



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTABILIDAD RELATIVA DE LOS ESTADOS EXCITADOS Y

EL ESTADO BASAL DEL DÍMERO DE HIERRO POR

MONTE CARLO CUÁNTICO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA:

RODRIGO ALEJANDRO VARGAS HERNÁNDEZ

MÉXICO, D.F.

2012





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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Alejandro Pisanty Baruch**

VOCAL: **Profesor: Francisco de Jesús Castro Martínez**

SECRETARIO: **Profesor: Carlos Amador Bedolla**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Luis Emilio Orgaz Baque**

2° SUPLENTE: **Profesor: Jorge Martín del Campo Ramírez**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

EDIFICIO B, POSGRADO L219

ASESOR DEL TEMA:

CARLOS AMADOR BEDOLLA

SUSTENTANTE (S):

RODRIGO ALEJANDRO VARGAS HERNÁNDEZ

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Resumen

Facultad de Química

Departamento de Física y Química Teórica

Tesis de Licenciatura

Estabilidad relativa de los estados excitados y el estado basal del dímero de hierro por Monte Carlo cuántico

por Rodrigo Alejandro Vargas Hernández

El átomo de Fe tiene una configuración electrónica $[Ar]3d^64s^2$ (5D) en su estado basal; su primer estado excitado tiene la configuración electrónica $[Ar]3d^74s^1$ (5F).

Experimentalmente se sabe que la diferencia de energía entre el estado basal y el primer estado excitado es mínima, sin embargo, muchos de los cálculos teóricos predicen que su primer estado excitado tiene menor energía que el estado basal. La mayoría de los cálculos realizados han empleado la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD). De la misma manera, la configuración electrónica de las moléculas de hierro, en particular del dímero, presenta estados diferentes de muy cercana energía. Para el dímero los estados con multiplicidad 7 y 9 difieren en energía por menos de 0.5 eV. Así, el cálculo teórico de estos estados es una prueba muy estricta de la precisión de las diferentes aproximaciones que se emplean comúnmente.

La razón por la cual se desea calcular los estados excitados y el estado basal con Fe_2 con Monte Carlo cuántico, es que este método, en principio, puede tomar en cuenta el intercambio y la correlación de manera más precisa que la TFD. En este estudio determinaremos si esto ocurre así, y que nivel de aproximación (dentro de Monte Carlo cuántico) es necesario para lograrlo.

Agradecimientos

Quiero agradecer a los dos maestros que mas paciencia me han tenido; a Jose Carlos Flores Díaz por el amor inculcado a las matemáticas, y por todos los grandes consejos que me dio cuando ingrese a la Licenciatura de Química; al Dr. Carlos Amador Bedolla, por hacer que me enamorara de esta tan complicada ciencia.

Durante esta etapa de mi vida conocí grandes personas; cronológicamente quiero agradecer a Rosinda Fuentes, Laila Moreno, Salvador Portocarrero, Pablo y Diego Mugüerza, Miguel Reina, Rodrigo Cortés, Ivan Flores, Pablo Bult, Stefania Vendramin, Mariana Bolivar, Paula García y Gerardo Alvarez, ya que mucho de mi tiempo tanto dentro como fuera de las aulas lo compartí con ellos. Sin embargo la primera de todas ellas es la ingeniera Química Perla Ordaz, a quien le agradezco por todo lo que hemos vivido juntos.

A mis cuatro grandes amigos, Romina Argüelles, Josefina Salazar, Gerardo Cárdenas y Andrés Torres, muchas gracias por los 14 años juntos en el LMJ.

Afortunadamente siempre he tenido el respaldo de la familia, en especial de: Martha Medina, Guadalupe Guerrero y Walter Louis, muchas gracias por el gran amor que me han dado. También quiero agradecer a la familia Vargas.

Por último a mi madre Ana Lilia Hernández Cuevas, mi padre Alejandro Vargas Cruz, y mi hermana menor Ana Jimena Vargas Hernández, por siempre estar en las malas, y en las buenas; *si los quiero es porque sos mi amor mi cómplice y todo y en la calle codo a codo somos mucho más que dos.*

Esta tesis es para ustedes, muchas gracias.

“Estudien mucho para poder dominar la técnica que permite dominar la naturaleza. Acuérdense que la revolución es lo importante y que cada uno de nosotros, solo, no vale nada. Sobre todo, sean siempre capaces de sentir en lo más hondo cualquier injusticia cometida contra cualquiera en cualquier parte del mundo. Es la cualidad más linda de un revolucionario.”

Ernesto Che Guevara

“La lucha por la vida no te asombre, no es hombre el que luchar no sabe por que el hombre nació para la lucha como nació para volar el ave.”

Anónimo

Índice general

Resumen	ii
Agradecimientos	iii
Lista de Figuras	vi
Lista de Tablas	vii
Abreviaciones	viii
1 Introducción	1
1.1 Introducción	1
1.1.1 La química computacional como un método instrumental de análisis químico	5
1.1.2 QMC en la química teórica	7
1.2 Átomo de hierro	10
1.3 Dímero de hierro (Fe_2)	13
1.3.1 Datos experimentales	13
1.3.2 Septuplete (${}^7\Delta_u$)	13
1.3.3 Nonanete (${}^9\Sigma_u^-$)	14
2 DFT: “Empirismo Teórico”	16
2.1 Introducción	17
2.2 PW91	17
2.3 PBE0	19
2.3.1 PBE	20
2.3.2 PBE0	21
2.4 B3LYP	22
2.5 M06-2X	23
2.6 Resultados con DFT	24
3 Monte Carlo cuántico	27
3.1 Historia	27
3.2 VMC	28
3.2.1 Optimización de parámetros	30
3.2.1.1 Minimización de la varianza	30
3.3 DMC	31

3.3.1	Aproximación de nodos fijos	34
3.4	Funciones de onda de prueba	36
3.4.1	Función de onda Slater-Jastrow	37
3.4.2	Función de onda backflow	39
4	Resultados	41
4.1	Metodología	41
4.1.1	Resultados con funcionales de la densidad	41
4.1.2	Resultados con QMC	43
4.1.3	Resultados con una función tipo Slater	43
4.1.4	Resultados con una función tipo Slater-Jastrow-backflow	45
4.2	Análisis de resultados	48
A	DFT: Introducción	52
A.0.1	Método de Kohn-Sham	52
A.0.1.1	Energía Cinética	53
A.0.1.2	Energía de Interacción clásica de Coulomb	53
A.0.1.3	Energía de Interacción Núcleo-Electrón	54
A.0.1.4	Energía de Intercambio y Correlación	54
A.0.2	Energía total del sistema	54
B	DFT: Energía de Intercambio y Correlación	56
B.1	LSD	56
B.1.1	LDA	56
B.1.2	LSD	57
B.2	GGA	58
B.2.1	GEA	58
B.2.2	GGA	58

Índice de figuras

1.1	Publicaciones con DFT	2
1.2	Ley de Moore	3
1.3	Estudio del los dos conformeros del Azobenceno	8
1.4	Estudio del DIB con QMC	8
1.5	Estudio del nitrógeno con QMC	10
1.6	EPLF con QMC	10
3.1	Decaimiento del estado Fermiónico	35
3.2	Movimiento de los caminantes cerca de los nodos	36
4.1	Metodología	42
4.2	Resultados obtenidos para Fe ₂ con DFT y UHF	43
4.3	Resultados obtenidos para Fe ₂ con VMC y $\Psi_T(S)$	44
4.4	Resultados obtenidos para Fe ₂ con DMC y $\Psi_T(S)$	45
4.5	Resultados obtenidos para Fe ₂ con VMC y $\Psi_T(SJB)$	47
4.6	Resultados obtenidos para Fe ₂ con DMC y $\Psi_T(SJB)$	47
4.7	Diferencia de energías entre $\Psi_T(S)$ y $\Psi_T(SJB)$ con VMC	50
4.8	Diferencia de energías entre $\Psi_T(S)$ y $\Psi_T(SJB)$ con DMC	50
A.1	Jerarquía de los funcionales de la densidad	55

Índice de cuadros

1.1	Estudio de distintos funcionales con 4 bases de datos.	6
1.2	Energía de excitación ${}^5D \rightarrow {}^5F$ con DFT base: 6-311G	11
1.3	Energía de excitación ${}^5D \rightarrow {}^5F$ con DFT base: TZV	11
1.4	Energía de excitación ${}^5D \rightarrow {}^5F$ con CASSCF	12
1.5	Energía de excitación ${}^5D \rightarrow {}^5F$ con DMC	12
2.1	Resultados reportados para Fe_2 con DFT	25
4.1	Energía de excitación ${}^5D \rightarrow {}^5F$ con DMC $\Psi_T(S)$	45
4.2	Energía de excitación ${}^5D \rightarrow {}^5F$ con DMC $\Psi_T(SJB)$	46
4.3	Diferencia de energía entre ${}^7\Delta_u$ y ${}^9\Sigma_u^-$ con DMC y $\Psi_T(SJB)$	51

Abreviaciones

QMC	Monte Carlo Cuántico
VMC	Monte Carlo variacional
DMC	Monte Carlo de difusión
S	Slater
SJB	Slater Jastrow Backflow
EPLF	Función de Localización del par de electrones
DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad
LDA	Aproximación Local de la Densidad
LSDA	Aproximación Local de la Densidad de Spin
GEA	Aproximación de Expansión de Gradiente de la Densidad
GGA	Aproximación de Gradiente Generalizado de la Densidad
PW91	funcional de la densidad creado por Perdew y Wang
PBE	funcional de la densidad creado por Perdew, Burke y Ernzerhof
PBE0	funcional híbrido basado en el funcional PBE
B3LYP	funcional híbrido creado por Adamo y Barone
HF	Hartree Fock
UHF	Hartree Fock sin Restricción
CI	Interacción de Configuraciones
MRCI	Interacción de Configuraciones multireferenciado
CCSD[T]	Cúmulos Acoplados con excitaciones Simples, Dobles y Triples
CASSCF	Campo Autoconsistente de Espacio Activo Completo

NEVPT	Teoría de P erturbaciones para n -electrones de V alencia
PC-NEVPT2	Variación P arcialmente C ontraída de T eoría de P erturbaciones de S egundo O rden
SC-NEVPT3	Variación F uertemente C ontraída de T eoría de P erturbaciones de T ercer O rden
TZV	función de base de V alencia T riple Z eta
DIB	1,4 D iyodobenceno
EXAFS	E spectroscopía E xtendida de E structura F ina por A bsorción de R ayos X
XANES	E spectroscopía de A bsorción de R ayos X al B orden de A bsorción

Capítulo 1

Introducción

Durante los últimos años, las moléculas diatómicas de los metales de transición han sido sistemas de gran interés, tanto experimental como teórico. Para la parte experimental, las moléculas diatómicas sirven como el modelo básico para estudiar los cúmulos metálicos y como catalizadores biometálicos; mientras que los teóricos estudian estos sistemas como esquemas de múltiples enlaces y de múltiples estados electrónicos; esto lo hace un gran reto para los métodos computacionales.

1.1 Introducción

Durante las últimas décadas, una de las ramas de la química que mayor auge y expansión ha tenido es la *química computacional* (figura 1.1); esto ha sido gracias al desarrollo de las tecnologías computacionales. La *química teórica*, como también se le conoce, se apoya de modelos matemáticos y físicos para poder simular, predecir y explicar los sistemas químicos.

En principio la química teórica, mediante la solución de la ecuación de Schrödinger, es capaz de describir una gran cantidad de fenómenos químicos con absoluta precisión. Sin embargo, la demanda computacional, que crece como una potencia del número de electrones en el sistema, aumenta de manera explosiva limitando efectivamente la aplicabilidad de la química teórica. En contrapeso, el desarrollo técnico de los sistemas computacionales (tanto en *hardware* como en *software*), ocurrido en los últimos años (figura 1.2) y el talentoso desarrollo de aproximaciones eficientes por parte de los químicos

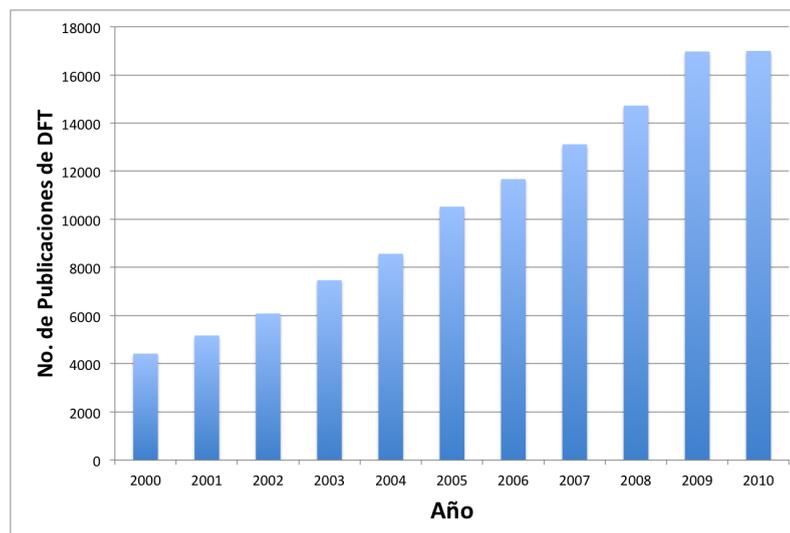


FIGURA 1.1: Número de publicaciones con teoría de Funcionales de la densidad en la última década

teóricos ha permitido estudios precisos y detallados de sistemas tan complejos como los biológicos (proteínas, ADN, ARN, rutas metabólicas, etc); por otro lado, el estudio de ciertos problemas químicos se considera estandarizado, cual si fuera una técnica instrumental de análisis químico. En este sentido es cuando menos sorprendente la existencia de problemas fundamentales en los cálculos químico teóricos de átomos aislados. Entre estos problemas de excepción, destaca el caso del átomo y los cúmulos pequeños de hierro.

