_{p,q+1}$...	$a_{p,q+r}$

(3.1.2)

donde p es el número de capas, q es el número de orbitales ocupados y r el total de orbitales virtuales (vacíos). Los orbitales virtuales surgen de la necesidad de trabajar con matrices cuadradas en el proceso autoconsistente (PAC), esto para poder llevar a cabo el proceso de diagonalización. En la TFD rara vez tienen algún significado.

Denotemos por \mathcal{T} la matriz de la Ec. (3.1.2), para una molécula grande. Si partimos esta molécula en N fragmentos, a saber, $\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \dots, \mathcal{F}_N$, entonces, una vez hecho el cálculo del PAC para cada fragmento \mathcal{F}_k podemos hallar los orbitales moleculares y por lo tanto, una matriz \mathcal{T}_k de forma similar a la Ec. (3.1.2). Cada matriz \mathcal{T}_k tendrá dimensiones menores a las de la molécula gigante, puesto que cada fragmento cuenta con menos átomos, aunque se podría contemplar el caso en que el fragmento es toda la molécula.

El objetivo ahora es construir la matriz \mathcal{T} utilizando las matrices \mathcal{T}_k , o equivalentemente, construir los orbitales moleculares de la molécula a partir de los orbitales de los fragmentos. Nuestra experiencia nos muestra que este es un problema difícilmente soluble. Las complicaciones aparecen cuando se

trata de combinar las dimensiones de todas las matrices \mathcal{T}_k para generar la dimensión correcta de la matriz \mathcal{T} . Por ejemplo, si los fragmentos $\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \dots$ tienen las matrices con las dimensiones siguientes

$$\mathcal{T}_{3 \times 3}, \mathcal{T}_{6 \times 6}, \dots,$$

la pregunta que surge es cómo combinar las dimensiones para producir $\mathcal{T}_{10 \times 7}$, siendo esta última la matriz asociada a toda la molécula.

Existe otro problema, el número de coeficientes a construir se escala como p^2 , que para una molécula gigante p es un número muy grande.² Además, agreguemos a esto que variaciones pequeñas de los coeficientes moleculares predichos con respecto a sus valores reales, altera en forma apreciable las propiedades físicas. La conclusión que se obtiene es que resulta bastante complicado construir los orbitales moleculares y consecuentemente la función de onda molecular a través de los orbitales moleculares de los fragmentos. Matemáticamente, lo anterior indica que no existe una forma única y sistemática de hallar el mapeo

$$(\mathcal{T}_1, \mathcal{T}_2, \dots, \mathcal{T}_N) \longrightarrow \mathcal{T}. \quad (3.1.3)$$

Debemos entonces adoptar un punto de vista diferente. El objetivo ahora es utilizar tanto la densidad electrónica, como los orbitales moleculares como variables a construir. Por esta razón recurrimos al uso de *DFT* y en particular al esquema Kohn-Sham, donde tanto los orbitales, como la densidad son las variables básicas. Utilizando la información de la matriz \mathcal{T}_k podemos calcular la densidad electrónica del fragmento \mathcal{F}_k como

$$\rho_k = \sum_i^{N_k} |\psi_i^{(k)}(\mathbf{r})|^2, \quad (3.1.4)$$

donde N_k es el número de orbitales doblemente degenerados. Así, para el conjunto de fragmentos $\{\mathcal{F}_1, \dots, \mathcal{F}_N\}$, hallamos el conjunto de densidades $\{\rho_1, \dots, \rho_N\}$. Lo que buscamos primero es determinar el mapeo

$$(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N) \longrightarrow \rho, \quad (3.1.5)$$

donde ρ es la densidad electrónica de la molécula. Si asumimos que el punto \mathbf{r}_q está más cercano al fragmento \mathcal{F}_k que a cualquier otro, esto implica que

$$\rho(\mathbf{r}_q) \approx \rho_k(\mathbf{r}_q). \quad (3.1.6)$$

²Notemos que $p = \text{capas} \times \text{orbitales moleculares}$. En general en una molécula grande, tanto el número de capas, como el de orbitales moleculares es muy grande.

Lo que significa que las densidades electrónicas de los otros fragmentos contribuyen poco a la densidad en el punto, \mathbf{r}_q . Por lo tanto, para un punto arbitrario \mathbf{r} , podría suponerse la siguiente forma del mapeo (3.1.5)

$$\rho_{max}(\mathbf{r}) = Max[\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r}), \dots, \rho_N(\mathbf{r})]. \quad (3.1.7)$$

Esta ecuación nos da una forma de aproximar la densidad electrónica de la molécula gigante punto a punto, por medio de la densidad electrónica de los fragmentos. Comparando $\rho_{max}(\mathbf{r})$ contra $\rho(\mathbf{r})$ punto a punto percibimos que la forma de nuestro mapeo ρ_{max} es aceptable, aunque ρ_{max} tiene la particularidad de cambiar su forma analítica dependiendo de la región donde se evalúe. Por ejemplo, si estamos cerca del fragmento \mathcal{F}_k tendremos que $\rho_{max}(\mathbf{r}) = \rho_k(\mathbf{r})$, mientras que si estamos cerca del fragmento \mathcal{F}_j entonces $\rho_{max}(\mathbf{r}) = \rho_j(\mathbf{r})$. Por lo tanto, teniendo ya una forma específica de la densidad ρ_{max} , el siguiente paso es analizar sus implicaciones al calcular las integrales que determinan cantidades físicas como por ejemplo, la energía

$$E = \sum_i^N \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho].$$

Notemos que en general hay tres posibilidades

1. Evaluar integrales simples e integrales dobles numéricamente.
2. Evaluar integrales simples e integrales dobles analíticamente por regiones.
3. Evaluar integrales simples numéricamente e integrales dobles analíticamente.

La primera posibilidad resulta demasiado costosa en memoria y tiempo de cómputo para una molécula gigante, debido esencialmente al cálculo de integrales dobles en forma numérica. De hecho, la evaluación de la integral doble de la energía clásica columbiana escala en principio como $\mathcal{O}(N^4)$, donde N es el número de orbitales moleculares [66]. Así, por ejemplo, al calcular la energía requeriremos un gran tiempo de computo para hallar la parte clásica de la interacción electrostática.

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_{max}(\mathbf{r}_1) \rho_{max}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3.1.8)$$

donde hemos sustituido $\rho(\mathbf{r})$ por $\rho_{max}(\mathbf{r})$.

La segunda posibilidad implica evaluar integrales analíticamente por regiones, en particular

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \int_{R_k} \int_{R_l} \frac{\rho_{max}^k(\mathbf{r}_1) \rho_{max}^l(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3.1.9)$$

donde R_k es la región para la cual $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{max}(\mathbf{r}) = \rho_k(\mathbf{r})$. Aún cuando la integración analítica de la parte clásica pudiera escalar linealmente $\mathcal{O}(N)$ ver [67], existe el problema de como definir las regiones R_k y aunque esto pudiera resolverse ρ_{max} sería aún discontinua.

La tercera posibilidad resulta la más viable, siempre y cuando evitemos definir regiones de integración. En este caso las integrales dobles (en principio las expresiones que demandan más tiempo de cómputo) pueden realizarse en forma más rápida por medios analíticos [68]. Desafortunadamente, el mapeo ρ_{max} sólo permite la integración doble en forma analítica por pedazos.

Las razones anteriores nos obligan a proponer un nuevo mapeo. Nos parece conveniente y natural proponer

$$\rho_{sum}(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}) + \rho_2(\mathbf{r}) + \cdots + \rho_N(\mathbf{r}). \quad (3.1.10)$$

Al comparar $\rho_{sum}(\mathbf{r})$ con la densidad real $\rho(\mathbf{r})$ punto a punto, observamos que su forma es no sólo suficientemente aceptable, sino que además corrige los problemas de discontinuidad y evita definir integraciones por regiones. Nótese que en un punto arbitrario \mathbf{r} contribuirán a la densidad todos los fragmentos y no sólo los más cercanos a este como fue nuestra idea inicial al construir ρ_{max} ³. La normalización adecuada de la densidad ρ_{sum} será discutida en la sección 3.3. Una vez propuesto el mapeo ρ_{sum} resta por definir la forma como debe fragmentarse un molécula gigante.

3.2. Criterios de Fragmentación

De acuerdo con la naturaleza una molécula gigante se empieza a formar a partir de pequeños fragmentos. La combinación de estos fragmentos da lugar a las características físicas de la molécula, pero en muchos casos los fragmentos dentro de la molécula conservan en esencia su identidad. Esto invita a la construcción de un método que fragmente la molécula en varias partes y permita determinar sus propiedades físicas con base a la información obtenida de los fragmentos. Debido a la naturaleza misma de la interacción electrostática que va como $1/r^2$, es razonable pensar que la interacción columbiana de los átomos de un fragmento dado se extiende sólo sobre los átomos más cercanos pertenecientes a fragmentos contiguos. Esto nos motiva para enunciar el siguiente principio

Principio de Localidad: Sea el punto \mathbf{r}_q más cercano⁴ al fragmento \mathcal{F}_k que a cualquier otro fragmento, entonces en el punto \mathbf{r}_q los coeficientes moleculares del fragmento \mathcal{F}_k son los que más contribuyen a

³En principio, pudiéramos haber propuesto $\rho = \sum_j w_j \rho_j$ donde w_j son funciones de peso continuas. Sin embargo, el problema sería definir la forma analítica de w_j que sea representativa de la región de influencia del fragmento \mathcal{F}_j . Esto nos conducirá a problemas análogos a los de ρ_{max} .

⁴Más adelante precisaremos que significa el término "más cercano a"

la densidad electrónica total.

En otras palabras, el principio de localidad establece que la densidad electrónica que rodea al fragmento queda determinada en gran medida por el fragmento mismo. A continuación afrontemos el problema de como fragmentar la molécula gigante. Aún cuando en principio las particiones se pueden hacer de manera arbitraria, nuestra experiencia nos indica la necesidad de hacerlo de manera inteligente. Por ello proponemos los siguientes criterios de fragmentación

- Evitar partir anillos.
- Evitar romper enlaces fuertes.
- Es recomendable fragmentar el mínimo número de enlaces.
- Tratar de dividir en pequeñas moléculas que se sabe son estables en la naturaleza.

Estos criterios nos dan una estrategia de inicial de como partir una molécula, pero a priori no es posible saber cual será la fragmentación idónea que requerirá una molécula arbitraria. La partición final se determinará después de un poco de ensayo. No obstante, una vez conocido el tipo de fragmentación de una molécula dada, todas las moléculas similares pueden ser fragmentadas de la misma manera.

Utilizando estos criterios, supongamos que partimos una molécula en N fragmentos $\{\mathcal{F}_1, \dots, \mathcal{F}_N\}$ que por separado son estables. Obviamente cada fragmento \mathcal{F}_k contiene una parte de la molécula. El problema que aparece en primera instancia es que cada fragmento \mathcal{F}_k por separado no conoce la existencia de sus fragmentos vecinos. En consecuencia, en cada partición se perderá información del comportamiento de la densidad electrónica en la región frontera con sus fragmentos vecinos. Una forma de evitar este problema es introducir átomos de traslape entre fragmentos contiguos, de tal forma que comuniquemos a cada fragmento \mathcal{F}_k información sobre los alrededores inmediatos, pero sin la necesidad de incluir los fragmentos vecinos completos, lo cual representaría un último recurso.

Haciendo uso del principio de localidad vemos que sólo es necesario incluir la presencia de algunos átomos de los fragmentos vecinos. Es en este punto cuando podemos explicar el significado de las palabras "más cerca a" en el principio de localidad. Estas están relacionadas con la precisión. Si queremos tener una densidad ρ_{sum} más y más representativa en la frontera del fragmento necesitamos primeros, segundos, ... , etc vecinos. La selección depende de la precisión que se quiera en el cálculo de las propiedades físicas de una molécula. Sin embargo, nuestra experiencia nos indica que para obtener resultados precisos, es suficiente incluir primeros o a lo más segundos vecinos (Esto se ejemplifica en el capítulo 4). Esto es válido para átomos ligeros como C, N, \dots para el caso de metales

esperamos que sea necesario incluir más allá de segundos vecinos, aunque en una molécula gigante existe una gran posibilidad de formas de fragmentación y seguramente pueden evitarse particiones en las cuales se encuentren metales en las fronteras.

Para explicar e ilustrar en forma práctica el proceso de fragmentación e introducir varios conceptos necesarios, consideremos como molécula de estudio una base nucleica del ADN, por ejemplo la Adenina. (ver Fig. 3.1). Las líneas punteadas indican el lugar donde se fragmentará la molécula.

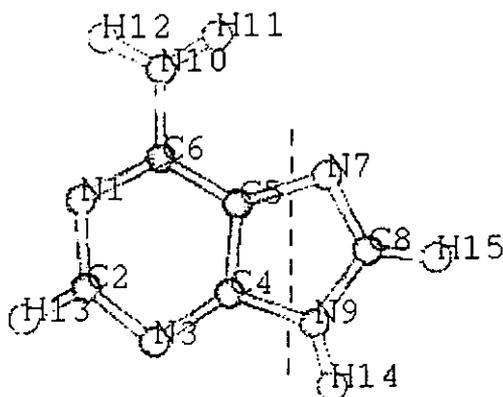


Figura 3.1. Estructura de la Adenina.

Utilizando los criterios correspondientes y el principio de localidad obtenemos los fragmentos representados en la Fig. 3.2.

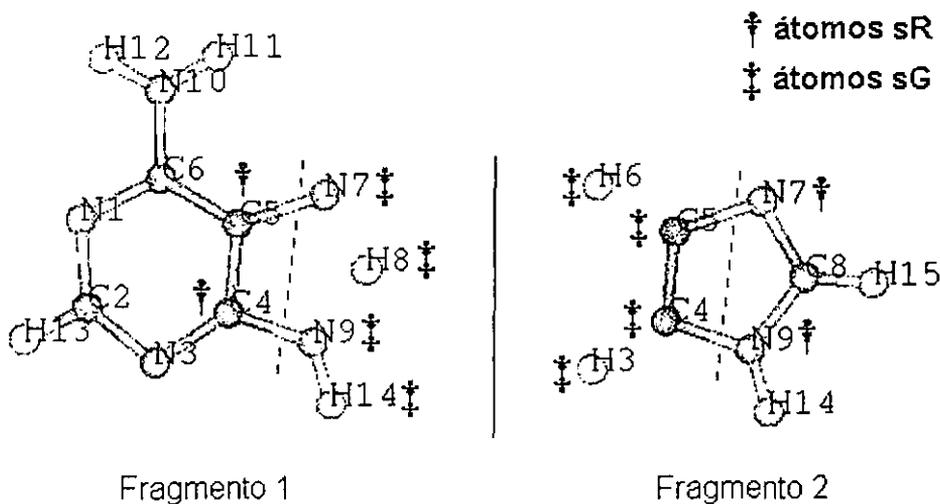


Figura 3.2. Fragmentos de Adenina.

Los átomos sG son los átomos que se agregan a cada fragmentos para comunicar la presencia de fragmentos vecinos. Mientras que los átomos sR son los átomos reales en la frontera de los fragmentos.

En esta disposición sólo se presentan los primeros vecinos sG . El objeto de introducir átomos sG es tratar de reproducir lo mejor posible el medio ambiente que rodea a cada fragmento. Esta partición resulta la idónea para moléculas de este tipo. Para obtenerla hemos partido solamente el anillo de 5 átomos y dos enlaces fuertes $C - N$. Notemos que los átomos sG segundos vecinos han sido sustituidos por átomos de hidrógeno. Esto permite hacer estable cada fragmento por separado. La introducción de estos hidrógenos cambia poco el medio ambiente en la frontera del fragmento. Esto se debe a que la densidad electrónica en el hidrógeno se encuentra muy concentrada alrededor del núcleo.

3.3. Escalamiento de la Densidad Electrónica

El objetivo de introducir átomos sG es comunicar a cada fragmento, información sobre la densidad electrónica del medio ambiente que le rodea. Puesto que algunos átomos se repiten en los fragmentos, esto produce una sobre estimación de la densidad electrónica de la molécula, que obviamente alterará en gran medida las propiedades físicas moleculares. De aquí surge la necesidad de evitar la doble presencia de átomos y la sobre estimación de la densidad electrónica. El problema puede ser resuelto mediante una corrección en los orbitales moleculares de cada fragmentos ya que son estos los que originan la densidad electrónica. Por simplicidad trabajaremos con los coeficientes moleculares, que definen a los orbitales moleculares desarrollados en términos de orbitales atómicos centrados en cada átomo (ver *Ec.* (3.1.1)). Como las mayores alteraciones que produce la introducción de átomos sG se dan sobre los átomos sR , pondremos especial atención sólo a los átomos sG y sR . El objetivo es escalar sólo los coeficientes moleculares asociados a los orbitales atómicos centrados en los átomos sG y sR . Esto permite evitar la sobre estimación de la densidad electrónica proveniente principalmente de la región frontera y al mismo tiempo conservar la carga electrónica de cada fragmento.

Aun cuando existen un número infinito de formas de escalar: En general consideraremos 3 tipos, a saber

- **Tipo $sG*\lambda$:** Escalar sólo los coeficientes moleculares de los orbitales atómicos más externos de los átomos fantasma sG por un factor λ , haciendo cero los coeficientes moleculares de los orbitales atómicos más internos.
- **Tipo $sR*\lambda$:** Escalar sólo los coeficientes moleculares de los orbitales atómicos más externos de los átomos frontera sR por un factor λ , respetando el valor de los coeficientes moleculares de los orbitales atómicos más internos.
- **Tipo $sR*(1+\lambda) + sG*\lambda$:** Escalar los coeficientes moleculares de los orbitales atómicos más

externos de los átomos sR por un factor $1 + \lambda$ respetando el valor de los coeficientes moleculares de los orbitales atómicos más internos. Además, escalar los coeficientes moleculares de los orbitales atómicos más externos de los átomos sG por un factor λ haciendo cero los coeficientes moleculares de los orbitales atómicos más internos.