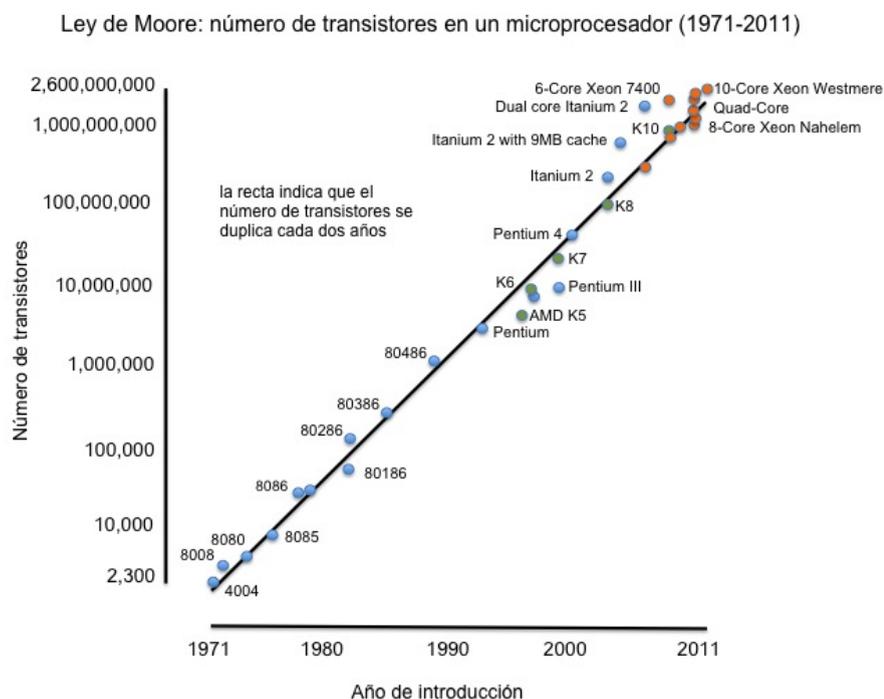


FIGURA 1.2: Desarrollo de los sistemas computacionales en los últimos 40 años. Ninguna otra invención humana ha tenido un aumento tan intenso ni tan sostenido.

La estructura electrónica del átomo de hierro ($Z=26$) que predice el principio de Aufbau es 5D ($[\text{Ar}]4s^23d^6$), con la existencia de un estado excitado cercano correspondiente a la configuración 5F ($[\text{Ar}]4s^13d^7$). Esto está confirmado experimentalmente con la medición [1] de la diferencia de energía entre estas dos configuraciones de ${}^5D \rightarrow {}^5F$, $\Delta E = 0.87$ eV. Sin embargo, un cálculo teórico basado en UHF predice que esta diferencia es de 2.53 eV, ¡un error de 190%! El empleo de aproximaciones más precisas, como las proporcionadas por la teoría de funcionales de la densidad, mejora un poco las cosas aparentemente ya que M062X predice una diferencia de 1.87 eV y PBE0 de 0.97 eV. Pero las cosas se complican toda vez que PW91 y B3LYP predicen diferencias de 0.0 eV en ambos casos. Estos resultados indican que los cálculos de la química computacional para este caso fracasan en describir correctamente este átomo.

En cuanto al dímero de hierro la situación es aún más complicada. Existen resultados experimentales relativamente confiables que indican que el estado basal tiene una estructura que depende de cómo se haga el experimento. Así, en una matriz de Ar, la longitud de enlace es de 1.87 Å [2], mientras que en una matriz de Ne, la longitud es 8% mayor, 2.02 Å [3]; la energía de disociación experimental reportada es 1.15 ± 0.09 eV

[4]. Los cálculos teóricos para la predicción del estado basal son contradictorios, ya que la estructura del estado basal parece depender de la aproximación a la solución de la ecuación de Schrödinger con que se estudie el sistema; con los métodos *post* Hartree Fock el estado basal tiene una multiplicidad 9 (${}^9\Sigma_u^-$) [5–7]; sin embargo, bajo funcionales de la densidad el estado basal es un septuplete (${}^7\Delta_u$) [8–11].

Las hipótesis que se tienen para explicar la disyuntiva existente entre los resultados de las dos aproximaciones teóricas incluyen a los sospechosos usuales: la correlación no ha sido considerada con suficiente precisión, ya sea en su versión dinámica, proveniente de considerar con detalle el movimiento promedio de los electrones, o en su versión estática en que el estado basal solo puede describirse con el empleo de más de un determinante de Slater. Ambos métodos pueden ser tratados por las distintas aproximaciones, con distintos grados de esfuerzo y de éxito. Sin embargo, el método de Monte Carlo cuántico que se apoya de funciones auxiliares para mejorar la correlación electrónica dinámica, a través de los factores de Jastrow, es una alternativa interesante para el estudio de estos sistemas en particular.

Este trabajo tiene como objetivo el estudiar ambos sistemas con el método de Monte Carlo cuántico, para así poder determinar cuál es la configuración del estado basal y el primer estado excitado tanto del átomo como del dímero de hierro.

1.1.1 La química computacional como un método instrumental de análisis químico

En los últimos veinte años, se ha creado toda una ciencia para la certificación de los distintos métodos de la química computacional. Entre los pioneros de esta idea están L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, y el premio nobel J. A. Pople; la propuesta de ellos es la creación una metodología basada en cálculos *post HF* para asegurar un resultado teórico comparable con el experimental; a su idea se le conoce como *métodos compuestos para cálculos de energía* y su objetivo es lograr una precisión de 1 kcal/mol con un tiempo de cálculo que permita cálculos de moléculas con varios átomos diferentes de hidrógeno; ellos han desarrollado los métodos G1, G2 [12] y G3 [13]; G4 está en desarrollo.

Para poder lograr una precisión menor a 1 kcal/mol, es necesario comparar los resultados provenientes de un cálculo con los resultados experimentales; esto creó distintas bases de datos; por ejemplo, el grupo de prueba G1 son 56 energías de atomización, 42 potenciales de ionización, 8 afinidades protónicas y las energías atómicas totales de H a Ne [14]. Muchas veces se confunde la nomenclatura de la metodología de cálculo con la base de datos; Curtiss *et al.* [12] reportaron una mejora en la predicción de potenciales de ionización de 37 átomos y moléculas, donde la desviación absoluta promedio disminuye de 0.063 con G1 a 0.055 eV con la metodología G2.

En el campo de funcionales de la densidad existen trabajos similares al de Pople *et al.*; *el jefe de jefes* de este arte es Donald G. Truhlar. Entre sus trabajos más actuales está la comparación de diversos funcionales de intercambio y correlación con distintas bases de datos [15]; en la tabla 1.1 se muestran algunos funcionales que se probaron con las siguientes cuatro bases de datos:

- **SIE 11** es una base de datos de energías de reacción de 11 sistemas que son especialmente sensibles a errores de auto-interacción. Esta base de datos incluye energías de disociación de 5 reacciones catiónicas y 6 reacciones neutras.
- **DC9** es una base de datos de 9 energías de reacción que han presentado problemas para funcionales de la densidad.
- **DARC14** es una base de datos de 14 reacciones típicas de Diels-Alder.

- **ALK6** es una base de datos de 6 energías de disociación de cúmulos y complejos de metales alcalinos.

CUADRO 1.1: Estudio de distintos funcionales con 4 bases de datos.

Método	DARC14	SIE11	DC9	ALK6	AMUE
M06-2X	2.4	5.3	2.7	1.1	3.7
M05-2X	1.7	6.0	6.2	1.8	3.9
PBE0	3.6	7.7	10.3	2.3	6.0
B3LYP	15.4	7.6	15.1	9.1	11.8

Error promedio sin signo para cada funcional (kcal/mol)

AMUE \Rightarrow (Average Mean Unsigned Error) promedio de los errores promedios sin signo (kcal/mol).

Estudios como éste [15] contribuyen al desarrollo de una mejor química teórica, ya que antes de estudiar un sistema químico desde el punto de vista teórico, se puede saber qué funcionales pueden ser los mejores para describir el problema de interés; por ejemplo, para una reacción de Diels-Alder, el funcional que tiene una menor desviación conforme a los datos experimentales es *M05-2X*. Aunque las variaciones en las desviaciones pueden ser grandes, se sabe que hay funcionales que tiene un buen grado de exactitud para el estudio de ciertos sistemas, por ejemplo *M06-2X* tiene una desviación de 1.1 kcal/mol para cúmulos y complejos de metales alcalinos.

En relación con el sistema de nuestro interés (Fe, Fe₂), en un estudio de 2008 Truhlar cita lo siguiente [16]:

Enlaces entre metales de transición y enlaces metal de transición ligante son muy importantes en muchas áreas, pero hemos demostrado que los funcionales con un alto porcentaje de intercambio HF no son convenientes para la predicción de enlaces metal-metal y metal-ligante en metales de transición que contengan moléculas con valencias no saturadas, aparentemente esto se debe en buena medida al carácter multireferenciado de la capa abierta del metal de transición.

El estudio atiende un amplio número de sistemas con este tipo de enlace. La base de datos que se utilizó fue TMRE48, compuesta por:

- TMAE9 [17] es un conjunto de 9 energías de enlaces de metal-metal de transición.
- MLBE21 [18] son 21 energías de enlace metal-ligante.

- 3dTMRE18 [19, 20] es una base de datos patrón de 18 energías de reacción que involucran metales de transición 3d.

Para el dímero de hierro, el estudio que más interesa es el comparativo entre el funcional y la base de datos TMAE9; en este mismo estudio [16], los funcionales con menor error medio sin signo (MUE) son: M06 (4.7 kcal/mol), M06-L (4.9 kcal/mol), BLYP (5.3 kcal/mol), B3LYP (16.7 kcal/mol), M06-2X (22.6 kcal/mol) y PBE0 (25.0 kcal/mol), para estos cálculos la base fue TZQ.

1.1.2 QMC en la química teórica

Es bien conocido que los dos métodos favoritos en la química teórica para estudiar sistemas químicos son *DFT* y los métodos *post Hartree Fock*; sin embargo, como se mencionó previamente, existe un tercer método, Monte Carlo cuántico; debido a que no es un método computacional tan accesible, existen pocos estudios sobre sistemas químicos con este método.

De los escasos estudios que se encuentran reportados con QMC, la determinación del estado basal y excitado de los dos conformeros del azobenceno [21] (figura 1.3) bajo distintos métodos es un buen ejemplo para demostrar las ventajas y desventajas de este método. Se sabe que esta molécula tiene propiedades ópticas para desviar la luz, por lo que es un buen candidato para materiales con propiedades fotomodulares; este sistema se estudió con dos funcionales de la densidad distintos (B3LYP y PBE) y con QMC.

Como se puede ver en en la tabla 1.3, DMC predice mejores energías de excitación para ambos conformeros ($\epsilon_{S_0-S_1}$); sin embargo en la diferencia de energías de ambos conformeros ($\Delta E_{S_0^E-Z}$), DFT tiene mejores cartas de presentación.

En otro estudio reportan el cálculo de la diferencia de energías de los dos conformeros del cristal orgánico DIB (1,4-Diyodobenceno) con DMC y distintos funcionales de la densidad, para determinar la estabilidad relativa entre los dos conformeros α y β . Experimentalmente se conoce que el conformero α es el más estable[22].

En los resultados se puede observar que DFT puede ser contradictorio, ya que sin importar la aproximación del funcional de intercambio y correlación con que se estudie

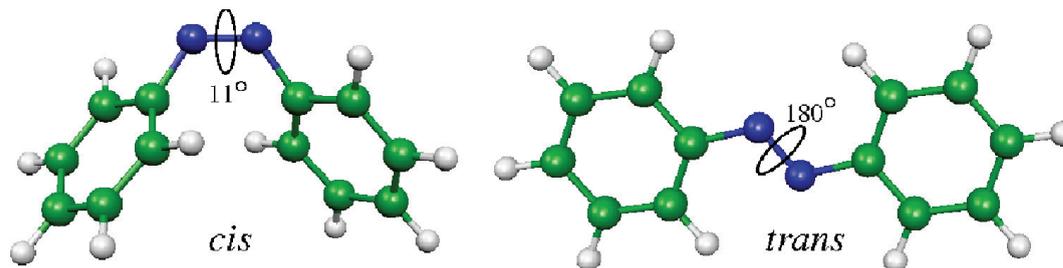
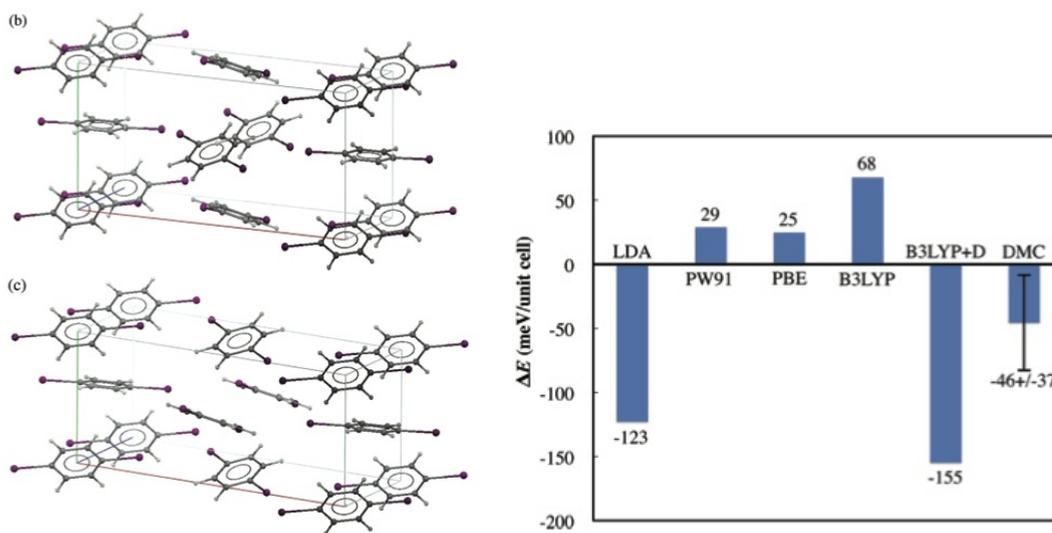


FIGURA 1.3: Estudio del los dos conformeros del Azobenceno DFT y DMC

Método	$\Delta E_{S_0^{E-Z}} [eV]$	$\epsilon_{S_0-S_1}^E [eV]$	$\epsilon_{S_0-S_1}^Z [eV]$
B3LYP//cc-pTZV	0.66	-	-
PBE	0.55	2.17	2.26
DMC	0.650(6)	2.82(6)	3.13(6)
Experimental	0.51	2.82	2.92

E es el isómero “TRANS”, y Z es el isómero ‘CIS’.
 $\epsilon_{S_0-S_1}$ es la energía de excitación de los conformeros
 $\Delta E_{S_0^{E-Z}}$ es la diferencia de energías entre los conformeros
 en su estado electrónico basal (S_0)



La celda unitaria superior es el conformero α , y la inferior es el β , estas solo difieren entre sí por los 4 DIB de la columna central de la celda unitaria.

FIGURA 1.4: Estudio del cristal orgánico (DIB) con DFT y DMC

este sistema, no existe una tendencia a mejorar los resultados; por ejemplo, el funcional de menor jerarquía es LDA, y su resultado es similar a B3LYP+D (funcional híbrido con parámetros experimentales y de mayor jerarquía); sin embargo PW91, PBE son funcionales de naturaleza teórica, predicen el conformero β como estable; por otro lado, B3LYP y B3LYP+D que son los funcionales más parecidos entre sí, tienen resultados

completamente distintos, lo que provoca que los resultados puedan ser, en principio, dependientes del funcional con que se estudie y no del nivel de aproximación al funcional de intercambio y correlación; por otra parte, estudiando este sistema con DMC, los resultados que se obtienen son comparables con los experimentales.

QMC puede superar las posibilidades de DFT en otro aspecto, dada su estimación de la posición instantánea de los electrones. Scemama et al. [23] propusieron el cálculo de la función de localización del par de electrones, EPLF, con base en la distancia promedio entre un electrón localizado en la posición \mathbf{r} y el electrón más cercano del mismo espín,

$$d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \langle \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \min_{j;\sigma_j=\sigma_i} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j| \rangle \rangle,$$

y $d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r})$, la cantidad correspondiente a espines distintos:

$$\text{EPLF}(\mathbf{r}) = \frac{d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) - d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r})}{d_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) + d_{\sigma\bar{\sigma}}(\mathbf{r})}.$$

Esta función permitió a Amador et al. [24] estudiar la variación de la reactividad del par de electrones libre del nitrógeno en un conjunto de aminas sustituidas de diferentes maneras: NH_3 , NH_2CH_3 , $NH(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3$ (figura 1.5).

En este estudio, se reportó el valor absoluto de la diferencia de energías de atomización entre un cálculo y datos experimentales. Aunque los resultados con QMC no son mejores que los resultados de B3LYP, este método tiene un error menor al que presentan todos los métodos *post HF*; sin embargo, el objetivo de este trabajo no era calcular esta diferencia, sino la localización de los pares electrónicos del nitrógeno en estas moléculas (figura 1.6), cantidad que no es posible calcular, al menos de manera sencilla, mediante un estudio basado en la técnica de funcionales de la densidad.

Una mejor manera de visualizar el EPLF es graficando su valor con código de color en una isosuperficie de la densidad electrónica. Esto muestra que para TMA en la figura 1.6, la densidad proyectada EPLF permite ver las características relacionadas a la interpretación usual de la densidad electrónica: en la primer imagen se muestra la acumulación de EPLF en los núcleos atómicos, en las siguientes imágenes se puede observar la acumulación de EPLF en la región de enlace, y en las imágenes posteriores se puede observar la acumulación del par de electrones.

FIGURA 1.5: Estudio del par de electrones libre del nitrógeno con DFT, *ab initio* y DMC

Se reporta la diferencia con respecto al valor experimental a 298.15 K
 $(|\Delta E^{Calc} - \Delta E^{Exp}|)$.

Las energías totales se corrigieron por energía de punto cero (ZPE).

Method	Molecule			
	NH ₃	MA	DMA	TMA
HF	410	693	984	1278
BLYP	9	1	170	34
B3LYP	7	8	4	2
B3PW91	9	1	2	3
MP2FC	44	58	70	75
MP2FC//HF/6-31G*	46	1121	76	86
MP2FC//B3LYP/6-31G*	46	1124	75	84
MP2FC//MP2FC/6-31G*	46	61	76	84
dQMC-SMBH//MP2/6-31G*	12	9	14	91

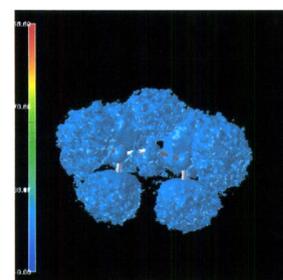
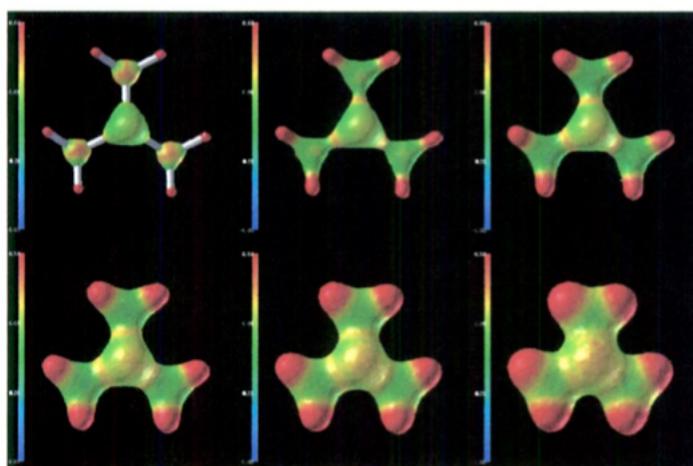


FIGURA 1.6: Estudio del par de electrones libre del nitrógeno con DMC



1.2 Átomo de hierro

Como se mencionó en la sección 1.1, antes de estudiar la estructura electrónica del dímero, es necesario mencionar que el mismo átomo de este sistema también presenta un problema en la determinación del estado basal.

Celestino *et al.* proponen las siguientes configuraciones[6]:

- 5D ($[Ar]4s^23d^6$) \Rightarrow estado basal
- 5F ($[Ar]4s^13d^7$) \Rightarrow primer estado excitado

- 3F ($[Ar]4s^13d^7$) \Rightarrow segundo estado excitado
- 5P ($[Ar]4s^13d^7$) \Rightarrow tercer estado excitado

y experimentalmente se conoce:

- ${}^5D \rightarrow {}^5F$, $E = 0.87(\text{eV})$

Yanagisawa *et al.* [10] reportan (tabla 1.2) el valor de la excitación electrónica (${}^5D \rightarrow {}^5F$) utilizando los funcionales B3LYP y PW91; sin embargo, nuestros resultados para este mismo sistema indican que el empleo de una base distinta (TZV) modifica la estimación de la diferencia de energía considerablemente (tabla 1.3).

CUADRO 1.2: Energía de excitación ${}^5D \rightarrow {}^5F$ con DFT
base: 6-311G

$4s^23d^{m-2} \rightarrow 4s13d^{m-1}$	B3LYP	PW91
${}^5D \rightarrow {}^5F$	0.28	0.03
$\Delta E_{(Teo-Exp)}$	-0.59	-0.84

Todas las energías se reportan en eV.

CUADRO 1.3: Energía de excitación ${}^5D \rightarrow {}^5F$ con DFT
base: TZV

$4s^23d^{m-2} \rightarrow 4s13d^{m-1}$	B3LYP	PW91	PBE0	M062X	UHF
${}^5D \rightarrow {}^5F$	0.0	0.0	0.97	1.87	2.53
$\Delta E_{(Teo-Exp)}$	-0.87	-0.87	0.10	1.02	1.66

Todas las energías se reportan en eV.

Por otro lado, con distintos niveles de teoría en la rama *ab initio* también se presenta esta disyuntiva [6] (tabla 1.4). De la tabla 1.4 se puede resumir que, para el estado 5D el mejor método para describirlo es un CASSCF de orden cero, por otra parte, para el 5F , la descripción de CASSCF parece pobre, por lo que perturbaciones de orden superior parecen ser las más adecuadas; la función de onda que se utilizó fue una CASSCF con los 4s y cinco orbitales 3d como espacios activos.

Este estudio se mejoró con un segundo set de orbitales d (11 orbitales activos (4s, 3d, 4d)), esto mejora considerablemente la función de onda CASSCF; los resultados con esta nueva función de onda para la energía de excitación ${}^5D \rightarrow {}^5F$ son, 0.80 eV (CASSCF),

CUADRO 1.4: Energía de excitación ${}^5D \rightarrow {}^5F$ con CASSCF

State	CASSCF	$E_{corr}(PC2)$	$E_{corr}(SC3)$
5D	-1271.326224	-0.648053	-0.645590
5F	-1271.250518	-0.706643	-0.676990
$\Delta E_{(Teo-Exp)}$	2.06	0.466	1.206

Resultados de los cálculos atómicos. Los valores de energía absoluta se reportan en hartrees, las energías de excitación en eV.

0.63 eV (PC-NEVPT2) y 0.82 eV (SC-NevPT3). Este puede ser el estudio del átomo de hierro más actual y completo dentro de los distintos métodos *post HF*.

Por otro lado, en el 2009 Casula *et al.* [25], utilizaron QMC como método para el estudio de sistema, (tabla 1.5); utilizando un pseudopotencial con un core de Neón ($1s^2 2s^2 2p^6$), con el fin de poder acelerar la simulación de QMC; la base incluye funciones gaussianas contraídas [$8s, 5p, 6d/2s, 1p, 1d$], y para mejorar la optimización de la energía y la correlación dinámica se utilizó un factor de Jastrow.

CUADRO 1.5: Energía de excitación ${}^5D \rightarrow {}^5F$ con DMC

	DMC
5D	-123.7819(11)
5F	-123.7520(11)
${}^5D \rightarrow {}^5F$	0.81(4)
$\Delta E_{(Teo-Exp)}$	-0.06

Los valores de energía absoluta se reportan en hartrees, las energías de excitación en eV.

Como se puede ver en las tablas 1.2, 1.3, 1.4 y 1.5, los resultados son muy diferentes para un mismo sistema; los dos que más se asemejan son, el segundo resultado de Celestino *et al.* (0.82 eV (SC-NevPT3)) y el de Casula *et al.* (0.81(4) eV) para la energía de excitación ${}^5D \rightarrow {}^5F$. Esto puede indicar que el sistema necesita ser descrito como un sistema multireferenciado (correlación estática), ya que entre el estudio de Celestino *et al.* y el de Casula *et al.*, lo único que comparten es una función de onda con correlación estática; esto corrobora la hipótesis de Truhlar [16].

1.3 Dímero de hierro (Fe_2)

Para la determinación del estado basal de este sistema existe una gran disyuntiva, ya que los resultados de teoría de funcionales de la densidad indican que el estado basal de esta molécula es ${}^7\Delta_u$ [8], mientras que con los métodos post-HF el estado basal es ${}^9\Sigma_u^-$ [7].

1.3.1 Datos experimentales

Experimentalmente, la información de este dímero no es abundante; en particular, la determinación de la energía de disociación (D_0). Lin and Kant [26] reportan $D_0 = 0.82 \pm 0.30$ eV, este valor está confirmado por Shim y Gingerich [27] quienes, posteriormente reportan $D_0 = 0.78 \pm 0.17$ eV. Podría decirse que, estos valores de D_0 se refieren a la disociación de los átomos en su estado basal (5D). Moskovits y DiLella [28] analizaron el espectro de Raman del Fe_2 en una matriz de gas noble, obteniendo una frecuencia de vibración $\omega_e = 300.26$ cm^{-1} . La determinación de la distancia de equilibrio y la frecuencia de Fe_2 son más claras. Montano [2] y Purdum *et al.* [3] en EXAFS y XANES encontraron experimentalmente que $r_{Ar} = 1.87 \pm 0.02$ Å (matriz de Argón) y $r_{Ne} = 2.02 \pm 0.02$ Å (matriz de Neón) respectivamente. En cuanto a la frecuencia de vibración de equilibrio, como se mencionó Moskovits y DiLella [28] reportan $\omega_e = 300.26$ cm^{-1} , Leopold y Lineberger [29] reportan $\omega_e = 300 \pm 15$ cm^{-1} , esto tras analizar un espectro de fotoelectrones de Fe_2^+ ; sin embargo, en un trabajo posterior, Leopold *et al.* [30] dieron una explicación simple y convincente de las características de los espectros de fotoelectrones, abogando por un estado ${}^9\Sigma_u^-$, originado por la interacción de un átomo 5D (estado basal) y un 5F (primer estado excitado).

1.3.2 Septuplete (${}^7\Delta_u$)

La primera estructura electrónica posible para el estado basal de este dímero, es un septuplete; un estado electrónico de multiplicidad siete [$M=7$].

La configuración de este estado es [11]:

$$[core] (3d\sigma_g)^2 (3d\pi_g)^4 (3d\delta_g)^3 (3d\delta_u^*)^2 (4s\sigma_g)^2 (3d\pi_g^*)^2 (3d\sigma_u^*)^1$$

La energía de disociación de éste estado electrónico es [10]:

$$\begin{aligned} {}^7\Delta_u &\rightarrow {}^5D + {}^5D \\ E_{\text{exp}} &= 1.15 \pm 0.09 \text{ eV} \end{aligned}$$

Es importante recalcar que este es el estado basal que predice teoría de funcionales de la densidad (DFT)[8–11].

Los resultados con distintos funcionales se discutirán en el capítulo 2.

Casula *et al.* [25], también predicen como estado electrónica basal el septuplete; la energía total para ${}^9\Sigma_u^-$ es $-247.5608(24)$ y para ${}^7\Delta_u$ $-247.5771(33)$, ambas se reportan en hartrees; este trabajo incluye tanto correlación dinámica y estática en la función de onda de prueba.

1.3.3 Nonanete (${}^9\Sigma_u^-$)

El segundo estado electrónico que disputa por ser el estado basal tiene multiplicidad nueve [M=9], también se le conoce como nonanete [6, 7].

Este estado se disocia en[6, 25]:

$${}^9\Sigma_u^- \rightarrow {}^5D + {}^5F$$

En varios trabajos realizados con distintos métodos post-HF [5–7], este estado es el que se reporta como el estado basal.

En el estudio de Noro *et al.* [5] existe una cierta cantidad de correlación dinámica en el cálculo multireferenciado CI, obteniendo una distancia de enlace de 2.06 Å, frecuencia de vibración de 260.9 cm^{-1} y el estado ${}^7\Delta_u$ como el basal.

Posteriormente Hübner y Sauer [7], realizaron un trabajo similar al de Noro *et al.* pero con CASSCF/MRCI; determinando al estado ${}^9\Sigma_u^-$ como basal (con $R_e = 2.19$ Å, y $\omega_e = 303$ cm^{-1}); estableciendo que ${}^7\Delta_u$ es por 0.69-0.70 eV superior en energía.

En 2011 Celestino y Renzo [6], publicaron su estudio bajo la teoría de perturbaciones (PC-NEVPT2 y SC-NEVPT3). A todos los niveles de cálculo el ${}^9\Sigma_u^-$ parece ser el estado basal; con SC-NEVPT3 $R_e = 2.164$ Å, y $\omega_e = 302.6$ cm^{-1} .

De los tres estudios anteriores se puede concluir que sin importar el nivel de teoría en la rama de los métodos *post HF*, el estado basal para este sistema es ${}^9\Sigma_u^-$; sin embargo, el valor de la distancia de enlace comparando con el experimental está sobreestimado; interesantemente con un nivel de teoría más bajo como el estudio de Noro (CI), se predice una mejor distancia de enlace que con métodos mas especializados como los de Hübner-Sauer o Celestino-Renzo .

Capítulo 2

DFT: “Empirismo Teórico”

Teoría de Funcionales de la Densidad es un jugador reciente en la arena de la Química Computacional. Sólo hace 10 años cuando se aceptó el primer artículo en Journal of Chemical Physics donde los autores utilizaron este método para resolver algunos problemas químicos. No tomó mucho tiempo para que DFT se volviera el “caballo de trabajo” mas utilizado en varios grupos de investigación¹. [31]

Actualmente la manera más común de incluir los efectos de correlación electrónica en los cálculos de química computacional es por la teoría de funcionales de la densidad. Este método es en principio exacto, en realidad bastante rápido y frecuentemente muy exacto; sin embargo se le conocen muy bien sus limitaciones. Particularmente la limitante relacionada con la forma analítica del tan llamado funcional de intercambio-correlación; el nivel de aproximación a este funcional es no uniforme y no universal, y hay importantes clases de materiales para lo cual da respuestas cualitativamente equivocadas. [32]

¹Esta frase esta citada en la segunda edición de este libro, la cual apareció en el año 2001.