Combinado estos tipos de escalamiento para una molécula partida en dos fragmentos tenemos la siguiente tabla, donde se encuentran las formas de escalamiento más naturales

<i>Fragmento.1</i>	<i>Fragmento.2</i>
$sG*\lambda$	$sG*\lambda$
$sG*\lambda$	$sR*\lambda$
$sG*\lambda$	$sR*(1+\lambda) + sG*\lambda$
$sR*\lambda$	$sG*\lambda$
$sR*\lambda$	$sR*\lambda$
$sR*\lambda$	$sR*(1+\lambda) + sG*\lambda$
$sR*(1+\lambda) + sG*\lambda$	$sG*\lambda$
$sR*(1+\lambda) + sG*\lambda$	$sR*\lambda$
$sR*(1+\lambda) + sG*\lambda$	$sR*(1+\lambda) + sG*\lambda$

Tabla 3.1. *Combinaciones de Escalamiento de los tipos $sG*\lambda$, $sR*\lambda$ y $sR*(1 + \lambda) + sG*\lambda$ para una molécula con dos fragmentos.*

Por ejemplo, para el caso de la fragmentación de la Fig. 3.2., los átomos sR y sG (primeros vecinos) son átomos de C y N . Cada átomo tiene asociado 5 orbitales atómicos (doblemente degenerados), tipos $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$. El escalamiento tipo $sG*\lambda$ significa hacer cero los coeficientes moleculares de los orbitales atómicos $1s$ y $2s$ (los más internos) y escalar por λ los coeficientes moleculares de los orbitales atómicos $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ (los más externos). El valor de λ es seleccionado de tal forma que se obtenga la carga de cada fragmento, la cual es igual número total electrones del fragmento sin contar los electrones de los átomos sG . Por otro lado, el escalamiento $sR*(1+\lambda) + sG*\lambda$ significa respetar los valores de los coeficientes moleculares de los orbitales atómicos $1s$ y $2s$ (los más internos) de los átomos sR y escalar por $(1 + \lambda)$ los coeficientes moleculares de los orbitales atómicos $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ (los más externos). Además, hacer cero los coeficientes moleculares de los orbitales atómicos $1s$ y $2s$ (los más internos) de los átomos sG y escalar por λ los coeficientes moleculares de los orbitales atómicos $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ (los más externos).

Notemos que uso de los coeficientes moleculares es crucial tanto para llevar a cabo el proceso de escalamiento, como para determinar los factores de escala λ . Los valores de λ se ajusta hasta que

$\int \rho_{sum}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_i \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ sea igual a la carga total de la molécula. Tal integración se puede realizar en forma analítica utilizando el algoritmo presentado en el apéndice E. En la sección 3.5 veremos que a través de los coeficientes moleculares también sirven para implementar fácilmente el método directamente en los programas ab-initio (programas que hacen cálculos cuánticos en moléculas). Por último, mencionemos que existen muchas formas de escalar un fragmento, es posible escalar por una función de peso en vez de un factor numérico, sin embargo, esto no permite que el método se implemente directamente en la maquinaria ab-initio, ya que la introducción de esta función altera todas las ecuaciones de la *TFD*. Además esto implica un costo en tiempo de CPU apreciable. Para puntualizar especificaremos que el método al que denominaremos *método de la densidad electrónica virtual (DEV)* consiste de tres partes

- Un modelo para la densidad electrónica. En este caso ρ_{sum} .
- Criterios de Fragmentación.
- El escalamiento de la densidad electrónica de los fragmentos.

En la siguiente sección veremos como las hipótesis hechas en el método *DEV* pueden utilizarse dentro del esquema convencional de la *TFD* para calcular principalmente la energía.

3.4. Implementación del método en el Esquema Kohn-Sham

Aún cuando en la *TFD* es posible determinar la energía de una molécula gigante, en la práctica el cálculo resulta imposible de realizar. La razón es el alto costo en memoria y tiempo de CPU que implica hacer el proceso autoconsistente debido al enorme número de orbitales moleculares. De este modo, es necesario hallar una forma que permita hacer viable aplicación de la *TFD*. En particular, nos propondremos utilizar nuestro método en conjunto con el esquema Kohn-Sham para acelerar los cálculos de la *TFD* en moléculas gigantes.

El objetivo consiste en utilizar como modelo para la densidad electrónica la *Ec.* (3.1.10), esto es

$$\rho_{sum}(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}) + \rho_2(\mathbf{r}) + \dots + \rho_N(\mathbf{r}). \quad (3.4.1)$$

Cada término de la suma está bien definido con base a la fragmentación de la Sec. 3.2 y al escalamiento de la Sec. 3.3. La *Ec.* (3.4.1) permite en principio evaluar todos los términos de la energía que dependen de la densidad, como la parte clásica de la interacción electrostática, la interacción núcleo-electrón y la parte de intercambio-correlación. Si la densidad electrónica es lo suficientemente precisa en cada punto del espacio, entonces esperamos que el valor de estos términos sea aceptable. Para

calcular la energía cinética en cambio debemos conocer los orbitales moleculares ψ_i de toda la molécula ya que su expresión esta dada por

$$T = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle. \quad (3.4.2)$$

Los orbitales moleculares sólo se pueden conocer al resolver el problema, lo cual para moléculas gigantes resulta sumamente difícil. Por lo que debemos buscar un camino alternativo. Aún cuando es posible calcular la energía cinética a través de la densidad electrónica, los funcionales desarrollados son poco precisos [69]. Para implementar nuestro método en el esquema Kohn y Sham necesitamos construir un modelo razonable para la energía cinética en términos de los orbitales moleculares de cada fragmento. Para ello supongamos que fragmentamos la molécula en M partes. Encerremos cada fragmento j en un volumen V_j , tal que cada volumen no se traslape. Ahora, si la molécula tiene N orbitales moleculares ψ_i podemos seleccionar N_j orbitales $\psi_i^{(j)}$, como los que más contribuyen a la densidad electrónica dentro del volumen j del fragmento j . El criterio es tomar los orbitales moleculares ψ_i que den los valores más grandes de $\int_{V_j} |\psi_i|^2 dr$. De este modo, asociamos a a cada fragmento una parte de la energía cinética de la molécula. Al fragmento j le corresponde

$$T_j = \sum_{i=1}^{N_j} \langle \psi_i^{(j)} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i^{(j)} \rangle. \quad (3.4.3)$$

La energía cinética de la molécula se puede escribir como

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_M, \quad (3.4.4)$$

donde

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_M. \quad (3.4.5)$$

Notemos que la *Ec.* (3.4.4) es exacta, simplemente hemos acomodado de otra forma los términos de la sumatoria de la *Ec.* (3.4.2). El objetivo ahora es aproximar cada término T_i calculando la energía cinética de cada fragmento por separado (fuera de la molécula) y utilizar la *Ec.* (3.4.4) para calcular la energía cinética total de la molécula a través de nuestro método. A esta energía cinética le denominaremos T_{sum} . Notemos que

$$T_{sum} = T_1 + T_2 + \dots + T_M \simeq T, \quad (3.4.6)$$

donde cada término T_j se calcula por medio de orbitales del fragmento j y no de toda la molécula como es el caso de la *Ec.* (3.4.3). En resumen, hemos encontrado una forma de determinar la energía total de la molécula utilizando un modelo para la densidad electrónica y la energía cinética. Tales

modelos sólo requiere el conocimiento de los orbitales moleculares de cada fragmento. En la próxima sección mencionaremos como puede ser integrado este procedimiento a los programas de cómputo de la *TFD*.

3.5. Construcción de la matriz de coeficientes moleculares

Es esta sección nuestro objetivo es construir la matriz de coeficientes moleculares para una molécula gigante a partir de las matrices de coeficientes moleculares de los fragmentos. El objetivo es implementar el método *DEV* haciendo uso de los programas de cómputo especializados en cálculos de la *TFD*. Esto también nos permitirá utilizar todo el poder y la experiencia que se ha logrado a la fecha en los cálculos ab-initio ordinarios.

En primera instancia describamos el formato que la mayoría de los programas suelen utilizar para almacenar la información de los coeficientes moleculares. Tomaremos como ejemplo la molécula de formaldehído CH_2O para discutir la construcción de la matriz de coeficientes moleculares. Para esta molécula tenemos la siguiente matriz

Matriz de Coeficientes Moleculares							
No. de Atomo	Tipo de Atomo	Capa Atomica	Orbitales Moleculares				
			ψ_1	...	ψ_k	...	ψ_5
1	C	1s	a_{11}^1	...	a_{11}^k	...	a_{11}^5
		2s	a_{12}^1	...	a_{12}^k	...	a_{12}^5
		2px	a_{13}^1		.		.
		2py	a_{14}^1		.		.
		2pz	a_{15}^1		.		.
2	O	1s	a_{21}^1	...	a_{21}^k	...	a_{21}^5
		2s	a_{22}^1	...	a_{22}^k	...	a_{22}^5
		2px	a_{23}^1		.		.
		2py	a_{24}^1		.		.
		2pz	a_{25}^1		.		.
3	H	1s	a_{31}^1	...	a_{31}^k	...	a_{31}^5
4	H	1s	a_{41}^1	...	a_{41}^k	...	a_{41}^5

Cada orbital molecular ψ_k esta dado como una combinación lineal de orbitales atómicos, arriba denotados por capas atómicas. El número de orbitales atómicos para un átomo dado depende del tipo de base usada. Para la base *STO - 3G* (la que se usa en esta tesis) se tienen tan sólo 5 capas

para los átomos C y O ($1s, 2s, 2px, 2py, 2pz$), mientras que para H se tiene 1 capa ($1s$). Así, cada átomo tiene asociado un número de filas o capas en la matriz de coeficientes moleculares.

La matriz de coeficientes moleculares para el método DEV será construida a partir de las matrices de los fragmentos y contendrá toda la información necesaria para determinar la densidad electrónica ρ_{sum} , Ec. (3.4.1) y densidad de energía cinética t_{sum} , Ec. (3.4.6). Consideremos ahora una molécula arbitraria cuya matriz de coeficientes moleculares tiene dimensiones de $m \times n$ y representemos con Z los coeficientes moleculares que le corresponden a un átomo arbitrario A de la molécula.

	<i>Matriz de Coeficientes Moleculares</i>		
	Tipo de Atomo	Capas Atómicas	Orbitales Moleculares $\psi_1 \quad \dots \quad \psi_n$
\uparrow	.	.	.
m	.	.	.
	.	.	.
f	A	1	$Z \quad \dots \quad Z$
i		2	$Z \quad \dots \quad Z$
l		\vdots	\vdots
a		k	$Z \quad \dots \quad Z$
s	.	.	.
\downarrow	.	.	.
	.	.	.

(3.5.1)

Aquí, hemos asumido que el átomo A tiene k capas. Supongamos a continuación que fragmentamos la molécula gigante en dos partes y que el átomo A está presente en ambas. Asumamos que para el fragmento (1) la matriz de coeficientes moleculares tiene dimensiones de $p \times q$ y está dada por

<i>Matriz de Coeficientes Moleculares del Fragmento 1</i>					
	Tipo de Atomo	Capas Atómicas	Orbitales Moleculares		
			$\psi_1^{(1)}$...	$\psi_q^{(1)}$
↑
<i>p</i>
.
<i>f</i>	<i>A</i>	1	X	...	X
<i>i</i>		2	X	...	X
<i>l</i>		⋮	⋮		⋮
<i>a</i>		<i>k</i>	X	...	X
<i>s</i>
↓
.

(3.5.2)

donde sólo hemos escrito los coeficientes moleculares *X* que corresponden al átomo *A*. Mientras que para el fragmento (2) la matriz de coeficientes moleculares tiene dimensiones de $r \times t$ y está dada por la expresión

<i>Matriz de Coeficientes Moleculares del Fragmento 2</i>					
	Tipo de Atomo	Capas Atómicas	Orbitales Moleculares		
			$\psi_1^{(2)}$...	$\psi_t^{(2)}$
↑
<i>r</i>
.
<i>f</i>	<i>A</i>	1	Y	...	Y
<i>i</i>		2	Y	...	Y
<i>l</i>		⋮	⋮		⋮
<i>a</i>		<i>k</i>	Y	...	Y
<i>s</i>
↓
.

(3.5.3)

donde, al igual que para el fragmento 1, sólo hemos escrito los coeficientes moleculares *Y* que corresponden al átomo *A*. Al átomo *A* le corresponden *k* capas (orbitales atómicos) en las matrices de la molécula gigante y de los fragmentos. Por lo tanto, para formar la matriz *DEV* tomaremos todas las

filas de la matriz del fragmento 1 y las reescribiremos sobre las filas que le corresponden al átomo A en la matriz DEV . Así, por ejemplo, en la matriz DEV tendremos las k filas correspondientes al átomo A ocupando q (donde q es el número de columnas de la matriz del fragmento 1). Para el fragmento (2) haremos la misma operación pero escribiremos a partir de las columnas $q + 1$ hasta $q + t$ (donde t es el número de columnas de la matriz del fragmento 2). El resultado de tales operaciones será el siguiente:

<i>Matriz DEV de Coeficientes Moleculares</i>						
	Tipo de Atomo	Capas Atómicas	Orbitales Moleculares			
			ψ_1 ... ψ_q (frag. 1)	ψ_{q+1} ... ψ_{q+t} (frag. 2)		
\uparrow
m
.
f	A	1	X ... X	Y ... Y		
i		2	X ... X	Y ... Y		
l		\vdots	\vdots	\vdots		
a		k	X ... X	Y ... Y		
s
\downarrow
.

(3.5.4)

En caso de que el átomo seleccionado no sea parte de algún fragmento, su lugar en la matriz de fragmentos será ocupado por una submatriz de ceros. Por ejemplo, si el átomo A no se encuentra en el fragmento (2) la matriz anterior tendrá la forma

Matriz <i>DEV</i> de Coeficientes Moleculares						
	Tipo de Atomo	Capas Atómicas	Orbitales Moleculares			
			ψ_1 ... ψ_q (fragmento 1)	ψ_{q+1} ... ψ_{q+t} (fragmento 2)		
\uparrow
m
.
f	A	1	X ... X	0 ... 0		
i		2	X ... X	0 ... 0		
l		\vdots	\vdots	\vdots		
a		k	X ... X	0 ... 0		
s
\downarrow
.

(3.5.5)

En su forma más general la matriz *DEV* estará dada por

		<i>Matriz DEV de Coeficientes Moleculares</i>							
		Tipo de Atomo	Capas Atómicas	Orbitales Moleculares					
				ψ_1	...	ψ_q	ψ_{q+1}	...	ψ_{q+t}
↑

	A	1	X_A	...	X_A	Y_A	...	Y_A	
		2	X_A	...	X_A	Y_A	...	Y_A	
m	.	∴	∴		∴	∴		∴	
		i	X_A	...	X_A	Y_A	...	Y_A	
	
f	
	B	1	0	...	0	Y_B	...	Y_B	
		2	0	...	0	Y_B	...	Y_B	
i	.	∴	∴		∴	∴		∴	
	l	j	0	...	0	Y_B	...	Y_B	
	
a	
	
	s	C	1	X_C	...	X_C	0	...	0
↓	.		2	X_C	...	X_C	0	...	0
	.		∴	∴		∴		∴	
	.		k	X_C	...	X_C	0	...	0
.
.
.

(3.5.6)

donde las X representan los coeficientes moleculares del fragmento (1) y las Y representan los coeficientes moleculares del fragmento (2). En esta matriz los átomos A, B, \dots, C, \dots representan los átomos componentes de la molécula gigante.

En la matriz anterior vemos que el átomo A aparece en ambos fragmentos, por lo que en algún fragmento deber un átomo tipo sG. Si asumimos que el fragmento (2) es aquel donde el átomo A es

declarado como sG, entonces utilizamos el escalamiento $sG*\lambda$ donde λ es el factor de escala las filas de la matriz *DEV* queda como

		<i>Matriz DEV de Coeficientes Moleculares</i>					
		Tipo de Atomo	Capas Atómicas	Orbitales Moleculares			
				ψ_1 ... ψ_q	ψ_{q+1} ... ψ_{q+t}		
				(frag. 1)	(frag. 2)		
\uparrow <i>m</i> f i l a s \downarrow

	A	1	X ... X	0 ... 0			
	.	2	X ... X	0 ... 0			
	.	3	X ... X	λY ... λY			
	.	\vdots	\vdots ... \vdots	\vdots ... \vdots			
	.	<i>k</i>	X ... X	λY ... λY			
	
	
	

(3.5.7)

donde λ denota el factor de escala para las capas más externas del átomo *A*. Es necesario destacar que el valor de λ se calcula en forma dinámica en el método *DEV* y se introduce para mantener la carga electrónica del fragmento en cuestión.

En general la matriz *DEV* diferirá en número de columnas de la matriz ordinaria que representa la molécula. Esto debido a que tiene un exceso de columnas (u orbitales moleculares ocupados) provenientes de los átomos tipo sG. En realidad un programa comercial leerá sólo la matriz ordinaria de la molécula gigante, pues tiene las dimensiones que le corresponden al sistema físico real. Para que lea la matriz *DEV* sólo hay que realizar los cálculos de la molécula colocando cierta cantidad carga ficticia. Este exceso de carga negativa no tiene ningún efecto debido a que los orbitales moleculares de la matriz *DEV* no contienen su influencia. Es importante observar también que pueden ocurrir que el número de columnas excede al número de filas, sobre todo cuando se tienen muchos átomos sG. Para corregir este problema es necesario introducir centros fantasma en la molécula, estos son átomos hipotéticos que no interactúan con ningún otro átomo de la molécula y no alteran las propiedades físicas de la molécula como la energía, pero si permiten aumentar el número de filas (capas) de la matriz de ordinaria.