2.1 Introducción

La teoría de funcionales de la densidad de Kohn y Sham (apéndice A) es un método ampliamente utilizado y exitoso para cálculos de estructura electrónica. El grado de exactitud en los cálculos de DFT depende de la aproximación que se elija del funcional universal de intercambio y correlación (figura A.1). Existen 6 estrategias para diseñar funcionales: (1) LSD, (2) expansión del gradiente de la densidad, (3) satisfacción de restricciones, (4) modelar el agujero de intercambio y correlación, (5) ajustes empíricos y (6) mezclar el intercambio de Hartree-Fock con aproximaciones al intercambio de DFT.

En este estudio, se utilizaron cuatro aproximaciones distintas al funcional de intercambio y correlación, estos son:

- PW91 (GGA)
- PBE0 (híbrido GGA con constantes no-empíricas)
- B3LYP (híbrido GGA con constantes semi-empíricas)
- M062X (híbrido meta-GGA con constantes semi-empíricas)

2.2 PW91

El funcional **PW91** [33, 34] está dentro de la categoría *funcionales GGA* (figura A.1); en este grado de aproximación la nohomogeneidad del gas de electrones es tomada en cuenta a través de gradientes de la densidad. Basados en la ecuación B.8, la energía de intercambio de PW91 es:

$$E_X^{PW91}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \frac{1}{2}E_X^{PW91}[2\rho_\alpha] + \frac{1}{2}E_X^{PW91}[2\rho_\beta] \quad (2.1)$$

$$E_X^{PW91}[\rho] = \int d^3r \rho(r) \epsilon_X(r_s, 0) F(s) \quad (2.2)$$

dónde:

$$\epsilon_X(r_s, 0) = -3k_F/4\pi \quad (2.3)$$

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3} = 1.91916/r_s \quad (2.4)$$

$$r_s = [3/4\pi(\rho(\alpha) + \rho(\beta))]^{1/3} \quad (2.5)$$

s el gradiente de la densidad escalado:

$$s = |\nabla \rho|/2k_F\rho \quad (2.6)$$

De la ecuación 2.2 solo falta conocer $F(s)$, Perdew y Wang proponen:

$$F(s) = \frac{1 + 0.19645s \sinh^{-1}(7.7956s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})s^2}{1 + 0.19645s \sinh^{-1}(7.7956s) + 0.004s^4} \quad (2.7)$$

Para valores de s pequeños, $F(s)$ se define como:

$$F(s) = 1 + 0.1234s^2 + O(s^4) \quad (2.8)$$

Aparte de los términos s^4 y la gaussiana; este funcional de intercambio (ecuación 2.7) y el de Becke² son prácticamente iguales.

La parte de correlación electrónica de PW91 se describe como:

$$E_C^{PW91}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int d^3r \rho[\epsilon_C(r_s, \zeta) + H(t, r_s, \zeta)] \quad (2.9)$$

dónde:

$$t = |\nabla \rho|/2gk_s\rho \quad (2.10)$$

² $F(s)^B = (\beta s^2)/(1 + 6\beta s \sinh^{-1} s)$, dónde $\sinh^{-1} x = \ln[x + (x^2 + 1)^{1/2}]$

t (ecuación 2.10) es el símil de s (ecuación 2.6), también es un gradiente de la densidad escalado. El grado de polarización de spin, usualmente se mide vía el parámetro de polarización de spin ζ (apéndice B, en la ecuación B.5).

$$g = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}]/2 \quad (2.11)$$

$$k_s = (4k_F/\pi)^{1/2} \quad (2.12)$$

En la ecuación 2.9 H es una función que no se conoce con exactitud; pero se aproxima separándola en dos contribuciones, $H_0 + H_1$.

$$H_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left[a + \frac{\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \quad (2.13)$$

$$\alpha = 0.09, \beta = vC_c(0), v = (16/\pi)(3\pi^2)^{1/3} \quad (2.14)$$

$$C_c(0) = 0.004235, C_X = -0.001667 \quad (2.15)$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{e^{-2\alpha\epsilon_c(r_s, \zeta)/(g^3\beta^2)}} \quad (2.16)$$

$$H_1 = v [C_c(r_s - C_c(0) - 3C_X/7) g^3 t^2 \exp[-100g^4 (k_s^2/k_F^2) t^2] \quad (2.17)$$

Como se puede ver, las ecuaciones para calcular la correlación electrónica son más complejas que las de intercambio.

2.3 PBE0

Muchos funcionales híbridos están basados en el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof **PBE**; este tiene una construcción no-empírica. En sistemas moleculares PBE ha sido utilizado para predecir potenciales de ionización, afinidades electrónicas, distancias de enlace, entre otras propiedades; sin embargo, produce grandes errores en las energías de

atomización comparado con resultados de funcionales empíricos; por otro lado, su funcional híbrido **PBE0** tiene una exactitud comparable con la de los funcionales híbridos semi-empíricos.

2.3.1 PBE

Antes de describir el funcional PBE0, es necesario definir su base teórica. El funcional de intercambio de PBE, es:

$$E_X^{PBE} = \int dr \rho(r) \epsilon_X^{unif}(\rho) F_X^{PBE}(s) \quad (2.18)$$

dónde $\epsilon_X^{unif}(\rho)$ es la energía de intercambio de un gas de electrones, $F_X^{PBE}(s)$ es el factor de realzamiento

$$F_X^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (2.19)$$

La ecuación 2.6 es la misma para s , k_F esta expresada en la ecuación 2.5; el valor de κ es 0.804 y el de μ es 0.21951, ambos son constantes.

La parte de correlación de PBE esta dada por:

$$E_C^{PBE}[\rho_\alpha, \rho_\beta, \eta] = \int dr \rho(r) [\epsilon_C^{unif}(r_s, \zeta) + H(t, r_s, \zeta)] \quad (2.20)$$

de la ecuación anterior (2.20) todo fue definido en la sección 2.2, incluso ζ (apéndice B, en la ecuación B.5).

Como se mencionó, este funcional cumple ciertas restricciones; dentro del escalamiento formal de la densidad electrónica, $\rho(r) \rightarrow \lambda^3 \rho(\lambda r)$, la contribución de intercambio escala como λ , llevando al límite correcto de un gas uniforme; también cumple con la relación de escalamiento de spin (ecuación 2.1); el límite superior tiene que ser $E_X < 0$; uno de los más importantes en los funcionales es la cota de Lieb-Oxford (límite inferior),

$\epsilon_X(r) \geq -1.68\rho^{4/3}(r)$ para toda r ; la cota inferior de LO se cumple para este funcional siempre y cuando $\kappa = 0.804$.

2.3.2 PBE0

PBE0 es un funcional híbrido basado en el funcional **PBE**, creado a partir de la idea de Becke, donde plantea el cálculo de la energía de intercambio y correlación como:

$$E_{XC}^{ACM1} = E_{XC}^{GGA} + a_1(E_X^{HF} - E_X^{GGA}) \quad (2.21)$$

Perdew y colaboradores demostraron que optimizando el parámetro a_1 de manera *a priori*, tomando en cuenta la teoría de perturbaciones de cuarto orden, es suficiente para tener resultados exactos en sistemas moleculares, esto lleva a la creación de la familia de funcionales ACM0[35, 36]:

$$E_{XC}^{ACM0} = E_{XC}^{GGA} + \frac{1}{4}(E_X^{HF} - E_X^{GGA}) \quad (2.22)$$

Como el modelo **ACM0** por definición solo contiene un parámetro ajustable en su componente GGA, y **PBE0** se creó montando el funcional PBE en el modelo de ACM0, **PBE0** se define como:

$$E_{XC}^{PBE0} = E_{XC}^{PBE} + \frac{1}{4}(E_X^{HF} - E_X^{PBE}) \quad (2.23)$$

donde:

$$E_X^{HF} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0^{HF}(r_1)h_X^{HF}(r_1;r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.24)$$

$$E_X^{KS} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(r_1)h_X^{KS}(r_1;r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.25)$$

2.4 B3LYP

B3LYP posiblemente es el funcional mas citado, criticado y con el cuál se ha estudiado la mayoría de los sistemas químicos. Buscando en SCOPUS cuantas veces aparece la palabra B3LYP en el abstract, el resultado fue más de 21000 artículos. En el resumen del trabajo de C. Adamo y V. Barone [37], está escrito lo siguiente:

El modelo más exitoso es el funcional tan llamado B3LYP, el cuál incluye tres parámetros empíricos optimizados para predecir un mejor ajuste en las energías de atomización.

B3LYP pertenece exactamente a la familia **ACM3**, donde el **3** en su nomenclatura se refiere a los tres parámetros en la parte de correlación [37, 38].

A diferencia de como se cree, los autores de este funcional no son Becke, Lee, Yang y Parr, si no Adamo y Barone; y el valor de sus tres constantes (a_{X0} , a_{X1} y a_c) tampoco se obtuvo vía una parametrización directa sobre el modelo que ellos proponen para el cálculo de la energía de intercambio y correlación basado en la idea ACM3, si no de un trabajo anterior de Becke [14], donde se parametrizó una ecuación similar (ecuación 2.26) al modelo B3LYP (ecuación 2.27) :

$$E_{XC} = a_{X0}E_X^{LSD} + a_{X0}(E_X^{exact} - E_X^{LSD}) + a_{X1}\Delta E_X^B + E_C^{PW91} \quad (2.26)$$

La base de datos que utilizó Becke para obtener los valores de las constantes fue G1³; los valores de las constantes son:

- $a_{X0} = 0.80$
- $a_{X1} = 0.72$
- $a_c = 0.81$

estos valores se montaron en la ecuación 2.28, creando el funcional B3LYP (ecuación 2.27).

$$E_{XC}^{B3LYP} = a_{X0}E_X^{LSD} + (1 - a_{X0})E_X^{HF} + a_{X1}\Delta E_X^B + E_C^{LSD} + a_c\Delta E_C^{LYP} \quad (2.27)$$

$$E_{XC}^{B3LYP} = a_{X0}E_X^{LSD} + (1 - a_{X0})E_X^{HF} + a_{X1}\Delta E_X^B + (1 - a_c)E_C^{LSD} + a_cE_C^{LYP} \quad (2.28)$$

³56 energías de atomización, 42 potenciales de ionización, 8 afinidades protónicas y las energías atómicas totales de H a Ne

donde:

- **B** es el intercambio propuesto por Becke.
- **LYP** es la correlación electrónica propuesta por Lee-Yang-Parr.

Debido a que el funcional de correlación LYP no es tan diferente de la energía de correlación de un gas de electrones uniforme, el último término de la ecuación 2.27 se reemplaza por $\Delta E_C^{LYP} = E_C^{LYP} - E_C^{LSD}$, obteniendo la ecuación 2.28.

Aunque este funcional no fue auto-ajustado, tiene menores desviaciones que las que MP2 predice con la base de datos del G2 [37]; por ejemplo, la desviación promedio absoluta de B3LYP para distancias de enlace (Å) es de 0.004 Å, mientras que para MP2 es de 0.014 Å, para las energías de atomización (D_0), B3LYP tiene una desviación de 3.3 kcal/mol, mientras que MP2 23.7kcal/mol, incluso presenta menores desviaciones que CCSD[T] para estos mismos parámetros con esta base de datos.

2.5 M06-2X

En este estudio, el funcional de mayor jerarquía es **M06-2X** [16]; funcional híbrido meta-GGA, basado en el modelo M06. Entre las diferencias de M06 y M06-2X es la cantidad de intercambio de HF; M06-2X, como su nombre lo dice, tiene dos veces la cantidad de intercambio que tiene M06, esa es la razón del **2X** en su nomenclatura.

El intercambio de M06 está dado por el siguiente modelo:

$$E_X^{M06} = \sum_{\sigma} \int dr [F_{X\sigma}^{PBE}(\rho_{\sigma}, \nabla\rho_{\sigma})f(\omega_{\sigma}) + \epsilon_{\sigma}^{LDA}h_X] \quad (2.29)$$

sin embargo, para el caso específico de M06-2X, $h_X = 0$, reescribiendo la ecuación 2.29 en:

$$E_X^{M06-2X} = \sum_{\sigma} \int dr [F_{X\sigma}^{PBE}(\rho_{\sigma}, \nabla\rho_{\sigma})f(\omega_{\sigma})] \quad (2.30)$$

donde $f(\omega_{\sigma})$ es el factor de mejoramiento de la energía cinética dependiente del spin, calculada como $f(\omega_{\sigma}) = \sum_{i=0}^m a_i \omega_{\sigma}^i$. Como se puede ver ω_{σ} es función de t_{σ} , quien a su

vez también es función de τ_σ .

$$\omega_\sigma = (t_\sigma - 1)/(t_\sigma + 1) \quad (2.31)$$

$$t_\sigma = \tau_\sigma^{LDA}/\tau_\sigma \quad (2.32)$$

$$\tau_\sigma^{LDA} \equiv \frac{3}{10}(6\pi^2)^{2/3}\rho_\sigma^{5/3} \quad (2.33)$$

Al ser un funcional híbrido, igual que PBE0, por definición es necesario un porcentaje de intercambio de HF; para este funcional X tiene un valor de 54.

$$E_{XC}^{hyb} = \frac{X}{100}E_X^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right)E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (2.34)$$

Como se mencionó, M06-2X tiene parámetros ajustables, 32 parámetros para ser precisos; 22 en las ecuaciones de intercambio y 10 en las de correlación; todos estos fueron ajustados vía una minimización de la raíz del error medio cuadrático (RMSE) y raíz del error medio cuadrático por enlace (RMSEPB) usando distintas bases de datos. Esto no fue el único criterio para la parametrización, cumplir con el límite del gas uniforme de electrones es otro criterio importante, por lo cuál se forzó a cumplir lo siguiente:

$$a_0 + d_0 + X/100 = 1 \quad (2.35)$$

$$c_{C\alpha\beta,i} + d_{C\alpha\beta,i} = 1 \quad (2.36)$$

$$c_{C\sigma\sigma,i} + d_{C\sigma\sigma,i} = 1 \quad (2.37)$$

dónde a_0 proviene de $f(\omega_\sigma)$, y $d_0 = 0$ por definición, ya que para el caso de M06-2X $h_X = 0$; para la descripción de la correlación, $c_{C\alpha\beta,i}$ y $d_{C\alpha\beta,i}$ son los parámetros de spines diferentes, y $c_{C\sigma\sigma,i}$ y $d_{C\sigma\sigma,i}$ de spines similares.

2.6 Resultados con DFT

Los cúmulos de hierro han sido ampliamente estudiados con muy diversos funcionales de la densidad. Castro y Salahub publicaron [8, 9] sus estudios con los funcionales LSDA (Vosko, Wilk, y Nusair) y parte no local (NL) con las correcciones al gradiente de la densidad vía intercambio dado por Perdew y Wang y la correlación por Perdew. Con LSDA la distancia de equilibrio es de 1.96 Å y con NL 2.00 Å, mientras que la

frecuencia de vibración (ω_e) es 497 cm^{-1} y 418 cm^{-1} respectivamente. El estado basal que proponen para el dímero de hierro es ${}^7\Delta_u$.

Yanagisawa et al [10], estudiaron el dímero de cada metal de transición de la primera serie. Resumiendo los resultados que reportaron para nuestro sistema (Fe_2), B3LYP y el método MP2 predicen energía de atomización precisas, pero la distancia de enlace con estos dos modelos no es tan exacta como la que predice PW91; por otra lado, el valor de la energía de atomización que reporta este funcional es casi del doble de la experimental, esto lo atribuyen a un error en el funcional de intercambio. Todos los cálculos se realizaron con una base 6-311G .

En el mismo año, Barden et al. [11], publicaron un estudio muy similar al de Yanagisawa et al., donde se estudió de manera genérica el dímero de cada metal de transición de la primer serie; y el estado basal que ambos grupos de estudio proponen para este dímero es ${}^7\Delta_u$.(tabla 2.1). Lo anterior se puede observar en la tabla 2.1.

CUADRO 2.1: Resultados reportados para Fe_2 con DFT

	LSDA	B3LYP	PW91	MP2	UHF	Exp
r (Å)	- 1.964 ^b	1.989 ^a 1.991 ^b	2.010 ^a -	1.817 ^a -	- -	2.02
D_0 (eV)	- 5.13 ^b	0.92 ^a 0.37 ^b	2.95 ^a -	0.31 ^a -	- 2.62 ^b	1.15 ± 0.09

^a Yanagisawa et al [10]

^b Barden et al [11]

Barden et al [11] proponen que la energía de disociación que predicen los funcionales híbridos está mal influenciada por el intercambio de HF; posteriormente Truhlar retoma esta idea y añade que esto también puede ser debido a un carácter multireferenciado debido a la capa abierta del metal de transición.

Gutsev y Bauschlicher [39] explican que la fluctuación en los resultados para el dímero de hierro depende de manera más directa del funcional con que se estudie, que de la base; por ejemplo, con el funcional BPW91 y la base 6-311G*, se obtiene $r= 2.01 \text{ Å}$ y $\omega_e=397 \text{ cm}^{-1}$, mientras que con la base TZ los valores son 2.00 Å y 404 cm^{-1} . También comentan que los funcionales BPW91, PW91, BLYP, BP86, BPBE y PBE, predicen resultados cercanos a los experimentales tanto para constantes espectroscópicas como para propiedades energéticas, tales como afinidades electrónicas y energías de ionización, pero no para energías de disociación. Los resultados no parecen depender del funcional

de intercambio, por que BPW91 y PW91 tienen resultados muy similares al igual que BPBE y PBE.

En los estudios anteriores, nadie ha dado por hecho cual de los dos estados electrónicos, mencionados previamente, es el estado basal. Los mismos Gutsev y Bauschlicher [40] estudiaron tanto el estado ${}^7\Delta_u$, como el ${}^9\Sigma_u^-$. Con un cálculo BPW91/6-311+G*, el $\Delta E = 0.51$ eV, dando como estado basal al septuplete, mientras que con PP86/6-311+G*, el valor de esta diferencia de energías totales es de 0.53 eV, también con el septuplete como estado basal. Interesantemente, la mayor variación que se presenta en estos dos estados electrónicos es en la distancia de enlace, para BPW91, el septuplete tiene una distancia de 2.011 Å, mientras que el nonanete 2.152 Å, para PP86 las distancias son 2.008 Å y 2.151 Å respectivamente. Existe una semejanza entre el valor de la distancia de enlace que predicen estos funcionales para el nonanete, y la que reportan distintos métodos *post HF*.

En un estudio más actual y con una mayor gama de funcionales, Truhlar [41] da por sentado que el estado basal es el ${}^9\Sigma_u^-$, basándose en los cálculos *post HF* reportados; los funcionales que predicen como estado basal al ${}^7\Delta_u$ son PBE, BLYP, M06-L, mientras que PBE+U, M06, M05, B3LYP, BHandHLYP reproducen el mismo resultado que los métodos *ab initio*. Al igual que Gutsev y Bauschlicher, los resultados parecen ser más susceptibles al funcional que a la base; sin embargo, si el funcional tiene un gran porcentaje de intercambio HF (X) los resultados entre distintas bases puede variar notoriamente.

Los dos funcionales que predicen una mejor distancia de enlace son M05 y PBE+U con 2.05 Å (${}^7\Delta_u$) para ambos funcionales, y 2.143 Å (PBE+U) y 2.135 Å (M05) para ${}^9\Sigma_u^-$. Truhlar menciona que el intercambio HF favorece los estados con spin alto en relación con los de spin bajo. La razón para esto, es que el intercambio HF introduce el agujero de Fermi (en el cual spines iguales se cancela entre ellos) y los estados de spin alto tienen más interacción con los del mismo spin. Para el septuplete, la diferencia de energía no varía monótonamente con X [41].

Capítulo 3

Monte Carlo cuántico

Monte Carlo cuántico es una metodología avanzada de simulación para el estudio de sistemas cuánticos de muchos cuerpos. Las aproximaciones de QMC combinan tanto técnicas computacionales analíticas como estocásticas para una solución eficiente de diversos problemas. Entre los grandes logros de QMC están el tratamiento de la correlación electrónica, la exactitud en la predicción de diferencias energéticas y en el escalado favorable en el tamaño del sistema. [42]

3.1 Historia

Algunas de las ideas en los métodos de QMC son anteriores a la invención de las computadoras electrónicas. A principios de la década de 1930 Fermi se dio cuenta de las similitudes entre la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo y los procesos estocásticos en mecánica estadística. Aparentemente, científicos del laboratorio nacional de Los Alamos intentaron calcular la molécula de Hidrógeno con una versión simple de QMC en la década de 1950, aproximadamente a la par con el desarrollo de un trabajo similar en un primer estudio de Monte Carlo de un sistema clásico el cual fue publicado por Metropolis y colaboradores. A finales de 1950 Kalos inició una simulación de QMC de un sistema de pocas partículas y estableció los antecedentes estadísticos y matemáticos del método de la función de Green en Monte Carlo. En 1980 Ceperley y Alder por medio de un cálculo de QMC estudiaron la energía de correlación de un gas de electrones homogéneo, lo que marcó el arranque de una era de métodos estocásticos aplicados a

problemas de estructura electrónica.

Actualmente el término ‘Monte Carlo cuántico’ cubre diversas metodologías estocásticas adaptadas para determinar los estados basal y excitado. La primera aproximación sencilla es *Monte Carlo variacional* (VMC), la cual involucra la construcción de una función de prueba (variacional) y las evaluaciones de los valores esperados correspondientes por una integración estocástica. Enfoques más avanzados están basados en una técnica de proyección como la de *Monte Carlo de difusión* (DMC).

3.2 VMC

A pesar de su amplia aplicabilidad y sencillez, el método variacional no es en absoluto la panacea. [43]

El método variacional es una de las aproximaciones más productivas para encontrar una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger. De acuerdo con el principio variacional, el valor esperado de la energía de una función de onda de prueba $\Psi_T(R)$, está dado por:

$$E_{VMC}[\Psi_T] = \frac{\int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T dR}{\int \Psi_T^* \Psi_T dR} \quad (3.1)$$

El funcional $E_{VMC}[\Psi]$ proporciona el límite superior del estado basal E_0 ; en la ecuación 3.1, \hat{H} es el Hamiltoniano de muchos cuerpos y \mathbf{R} es un vector $3N$ -dimensional en el cual se representan las coordenadas de cada partícula.

Para facilitar la evaluación estocástica, E_{VMC} se puede plantear como:

$$E_{VMC}[\Psi_T] = \int_{-\infty}^{\infty} p(R) E_L(R) dR \quad (3.2)$$

Dónde la distribución de probabilidad $p(R)$ es:

$$p(R) = \frac{\Psi_T^2(R)}{\int \Psi_T^2(R') dR'} \quad (3.3)$$

La energía local se calcula:

$$E_L(R) = \Psi_T^{-1} \hat{H} \Psi_T \quad (3.4)$$

En VMC se utiliza el algoritmo de Metropolis para muestrear la distribución de probabilidad $p(R)$. El procedimiento inicia suponiendo que existe un electrón en un punto particular \mathbf{R}' ; se crea entonces una nueva configuración \mathbf{R} con probabilidad proveniente de la función $T(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}')$, y este movimiento se acepta sólo si la probabilidad es:

$$A(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}') = \min \left\{ 1, \frac{T(\mathbf{R}' \leftarrow \mathbf{R})\Psi_T^2(\mathbf{R})}{T(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}')\Psi_T^2(\mathbf{R}')} \right\} \quad (3.5)$$

Es muy fácil verificar que este algoritmo cumple la condición de balance detallado.

$$\Psi_T^2(\mathbf{R})T(\mathbf{R}' \leftarrow \mathbf{R})A(\mathbf{R}' \leftarrow \mathbf{R}) = \Psi_T^2(\mathbf{R}')T(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}')A(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}') \quad (3.6)$$

Por lo tanto $p(R)$ es la distribución de equilibrio del proceso de Markov; y mientras la probabilidad de transición sea ergódica, se puede demostrar que el proceso convergerá a esta distribución de equilibrio. Una vez que se alcanzó el equilibrio, las configuraciones se distribuyen como $p(R)$, pero las configuraciones exitosas a través de números aleatorios son generalmente correlacionadas.

La energía variacional se puede estimar como:

$$E_{VMC} \simeq \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_L(R_i) \quad (3.7)$$

dónde M configuraciones R_i han sido generados después del equilibrio. La correlación en serie de las configuraciones y por lo tanto la energía local complican el cálculo del error estadístico en la estimación de la energía.

La ecuación 3.2, es una transformación de muestreo importante de la 3.1. La ecuación 3.2 tiene la propiedad de variación cero: mientras la función de onda se aproxime a la eigenfunción exacta ($\Psi_T \rightarrow \phi_i$), la energía local aproxima la energía correspondiente del estado i , E_i , en todo el espacio de configuraciones. Mientras Ψ_T mejora, E_L se convierte en una función mas suave de \mathbf{R} y el número de puntos de muestreo, M , que se necesitan para una mejor estimación de E_{VMC} es menor.

VMC es un método simple y elegante. No existen restricciones en la forma de la función de onda de prueba que se utilice, y no sufre el problema de signo de los fermiones. Sin embargo, incluso si la física del problema esta bien entendida, muy frecuentemente una

misma función de onda tiene exactitud equivalente para dos sistemas diferentes, y por lo tanto el estimado de VMC para la diferencia de energías entre ellos será parcial.

3.2.1 Optimización de parámetros

El uso mayoritario que se le da a VMC es la optimización de los parámetros de una función de onda de prueba. Los parámetros que pueden ser optimizados son:

- factor de Jastrow
- parámetros de la función de Backflow
- los coeficientes de los determinantes en una función de onda multideterminante.

Actualmente es preferible la minimización de E_{VMC} que su varianza; pero se ha demostrado una mayor dificultad para el desarrollo de algoritmos más robustos y eficientes para esta idea. La minimización de la energía debería producir la menor E_{VMC} , y aunque esto no necesariamente produce la menor energía con DMC, en la mayoría de los casos sí lo hace.

3.2.1.1 Minimización de la varianza

La varianza de E_{VMC} se expresa como:

$$\sigma^2(\alpha) = \frac{\int [\Psi_T^\alpha(R)]^2 [E_L^\alpha(R) - E_V^\alpha]^2 dR}{\int [\Psi_T^\alpha(R)]^2 dR} \quad (3.8)$$

dónde:

- α es la serie de parámetros que se desea optimizar.

El menor valor posible para $\sigma^2(\alpha)$ es cero, el cual solo se puede obtener si $\Psi_T^\alpha(R)$ es la verdadera eigenfunción del Hamiltoniano; sin embargo, si $\sigma^2(\alpha) \rightarrow 0$, esto implica que $\Psi_T^\alpha(R) \approx \Psi^\alpha(R)$.

La minimización de $\sigma^2(\alpha)$ se realiza por medio de una aproximación de muestreo correlacionado, en donde un conjunto de configuraciones distribuidas acorde a $[\Psi_T^\alpha(R)]^2$;

donde α_0 es el valor de la configuración inicial de los parámetros; por lo tanto la ecuación 3.8 se reescribe como:

$$\sigma^2(\alpha) = \frac{\int [\Psi_T^{\alpha_0}(R)]^2 \omega_{\alpha_0}^\alpha [E_L^\alpha(R) - E_V^\alpha]^2 dR}{\int [\Psi_T^{\alpha_0}(R)]^2 \omega_{\alpha_0}^\alpha dR} \quad (3.9)$$

dónde el factor de peso $\omega_{\alpha_0}^\alpha$ es:

$$\omega_{\alpha_0}^\alpha = \frac{[\Psi_T^\alpha(R)]^2}{[\Psi_T^{\alpha_0}(R)]^2} \quad (3.10)$$

y E_{VMC} se calcula como:

$$E_{VMC} = \frac{\int [\Psi_T^{\alpha_0}(R)]^2 \omega_{\alpha_0}^\alpha E_L^\alpha(R) dR}{\int [\Psi_T^{\alpha_0}(R)]^2 \omega_{\alpha_0}^\alpha dR} \quad (3.11)$$

Tras generar la configuración inicial, el proceso de optimización utiliza técnicas estándares para localizar los valores de los nuevos parámetros, los cuales minimizan $\sigma^2(\alpha)$. Un procedimiento más robusto se logra si a todos los pesos $\omega_{\alpha_0}^\alpha$ en la ecuación 3.9 se les asigna un valor unitario; el cual es razonable debido a que el valor mínimo de $\omega_{\alpha_0}^\alpha = 0$ aún se puede obtener si $E_L(R)$ es una constante independiente de \mathbf{R} , lo cual solo aplica para los eigenestados del Hamiltoniano. A este método se le conoce como el método de minimización de la varianza sin ponderar.

El mejor ejemplo para este método es la optimización de los parámetros del factor de Jastrow.

3.3 DMC

A diferencia de VMC, la ecuación que este método resuelve es la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$-\frac{\partial \phi(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = (H - E_T)\phi(\mathbf{R}, \tau) \quad (3.12)$$

donde, τ es una variable real (tiempo imaginario), E_T energía de prueba ajustable, y H es el Hamiltoniano, compuesto por la energía cinética T y el operador de la energía potencial V .