Por último resaltemos que la matriz DEV se puede construir para más de dos fragmentos. Para ello los orbitales de cada fragmento se colocan en cada una de las columnas subsiguientes a los orbitales escritos del fragmento anterior.

3.6. La Función de Onda Virtual

Como vimos en la sección 3.1 existe una correspondencia entre la matriz de coeficientes moleculares y la función de onda del sistema. La pregunta esencial es si existe esta correspondencia entre la matriz DEV y una función de onda. En principio nada nos impide construir una función de onda utilizando la matriz DEV ó los coeficientes moleculares de los fragmentos, denominemos a esta función de onda virtual vWF . Ahora, preguntémonos cuanto se parece vWF a la función de onda real rWF de la molécula. Si la función rWF es el determinante de una matriz de dimensiones de $n \times n$, esto significa que el sistema tiene n orbitales moleculares ocupados. Por otro lado, dependiendo de la forma de la fragmentación y del número de fragmentos la función de onda vWF siempre tendrá dimensiones mayores que la función de onda real rWF . Lo que resulta de la introducción de átomos tipo sG en la definición de los fragmentos. Nuestra suposición más fuerte es considerar que la función de onda vWF contiene la misma información física que rWF . Siempre y cuando $\rho_{sum}(\mathbf{r})$ sea suficientemente cercana a $\rho_{sum}(\mathbf{r})$. La utilidad de vWF es como un modelo inicial para rWF en los diferentes métodos que requieren de orbitales moleculares iniciales, como los métodos basados en el cálculo de funciones de onda. Para ello basta con desechar los orbitales moleculares de vWF que menos contribuyan a la energía, hasta quedarnos con un número de orbitales igual al de rWF . Es en este punto que creemos que vWF resulta adecuada para proponer un modelo de función de onda real rWF .

3.7. Conclusiones

Hemos hallado una manera de construir la densidad electrónica y la energía cinética de una molécula, a través de sólo el conocimiento de los orbitales moleculares de cada uno de sus fragmentos. Esto nos permitirá calcular la energía y las propiedades físicas moleculares dentro del esquema de Khon-Sham. Esto representa un gran avance en la aplicación de la TFD en moléculas gigante, pues hemos reducido el problema del extremadamente complejo al que conduce el proceso autoconsistente de toda la molécula a un problema que requiere realizar tantos cálculos autoconsistentes pequeños como fragmentos se tengan. Esto implica que el método es totalmente paralelizable. En un cálculo en una supercomputadora cada procesador puede realizar el cálculo de un fragmento sin necesidad de que tengan que comunicarse entre sí, ya que cada fragmento lleva consigo información de sus vecinos.

Por otra parte el proceso de escalamiento de la densidad de cada fragmento conduce a una densidad molecular que tiene una forma analítica, por lo que la implementación del método puede hacerse directamente en cualquier código de la *TFD*. Es importante mencionar que hemos considerado a los orbitales moleculares de la matriz *DEV* como ortogonales, ya que provienen de los cálculos de cada fragmento hechos en espacios diferentes. Es importante mencionar que *no hemos* resuelto el problema de hallar la función de onda molecular *rWF* a partir de los orbitales moleculares de los fragmentos, pero si hemos creado un artefacto la función de onda virtual *vWF* con el que se puede construir una aproximación inicial a *rWF*, que puede utilizarse con métodos que determinan funciones de onda para moléculas, creemos que esto permitirá reducir en gran medida los tiempos de CPU en tales cálculos. Notemos que el método es válido para cualquier conjunto base de no sólo *STO - 3G*, aunque en este caso el próximo capítulo sólo hacemos pruebas utilizando este conjunto, la elección de otros conjuntos base requerirá experimentar con las diferentes formas de escalamiento para determinar los criterios más adecuados. Adicionalmente, creemos que es posible trabajar con moléculas de capa abierta ó con estados de multiplicidad más alta ($S > 0$). En tal caso, tendremos dos matrices *DEV*, una para estados de espín α y otra para espín β . La densidad electrónica tendrá la forma $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{sum}^{\alpha}(\mathbf{r}) + \rho_{sum}^{\beta}(\mathbf{r})$ y la energía cinética $T = T_{sum}^{\alpha} + T_{sum}^{\beta}$.

Capítulo 4

Cálculos en Moléculas

4.1. Adenina

Aplicamos tanto *DEV* como la *TFD-KS* (la *TFD* en el esquema de Kohn- Sham) a la base nucleica de Adenina. Estudiemos tanto la geometría de equilibrio (EqAde) como una geometría deformada (DefAde). La conformación DefAde se obtiene sacando los átomos *N1* y *N7* del plano de la molécula por un valor de 0.23 y -0.23 angstroms. La conformación DefAde es utilizada para determinar las diferencias de energías entre las DefAde y EqAde. En la figura 4.1 se presenta la estructura de EqAde

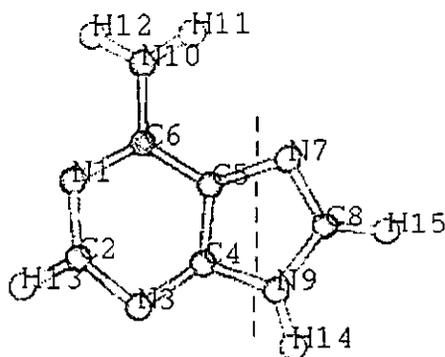


Figura 4.1. Estructura de la Adenina en equilibrio.

Utilizando los criterios de fragmentación de la Sec. 3.3 para EqAde definimos dos fragmentos. Estos son presentados en la figura 4.2. En este caso hemos requerido de un poco de ensayo para encontrar la partición adecuada, no obstante, para moléculas con forma semejante a la Adenina, en este caso guanina e hipoxantinas, esta partición será válida.

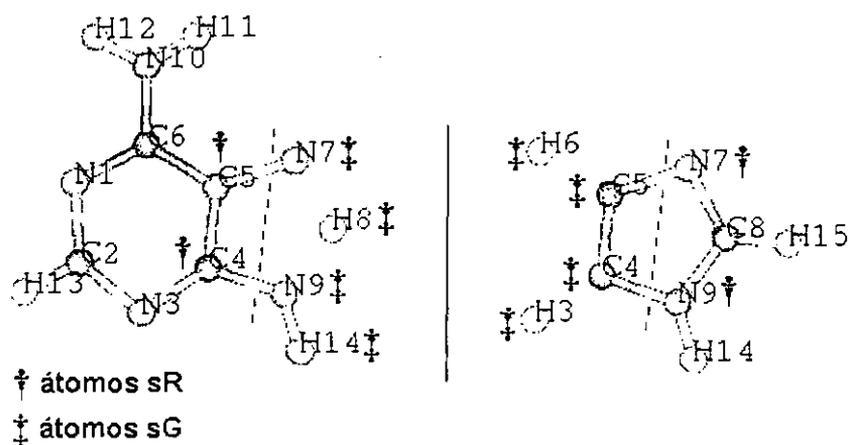


Figura 4.2. Definición de Fragmentos para EqAde (DefAde).

En la figura se observa que hemos sustituido algunos átomos sG por átomos de hidrógeno, el objetivo es hacer estable cada fragmento por separado. También hemos introducido átomos sG segundos vecinos para obtener mejores resultados. Los factores de escala son presentados en la tabla 4.1. Para el primer fragmento, los coeficientes moleculares (u orbitales atómicos) $2px$, $2py$ y $2pz$ de los átomos sR son multiplicados por un factor $(1 + \mu)$, mientras que los orbitales $1s$ y $2s$ de los átomos sG son anulados y los orbitales correspondientes $2px$, $2py$ y $2pz$ son multiplicados por μ . Para el fragmento 2 sólo se escalan los orbitales atómicos $2px$, $2py$ y $2pz$ de los átomos sG por un factor ν . Tales factores son seleccionados para normalizar la carga de toda la molécula.

Fragmento	Tipos de Escalamiento	Valor del Factor de Escala
1	sR $\star(1 + \mu)$ y sG $\star\mu$	$\mu = 6.4422 \times 10^{-2}$ (6.3073×10^{-2})
2	sG $\star\nu$	$\nu = 0.2177$ (0.2170)

Tabla 4.1. Factores de Escala e información de los fragmentos.

Para ejemplificar la semejanza que existe entre la densidad electrónica real ρ y el modelo ρ_{sum} se presenta los mapas de isodensidad en la Figuras 4.3. La densidad electrónica ρ es calculada con la TFD-KS mientras que ρ_{sum} con DEV. Los valores de isodensidad correspondientes son: 0.05, 0.1, 0.2 y 0.3, todos están en unidades atómicas. La curva más externa corresponde al valores de 0.05 y la más interna al valor de 0.3. Estos valores serán los mismos para todas las moléculas estudiadas. Notemos que las diferencias que existen entre los mapas de isodensidad se dan en la región de corte, a lo largo de los enlaces. Esto era de esperarse debido a que estamos escalando los orbitales px , py y pz , que generan en gran parte la densidad alrededor de los enlaces. Lo notable de esta discusión

resulta que estas pequeñas diferencias no alteran en forma apreciable las componentes de la energía (ver tabla 4.2). Esto se debe a que fuera de la región de corte todas las curvas son muy semejantes. Este breve análisis será válido para el caso de las demás moléculas estudiadas.

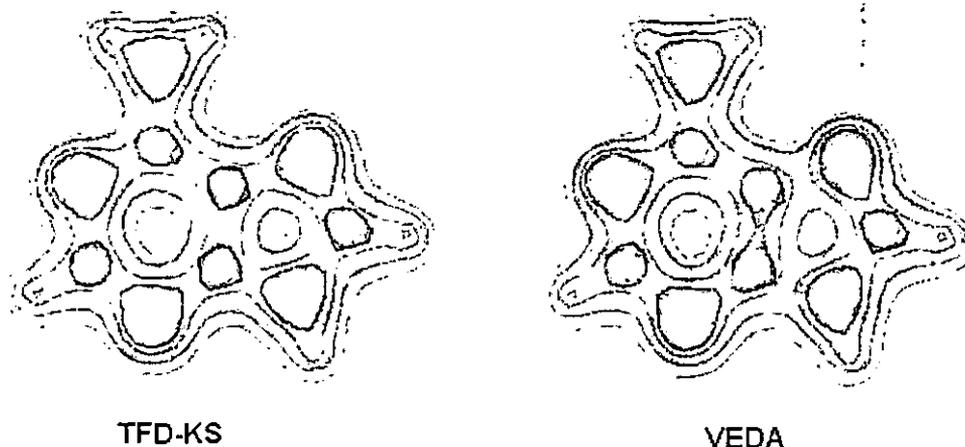


Figura 4.3. Mapa de isodensidad de EqAde utilizando la TFD-KS y DEV.

De la figura anterior vemos que ρ_{sum} es un modelo aceptable para la densidad electrónica real ρ . Aunque hay diferencias estas se dan sólo en la región de corte. Esto permite validar el principio de localidad y justificar el modelo para la densidad electrónica ρ_{sum} . La justificación para el modelo de la energía cinética se puede hallar observando los resultados de las Tablas 4.2 y 4.3 para las energías utilizando DEV y la TFD-KS. En los cálculos de energía hemos utilizado el funcional de intercambio y correlación de Lee-Yang-Parr $E_{xc}^{lyp}[\rho]$ (ver apéndice D y [84]), ya que da buenos resultados y su expresión es sencilla. $E_{xc}^{lyp}[\rho]$ será utilizado en todos los cálculos de esta tesis.

	Conformación EqAde			Conformación DefAde		
	TFD-KS	DEV	$\Delta E(\text{EqAde})$	TFD-KS	DEV	$\Delta E(\text{DefAde})$
E	-461.1231	-461.0775	0.010	-461.1111	-461.0617	0.011
$E_{K+V_{ext}}$	-1583.9498	-1584.6471	0.044	-1581.5208	-1582.1859	0.042
E_J	703.9233	704.7000	0.110	702.7552	703.5020	0.106
E_{XC}	-63.0291	-63.0627	0.053	-63.0076	-63.0400	0.051
E_{NN}	481.9324	481.9324		480.6622	480.66217	
N	70.0000	70.0000		70.0002	70.0000	

Tabla 4.2. Componentes de Energía para Adenina (en hartrees). Aquí, E representa la energía total del sistema, $E_{K+V_{ext}}$ la energía cinética electrónica más la energía de los electrones en el campo

producido por los núcleos de la molécula, E_j es la energía de interacción clásica columbiana, E_{XC} la energía de intercambio y correlación (parte cuántica de la energía de interacción columbiana) y E_{NN} es la energía de repulsión entre núcleos. $\Delta E(EqAde)$ y $\Delta E(DefAde)$ son los errores relativos de la conformación de equilibrio y deformada, respectivamente. N se refiere al número de electrones que se obtienen al integrar la densidad electrónica.

	TFD-KS	DEV
Energías Relativas (kcal / mol)	7.54788	9.8602
Diferencias de Energías (kcal / mol)	2.3124	

Tabla 4.3. Diferencia de energías entre $EqAde$ y $DefAde$ calculadas utilizando la TFD-KS y DEV. Las energía totales están dada en kcal / mol por conveniencia.

De la Tabla 4.2 observamos que los errores relativos de todas las componentes de la energía son pequeños, no sólo de la energía total. Esto es válido para las conformación de equilibrio y deformada. En este caso sólo hemos estudiado dos conformaciones, de aquí surge la pregunta si para cualquier conformación deformada obtendremos tales desviaciones. Para responder esto, recordemos que la partición sólo altera la densidad electrónica de una pequeña región alrededor la zona de corte (ver fig. 4.3). Esto se debe a que en la definición de cada fragmento hemos incluido algunos átomos sG. Para una conformación arbitraria puede suceder que la aplicación del método conduzca a diferencias mayores de la densidad en la zona de corte. Sin embargo, tenemos mucha libertad para mejorar los mapas de isodensidad y en consecuencia las desviaciones de energía, haciendo uso de un escalamiento más fino y seleccionando de manera diferente los átomos sG. Es importante mencionar que el tipo de escalamiento utilizado en todos los cálculos es muy el burdo. Mejores formas de escalamiento pueden desarrollarse fácilmente. En las siguientes secciones realizaremos un estudio similar para las moléculas de Guanina, Hipoxantina, Citosina, Timina y C_{60} (bucky).

4.2. Guanina

Para Guanina estudiamos tanto la geometría de equilibrio ($EqGua$) como una geometría deformada ($DefGua$). La conformación $DefGua$ se obtiene sacando los átomos $N3$ y $N7$ del plano de la molécula por un valor de 0.24 y -0.24 angstroms. En la figura 4.4 se presenta la estructura de $EqGua$.

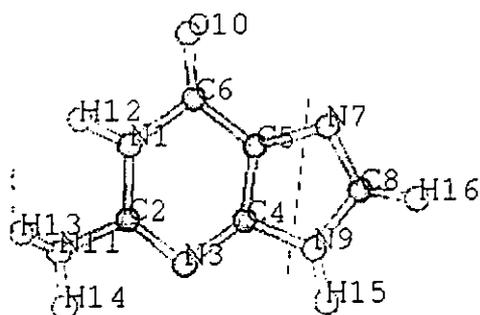


Figura 4.4. Estructura de la Guanina en equilibrio.

Para Guanina definimos dos fragmentos presentados en la figura 4.5

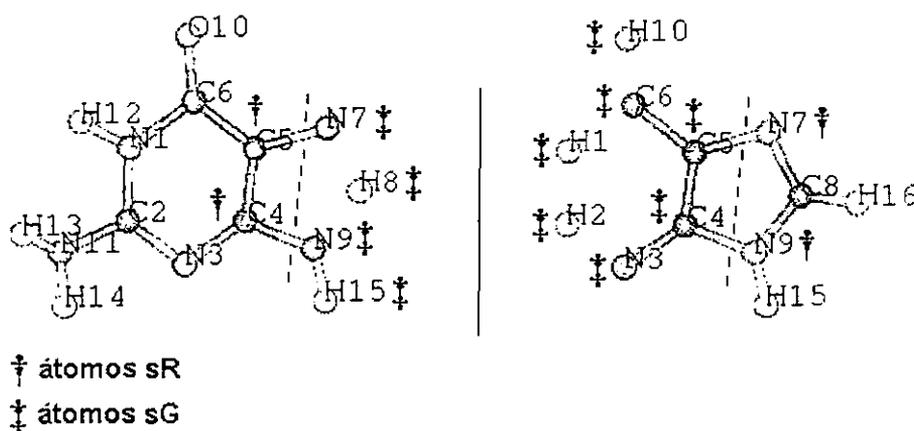


Figura 4.5. Definición de Fragmentos para EqGua (DefGua).

Los factores de escala y el tipo de escalamiento se escriben en la siguiente tabla:

Fragmento	Tipos de Escalamiento	Valor del Factor de Escala
1	sG* μ	$\mu = 0.2653$ (0.2624)
2	sR*(1 + ν) y sG* ν	$\nu = 2.8140 \times 10^{-2}$ (2.7799×10^{-2})

Tabla 4.4. Factores de Escala e información de los fragmentos.

En la Figuras 4.6 se hallan los mapas de isodensidad para ρ y ρ_{sum} .

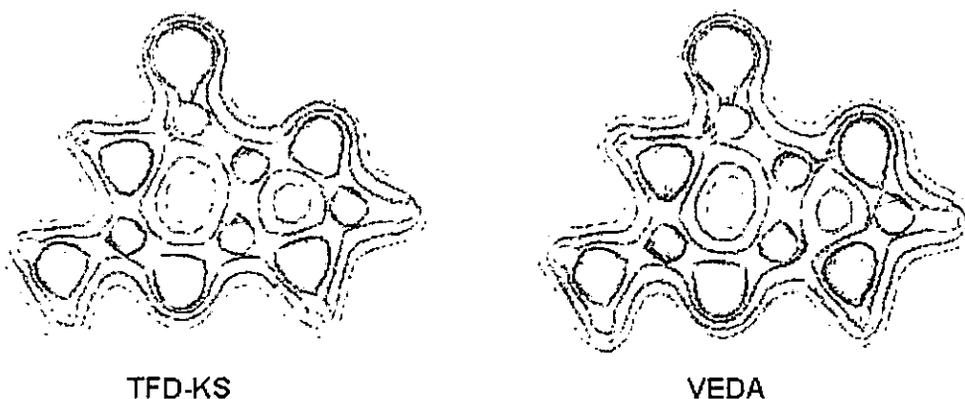


Figura 4.6. Mapa de isodensidad de EqGua utilizando TFD-KS y DEV.

Los resultados obtenidos para el cálculo de energía son presentados en las Tablas 4.5 y 4.6. Notemos que obtenemos mejores resultado que para Adenina. La razón es la introducción de más átomos vecinos en la partición de la molécula (ver Figura 4.5).

	Conformación EqGua			Conformación DefGua		
	<i>TFD-KS</i>	<i>DEV</i>	$\Delta E(\text{EqGua})$	<i>TFD-KS</i>	<i>DEV</i>	$\Delta E(\text{DefGua})$
E	-535.2871	-535.2604	0.005	-535.2741	-535.2447	0.006
$E_{K+V_{ext}}$	-1859.6826	-1858.7198	0.052	-1857.1360	-1856.1589	0.053
E_J	827.3520	826.5041	0.102	826.1195	825.2577	0.104
E_{XC}	-71.5995	-71.6878	0.123	-71.5783	-71.6643	0.123
E_{NN}	568.6430	568.6430		567.3208	567.3208	
N	78.0002	78.0000		78.0000	78.0000	

Tabla 4.5. Componentes de Energía para Guanina (Hartrees).

	<i>TFD-KS</i>	<i>DEV</i>
Energías Relativas (kcal / mol)	8.1684	9.8506
Diferencias de Energías (kcal / mol)	1.6822	

Tabla 4.6. Comparación de Energías entre los dos métodos para EqGua y DefGua.

4.3. Hipoxantina

Para Hipoxantina estudiamos tanto la geometría de equilibrio (EqHip) como una geometría deformada (DefHip). La conformación DefHip se obtiene sacando los átomos N1 y N7 del plano de la molécula por un valor de 0.23 y -0.23 angstroms. En la figura 4.7 se presenta la estructura de EqHip.

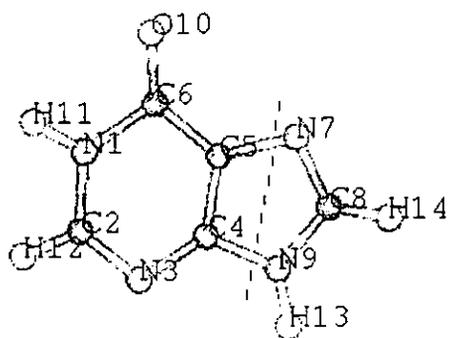


Figura 4.7. Estructura de la Hipoxantina en equilibrio.

Para Hipoxantina definimos dos fragmentos presentados en la figura 4.8.

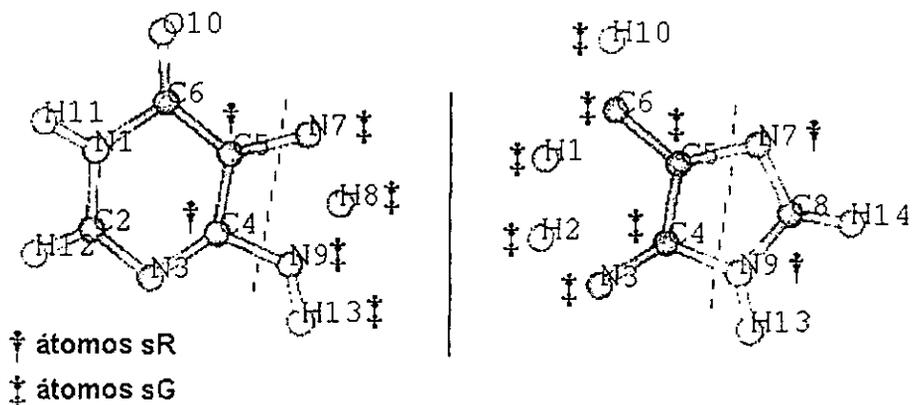


Figura 4.8. Definición de Fragmentos para EqHip (DefHip).

Los factores de escala son escritos en la siguiente tabla:

Fragmento	Tipos de Escalamiento	Valor del Factor de Escala
1	sR $\ast(1 + \mu)$ y sG $\ast\mu$	$\mu = 6.3564 \times 10^{-2}$ (6.2044×10^{-2})
2	sG $\ast\nu$	$\nu = 0.2174$ (0.2166)

Tabla 4.7. Factores de Escala e información de los fragmentos.

En las Figuras 4.9 se hallan los mapas de isodensidad para ρ y ρ_{sum} .

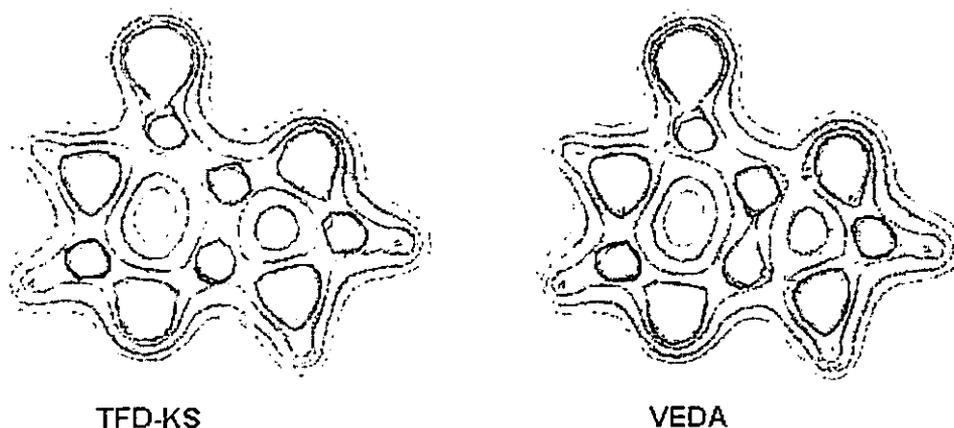


Figura 4.9. Mapa de isodensidad de EqHip utilizando TFD-KS y DEV

Los resultados obtenidos para el cálculo de energía son presentados en las Tabla 4.8 y 4.9.

	Conformación EqHip			Conformación DefHip		
	TFD-KS	DEV	$\Delta E(\text{EqHip})$	TFD-KS	DEV	$\Delta E(\text{DefHip})$
E	-480.6845	-480.6367	0.010	-480.6736	-480.6234	0.010
$E_{K+V_{\text{ext}}}$	-1607.9059	-1608.3488	0.028	-1605.3122	-1605.7244	0.026
E_J	711.7318	712.2491	0.073	710.4427	710.9308	0.067
E_{XC}	-64.3389	-64.3654	0.041	-64.3120	-64.3378	0.040
E_{NN}	479.8284	479.8284		478.5079	478.5079	
N	70.0001	70.0000		69.9999	70.0000	

Tabla 4.8. Componentes de Energía para Hipoxantina (Hartrees).

	TFD-KS	DEV
Energías Relativas (kcal / mol)	6.8433	8.3338
Diferencias de Energías (kcal / mol)	1.1796	

Tabla 4.9. Comparación de Energías entre los dos métodos para EqHip y DefHip

4.4. Citosina

Para Citosina estudiemos tanto la geometría de equilibrio (EqCit) como una geometría deformada (DefCit). La conformación DefCit se obtiene sacando el átomo N1 del plano de la molécula por un valor de -0.5 angstroms. En la figura 4.10 se presenta la estructura de EqCit.

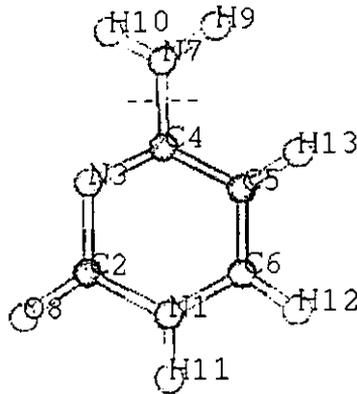


Figura 4.10. Estructura de la Citosina en equilibrio.

Para Citosina definimos dos fragmentos presentados en la figura 4.11. En este caso hemos hecho ensayos para encontrar la partición adecuada, no obstante, esta partición será válida para la timina que tiene forma similar a la citosina.

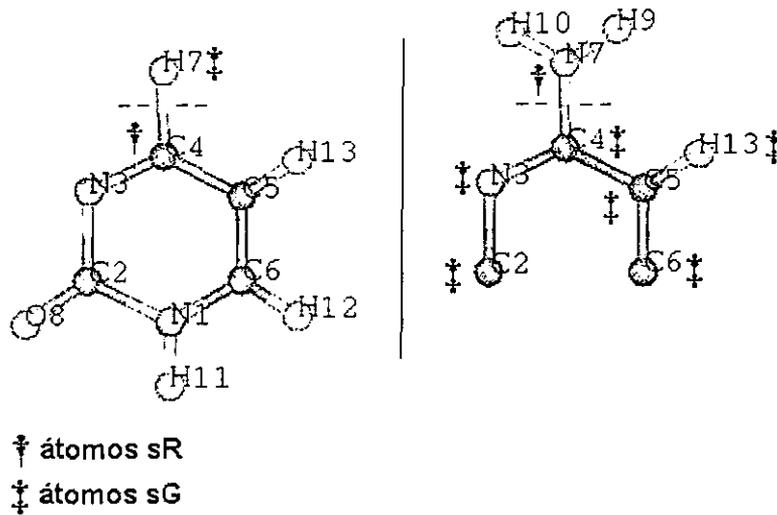


Figura 4.11. Definición de Fragmentos para EqCit (DefCit).

Los factores de escala son escritos en la siguiente tabla:

Fragmento	Tipos de Escalamiento	Valor del Factor de Escala
1	$sR \star (1 + \mu)$	$\mu = 4.2249 \times 10^{-2}$ (4.1518×10^{-2})
2	$sG \star \nu$	$\nu = 0.3564$ (0.3565)

Tabla 4.10. Factores de Escala e información de los fragmentos.

En la Figuras 4.12 se hallan los mapas de isodensidad para ρ y ρ_{sum} .

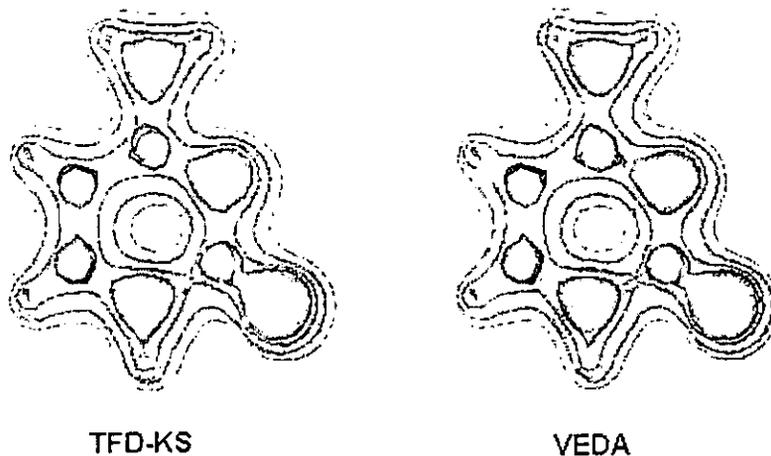


Figura 4.12. Mapa de isodensidad de EqCit utilizando la TFD-KS y DEV.

Los resultados obtenidos para el cálculo de energías son presentados en la Tabla 4.10.

	Conformación EqCit			Conformación DefCit		
	TFD-KS	DEV	$\Delta E(\text{EqCit})$	TFD-KS	DEV	$\Delta E(\text{DefCit})$
E	-389.6179	-389.6817	0.016	-389.5970	-389.6599	0.016
$E_{K+V_{ext}}$	-1207.9412	-1208.7741	0.069	-1202.3221	-1203.1923	0.072
E_J	530.1300	530.8978	0.145	527.2931	528.1013	0.153
E_{XC}	-52.5345	-52.5332	0.003	-52.4686	-52.4694	0.002
E_{NN}	340.7279	340.7279		337.9005	337.9005	
N	58.0000	58.0039		58.0000	58.0078	

Tabla 4.11. Componentes de Energía para Citosina (Hartrees).

	TFD-KS	DEV
Energías Relativas (kcal / mol)	13.10166	13.67093
Diferencias de Energías (kcal / mol)	-0.56928	

Tabla 4.12. Comparación de Energías entre los dos métodos para EqCit y DefCit.

4.5. Timina

Para Timina estudiemos tanto la geometría de equilibrio (EqTim) como una geometría deformada

(DefTim). La conformación DefTim se obtiene sacando el átomo N4 del plano de la molécula por un valor de 0.5 Angstroms. En la figura 4.13 se presenta la estructura de EqTim.

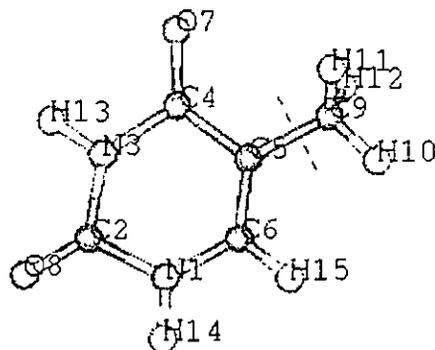


Figura 4.13. Estructura de la Timina en equilibrio.

Para Timina definimos dos fragmentos presentados en la figura 4.14

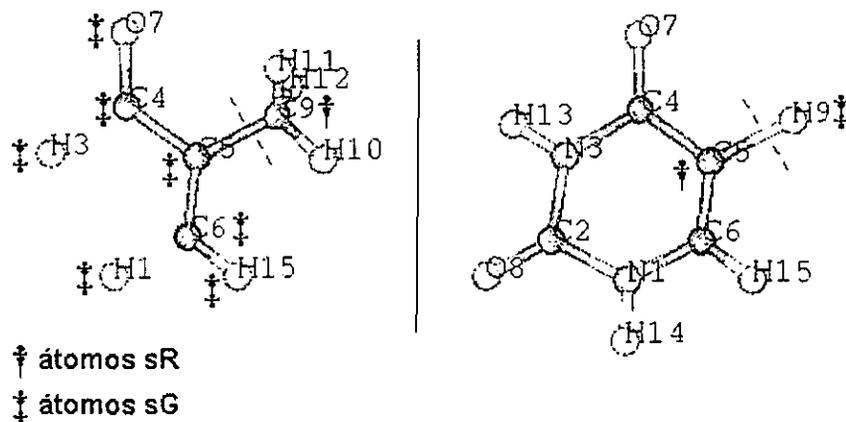


Figura 4.14. Definición de Fragmentos para EqTim (DefTim).

Los factores de escala son escritos en la siguiente tabla:

Fragmento	Tipos de Escalamiento	Valor del Factor de Escala
1	sG* μ	$\mu = 0.2968$ (0.2934)
2	sR*(1 + ν) y sG* ν	$\nu = 3.8252 \times 10^{-2}$ (3.9671×10^{-2})

Tabla 4.13. Factores de Escala e información de los fragmentos.

En la Figura 4.15 se hallan los mapas de isodensidad para ρ y ρ_{sum} .

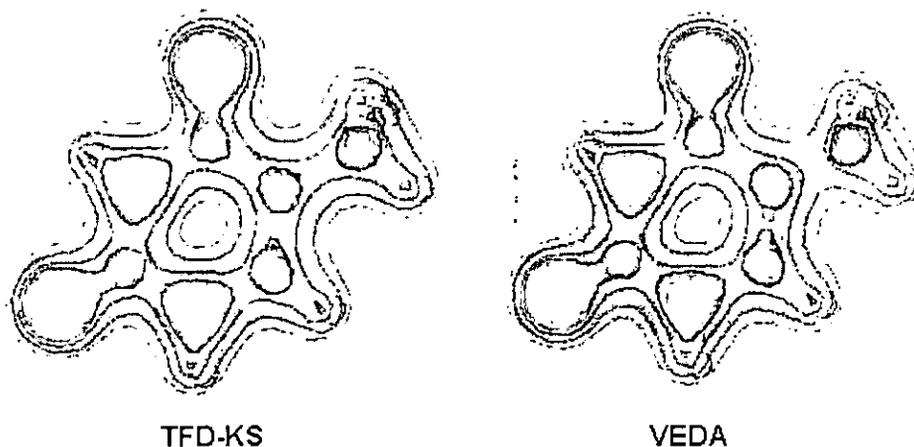


Figura 4.15. Mapa de isodensidad de EqTim utilizando TFD-KS y DEV.

Los resultados obtenidos para el cálculo de energías son presentados en la Tabla 4.10.