La solución a la ecuación 3.12 es:

$$\phi(\mathbf{R}, \tau) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \Phi_k(\mathbf{R}) e^{-(E_k - E_T)\tau} \quad (3.13)$$

para tiempos suficientemente largos τ , solo la primer eigenfunción contribuye a ϕ , ésta tiene el eigenvalor mas negativo (estado basal). Así $\tau \rightarrow \infty, \phi \rightarrow C_0 \Phi_0$.

$$\phi(\mathbf{R}, \tau) = C_0 \Phi_0 + \sum_{k=1}^{\infty} C_k \Phi_k(\mathbf{R}) e^{-(E_k - E_0)\tau} \quad (3.14)$$

$$(3.15)$$

Es conveniente reescribir la ecuación 3.12 de una forma integral usando las funciones de Green. Como se sabe, el operador Hamiltoniano (H), es un operador diferencial, por lo tanto H^{-1} (operador inverso del H), tiene que ser un operador integral. La definición básica de la función de Green es:

$$G(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) = \langle \mathbf{R} | H^{-1} | \mathbf{R}' \rangle \quad (3.16)$$

$$G(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) = \left\langle \mathbf{R} \left| e^{-\tau(H - E_T)} \right| \mathbf{R}' \right\rangle \quad (3.17)$$

Después de una propagación en un intervalo de tiempo $\Delta\tau$, la función de onda que se obtiene:

$$\phi(\mathbf{R}, \tau + \Delta\tau) = \int G(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \Delta\tau) \phi(\mathbf{R}', \tau) d\mathbf{R}' \quad (3.18)$$

Si le damos una mayor importancia al muestreo y, en lugar de muestrear $\phi(\mathbf{R}, \tau)$, se muestrea $f(\mathbf{R}, \tau) = \phi(\mathbf{R}, \tau) \Psi_T(\mathbf{R})$, donde $\Psi_T(\mathbf{R})$ es un tipo de función de onda de prueba, multiplicando la ecuación 3.12 por $\Psi_T(\mathbf{R})$, se obtiene:

$$-\frac{\partial f(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = -\frac{1}{2} \nabla^2 f(\mathbf{R}, \tau) + \nabla \cdot [v_D(\mathbf{R}) f(\mathbf{R}, \tau)] + (E_L(\mathbf{R}) - E_T) f(\mathbf{R}, \tau) \quad (3.19)$$

donde, $v_D(\mathbf{R}) = \nabla \cdot \ln |\Psi_T(\mathbf{R})|$, representa la velocidad de cambio. La aproximación a tiempos pequeños de la función de Green es:

$$G(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) = G(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) \approx G_D(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) G_B(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}', \tau) \quad (3.20)$$

Esto se puede interpretar como un proceso desarrollado de acuerdo a difusión (G_D) y a un proceso por ponderación de pesos (G_B) controlado por el promedio de las energías locales en \mathbf{R} , \mathbf{R}' y E_T . Esta transformación tiene severas implicaciones. La primera, debido a la acumulación, la densidad de los caminantes se mejora en las regiones donde $\Psi_T(\mathbf{R})$ es grande. Segundo, el promedio las energías locales aproximan a Ψ_T a Ψ_0 . En las simulaciones actuales, los caminantes iniciales están distribuidos de acuerdo a $f(\mathbf{R}, 0) = |\Psi_T(\mathbf{R})|^2$ con el peso de todos los caminantes igual a 1. La propagación procede vía un proceso iterativo sobre la función de Green. Primero, la posición de cada caminante evoluciona de acuerdo a G_D . Sin embargo, la exactitud de G_D no es uniforme y decrece en regiones donde la acumulación cambia notoriamente. Con el fin de corregir los pasos de tiempo finito, el movimiento de los caminantes se acepta vía Metropolis.

$$A(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}') = \min \left(1, \frac{G_D(\mathbf{R}' \leftarrow \mathbf{R}) |\Psi_T(\mathbf{R}')|^2}{G_D(\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}') |\Psi_T(\mathbf{R})|^2} \right) \quad (3.21)$$

Para un lapso de tiempo $\Delta\tau$ pequeño, el criterio de aceptación en el método de DMC es alto, normalmente 99% o más. Después de hacer evolucionar la posición de los caminantes es necesario actualizar el peso de ellos de acuerdo a:

$$w_m(\tau + \Delta\tau) = G_B(\mathbf{R}_m \leftarrow \mathbf{R}'_m, \Delta\tau) w_m(\tau) \quad (3.22)$$

Consideremos un caminante que evoluciona de $\mathbf{R}'_m \rightarrow \mathbf{R}_m$ de acuerdo a $G_D(\mathbf{R}'_m \rightarrow \mathbf{R}_m)$. El peso por paso se convierte en $w_m = G_B(\mathbf{R}'_m \rightarrow \mathbf{R}_m)$. Ahora se puede calcular $n_m = \text{int}[\eta + w]$, donde η es un número aleatorio dentro de un intervalo de $[0,1]$, e int , es la función entero. La parte entera de n_m es el número de copias de los caminantes posicionadas en la posición \mathbf{R}_m y posteriormente evolucionados como caminantes independientes. En el caso de $n_m = 0$, el caminante es eliminado del conjunto. De

esta manera el proceso de ramificación/eliminación permite mantener todos los pesos $w_m = 1, m = 1, \dots, M$ durante la simulación.

Después de un periodo de equilibrio, ya se puede empezar a recolectar las estadísticas necesarias para calcular la energía del estado basal.

$$E_{DMC} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\int \Psi^*(\mathbf{R}, \tau) H \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int \Psi^*(\mathbf{R}, \tau) \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R}} \quad (3.23)$$

$$= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\int f(\mathbf{R}, \tau) E_L(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int f(\mathbf{R}, \tau) d\mathbf{R}} \quad (3.24)$$

$$= \frac{1}{M} \sum_m E_L(\mathbf{R}_m) + O(1/\sqrt{M}) \quad (3.25)$$

3.3.1 Aproximación de nodos fijos

Para sistemas bosónicos, la función de onda del estado basal no tiene nodos y es positiva siempre; sin embargo, una función de onda para fermiones, por definición es antisimétrica, y por lo tanto no puede ser representada por una distribución de caminantes, en la cual sea positiva siempre. Claramente, para fermiones, la función de onda tiene que tener tanto dominios negativos como positivos, definidos por los nodos, $\Psi(\mathbf{R}) = 0$. Este problema se puede estudiar vía una descomposición de $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ en dos funciones, una positiva $\Psi^+(\mathbf{R}, \tau)$, y otra negativa $\Psi^-(\mathbf{R}, \tau)$.

$$\Psi(\mathbf{R}, \tau) = \Psi^+(\mathbf{R}, \tau) - \Psi^-(\mathbf{R}, \tau) \quad (3.26)$$

Esto permite que a cada caminante se le pueda asignar un peso negativo o positivo; debido a que la ecuación de Schrödinger es lineal, tanto la parte positiva como la negativa convergen independientemente en la misma distribución bosónica (figura 3.1).

Este es el tan famoso problema del *signo fermiónico*, donde el signo desaparece exponencialmente rápido en la proyección del tiempo. La *aproximación de nodos fijos*, restringe la evolución de caminantes positivos y negativos dentro de las regiones separadas definidas por el dominio del signo de la función de onda de prueba. Esto se consigue forzando la distribución mixta $f(\mathbf{R}, \tau) = \phi(\mathbf{R}, \tau) \Psi_T(\mathbf{R})$ a ser no negativa en todas partes, es

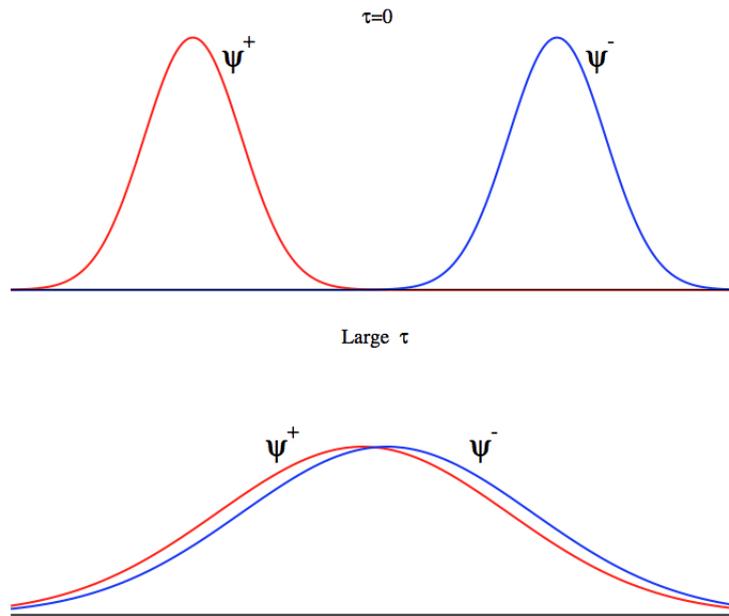


FIGURA 3.1: Comportamiento de una distribución de caminantes Ψ^+ (rojo) y Ψ^- (azul), a $\tau = 0$ y después de evolucionar ($\tau \rightarrow \infty$).

decir $f(\mathbf{R}, \tau) \geq 0$. En otras palabras, $\phi(\mathbf{R}, \tau)$ comparte la misma estructura de ceros y signos que $\Psi_T(\mathbf{R})$ para todos tiempo τ .

La *aproximación de nodos fijos* sustituye la condición de antisimetría (no local) por la condición de límite local. El término de movimiento diverge en el nodo $\Psi_T(\mathbf{R}) = 0$ y por lo tanto repele los caminantes de la zona nodal.

La forma básica del método DMC con la aproximación de nodos fijos es conceptualmente sencilla. Si se asume que $\Psi_T(\mathbf{R})$ aproxima el estado basal deseado, y tiene la simetría requerida. El algoritmo para este método sería:

1. Generar un conjunto de caminantes $\mathbf{R}_{m=1}^M$ distribuido de acuerdo a Ψ_T^2 .
2. Evaluar el movimiento para cada caminante con, $v(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \ln |\Psi_T(\mathbf{R})|$.
3. Evolucionar cada caminante de su posición actual a una nueva.

$$\mathbf{R} \leftarrow \mathbf{R}' + \Delta\tau v(\mathbf{R}) + \chi,$$

donde χ es un vector $3N$ dimensional con componentes extraídas de una distribución normal con media cero y con varianza $\Delta\tau$.

4. Aceptar el movimiento con la probabilidad expresada por la ecuación 3.21.

5. Para cada caminante se calcula el número de copias posicionadas en \mathbf{R} con:

$$n(\mathbf{R}) = \text{int}\{\eta + \exp[-\tau(E_L(\mathbf{R}') + E_L(\mathbf{R}) - 2E_T)/2]\} \quad (3.27)$$

6. Evaluar el promedio de interés sobre el conjunto de caminantes y E_T como:

$$E_T(\tau + \Delta) = E_T(\tau) - C_{adj} \ln(M_{act}/M_{ave}) \quad (3.28)$$

donde M_{act} es la población actual de caminantes, M_{ave} es la población de caminantes deseada y C_{adj} es una constante positiva.

7. Repetir los pasos (2) al (6) hasta que la barra de error sea el valor deseado.

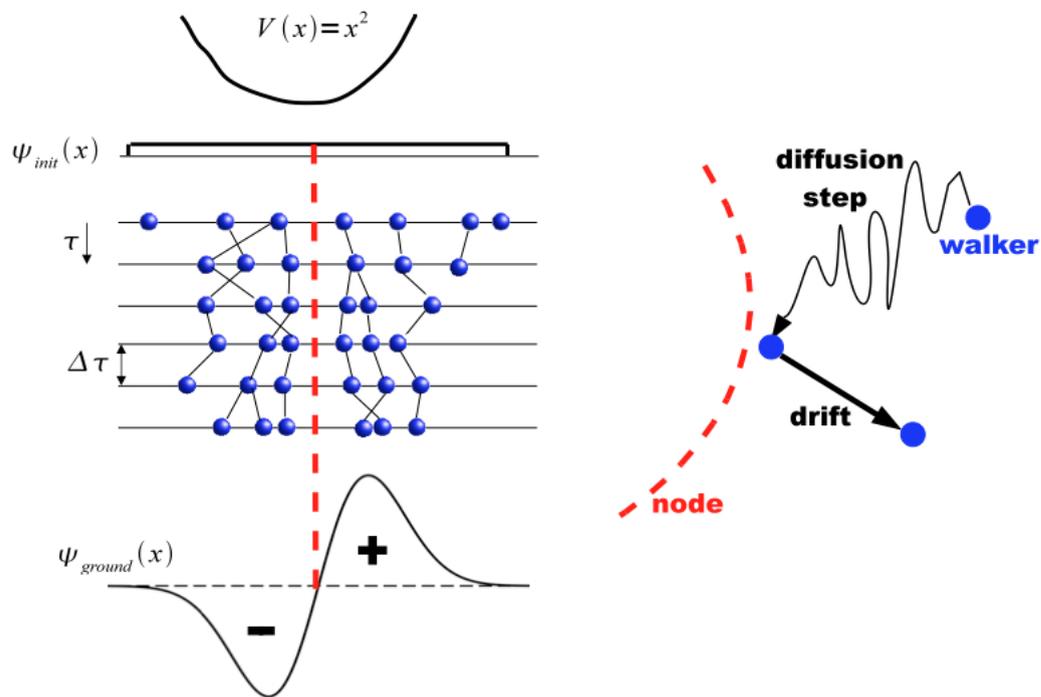


FIGURA 3.2: En estas imágenes, se muestra el proceso de difusión en el método de Monte Carlo con la aproximación de nodos fijos.

3.4 Funciones de onda de prueba

Las funciones de onda de prueba son uno de los pilares importantes en los cálculos de VMC y DMC, ya que introducen una parte importante en el muestreo y el control tanto

de la eficiencia estadística y la exactitud. La exactitud de un cálculo de DMC depende de la superficie nodal de la función de onda de prueba vía la aproximación de nodos fijos, mientras que en VMC la exactitud depende enteramente de la función de onda de prueba. Las energías de VMC son por lo tanto más sensibles a la calidad de la función de onda de prueba que las energías de DMC.

3.4.1 Función de onda Slater-Jastrow

Los cálculos de QMC requieren funciones de onda compactas las cuales puedan ser evaluadas rápidamente. La mayoría de los estudios de sistemas electrónicos han usado la forma Slater-Jastrow, en el cual un determinante de spin α y otro de spin β multiplicado por un factor de correlación Jastrow forman a la función de onda de prueba [44].

$$\Psi_{SJ}(\mathbf{R}) = e^{J(\mathbf{R})} \det[\psi_n(\mathbf{r}_i^\alpha)] \det[\psi_n(\mathbf{r}_j^\beta)] \quad (3.29)$$

dónde $e^{J(\mathbf{R})}$ es el factor de Jastrow y $\det[\psi_n(\mathbf{r}_i^\alpha)]$ es el determinante de orbitales mono-electrónicos de spines α o β . La mayoría de estos determinantes provienen de cálculos de DFT o HF.