	Conformación EqTim			Conformación DefTim		
	TFD-KS	DEV	$\Delta E(\text{EqTim})$	TFD-KS	DEV	$\Delta E(\text{DefTim})$
E	-448.0159	-448.0027	0.003	-448.0013	-447.9846	0.004
$E_{K+V_{\text{ext}}}$	-1446.2842	-1445.0739	0.084	-1440.0089	-1438.9250	0.075
E_J	638.1358	636.9422	0.187	634.9561	633.8963	0.167
E_{XC}	-59.9990	-60.0026	0.006	-59.9302	-59.9376	0.006
E_{NN}	420.1316	420.1316		416.9817	416.9817	
N	65.9999	65.9999		66.0000	66.0000	

Tabla 4.14. Componentes de Energía para Timina (Hartrees).

	TFD-KS	DEV
Energías Relativas (kcal / mol)	9.1591	11.3618
Diferencias de Energías (kcal / mol)	2.2026	

Tabla 4.15. Comparación de Energías entre los dos métodos para EqTim y DefTim.

4.6. Fulerenos C_{60} (Bucky)

Para el Bucky estudiemos tanto la geometría de equilibrio (EqBcy) como una geometría deformada (DefBcy). La conformación DefBcy se obtiene dos átomos en los extremos del corte de fragmentación. En la figura 4.16 se presenta la estructura de EqBcy.

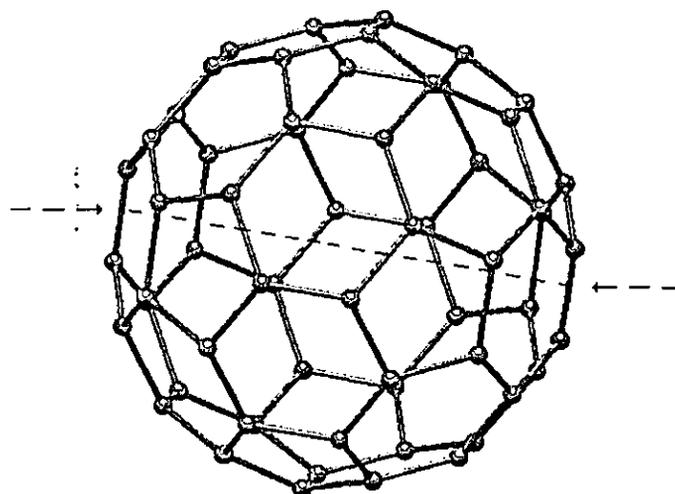


Figura 4.16. Estructura de la Bucky. en equilibrio.

Para el Bucky definimos dos fragmentos presentados en las figuras 4.18. y 4.19. Aquí, dividimos la molécula arbitrariamente en dos fragmentos cuyo tamaño es aproximadamente la mitad del C_{60} . Después de tres ensayos encontramos dos fragmentos que convergen. El primer fragmento contiene 32 átomos de C, mientras que el segundo contiene 28 átomos. Las líneas punteadas parten los enlaces entre átomos sR y sG.

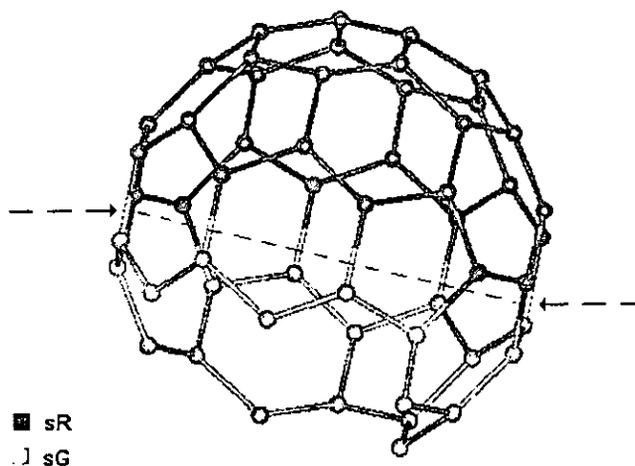


Figura 4.17. Definición del Fragmento (1) del Bucky.

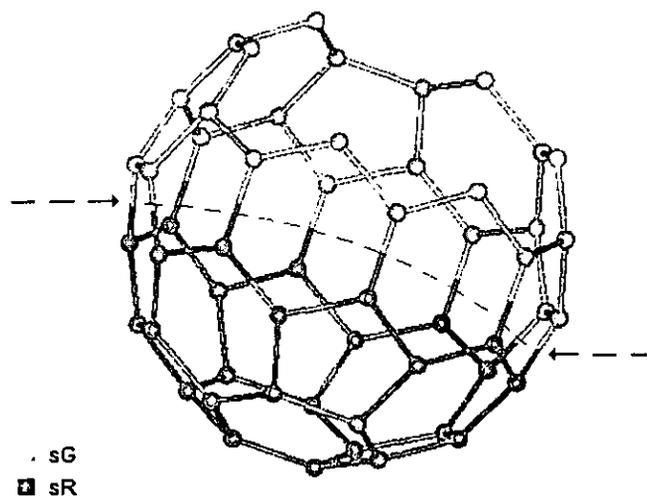


Figura 4.18. Definición del Fragmento (2) del Bucky.

Los factores de escala son presentados en la tabla 4.11. En este caso, escalamos átomos sG primeros y segundos vecinos.

Fragmento	Tipos de Escalamiento	Valor del Factor de Escala
1	sG* μ	$\mu = 0.2292$ (0.2128)
2	sR*(1 + ν) y sG* ν	$\nu = 5.0300 \times 10^{-2}$ (4.9679×10^{-2})

Tabla 4.16. Factores de Escala e información de los fragmentos.

Para el cálculo de energía obtenemos los siguientes resultados

	Conformación EqBcy			Conformación DefBcy		
	TFD-KS	DEV	$\Delta E(\text{EqBcy})$	TFD-KS	DEV	$\Delta E(\text{DefBcy})$
E	-2257.1534	-2257.1071	0.002	-2257.1380	-2257.0921	0.002
E _e	-19729.5676	-19732.1503	0.013	-19710.9238	-19713.2853	0.029
E _c	9434.2851	9437.1959	0.031	9424.9713	9427.6612	0.029
E _{xc}	-324.5457	-324.8274	0.087	-324.4895	-324.7721	0.087
E _{ne}	8362.6748	8362.6748		8353.3041	8353.3041	
N	360.0003	360.0000		359.9999	360.0000	

Tabla 4.17. Componentes de Energía para Bucky (Hartrees).

	<i>TFD-KS</i>	<i>DEV</i>
Energías Relativas (<i>kcal / mol</i>)	9.6543	9.4137
Diferencias de Energías (<i>kcal / mol</i>)	0.2406	

Tabla 4.18. Comparación de Energías entre los dos métodos para *EqBcy* y *DefBcy*.

4.7. Tiempos de CPU

Notemos que los orbitales moleculares de cada fragmento se pueden determinar utilizando varios procesadores, uno por cada fragmento. Así, el mayor tiempo de CPU de estos procesos será una medida del tiempo en que tardamos en formar la matriz *DEV* para iniciar el cálculo a través de *DEV*. Este tiempo más el tiempo propio de nuestro método es a lo que denominaremos tiempo de CPU de *DEV*. En la tabla 4.19 presentamos los tiempos de CPU (en segundos) de *DEV* y de la *TFD-KS*.

<i>Molécula</i>	Conformación de Equilibrio		Conformación Deformada	
	<i>TFD-KS</i>	<i>DEV</i>	<i>TFD-KS</i>	<i>DEV</i>
Adenina	852	488	909	547
Guanina	1354	611	1594	656
Hipoxantina	1779	407	1076	461
Citosina	692	343	750	369
Timina	977	330	1662	376

Tabla 4.19. Tiempos de CPU (en segundos) utilizando *DEV* y la *TFD-KS*.

4.8. Conclusiones

Existen ciertas diferencias entre las superficies de isodensidad de la *TFD-KS* y las producidas por *DEV*. No obstante, estas diferencias se dan sólo en la región de partición y para algunas curvas, esto implica dos cosas. La primera es que nuestro modelo ρ_{sum} resulta razonable y que los errores en la energía y las propiedades físicas provendrán de la región de corte. La segunda es la validez del principio de localidad. Esto último resulta fundamental para la aplicación del método a moléculas gigantes. Los errores se pueden minimizar y controlar utilizando formas de escalamiento de los coeficientes moleculares (u orbitales atómicos) menos rudimentarias y definiendo fragmentaciones más inteligentes. Debido al principio de localidad, el hecho de que un fragmento sea parte de una molécula pequeña o gigante no debe cambiar en esencia la forma de escalamiento. Aún si, es muy sencillo utilizar calculos *TFD* pequeños de la región frontera para refinar el escalamiento de un fragmento en una moléculas gigantes. Aquí nos vimos limitados en el número de posibles fragmentaciones debido

al tamaño mismo de la moléculas. Este no será el caso cuando se aplique el método a una molécula gigante.

Nuestros resultados muestran que el método *DEV* arroja excelentes resultados en comparación con el cálculo de la *TFD-KS*. Las desviaciones de energías totales y sus componentes son muy pequeñas. Además, comparando las energías relativas entre dos conformaciones, la de equilibrio y la deformada observamos diferencias de menos de 3 kcal / mol, predicción que es mejor que cualquier resultado semiempírico. Para moléculas de estos tamaños (excepto C_{60}) los tiempos de CPU que se obtienen con *DEV* son de al menos la mitad de los tiempos que tarda un cálculo de la *TFD-KS*. El tiempo de CPU de *DEV* depende en parte de la rapidez del cálculo del fragmentos por separado. Seleccionar fragmentos adecuados (o particiones inteligentes) puede disminuir en gran parte los tiempos de CPU de *DEV*, sobre todo para moléculas gigantes esperamos una disminución considerable. Notemos, que el cálculo de los factores de escala no agrega tiempo de CPU pues pueden hallarse a partir del cálculo de cada fragmento por separado. Por último, es muy importante observar que *DEV* no hace un proceso autoconsistente de toda la molécula sino sólo de los fragmentos. Tal proceso es el mayor obstáculo de la aplicación de métodos de escalamiento lineal a moléculas gigantes.

Apéndice A

Teoría de Funcionales

En lo subsiguiente estableceremos en palabras simples que es un funcional [71] y deduciremos algunas relaciones útiles para la demostración de los teoremas del capítulo 2.

Definición: Un funcional F es una regla que asocia una función f (en general, un objeto matemático) a un número $F[f(x)]$.

Definición: Sea F un funcional bien definido, el *diferencial de una funcional* está definido como

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx, \quad (\text{A.1})$$

donde la cantidad $\delta F/\delta f(x)$ es denominada *derivada funcional de F* con respecto a f en el punto x . La derivada funcional esta definida explícitamente como

$$\lim_{h \rightarrow 0} \left\{ \frac{F[f + h\phi(x)] - F[f]}{h} \right\} = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \phi(x) dx, \quad (\text{A.2})$$

donde $\phi(x)$ es una función arbitraria bien comportada. Si tomamos $\phi(x) = \delta(x - x_0)$ obtenemos la fórmula explícita para $\delta F/\delta f(x_0)$. De esta ecuación se deduce que la derivada funcional tiene las siguientes propiedades

$$\frac{\delta}{\delta f(x)} (c_1 F_1 + c_2 F_2) = c_1 \frac{\delta F_1}{\delta f(x)} + c_2 \frac{\delta F_2}{\delta f(x)} \quad (\text{A.3})$$

y

$$\frac{\delta}{\delta f(x)} (F_1 F_2) = \frac{\delta F_1}{\delta f(x)} F_2 + F_1 \frac{\delta F_2}{\delta f(x)}. \quad (\text{A.4})$$

Consideremos como primer ejemplo el funcional de energía cinética en la teoría de Thomas-Fermi

$$T_{TF} = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.5})$$

Desarrollando en serie de Taylor

$$\begin{aligned} T_{TF}[\rho + \delta\rho] &= \left[C_F \int \left[\rho^{5/3}(\mathbf{r}) + \frac{5}{3} \rho^{2/3}(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}) + \dots \right] d\mathbf{r} \right] \\ &= T_{TF}[\rho] + \frac{5}{3} C_F \int \rho^{2/3}(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Utilizando la Ec. (A.2) obtenemos la derivada funcional

$$\frac{\delta T_{TF}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{5}{3} C_F \rho^{2/3}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.7})$$

Consideremos otro ejemplo, la energía clásica columbiana

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (\text{A.8})$$

Desarrollando en serie de Taylor

$$\begin{aligned} J[\rho + \delta\rho] &= \frac{1}{2} \int \left[\int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \delta\rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2 + \dots \right] d\mathbf{r}_1 \\ &= J[\rho] + \frac{1}{2} \int \delta\rho(\mathbf{r}_1) \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1, \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

utilizando la Ec. (A.2), obtenemos la derivada funcional.

$$\frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2. \quad (\text{A.10})$$

Supongamos ahora que tenemos un funcional G de $f(x)$, esto es, $G = G[f(x)]$, entonces de Ec. (A.1) el diferencial de G esta dado por

$$\delta G = \int \frac{\delta G}{\delta f(x)} \delta f(x) dx. \quad (\text{A.11})$$

Si $f(x)$ es un funcional de $g(x)$, esto es, $f = f[g(x), x]$, entonces de (A.1)

$$\delta f(x) = \int \frac{\delta f(x)}{\delta g(x')} \delta g(x') dx'. \quad (\text{A.12})$$

Sustituyendo la Ec. (A.12) en (A.11) obtenemos

$$\delta G = \int \int \frac{\delta G}{\delta f(x)} \frac{\delta f(x)}{\delta g(x')} \delta g(x') dx' dx. \quad (\text{A.13})$$

De esta ecuación y de (A.2) la derivada funcional de G respecto a $g(x')$ es

$$\frac{\delta G}{\delta g(x')} = \int \frac{\delta G}{\delta f(x)} \frac{\delta f}{\delta g(x')} dx. \quad (\text{A.14})$$

Esta es la *regla de la cadena* para derivadas funcionales.

Por ejemplo, cuando tenemos el funcional

$$G = G[\rho(\varphi_i(x), x)], \quad (\text{A.15})$$

donde

$$\rho(x) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(x)|^2 \quad (\text{A.16})$$

Utilizando la Ec. (A.14) obtenemos

$$\frac{\delta G}{\delta \varphi_k(x')} = \int \frac{\delta G}{\delta \rho(x)} \frac{\delta \rho(x)}{\delta \varphi_k(x')} dx = \int \frac{\delta G}{\delta \rho(x)} \varphi_k^*(x') \delta(x - x') dx = \varphi_k^*(x') \frac{\delta G}{\delta \rho(x')} \quad (\text{A.17})$$

La expresión anterior será muy importante para derivar varias ecuaciones de la TFD.

Apéndice B

Demostración de los Teoremas de Hohenberg y Kohn

Consideremos un sistema de N electrones encerrados en una caja grande y moviéndose bajo la influencia de un potencial externo independiente del tiempo $V(\mathbf{r})$. Supongamos además que el estado base es *no degenerado*.

Teorema 1. Sea un sistema de electrones inmerso en un potencial externo $V(\mathbf{r})$. La densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ determina en forma *única* el potencial externo $V(\mathbf{r})$, excepto por una constante aditiva.

Demostración: Supongamos que \exists otro potencial externo $V'(\mathbf{r})$ que es determinado $\rho(\mathbf{r})$, tal que $V' \neq V + cte$. Esto significa que \exists dos funciones de onda del estado base, tal que ψ esta asociada con $V(\mathbf{r})$ y con el hamiltoniano electrónico \hat{H} , mientras que ψ' esta asociada con $V'(\mathbf{r})$ y con el hamiltoniano electrónico \hat{H}' . Además, asumamos que \hat{H} esta asociada con una energía E_o y \hat{H}' con una energía E'_o .

De la Ec. (2.2.2) podemos escribir el hamiltoniano electrónico como

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i), \quad (\text{B.1})$$

donde \hat{T} y \hat{V}_{ee} son los operadores de energía cinética y de interacción electrón-electrón y $V(\mathbf{r}_i)$ es el potencial externo

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (\text{B.2})$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (\text{B.3})$$

$$V(\mathbf{r}_i) = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (\text{B.4})$$

en unidades atómicas. Utilizando la Ec. (B.1) y el principio variacional de la mecánica cuántica

$$\begin{aligned} E_o &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \\ &= E'_o + \int \rho(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

esto significa que

$$E_o < E'_o + \int \rho(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (\text{B.6})$$

de manera semejante puede demostrarse que

$$E'_o < E_o + \int \rho(\mathbf{r}) [V'(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (\text{B.7})$$

comparando las Ecs. (B.6) y (B.7) obtenemos $E_o < E'_o$, o que $E'_o < E_o$, lo cual implica una contradicción. Como $V(\mathbf{r})$ fija \hat{H} , entonces el conocimiento de $\rho(\mathbf{r})$ permite conocer el hamiltoniano y todas las propiedades electrónicas.

Teorema 2. La energía exacta del estado base es un mínimo global para un potencial dado $V(\mathbf{r})$ y la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza $E_V[\rho]$ es la densidad exacta del estado base.

Demostración: Lo que se trata de demostrar es que si E_o es la energía del estado base y $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica del estado base tal que $E_o = E_V[\rho]$, entonces para una densidad arbitraria $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ tenemos que $E_o \leq E_V[\tilde{\rho}]$. Supongamos que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y que

$$N = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{B.8})$$

utilizando la Ec. (2.3.7) obtenemos

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E_V[\tilde{\rho}], \quad (\text{B.9})$$

pero del uso del principio variacional de la mecánica cuántica

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle \geq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_V[\rho], \quad (\text{B.10})$$

entonces $E_V[\tilde{\rho}] \geq E_V[\rho]$. Por otro lado si $F_{HK}[\tilde{\rho}]$ es determinado de algún modo y si es una función suficientemente simple, determinar la energía del estado base sería muy sencillo. Sólo hay que tomar la variación

$$\delta \left\{ E_V[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0. \quad (\text{B.11})$$

Utilizando la Ec. (A.1) obtenemos

$$\int V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} d\mathbf{r} - \mu \int d\mathbf{r} = 0, \quad (\text{B.12})$$

que puede escribirse como

$$\mu = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho}, \quad (\text{B.13})$$

y se denomina *ecuación de Euler*.