El factor de Jastrow debe ser simétrico bajo el intercambio de partículas iguales y no debe alterar la superficie nodal de la función de onda de prueba. Este factor introduce correlación haciendo que la función de onda dependa explícitamente en la separación de las partículas. El factor de Jastrow óptimo es normalmente pequeño cuando las partículas con interacción repulsiva están cerca una de la otra (dos electrones), y grande cuando las partículas con interacción atractiva están cerca de otra. Este tipo de funciones, ha demostrado ser muy eficiente en la descripción de una porción significativa de los efectos de correlación [45].

La forma básica del factor de Jastrow es:

$$J(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{r}_j\}) = \sum_{i < j}^N u(r_{ij}) + \sum_{I=1}^{N_{ions}} \sum_{i=1}^N \chi_I(r_{iI}) + \sum_{I=1}^{N_{ions}} \sum_{i > j}^N f_I(r_{iI}, r_{jI}, r_{ij}) \quad (3.30)$$

dónde $u(r_{ij})$ es la suma de los términos homogéneos isotrópicos electrón-electrón, $\chi_I(r_{iI})$ es la suma de los términos isotrópicos electrón-núcleo centrados en el núcleo, y $f_I(r_{iI}, r_{jI}, r_{ij})$ es la suma de los términos electrón-electrón-núcleo, también centrados en el núcleo. N es el número de electrones y N_{ions} es el número de iones; \mathbf{r}_i es la posición del electrón i y \mathbf{r}_I es la posición del núcleo I . Las funciones u, χ, f están representadas por expansión de potencias con coeficientes optimizables.

$$\chi_I(r_{iI}) = \sum_k c_k^{i,I} a_k(\mathbf{r}) \quad (3.31)$$

$$u(r_{ij}) = f_{cusp}(\mathbf{r}) + \sum_k c_k^{i,j} b_k(\mathbf{r}) \quad (3.32)$$

$$f_I(r_{iI}, r_{jI}, r_{ij}) = \sum_{klm} c_{klm}^{i,j,I} [a_k(\mathbf{r}_{iI})a_l(\mathbf{r}_{jI}) + a_k(\mathbf{r}_{jI})a_l(\mathbf{r}_{iI})] b_m(\mathbf{r}_{ij}) \quad (3.33)$$

Este tipo de funciones debe cumplir ciertas condiciones, entre ellas que sea continua en todos lados, y su gradiente debe ser continuo dondequiera que el potencial sea finito, de modo que la energía cinética esté bien definida [45]. La condición de cambio de signo de Kato, determina el comportamiento de una función de onda de muchos cuerpos cuando dos electrones, o dos núcleos están próximos. Esta condición proviene de requerir que la divergencia en la energía local (ecuación 3.7) en el punto de unión cancele la divergencia en la energía local del potencial. Si no se satisface esta condición conlleva a una divergencia en la energía local. La parte de Slater en la función de onda se escoge para satisfacer la simetría correcta bajo el intercambio de electrones, y por lo tanto el factor de Jastrow también debe ser simétrico al intercambio. El factor de Jastrow no debe cambiar la simetría del estado que describe la parte de Slater en la función de onda.

Si se consideran dos electrones con spines distintos, aproximándose uno a otro y la función de onda no es cero en el punto de coalescencia de las dos partículas. La condición

de cambio de signo para electrones con spines distintos es:

$$\left(\frac{\partial \widehat{\Psi}}{\partial r_{ij}}\right)_{r_{ij}=0} = \frac{1}{2} \widehat{\Psi}_{r_{ij}=0} \quad (3.34)$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial r_{ij}}\right)_{r_{ij}=0} = \frac{1}{2} \quad (3.35)$$

$$r_i = r_j$$

Pero si los dos electrones tiene el mismo spin, y estos se aproximan entre sí, la condición se expresa como:

$$\left(\frac{\partial \Psi_{1m}}{\partial r_{ij}}\right)_{r_{ij}=0} = \frac{1}{4} (\Psi_{1m})_{r_{ij}=0} \quad (3.36)$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial r_{ij}}\right)_{r_{ij}=0} = \frac{1}{4} \quad (3.37)$$

$$r_i = r_j$$

Si las dos partículas que interactúan entre si son núcleo-electrón, el promedio esférico de $\Psi(\mathbf{r}_i)$ cerca del núcleo $\bar{\Psi}(\mathbf{r}_i)$ debe obedecer:

$$\left(\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial r_i}\right)_{r_i=0} = -Z \bar{\Psi}_{r_i=0} \quad (3.38)$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial r_i}\right)_{r_i=0} = -Z \quad (3.39)$$

No solo existen las funciones u , χ y f en el factor de Jastrow; para efectos de periodicidad, existe la función $p(\mathbf{r}_{ij})$, ésta es muy parecida a la función u , ya que también describe efectos electrón-electrón y es una función es ondas planas.

3.4.2 Función de onda backflow

Los esfuerzos por construir funciones de onda con una superficie nodal exacta han continuado desde la aproximación de nodos fijos, esto con el fin de poder realizar cálculos DMC más precisos.

Un solo determinante como función de onda normalmente provee una buena superficie nodal para sistemas de capa cerrada, y las funciones de onda multideterminantes también, siempre y cuando el sistema sea pequeño y de capa abierta, ya que el número de determinantes se vuelve excesivo para sistemas grandes. Para mejorar las funciones de onda de un solo determinante de orbitales mono-electrónicos se introducen parámetros con los que se les permita a estos una dependencia de la posición de otros electrones. De esta idea surgió la descripción de backflow; donde los efectos de correlación se ven incluidos con parámetros de backflow. Considere una esfera sólida cayendo a través de un líquido clásico, esta es la idea central del backflow, esto forma un patrón de flujo característico.

Como se mencionó previamente, el factor de Jastrow no afecta la superficie nodal, por lo que la gran contribución a la correlación de los movimientos del backflow son en la superficie nodal.

$$\Psi_{SJ}(\mathbf{R}) = e^{J(\mathbf{R})} \det[\psi_n(\mathbf{r}_i^\alpha + \xi_i(\mathbf{R}))] \det[\psi_n(\mathbf{r}_j^\beta + \xi_j(\mathbf{R}))] \quad (3.40)$$

Para un sistema de N electrones y N_{ions} iones clásicos, el desplazamiento de backflow para un electron i es [44, 46]:

$$\xi_i = \sum_{j \neq i}^N \eta_{ij} \mathbf{r}_{ij} + \sum_I^{N_{ion}} \mu_{iI} \mathbf{r}_{iI} + \sum_{j \neq i}^N \sum_I^{N_{ion}} (\Phi_i^{jl} \mathbf{r}_{ij} + \Theta_i^{jl} \mathbf{r}_{iI}) \quad (3.41)$$

En esta expresión, $\eta_{ij} = \eta(\mathbf{r}_{ij})$ la cual es función de la separación electrón-electrón, $\mu_{iI} = \mu(\mathbf{r}_{iI})$ es una función de separación electrón-ión, y $\Phi_i^{jl} = \Phi(\mathbf{r}_{iI}, \mathbf{r}_{jI}, \mathbf{r}_{ij})$, y $\Theta_i^{jl} = \Theta(\mathbf{r}_{iI}, \mathbf{r}_{jI}, \mathbf{r}_{ij})$. Estas funciones están representadas por expansión de potencias con coeficientes optimizables.

Aunque este tipo de funciones de onda es muy exacta, tienen una gran costo computacional en QMC; sin embargo, la varianza de la energía con este tipo de de funciones de onda es usualmente menor que con una función de onda de prueba S-J. Por otro lado, una gran ventaja que se le ha encontrado a este tipo de cálculos es la similitud entre la energía de VMC y DMC, haciendo que el costo computacional se reduzca bastante.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Metodología

Este trabajo tiene como objetivo el estudiar ambos sistemas con el método de Monte Carlo cuántico, para así poder determinar cuál es la configuración del estado basal y el primer estado excitado tanto del átomo como del dímero de hierro. Para este estudio, se utilizaron dos distintas funciones de onda de prueba:

- $\Psi_T(S)(\mathbf{R}) = \det[\psi_n(\mathbf{r}_i^\alpha)] \det[\psi_n(\mathbf{r}_j^\beta)]$
- $\Psi_T(SJB)(\mathbf{R}) = e^{J(\mathbf{R})} \det[\psi_n(\mathbf{r}_i^\alpha + \xi_i(\mathbf{R}))] \det[\psi_n(\mathbf{r}_j^\beta + \xi_j(\mathbf{R}))]$

Para ambas funciones el determinante de Slater proviene de 4 distintos funcionales de la densidad (PW91, PBE0, B3LYP y M06-2X) y el método de Hartree-Fock, UHF; la base que se utilizó fue TZV, esta consta de <14s9p5d/10s8p3d> para la primera serie de metales de transición [47, 48].

El diagrama de flujo 4.1 muestra a *grosso modo* el procedimiento de este estudio; éste aplica tanto para los estados electrónicos del dímero como del átomo.

4.1.1 Resultados con funcionales de la densidad

El interés principal no es la comparación de constantes espectroscópicas o la distancia de enlace con datos experimentales, sino la determinación del estado basal vía la diferencia

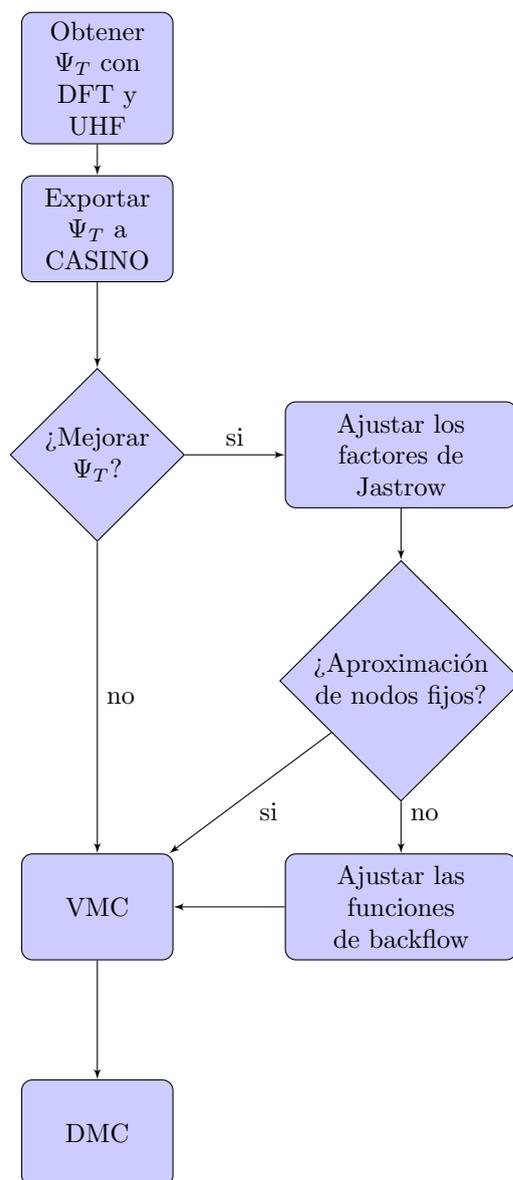


FIGURA 4.1: Metodología utilizada.

de energías de los estados electrónicos; por lo que la distancia de enlace que se utilizó para el cálculo del dímero fue 2.02 Å. Todos los cálculos se realizaron en la suite Gaussian 09 ¹.

En la figura 4.2 presentamos los resultados obtenidos para el dímero con los funcionales seleccionados previamente y UHF. A primera vista, se observa que el único funcional que predice la formación del dímero es PW91, y el estado basal sería ${}^7\Delta_u$; por otro lado, los resultados tanto de M06-2X como los de UHF, corroboran la recomendación de Truhlar

¹Gaussian 09: EM64L-G09RevA.02

sobre no emplear funcionales de la densidad con un alto porcentaje de intercambio HF para sistemas de capa abierta.

Para el átomo, los resultados ya se presentaron previamente en la sección 1, en la tabla 1.3. Resumiendo éstos, el mejor funcional para estudiar sólo el átomo es PBE0, esto basado en el el valor de la excitación electrónica (${}^5D \rightarrow {}^5F$).

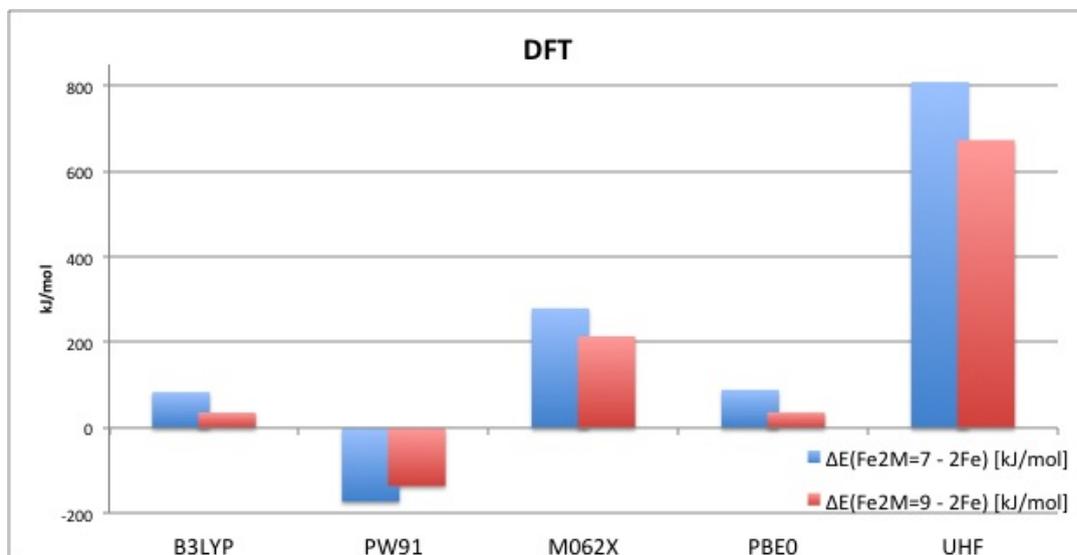


FIGURA 4.2: Resultados para Fe₂ con DFT y UHF.

$$\Delta E = E({}^7\Delta_u) - 2E({}^5D)$$

$$\Delta E = E({}^9\Sigma_u^-) - (E({}^5D) + E({}^5F))$$

4.1.2 Resultados con QMC

Previamente se especificó que para los métodos de Monte Carlo cuántico se utilizaron dos funciones de onda de prueba distintas, una tipo Slater y otra tipo Slater-Jastrow-backflow. En la siguientes secciones se presentaran los resultados obtenidos con estas dos funciones.