Existe un problema conceptual muy importante dentro de la teoría de Hohenberg y Kohn. Los teoremas sólo son válidos para densidades *V-representables*, esto es, densidades que provienen de resolver el problema de un sistema inmerso en un potencial externo $V(\mathbf{r})$. Las condiciones que debe satisfacer una densidad para que sea *V-representable* no se conocen aún. Si una densidad no es *V-representable* la evaluación de los funcionales de la teoría de Hohenberg y Kohn no tendrá ningún sentido. Fueron *Levy* [41] y *Lieb* [42] los primeros que resolvieron este problema, demostrando la validez de los teoremas de Hohenberg y Kohn para densidades de prueba denominadas *N-representables* que cumplen condiciones más suaves y bien conocidas, a saber

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0; \quad \int \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = N; \quad \int |\nabla \rho(\mathbf{r})|^{1/2} \, d\mathbf{r} < \infty. \quad (\text{B.14})$$

La primera condición se debe a que estamos tratando una densidad de partículas que siempre es positiva. La segunda condición refleja la conservación del número de electrones en el sistema y la tercera condición implica que la densidad debe ser bien comportada, continua y no divergente.

Para explicar como se modican los teoremas de Hohenberg y Kohn con la teoría de *Levy* y *Lieb* iniciemos dando una respuesta al problema de como determinar la densidad electrónica ρ_0 de estado base a partir de la función de onda Ψ_0 . La respuesta parece trivial: Ψ_0 da ρ_0 por cuadratura (ver Ec. (2.3.1)). Sin embargo, existe un número infinito de funciones de onda antisimétricas (no necesariamente provenientes de estados base) que dan todas la misma densidad. Dada una de estas funciones que integran a ρ_0 , digamos Ψ_{ρ_0} , como distinguirla de la función de onda verdadera Ψ_0 del estado base. La respuesta es simple: utilizando el principio de mínima energía para el estado base, esto es

$$\langle \Psi_{\rho_0} | \hat{H} | \Psi_{\rho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0, \quad (\text{B.15})$$

donde $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_i^N V(\mathbf{r}_i)$ es el hamiltoniano para un sistema N -electrónico. Puesto que la energía potencial debida a un campo externo $V(\mathbf{r})$ es un simple funcional de la densidad tenemos

$$\langle \Psi_{\rho_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\rho_0} \rangle + \int V(\mathbf{r})\rho_0 d\mathbf{r} \geq \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle + \int V(\mathbf{r})\rho_0 d\mathbf{r}.$$

Simplificando

$$\langle \Psi_{\rho_0} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_{\rho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle, \quad (\text{B.16})$$

concluimos que de todas las funciones de onda que dan la misma densidad ρ_0 , la función de onda del estado base Ψ_0 es la que minimiza el valor esperado $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$. Este es igual a $F_{HK}[\rho_0]$, el funcional universal definido para densidades *v-representables*

$$F_{HK}[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \rho_0} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (B.17)$$

Pero existe una diferencia en el proceso de minimización. El cual se da de la siguiente forma: Primero calculamos el valor esperado $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$ para todo un conjunto de funciones de onda antisimétricas que dan ρ_0 por cuadratura, luego tomamos el mínimo de todos estos valores. Este tipo de minimización se denomina *método de búsqueda-restringida*. La razón del nombre es que el espacio de las funciones de onda contiene sólo aquellas que dan ρ_0 por cuadratura y no todo el espacio de Hilbert del sistema. La Ec. (B.17) no sólo es una demostración del primer teorema de Hohenberg y Kohn, sino que también elimina la restricción original de Hohenberg y Kohn de que el estado base no puede ser degenerado, debido a que en el método de *búsqueda-restringida* sólo una función de onda es seleccionada del conjunto de funciones de onda que dan ρ_0 por cuadratura.

Otro punto importante es cuando se definen los funcionales a través de *búsqueda-restringida*, ya no es necesario que las densidades sean *v-representables* sino *N-representables*. Esto permite extender el dominio de definición de los funcionales en la TFD a densidades *N-representables*, siempre y cuando los funcionales esten definidos en forma similar a la Ec. (B.17). En forma más general podemos escribir

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle, \quad (B.18)$$

donde ρ es *N-representable* como en el funcional universal de Hohenberg y Kohn. La diferencia con la Ec. (B.17) radica en el uso de la densidad ρ de un estado arbitrario. Notemos que para la densidad electrónica del estado base ρ_0

$$F[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0], \quad (B.19)$$

para cualquier ρ_0 *N-representable*

Para determinar una expresión para la energía del estado base utilizando la *búsqueda-restringida* notemos que

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\Psi} \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle \\ &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle \right\} \\ &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \left[\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (B.20)$$

Utilizando la Ec. (B.18) tenemos

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \\ &= \min_{\rho} E[\rho], \end{aligned} \tag{B.21}$$

donde la energía del sistema se define

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \tag{B.22}$$

Notemos que la Ec. (B.21) presentan una demostración del segundo teorema de Hohenberg y Kohn donde las densidades de prueba son *N-representables*. Con el método de *búsqueda-restringida* Levy y Lieb eliminan varios de los problemas que presentan los teoremas de Hohenberg y Kohn.

Apéndice C

Demostración de las Ecuaciones de Kohn y Sham

En esta parte vamos a deducir primero la expresión para la energía cinética y la densidad electrónica de un sistema arbitrario. Después vamos a deducir las ecuaciones de Kohn-Sham minimizando el funcional de energía respecto a orbitales. Finalmente vamos a deducir las ecuaciones de Kohn-Sham para un potencial externo más general de un sistema en un campo magnético.

La matriz de densidad de la mecánica cuántica para un sistema de N electrones se define como

$$\gamma_N(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \cdots \mathbf{x}'_N; \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N) = \Psi_N(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 \cdots \mathbf{x}'_N) \Psi_N^*(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N), \quad (\text{C.1})$$

donde Ψ_N denota la función de onda multielectrónica, \mathbf{x}_i las coordenadas espaciales \mathbf{r}_i y \mathbf{s}_i las de espín. La matriz de densidad γ_N permite representar estados cuánticos más generales (ensambles) que no siempre pueden caracterizarse por una función de onda. En términos de γ_N el valor esperado de una observable \hat{A} se define como

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{A} \hat{\gamma}_N). \quad (\text{C.2})$$

Cuando las observables tienen la forma

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N O_1(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_i) \quad (\text{C.3})$$

se denominan operadores de un electrón. El valor esperado (C.2) de un operador de este tipo puede simplificarse mucho utilizando el concepto de matriz de densidad reducida de primer orden que se define como

$$\gamma^{(1)}(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1) = N \int \cdots \int \gamma_N(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N; \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N. \quad (\text{C.4})$$

En general se puede definir la matriz de densidad reducida de orden p , pero en el caso de los operadores de energía sólo se requieren las matrices de reducidas de primer y segundo orden. Haciendo uso de las Ecs. (C.2)-(C.4) podemos escribir

$$\langle \hat{O}_1 \rangle = \text{Tr}(\hat{O}_1 \hat{\gamma}_N) = \int \int O_1(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_i) \gamma^{(1)}(\mathbf{x}'_i; \mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}'_i. \quad (\text{C.5})$$

Si el operador es local, es decir, tiene la forma

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N O_1(\mathbf{x}_i). \quad (\text{C.6})$$

La Ec. (C.5) se convierte en

$$\langle \hat{O}_1 \rangle = \int [O_1(\mathbf{x}) \gamma^{(1)}(\mathbf{x}'; \mathbf{x})]_{\mathbf{x}'=\mathbf{x}} d\mathbf{x}. \quad (C.7)$$

El operador de energía cinética

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (C.8)$$

tiene la forma (C.6) y por lo tanto su valor esperado es

$$T = \langle \hat{T} \rangle = -\frac{1}{2} \int [\nabla^2 \gamma^{(1)}(\mathbf{x}'; \mathbf{x})]_{\mathbf{x}'=\mathbf{x}} d\mathbf{x}. \quad (C.9)$$

El operador de densidad electrónica

$$\hat{\rho} = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (C.10)$$

también tiene la forma (C.6) y su valor esperado es

$$\rho = \langle \hat{\rho} \rangle = \int \gamma^{(1)}(\mathbf{r}s; \mathbf{r}s) ds, \quad (C.11)$$

donde la integral indica la suma sobre la coordenada de espín.

Nuestro objetivo ahora es escribir las Ecs. (C.9) y (C.11) de la manera más simple posible. Para ello utilizemos el hecho de que la matriz reducida de primer orden admite eigenfunciones y eigenvalores [57] que satisfacen la relación

$$\int \gamma^{(1)}(\mathbf{x}'; \mathbf{x}) \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = n_i \psi_i(\mathbf{x}') \quad (C.12)$$

donde ψ_i se denomina orbitales espinoriales naturales y n_i son los números de ocupación tal que $0 \leq n_i \leq 1$. Las desigualdades implican que los orbitales están parcialmente ocupados, de esta manera, tenemos en general un número mayor de orbitales naturales M que electrones N . Escribiendo la matriz reducida de primer orden en términos de sus eigenfunciones y eigenvalores tenemos

$$\hat{\gamma}_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = \sum_i^M n_i \psi_i(\mathbf{x}'_1) \psi_i^*(\mathbf{x}_1). \quad (C.13)$$

De esta ecuación y de las Ecs. (C.9) – (C.11) tenemos

$$T = \sum_{i=1}^M n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle. \quad (C.14)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (C.15)$$

El número M es en general infinito para un sistema *con interacciones mutuas* entre sus partículas. Pero para un sistema *sin interacciones mutuas* entre sus partículas $M = N$. La razón física es la siguiente: En un sistema sin interacciones, los electrones y su carga respectiva pueden ser descritos perfectamente por un sólo orbital (por cada electrón). Cuando los electrones interactúan, cada uno de ellos altera su distribución de carga (su carga se desparrama) y su movimiento se interrelaciona con el de los electrones restantes, por esta razón se requieren un número mucho mayor de orbitales para describir los efectos físicos. Así, la carga electrónica se distribuye en varios orbitales y por conservación cada orbital debe tener números de ocupación tal que $0 \leq n_i \leq 1$. En cambio para un sistema sin interacciones un sólo orbital contiene toda la información física de un electrón, los números de ocupación sólo toman los valores $n_i = 0, 1$ y existe un número determinado de orbitales ocupados, uno por cada electrón. Para un sistema de N electrones *no interactuantes* las Ecs. (C.14) y (C.15) se escriben como

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (C.16)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (C.17)$$

Para demostrar las ecuaciones de Kohn y Sham sin hacer referencia al sistema de electrones *no interactuantes*, vamos a suponer que la Ec. (C.17) es válida aproximadamente para un sistema de electrones *interactuantes*. En esquema de Kohn y Sham la energía puede escribirse como

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_i^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (C.18)$$

Es un hecho que si la densidad $\rho(\mathbf{r})$ es *N-representable* se puede asegurar la existencia de una función de onda de la forma ψ que construye a $\rho(\mathbf{r})$. Por lo tanto, si el conjunto $\{\psi_i\}$ varía sobre todas las funciones continuas, entonces $\rho(\mathbf{r})$ cubre todo el conjunto de las densidades *N-representables*, que es el dominio de definición de $E[\rho]$ (en el esquema de Levy y Lieb). Lo anterior significa que buscar el mínimo de $E[\rho]$ en el conjunto de las densidades *N-representables* es equivalente a hallar el mínimo de $E[\{\psi_i\}]$ entre todas las funciones continuas. Estableciendo la restricción de que los orbitales sean ortonormales

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}, \quad (C.19)$$

definamos el funcional

$$\Gamma[\{\psi_i\}] \equiv E[\rho] - \sum_j \sum_i \epsilon_{ij} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (C.20)$$

donde $E[\rho]$ es funcional de $\{\psi_i\}$, ya que $\rho = \rho[\{\psi_i\}]$ y ε_{ij} son los multiplicadores de Lagrange. Para minimizar $E[\rho]$ se requiere que

$$\delta\Gamma[\{\psi_i\}] = 0. \quad (C.21)$$

Utilizando la Ec. (A.1) del Apéndice A, vemos que la Ec. (C.21) es equivalente a

$$\frac{\delta\Gamma}{\delta\psi_k^*} = \frac{\delta E}{\delta\psi_k^*} - \sum_j \varepsilon_{kj} \psi_j(\mathbf{r}) = 0. \quad (C.22)$$

De la Ec.(C.16), para la energía cinética tenemos

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\psi_k^*} = \sum_i^N \delta_{ik} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_k(\mathbf{r}). \quad (C.23)$$

Para los otros términos de la energía, se pueden simplificar utilizando las Ecs. (A.15) – (A.17) entonces

$$\frac{\delta J[\rho]}{\delta\psi_k^*} = \frac{\delta J}{\delta\rho} \psi_k(\mathbf{r}), \quad (C.24)$$

mientras que para la parte de intercambio y correlación

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\psi_k^*} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \psi_k(\mathbf{r}). \quad (C.25)$$

Para el potencial externo, utilizamos las Ecs.(A.1) y (A.15) – (A.17) ó (C.17)

$$\frac{\delta}{\delta\psi_k^*(\mathbf{r})} \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = V(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}). \quad (C.26)$$

Sustituyendo en las Ecs.(C.23) – (C.26) en la Ec. (C.22) obtenemos

$$\frac{\delta\Gamma}{\delta\psi_k^*} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_k(\mathbf{r}) + V_{efec}(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}) - \sum_j \varepsilon_{kj} \psi_j(\mathbf{r}) = 0 \quad (C.27)$$

donde el potencial efectivo esta definido como

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (C.28)$$

y $V_{xc}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc} / \delta\rho$. Simplificando y haciendo $k \rightarrow i$ obtenemos

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{efec}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j(\mathbf{r}). \quad (C.29)$$

Notemos que

$$\hat{h}_{efec} \equiv -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{efec}(\mathbf{r}) \quad (C.30)$$

define un operador hermítico y en consecuencia las cantidades ε_{ij} forman un matriz hermítica $\hat{\varepsilon}$, además como la función de onda es invariante ante transformaciones unitarias podemos diagonalizar $\hat{\varepsilon}$, así de este modo escribimos la Ec. (C.29) como

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{efec}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{C.31})$$

La Ec. (C.31) se denominan *Ecuaciones de Kohn-Sham en su forma canónica (EKS)*. Aquí hemos demostrado las *EKS* sin hacer referencia al sistema de electrones *no interactuante* de Kohn-Sham excepto por la suposición de que las densidades sean iguales $\rho = \rho_s$. Si sustituimos $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ por $V_s(\mathbf{r})$ en el proceso de minimización obtenemos exactamente las *Ecs.* (2.4.15), las *EKS* para un sistema de electrones *no interactuantes*. Con esto podemos justificar los pasos seguidos en la Sección 2.4 para demostrar las *EKS*.

Para finalizar plantearemos la teoría de Kohn y Sham para un potencial escalar más general. En particular, un caso de extrema importancia es aquel cuando el sistema físico se encuentra bajo un campo magnético, los grados de libertad de espín de las partículas del sistema deben ser tomados en cuenta. Usando un potencial externo que incluye una parte magnética.⁵

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^N V(\mathbf{r}_i) + 2\beta_e \sum_i^N \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{s}_i, \quad (\text{C.32})$$

$$\begin{aligned} \hat{V} &= \sum_i^N V(\mathbf{r}_i) + 2\beta_e \sum_i^N \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{s}_i \\ &= \int V(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (\text{C.33})$$

donde

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (\text{C.34})$$

y

$$\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) = -2\beta_e \sum_i^N \mathbf{s}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (\text{C.35})$$

Notemos que tanto $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ como $\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r})$ son operadores locales. Por lo tanto, tenemos que la densidad electrónica esta dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi \rangle, \quad (\text{C.36})$$

⁵En este caso, solo hemos tomado en cuenta el acoplamiento del campo magnético con el espín del electrón.

y

$$m(\mathbf{r}) = \langle \psi | \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) | \psi \rangle. \quad (\text{C.37})$$

Discutamos el caso más simple en el cual el campo magnético $b(\mathbf{r})$ tiene sólo componente en la dirección z . De la Ec. (C.33)

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int b(\mathbf{r}) m(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{C.38})$$

donde de la Ec. (C.37)

$$\begin{aligned} m(\mathbf{r}) &= -2\beta_e \left\langle \psi \left| \sum_i^N s_z^{(i)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right| \psi \right\rangle \\ &= -2\beta_e \int s_z \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\gamma}_1(\mathbf{x}', \mathbf{x}') d\mathbf{x}' \\ &= -2\beta_e \sum_{s=\alpha, \beta}^N s_z \hat{\gamma}_1(\mathbf{r}s, \mathbf{r}s) \\ &= -2\beta_e \left[\frac{1}{2} \hat{\gamma}_1(\mathbf{r}\alpha, \mathbf{r}\alpha) + \left(-\frac{1}{2}\right) \hat{\gamma}_1(\mathbf{r}\beta, \mathbf{r}\beta) \right] \\ &= \beta_e [\rho^\beta(\mathbf{r}) - \rho^\alpha(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (\text{C.39})$$

Para este potencial más general con campo magnético el funcional de energía puede escribirse en la forma

$$\begin{aligned} E_o &= \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_i^N V(\mathbf{r}_i) + 2\beta_e \sum_i^N b(\mathbf{r}) s_z^{(i)} \right| \psi \right\rangle \\ &= \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \right| \psi \right\rangle + \int [V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) - b(\mathbf{r}) m(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \\ &= F[\rho^\alpha, \rho^\beta] + \int [(V(\mathbf{r}) + \beta_e b(\mathbf{r})) \rho^\alpha(\mathbf{r}) + (V(\mathbf{r}) - \beta_e b(\mathbf{r})) \rho^\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (\text{C.40})$$

donde

$$F[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \right| \psi \right\rangle. \quad (\text{C.41})$$

EL método de Kohn-Sham puede ser introducido para manejar rigurosamente una parte de la energía cinética. Consideremos que el funcional universal F se puede escribir como

$$F[\rho^\alpha, \rho^\beta] = T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta] + J[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta], \quad (\text{C.42})$$

donde $T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ es el funcional de energía cinética correspondiente a un sistema de electrones *no interactuantes* con densidad de ρ^α y ρ^β , y $E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ es la *energía de intercambio y correlación*. Notemos que podemos escribir

$$T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \int \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{C.43})$$

donde la minimización se lleva sobre todo el conjunto $n_{i\sigma}$ y $\phi_{i\sigma}$ compatible con las constricciones

$$\sum_i n_{i\alpha} |\phi_{i\alpha}(\mathbf{r})|^2 = \rho^\alpha(\mathbf{r}), \quad \sum_i n_{i\beta} |\phi_{i\beta}(\mathbf{r})|^2 = \rho^\beta(\mathbf{r}). \quad (\text{C.44})$$

En la práctica los conjuntos de $n_{i\sigma}$ son seleccionados tales que los más bajos están ocupados ($n_{i\sigma} = 1$) y el resto están desocupados ($n_{i\sigma} = 0$). Supongamos que este conjunto minimiza la energía, así podemos escribir la *Ec.* (C.40) como

$$E[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \int \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (\text{C.45})$$

$$+ \int [(V(\mathbf{r}) + \beta_e b(\mathbf{r})) \rho^\alpha(\mathbf{r}) + (V(\mathbf{r}) - \beta_e b(\mathbf{r})) \rho^\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r}.$$

Minimicemos la energía sujeta a la condición

$$\int \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1, \quad (\text{C.46})$$

obtenemos son las Ecuaciones de Kohn-Sham

$$\begin{aligned} \hat{h}_{eff}^\alpha \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) &= \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}^\alpha \right] \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\varepsilon'_{i\alpha}}{n_{i\alpha}} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\alpha} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, \dots, N^\alpha \end{aligned} \quad (\text{C.47})$$

y

$$\begin{aligned} \hat{h}_{eff}^\beta \phi_{i\beta}(\mathbf{r}) &= \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}^\beta \right] \phi_{i\beta}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\varepsilon'_{i\beta}}{n_{i\beta}} \phi_{i\beta}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\beta} \phi_{i\beta}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, \dots, N^\beta \end{aligned} \quad (\text{C.48})$$

donde los potenciales efectivos dependientes del espín están dados por

$$V_{eff}^\alpha = V(\mathbf{r}) + \beta_e b(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha(\mathbf{r})} \quad (\text{C.49})$$

y

$$V_{eff}^\beta = V(\mathbf{r}) - \beta_e b(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\beta(\mathbf{r})} \quad (\text{C.50})$$

y $\varepsilon'_{i\sigma}$ son los multiplicadores de lagrange consistentes con la constricción de la *Ec.* (C.46). Notemos que los electrones con espín α y espín β cumplen

$$N^\alpha = \int \rho^\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad N^\beta = \int \rho^\beta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{C.51})$$

y también debe hacerse la variación bajo la restricción

$$N = N^\alpha + N^\beta. \tag{C.52}$$

Estas ecuaciones nos permiten un uso más generalizado de la *TFD*, que puede utilizarse para cálculos en sistemas de capa abierta (con diferente número de electrones con espín α y β). Sin embargo, para aplicarlas requerimos una aproximación para el funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$. Una de las primeras aproximaciones es la *aproximación local de espín* que se discutirá en la sección 2.6.

Apéndice D

Principales Funcionales de Intercambio y Correlación

En esta parte presentamos una lista de los funcionales intercambio y correlación más importantes utilizados en la *TFD*. No entraremos en detalle sobre la descripción de sus formas analíticas. Los funcionales pueden llegar a tener formas totalmente distintas y no existe manera de pasar de un funcional a otro. Sin embargo, todos deben cumplir ciertas propiedades [72, 73] las cuales no serán discutidas aquí.

En la aproximación generalizada de gradiente el funcional de energía de intercambio y correlación es

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \mathcal{E}_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|, \nabla^2\rho(\mathbf{r}), \dots). \quad (\text{D.1})$$

Definamos las siguientes variables de densidad

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}, \quad k_s = \left(\frac{4}{\pi}k_F\right)^{1/2}, \quad s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_F\rho}, \quad t = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_s\rho}, \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$$

Todos los parámetros que aparecen a continuación están en unidades atómicas. La lista de funcionales es la siguiente.

En la Aproximación LDA el funcional de intercambio [74] es

$$\mathcal{E}_x^{LDA} = A_x\rho^{4/3}, \quad (\text{D.2})$$

donde $A_x = -(3/4)(3/\pi)^{1/3}$.

En la aproximación de Perdew-Wang el funcional de correlación [75] tiene la forma

$$\mathcal{E}_c^{LDA} = -2a\rho(1 + \alpha_1 r_s) \log \left[1 + \frac{1}{2a(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right], \quad (\text{D.3})$$

donde $a = 0.0310907$, $\alpha_1 = 0.21370$, $\beta_1 = 7.5957$, $\beta_2 = 3.5876$, $\beta_3 = 1.6382$ y $\beta_4 = 0.49294$.

El funcional de correlación "random phase approximation" RPA [76] es

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_c^{RPA} &= -\rho c_p f(r_s/r_p) \\ f(z) &= (1+z)^3 \ln(1+\frac{1}{z}) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3},\end{aligned}\quad (D.4)$$

donde $c_p = 0.0252$ y $r_p = 30$.

El funcional de intercambio y correlación de Langreth-Mehl [77] tiene la forma

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_x^{LM} &= \mathcal{E}_x^{LDA} - a \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho^{4/3}} \left(\frac{7}{9} + 18f^2\right) \\ \mathcal{E}_c^{LM} &= \mathcal{E}_c^{RPA} + a \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho^{4/3}} (2 \exp(-F) + 18f^2),\end{aligned}\quad (D.5)$$

donde $F = b |\nabla\rho|/\rho^{7/6}$, $b = (9\pi)^{1/6}$, $a = \pi / (16(3\pi^2)^{4/3})$ y $f = 0.15$.

El funcional de intercambio de Perdew-Wang 86 [78] tiene la forma

$$\mathcal{E}_x^{PW86} = \mathcal{E}_x^{LDA}(\rho) \cdot \left(1 + 0.0864 \frac{s^2}{m} + bs^4 + cs^6\right)^m \quad (D.6)$$

donde $m = 1/15$, $b = 14$ y $c = 0.2$

El funcional de correlación de Perdew-Wang 86 [79] tiene la forma

$$\mathcal{E}_c^{PW86} = \mathcal{E}_c^{LDA}(\rho) + \exp(-\Phi) C_c(\rho) \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho^{4/3}}, \quad (D.7)$$

donde

$$\begin{aligned}\Phi &= 1.745 \tilde{f} \frac{C_c(\rho=\infty)}{C_c(\rho)} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{7/6}} \\ C_c(\rho) &= C_1 + \frac{C_2 + C_3 r_s + C_4 r_s^2}{1 + c_5 r_s + c_6 r_s^2 + c_7 r_s^3},\end{aligned}$$

donde $\tilde{f} = 0.11$, $C_1 = 0.001667$, $C_2 = 0.002568$, $C_3 = 0.023266$, $C_4 = 7.389 \cdot 10^{-6}$, $C_5 = 8.723$, $C_6 = 0.472$ y $C_7 = 7.389 \cdot 10^{-2}$.

El funcional de intercambio de Perdew-Wang 91 [80] tiene la forma

$$\mathcal{E}_x^{PW91} = \mathcal{E}_x^{LDA}(\rho) \left[\frac{1 + a_1 s \sinh^{-1}(a_2 s) + (a_3 + a_4 \exp(-100s^2)) s^2}{1 + a_1 s \sinh^{-1}(a_2 s) + a_5 s^4} \right], \quad (D.8)$$

donde $a_1 = 0.19645$, $a_2 = 7.7956$, $a_3 = 0.2743$, $a_4 = -0.1508$, y $a_5 = 0.004$.

El funcional de correlación de Perdew-Wang 91 [81] tiene la forma

$$\mathcal{E}_c^{PW91} = \mathcal{E}_c^{LDA}(\rho) + \rho H(\rho, s, t), \quad (D.9)$$

donde

$$H = \frac{\beta^2}{2\alpha} \log \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta^2} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] + C_{\infty} [C_c(\rho) - C_{c1}] t^2 \exp[-100t^2]$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta^2} [\exp \{-2\alpha \epsilon_c^{LDA}(\rho) / \beta^2\} - 1]^{-1}$$

donde $\alpha = 0.09$, $\beta = 0.0667263212$, $C_{\infty} = 15.7559$, $C_{c1} = 0.003521$. La función $C_c(\rho)$ es la misma del funcional de correlación de Perdew-Wang 86 y $\epsilon_c^{LDA}(\rho) = \epsilon_c^{LDA}(\rho) / \rho$.

El funcional de intercambio de Becke 88 [82] tiene la forma

$$\mathcal{E}_x^{B88} = \mathcal{E}_c^{LDA}(\rho) \left[1 - \frac{\beta}{2^{1/3} A_x} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1}(x)} \right], \quad (D.10)$$

donde $x = 2(6\pi^2)^{1/3} s = 2^{1/3} |\nabla\rho| / \rho^{4/3}$, $A_x = -(3/4)(3/\pi)^{1/3}$ y $\beta = 0.0042$.

El funcional de intercambio de Engel-Chervary-Macdonald-Vosko [83] tiene la forma

$$\mathcal{E}_x^{ECMV} = \mathcal{E}_c^{LDA}(\rho) \frac{1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2}{1 + b_1 \xi + b_2 \xi^2}, \quad (D.11)$$

donde $\xi = s^2$ y $a_1 = 27.8428$, $a_2 = 11.7683$, $b_1 = 27.5026$ y $b_2 = 5.7728$.

El funcional de correlación de Wilson-Levy [84] tiene la forma

$$\mathcal{E}_c^{WL} = \frac{a\rho + b|\nabla\rho|/\rho^{1/3}}{c + d|\nabla\rho|/(\rho/2)^{4/3} + r_s}, \quad (D.12)$$

donde $a = -0.74860$, $b = 0.06001$, $c = 3.60073$ y $d = 0.90000$.

El funcional de correlación de Lee-Yang-Parr [85] tiene la forma

$$\mathcal{E}_c^{LYP} = -a \frac{1}{1 + d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[C_F \rho^{5/3} - 2t_w + \frac{1}{9} \left(t_w + \frac{1}{2} \nabla^2 \rho \right) \exp(-c\rho^{-1/3}) \right] \right\}, \quad (D.13)$$

donde t_w (la energía cinética de Weiszacker) es

$$t_w = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} - \nabla^2 \rho \right), \quad (D.14)$$

$C_F = 3/10(3\pi^2)^{2/3}$, $a = 0.04918$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$ y $d = 0.349$.

La aplicación de estos funcionales a átomos y moléculas se presenta en las siguientes tablas. Aquí, la energía de correlación experimental se determina a través de $E_c^i = E - E_{HF}$, donde sólo se mide experimentalmente la energía total E , mientras que la energía de Hartree-Fock se determina a través de un cálculo teórico [85].

Atomo	Energías de Correlación (hartrees)				
	\mathcal{E}_c^{WL}	\mathcal{E}_c^{LYP}	\mathcal{E}_c^{GGA}	\mathcal{E}_c^{LDA}	$\mathcal{E}_c \text{ Exp.}$
He	0.042	0.043	0.046	0.112	0.042
Be	0.094	0.094	0.094	0.233	0.094
Ne	0.383	0.383	0.383	0.743	0.392
Mg	0.444	0.459	0.451	0.888	0.444
Ar	0.788	0.750	0.771	1.426	0.787
Error Rel. medio (%)	0.45	1.70	0.78	93.40	

Tabla D.1. Energías de Correlación atómicas calculadas usando varios Funcionales de Correlación y comparación con la energía de correlación experimental.

Molécula	Energías de Correlación (hartrees)			
	\mathcal{E}_c^{WL}	\mathcal{E}_c^{LYP}	\mathcal{E}_c^{PW}	$\mathcal{E}_c \text{ Exp.}$
H ₂	0.049	0.038	0.046	0.041
C ₂	0.446	0.384	0.391	0.514
N ₂	0.532	0.483	0.490	0.546
O ₂	0.621	0.583	0.588	0.657
H ₂ O	0.386	0.340	0.347	0.367
NH ₃	0.376	0.318	0.338	0.388
CH ₄	0.369	0.294	0.320	0.293
HCN	0.525	0.464	0.478	0.527
CO	0.516	0.484	0.488	0.550
H ₂ O ₂	0.690	0.638	0.652	0.691
C ₂ H ₂	0.504	0.443	0.466	0.476
Error Rel. Medio (%)	0.71	11.50	8.83	

Tabla D.2. Energías de Correlación moleculares usando varios Funcionales de Correlación y comparación con la energía de correlación experimental.

Apéndice E

Integración Analítica de Gaussianas

⋮
⋮

Para calcular los factores de escala necesitamos determinar las contribuciones de los diferentes orbitales atómicos a la densidad electrónica. Esto finalmente se reduce a evaluar ecuaciones de la forma

$$S_{ij} = \int \chi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \chi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d^3r, \quad (E.1)$$

donde χ_i y χ_j representan orbitales atómicos centrados en los átomos en \mathbf{r}_i y \mathbf{r}_j . En general, la evaluación de la *Ec.* (E.1) puede realizarse por medio de integración numérica (ver §2.6). En particular, cuando los orbitales atómicos son generados por medio de un conjunto base de gaussianas, existe una enorme simplificación que permite la evaluación analítica de la *Ec.* (E.1). [1]

Utilizando un conjunto base contraído de gaussianas podemos expresar los orbitales atómicos como

$$\chi_a = N_a \sum_p^L c_p \psi_p, \quad (E.2)$$

donde N_a es una constante de normalización, L es el grado de contracción y ψ_p representa las gaussianas primitivas dadas por

$$\psi_p = N_p x^{i_p} y^{j_p} z^{k_p} \exp(-\alpha_p r^2), \quad (E.3)$$

donde N_p es la constante de normalización de las gaussianas primitivas. Determinemos primero N_p . Para esto consideremos que la primitiva esta centrada en el punto $\mathbf{r}' = (x', y', z')$, esto es,

$$\psi_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = N_p (x - x')^i (y - y')^j (z - z')^k \exp[-\alpha_p (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2]. \quad (E.4)$$

Para hallar la constante de normalización se debe satisfacer

$$\int |\psi_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}')|^2 d^3r = 1. \quad (E.5)$$

Haciendo el cambio de variable $\mathbf{r} - \mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}$ en (E.5)

$$1 = N_p^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^{2i} \exp(-2\alpha_p x^2) dx \int_{-\infty}^{\infty} y^{2j} \exp(-2\alpha_p y^2) dy \int_{-\infty}^{\infty} z^{2k} \exp(-2\alpha_p z^2) dz. \quad (E.6)$$

Cada integral puede evaluarse por separado usando la formula analítica

$$\int u^{2n} \exp(-2\alpha u^2) du = \frac{(2n-1)!!}{(4\alpha)^n} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}. \quad (E.7)$$

Sustituyendo (E.7) en (E.6)

$$1 = N_p^2 \frac{(2i-1)!! (2j-1)!! (2k-1)!!}{(4\alpha)^{i+j+k}} \left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{3/2}, \quad (E.8)$$

entonces la constante de normalización de la primitiva esta dada por

$$N_p^2 = \left[\frac{(4\alpha)^{i+j+k}}{(2i-1)!! (2j-1)!! (2k-1)!!} \right]^{1/2} \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4}. \quad (E.9)$$

Denotemos

$$T_{pq} \equiv \int \psi_p \psi_q d^3r. \quad (E.10)$$

Para hallar las constantes de normalización de los orbitales atómicos

$$\chi_a = N_a \sum_p^L c_p \psi_p, \quad (E.11)$$

debemos asegurar que

$$1 = \int \chi_a^* \chi_a d^3r. \quad (E.12)$$

Insertando la Ec. (E.11) en (E.12) y utilizando (E.10)

$$1 = N_a^2 \int \sum_p^L \sum_q^L c_p c_q \psi_p \psi_q d^3r = N_a^2 \sum_{p,q}^L c_p c_q T_{pq}.$$

Por lo tanto

$$N_a = \left[\sum_{p,q}^L c_p c_q T_{pq} \right]^{-1/2}. \quad (E.13)$$

Notemos en este caso que T_{pq} representa la integral de traslape de dos gaussianas primitivas (ψ_p y ψ_q) centradas en el mismo punto. Sustituyendo la Ec. (E.1) en (E.2), podemos escribir S_{ij} como

$$S_{ab} = N_a N_b \sum_{p,q}^L c_p c_q \int \psi_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \psi_q(\mathbf{r} - \mathbf{r}_b) d^3r,$$

haciendo uso de la Ec. (E.10) podemos escribir la esta ecuación como

$$S_{ab} = N_a N_b \sum_{p,q}^L c_p c_q T_{pq}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b), \quad (E.14)$$

donde

$$T_{pq}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = \int \psi_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \psi_q(\mathbf{r} - \mathbf{r}_b) d^3r \quad (\text{E.15})$$

Por lo tanto, para determinar S_{ab} todo lo que tenemos que hacer es evaluar las cantidades T_{pq} . Consideremos dos casos

A) Cuando $\mathbf{r}_a = \mathbf{r}_b$, entonces

$$\begin{aligned} T_{pq}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_a) &= \int \psi_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \psi_q(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) d^3r = \\ &= N_p N_q \int (x - x_a)^i (y - y_a)^j (z - z_a)^k \exp[-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a)^2], \end{aligned} \quad (\text{E.16})$$

donde

$$i = i_p + i_q \quad ; \quad j = j_p + j_q \quad ; \quad k = k_p + k_q \quad \text{y} \quad \alpha = \alpha_p + \alpha_q. \quad (\text{E.17})$$

Haciendo el cambio de variable $\mathbf{r} - \mathbf{r}_a \rightarrow \mathbf{r}$ en la Ec. (E.16)

$$T_{pq}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_a) = N_p N_q \int_{-\infty}^{\infty} x^i \exp(-\alpha x^2) dx \int_{-\infty}^{\infty} y^j \exp(-\alpha y^2) dy \int_{-\infty}^{\infty} z^k \exp(-\alpha z^2) dz.$$

Utilizando que

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^{2n+1} \exp(-\alpha u^2) du = 0$$

y la Ec. (E.7), obtenemos

$$T_{pq}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_a) = \begin{cases} N_p N_q \frac{(i-1)!!(j-1)!!(k-1)!!}{(4\alpha)^{(i+j+k)/2}} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2} & \text{Si } i, j, k \text{ son pares.} \\ 0 & \text{En cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (\text{E.18})$$

B) Cuando $\mathbf{r}_a \neq \mathbf{r}_b$, tenemos que evaluar

$$T_{pq}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = \int \psi_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \psi_q(\mathbf{r} - \mathbf{r}_b) d^3r. \quad (\text{E.19})$$

Debido a la forma del integrando se puede integrar cada grado de libertad en forma independiente, por ejemplo, para la variable x tendremos que evaluar integrales de la forma

$$W_x = \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_a)^{ip} (x - x_b)^{iq} \exp[-\alpha_p(x - x_a)^2] \exp[-\alpha_q(x - x_b)^2] dx \quad (\text{E.20})$$

Con un poco de álgebra podemos multiplicar las exponenciales desarrollando sus exponentes y reorganizando términos, así obtenemos

$$\exp[-\alpha_p(x - x_a)^2] \exp[-\alpha_q(x - x_b)^2] = D_x \exp[-\alpha_q(x - x_r)^2], \quad (\text{E.21})$$

donde

$$\alpha = \alpha_p + \alpha_q, \quad (\text{E.22})$$

$$x_r = (\alpha_p x_a + \alpha_q x_b), \quad (\text{E.23})$$

$$D_x = \exp \left[-\alpha_p \alpha_q (x_a - x_b)^2 / \alpha, \right]. \quad (\text{E.24})$$

Sustituyendo la *Ec.* (E.21) en (E.20) y haciendo uso del cambio de variable $x - x_r \rightarrow x'$ tenemos

$$W_x = D_x \int_{-\infty}^{\infty} (x' + x_{ra})^{i_p} (x' + x_{rb})^{i_q} \exp(-\alpha x'^2) . dx', \quad (\text{E.25})$$

donde

$$x_{ra} = x_r - x_a, \quad (\text{E.26})$$

$$x_{rb} = x_r - x_b. \quad (\text{E.27})$$

Para evaluar la integral de la *Ec.* (E.25), necesitamos desarrollar los binomios del integrando. Para esto utilizaremos la formula del binomio

$$(a + b)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} a^{n-k} b^k. \quad (\text{E.28})$$

Utilizando esta ecuación obtenemos que

$$(x' + x_{ra})^{i_p} (x' + x_{rb})^{i_q} = \sum_{m=0}^{i_p} \sum_{n=0}^{i_q} \binom{i_p}{m} \binom{i_q}{n} x_{ra}^{i_p-m} x_{rb}^{i_q-n} x'^{(m+n)}. \quad (\text{E.29})$$

Para reordenar los términos de las sumas, consideremos la doble sumatoria

$$\sum_{m=0}^{i_a} \sum_{n=0}^{i_b} a_{mn}, \quad (\text{E.30})$$

obviamente

$$0 \leq m \leq i_a, \quad (\text{E.31})$$

$$0 \leq n \leq i_b. \quad (\text{E.32})$$

Haciendo el cambio de variable

$$m = 2s - t, \quad (\text{E.33})$$

$$n = t, \quad (\text{E.34})$$

entonces sustituyendo la *Ec.* (E.33) en (E.31) obtenemos

$$0 \leq 2s - t \leq i_a \Leftrightarrow 2s - i_a \leq t \leq 2s. \quad (\text{E.35})$$

Por otra parte, sustituyendo la *Ec.* (E.34) en (E.32)

$$0 \leq t \leq i_b. \quad (E.36)$$

Sumando las *Eqs.* (E.33) y (E.34)

$$2s = m + n,$$

y utilizando las *Ecs.* (E.31) y (E.32)

$$0 \leq 2s \leq i_a + i_b. \quad (E.37)$$

Puesto que s puede tomar valores semienteros

$$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

podemos escribir la *Ec.* (E.37) como

$$0 \leq s \leq \frac{i_a + i_b}{2}. \quad (E.38)$$

El cambio de variable de las *Ec.* (E.33) y (E.34) indica que podemos reescribir la suma de (E.30) como

$$\sum_{m=0}^{i_a} \sum_{n=0}^{i_b} a_{mn} \rightarrow \sum_{s=0}^{\frac{i_a+i_b}{2}} \sum_t a_{2s-t,t}, \quad (E.39)$$

donde la suma en t esta sujeta a la condición

$$\max [0, 2s - i_a] \leq t \leq \min [2s, i_b], \quad (E.40)$$

los símbolos $\max [a, b]$ ($\min [a, b]$) denotan el máximo (mínimo) de a y b . Esta condición resulta de demandar que las *Ecs.* (E.35) y (E.36) se cumplan simultáneamente. La figura siguiente nos indica la equivalencia entre las dos sumatorias de la *Ec.* (E.39)

Utilizando las *Ec.* (E.39) podemos escribir (E.29) como

$$(x' + x_{ra})^{i_p} (x' + x_{rb})^{i_q} = \sum_{s=0}^{\frac{i_p+i_q}{2}} \sum_t \binom{i_p}{2s-t} \binom{i_q}{t} x'^{2s} x_{ra}^{i_p-2s+t} x_{rb}^{i_q-t}.$$

Sustituyendo en la *Ec.* (E.25) y haciendo el cambio de variable $x' \rightarrow x$ tenemos

$$W_x = D_x \sum_{s=0}^{\frac{i_p+i_q}{2}} C(2s, i_p, i_q, x_{ra}, x_{rb}) \int_{-\infty}^{\infty} x^{2s} \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha x^2\right) dx, \quad (E.41)$$

donde los coeficientes de la sumatoria están definidos como

$$C(2s, i_p, i_q, x_{ra}, x_{rb}) = \sum_{t=\max[0, 2s-i_p]}^{\min[2s, i_q]} \binom{i_p}{2s-t} \binom{i_q}{t} x_{ra}^{i_p-2s+t} x_{rb}^{i_q-t}. \quad (E.42)$$

Notemos que la integral de la Ec. (E.41) es nula cuando

$$s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$$

Por tanto, utilizando la definición

$$\left[\frac{m}{2} \right] = \begin{cases} \frac{m}{2} & \text{Si } m \text{ es par} \\ \frac{m-1}{2} & \text{Si } m \text{ es impar} \end{cases}$$

podemos escribir la Ec. (E.41) como

$$W_x = D_x \sum_{s=0}^{\left[\frac{i_p+i_q}{2} \right]} C(2s, i_p, i_q, x_{ra}, x_{rb}) \int_{-\infty}^{\infty} x^{2s} \exp(-\alpha x^{2s}) . dx,$$

donde

$$s = 0, 1, 2, \dots$$

Utilizando la Ec. (E.7) evaluamos la integral de W_x obteniendo

$$W_x = D_x \sum_{s=0}^{\left[\frac{i_p+i_q}{2} \right]} C(2s, i_p, i_q, x_{ra}, x_{rb}) \frac{(2s-1)!!}{(4\alpha)^s} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (E.43)$$

Para los otros grados de libertad, el procedimiento es equivalente, con lo que se obtienen expresiones

$$W_y = D_y \sum_{s=0}^{\left[\frac{j_p+j_q}{2} \right]} C(2s, j_p, j_q, y_{ra}, y_{rb}) \frac{(2s-1)!!}{(4\alpha)^s} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (E.44)$$

y

$$W_z = D_z \sum_{s=0}^{\left[\frac{k_p+k_q}{2} \right]} C(2s, k_p, k_q, z_{ra}, z_{rb}) \frac{(2s-1)!!}{(4\alpha)^s} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (E.45)$$

Sustituyendo las Ecs. (E.43), (E.44) y (E.45) en (E.19) obtenemos

$$T_{pq}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = N_p N_q D_x D_y D_z \sum_{s_x=0}^{\left[\frac{i_p+i_q}{2} \right]} \sum_{s_y=0}^{\left[\frac{j_p+j_q}{2} \right]} \sum_{s_z=0}^{\left[\frac{k_p+k_q}{2} \right]} \frac{(2s_x-1)!! (2s_y-1)!! (2s_z-1)!!}{(4\alpha)^{s_x+s_y+s_z}} \\ C(2s_x, i_p, i_q, x_{ra}, x_{rb}) C(2s_y, j_p, j_q, y_{ra}, y_{rb}) C(2s_z, k_p, k_q, z_{ra}, z_{rb}) \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{3/2},$$

donde

$$C(2s, m, n, u, v) = \sum_{t=\max[0, 2s-m]}^{\min[2s, n]} \binom{m}{2s-t} \binom{n}{t} u^{i_p-2s+t} v^{i_q-t}.$$

Con la expresión de T_{pq} para diferentes centros, podemos evaluar finalmente cualquier integral de orbitales atómicos del tipo

$$S_{ab} = \int \chi_a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \chi_b(\mathbf{r} - \mathbf{r}_b) d^3r = N_a N_b \sum_{p,q}^L c_p c_q T_{pq}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b).$$

Referencias

- :
- :
- [1] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press (1958), cap 4.
- [2] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill (1982), cap. 3.
- [3] McWeeny, *Methods of Modern Quantum Mechanics*, Academic Press (1989).
- [4] P. Fulde, *Electrons Correlations in Molecules and Solids*, Springer Series in Solid State Sciences No. 100 (1995).
- [5] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1253 (1999).
- [6] Wimmer, *Mat. Sci. Eng., B* **37**, 72 (1996).
- [7] U. Burkert and N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, Academic Chemical Society (1982).
- [8] N. L. Allinger, in *Accurate Molecular Structures*, A. Domenicano and I. Hargittai (Eds.), Oxford University Press (1982), pag. 336.
- [9] J. N. Murrell, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, **424**, 93, (1998)
- [10] T. Veszprémi and M. Fehér, *Quantum Chemistry: Fundamentals to Applications*, Kapp Press (1999), cap. 9.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [12] J. M. Seminario and P. Politzer, *Modern Density Functional Theory*, Elsevier press (1997), cap. 2.
- [13] W. Kohn and J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [14] J. M. Pérez-Jordá and Weitao Yang, *Chem. Phys. Lett.*, **241**, 469 (1995).
- [15] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria and M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 213 (1996).
- [16] G. E. Scuseria, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 4782 (1999).
- [17] W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3168 (1996).
- [18] R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 335 (1960).
- [19] B. Kirtman and C. de Melo, *J. Chem. Phys.*, **75**, 4592 (1981).
- [20] C. E. Dykstra, *Ab Initio Calculation of the Structures and Properties of Molecules*, Elsevier, (1988), cap. 9.
- [21] K. P. Bohnen and S. C. Ying, *Phys. Rev. B*, **22**, 1806 (1980).
- [22] E. Blount, in *Solid States Physics*, Eds. F. Seitz and C. Turnbull, Academic Press, **13**, 305

(1962).

- [23] S. Goedecker, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1085 (1999).
- [24] X. P. Li and R. W. Nunes and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **47**, 10891 (1993).
- [25] M. S. Daw, *Phys. Rev. B*, **47**, 10895 (1993).
- [26] F. Mauri, G. Galli and R. Car, *Phys. Rev. B*, **47**, 9973 (1993).
- [27] P. Ordejon, D. Drabold and R. Martin, *Phys. Rev. B*, **48**, 14646 (1993).
- [28] P. Ordejon, D. Drabold, R. Martin and M. Grumbach, *Phys. Rev. B*, **51**, 1456 (1995).
- [29] S. Goedecker and L. Colombo, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 122 (1994).
- [30] S. Goedecker and M. Teter, *Phys. Rev. B*, **51**, 9455 (1995).
- [31] J. A. Majeswski and P. Vogl, in *Many-Atom Interactions in Solids*, Eds. R. M. Nieminen, M. J. Puska and M. J. Manninen, Springer (1989).
- [32] M. Machado, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, E. Artacho and J. M. Soler, *J. Phys. Chem. B*,
- [33] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio and P. Ordejon, *Phys. Rev. B*, **59**, 12678, (1999).
- [34] P. A. Fedders, D. A. Drabold, P. Ordejon, G. Frabricius, D. Sanchez-Portal, E. Artacho and J. M. Soler, *Phys. Rev. B*, **60**, 10594 (1999).
- [35] D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, E. Artacho and J. Soler, *Int. J. Quan. Chem.*, **65**, 453 (1997).
- [36] D. York, T. S. Lee and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 453 (1997).
- [37] E. H. Lieb and B. Simon, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 681 (1973).
- [38] N. H. March, *Adv. in Phys.*, **6**, 1 (1957).
- [39] B. T. Sutcliffe, in *computational Techniques in Quantum Chemistry*, G. Diercksen, B. T. Sutcliffe and A. Veillard (Eds.), Reidel (1975), pag. 1.
- [40] W. Kohn, in *Proceedings of the international School of Physics, "Enrico Fermi", course LXXXIX*, (1985), pag. 4.
- [41] M. Levy, *Phys Rev. A*, **26**, 1200 (1979).
- [42] M. Lieb, *Int. J. Quatum. Chem.*, **24**, 243 (1982).
- [43] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **24**?, , 89 (1928).
- [44] M. Weissbluth, *Atomos and Molecules*, Academic Press (1978), cap. 11.
- [45] J. Simons and J. Nichols, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Oxford University Press (1997), cap. 18.
- [46] W. J. Hehre, R. F. Stewart and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969).
- [47] W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2769 (1969).
- [48] J. S. Binkley, J. A. Pople and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 939 (1980).

- [49] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2797 (1982).
- [50] R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **54**, 724 (1971).
- [51] J. D. Dill and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **62**, 2921 (1975).
- [52] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **72**, 650 (1980).
- [53] T. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2823 (1970).
- [54] T. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).
- [55] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293 (1965).
- [56] S. Huzinaga, M. Klobukowski and H. Tetewaki, *Can. J. Chem.*, **63**, 1812 (1985).
- [57] R. G. Parr and W. Yang, *Density functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (1989), cap. 6.
- [58] A. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- [59] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **88**, 2547 (1988).
- [60] G. B. Arfken and H. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press (1997), cap. 2.
- [61] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3199 (1964).
- [62] Abramowitz, *Handbook of Mathematical Functions, With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, M. Abramowitz and I. A. Stegun (Eds.), Dover (1974), 25.4.65, 25.4.66.
- [63] V.I. Lebedev, *Computational Mathematics and Mathematical Physics*, **15** (1975) 44.
- [64] V.I. Lebedev, *Computational Mathematics and Mathematical Physics*, **16**, (1976) 10.
- [65] V.I. Lebedev, *Siberian Mathematical Journal*, **18**, (1977) 99.
- [66] V. Termath and N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **230**, 17 (1994).
- [67] M.C. Strain, G.E. Scuseria, J.M. Frish, *Science*, **271**, 51 (1996).
- [68] C.A. White, B.G. Johnson, P.M.W. Gill, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **230**, 8 (1994).
- [69] R. Santamaría and N. H. March, *J. Molec. Struct (Theochem)*, **205**, 35, (1990).
- [70] R. Santamaría, J.A. Mondragón-Sánchez, M.A. Cunningham, 2000, (submitted).
- [71] R. G. Parr and W. Yang, *Density functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (1989), apéndice A.
- [72] R. Santamaría, I. G. Kaplan and O. Novaro, *Int. J. Quan. Chem.*, **56**, 307 (1995).
- [73] R. Santamaría, *Int. J. Quan. Chem.*, **61**, 891 (1997).
- [74] N. H. March, *Self-Consistent Field in Atoms*, (1975). Oxford: Pergamon.
- [75] J. P. Perdew. and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 (1992).

- [76] U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C*, **5**, 1629 (1972).
- [77] D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys Rev. B*, **28**, 1809 (1983).
- [78] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **33**, 8800 (1986).
- [79] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **33**, 8822 (1986).
- [80] J. P. Perdew in *Electronic structure of solids*, P. Ziesche (Ed.), *Akademic Verlag, Berlin* (1991).
- [81] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **33**, 3098 (1988).
- [82] E. Engel, J. A. Chevary, L. D. Macdonald and S. H. Vosko, *Z. Phys. D*, **23**, 7 (1992).
- [83] L. C. Wilson and M. Levy, *Phys. Rev. B* **41**, 12930 (1990).
- [84] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [85] Á. Nagy, *Phys. Rep.*, **298**, (1998) 1.
- [86] J. D. Augspurger and C. E Dykstra, *J. Comp. Chem.*, **11**, 105 (1990).