4.1.3 Resultados con una función tipo Slater

Como se ilustró en el diagrama de flujo (figura 4.1), la primer aproximación a la función de onda de prueba (Ψ_T), sería un determinante de orbitales monoeléctronicos de spines α o β ². Según el diagrama de flujo, al no agregar factores de Jastrow, ni funciones

² $\Psi_S(\mathbf{R}) = \det[\psi_n(\mathbf{r}_i^\alpha)] \det[\psi_n(\mathbf{r}_j^\beta)]$

de backflow, el paso siguiente sería el cálculo de la energía con VMC y posteriormente DMC. La suite que se utilizó para QMC fue CASINO³.

Los parámetros que se utilizaron en el método variacional son:

- Número de pasos fue 2500000.
- Número de bloques fue 80.

Estos parámetros se utilizaron para los 5 distintos determinantes de Slater ($\Psi_T(S)$), y los resultados con el método variacional son:

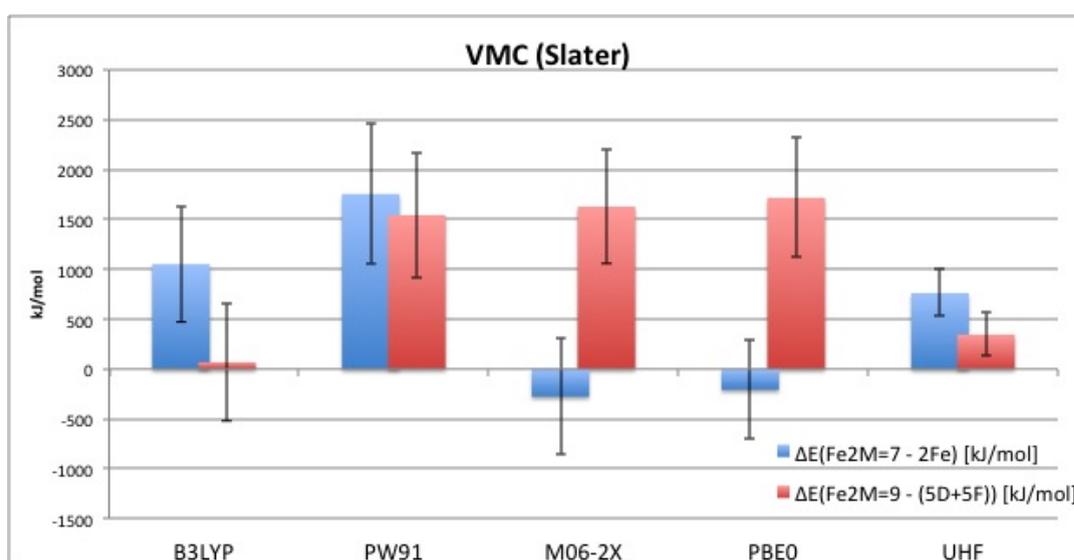


FIGURA 4.3: Resultados para Fe₂ con 5 distintos $\Psi_T(S)$

$$\Delta E = E(^7\Delta_u) - 2E(^5D)$$

$$\Delta E = E(^9\Sigma_u^-) - (E(^5D) + E(^5F))$$

Para el cálculo de las energías con DMC, el conjunto de parámetros utilizados son:

- Número de caminantes 1000.
- Número de pasos de equilibrio fue 50000.
- Número de bloques de equilibrio fue 20.
- Número de pasos para la acumulación estadística 250000.
- Número de bloques en la etapa de acumulación estadística, 50 para el átomo y 100 para el dímero.

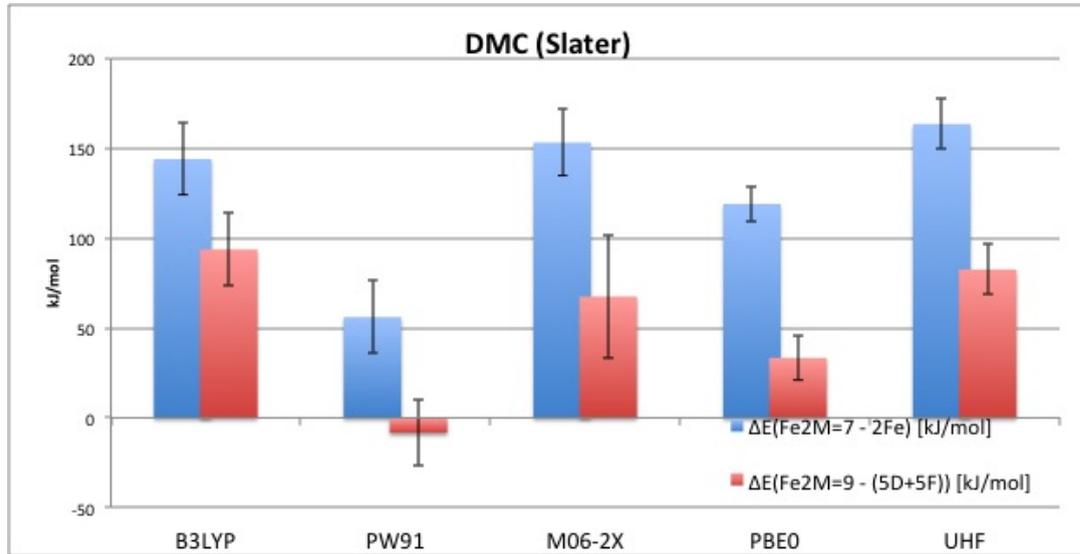


FIGURA 4.4: Resultados para Fe₂ con 5 distintas $\Psi_T(S)$ utilizando DMC

$$\Delta E = E(^7\Delta_u) - 2E(^5D)$$

$$\Delta E = E(^9\Sigma_u^-) - (E(^5D) + E(^5F))$$

Resultados para el átomo de hierro utilizando Monte Carlo de difusión son:

CUADRO 4.1: Energía de excitación $^5D \rightarrow ^5F$ con DMC $\Psi_T(S)$.

	B3LYP	PW91	M062X	PBE0	UHF
$^5D \rightarrow ^5F$	-0.046(0.1)	0.0249(0.1)	-1.2204(0.1)	-1.18(0.1)	-1.047(0.1)
$\Delta E_{(Teo-Exp)}$	-0.92	-0.84	-2.1	-2.05	-1.92

Todas las energías se reportan en eV.

4.1.4 Resultados con una función tipo Slater-Jastrow-backflow

Previo al uso de una función de prueba tipo Slater-Jastrow-backflow, como lo indica el diagrama de flujo, lo primero es ajustar los parámetros de Jastrow al determinante de Slater; es decir, optimizar los coeficientes de las funciones $u(r_{ij})$, $\chi_I(r_{iI})$ y $f_I(r_{iI}, r_{jI}, r_{ij})$ vía una minimización de la varianza. Durante este proceso de optimización, se crearon 10 conjuntos diferentes de parámetros de Jastrow, esto con la finalidad de escoger al conjunto i que genere la menor energía.

Posteriormente al conjunto i de parámetros de Jastrow, previamente seleccionado, y al determinante de Slater, se les adjuntó las funciones de backflow ($\eta(\mathbf{r}_{ij})$, $\mu(\mathbf{r}_{iI})$,

$\Phi(\mathbf{r}_{iI}, \mathbf{r}_{jI}, \mathbf{r}_{ij})$). A diferencia de la optimización pasada, solo se crearon tres conjuntos de parámetros, y el criterio de selección fue el mismo. Una vez obtenida la función de onda $\Psi_T(SJB)$, esta se dejó evolucionar con VMC y posteriormente con DMC como lo indica el diagrama de flujo.

Los parámetros que se utilizaron para el cálculo en VMC con este tipo de función de onda son:

- Número de pasos 80000.
- Número de bloques 80

Para DMC:

- Número de caminantes 1000 para el átomo, y 800 para el dímero.
- Número de pasos de equilibrio fue 55000 para el átomo, y 40000 en el dímero.
- Número de bloques de equilibrio fue 20 para el átomo y el doble para el dímero.
- Número de pasos para la acumulación estadística 250055 para el átomo, y 170000 para el dímero.
- Número de bloques en la etapa de acumulación estadística, 65 para el átomo, y 50 para el dímero.

En la siguiente tabla se resumen los resultados del átomo de hierro obtenidos con una función de onda $\Psi_T(SJB)$ y Monte Carlo de difusión.

CUADRO 4.2: Energía de excitación ${}^5D \rightarrow {}^5F$ con DMC $\Psi_T(SJB)$.

	B3LYP	PW91	M062X	PBE0	UHF
${}^5D \rightarrow {}^5F$	-1.098(0.067)	-0.333(0.068)	2.066(0.067)	0.545(0.064)	1.01(0.067)
$\Delta E_{(Teo-Exp)}$	-1.97	-1.20	1.20	-0.33	1.14

Todas las energías se reportan en eV.

Para el dímero de hierro los resultados obtenidos con VMC y $\Psi_T(SJB)$ se presentan en la siguiente gráfica:

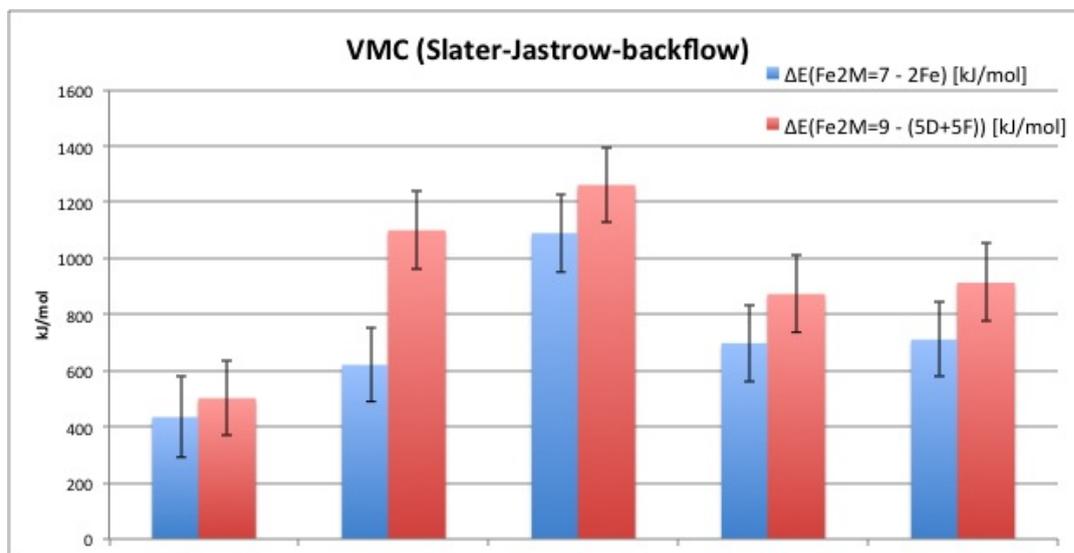


FIGURA 4.5: Resultados para Fe_2 con 5 distintas $\Psi_T(\text{SJB})$ utilizando VMC

$$\Delta E = E(^7\Delta_u) - 2E(^5D)$$

$$\Delta E = E(^9\Sigma_u^-) - (E(^5D) + E(^5F))$$

Para este mismo sistema, pero con Monte Carlo de difusión los resultados son:

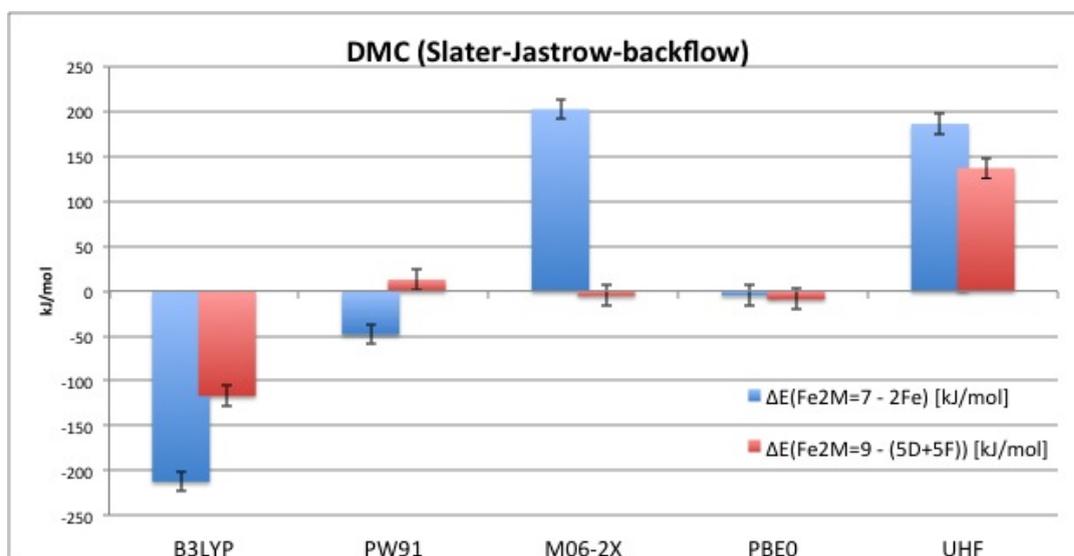


FIGURA 4.6: Resultados para Fe_2 con 5 distintas $\Psi_T(\text{SJB})$ utilizando DMC

$$\Delta E = E(^7\Delta_u) - 2E(^5D)$$

$$\Delta E = E(^9\Sigma_u^-) - (E(^5D) + E(^5F))$$

4.2 Análisis de resultados

Es conveniente recordar ciertas ideas que se han mencionando a lo largo de este documento.

- Los sistemas de capa abierta en funcionales de la densidad, no deben ser descritos por funcionales con una gran cantidad de intercambio HF [16].
- Tanto el dímero de hierro como el átomo, se cree que deben ser descritos por un sistema multireferenciado [5–7, 16].
- Los resultados de Casula *et al.* [25] predicen como estado basal ${}^7\Delta_u$, sin embargo, los métodos *post HF* dan por sentado que ${}^9\Sigma_u^-$ es el estado de menor energía. Por otro lado, la determinación del estado basal de este dímero, depende del grado de aproximación al funcional de intercambio y correlación. (sección 1)

Empezando por el átomo y comparando los resultados reportados en la tabla 1.3; el funcional que más se aproxima al valor experimental de ${}^5D \rightarrow {}^5F$ (0.87 eV) es PBE0 con 0.97 eV; sin embargo no es la única información que se puede obtener de esta tabla, los resultados de UHF (2.53eV) y M06-2X (1.87 eV) corroboran la idea de Truhlar que recomienda no emplear funcionales con una gran cantidad de intercambio HF para sistemas de capa abierta.

Los resultados con DMC y $\Psi_T(S)$ (tabla 4.1) para el átomo de hierro, no son muy alentadores, ya que todos los funcionales menos PW91 indican que el estado basal del átomo de hierro es 5F . Esto se puede atribuir a que una función de onda con un solo determinante sin correlación dinámica, puede no ser suficiente para un sistema de capa abierta. No es de extrañar que estos resultados sean tan diferentes que los de DFT (tabla 1.3), ya que QMC y DFT son dos metodologías completamente diferentes, y donde los métodos de Monte Carlo solo se evalúan que tan exacta es la función de onda.

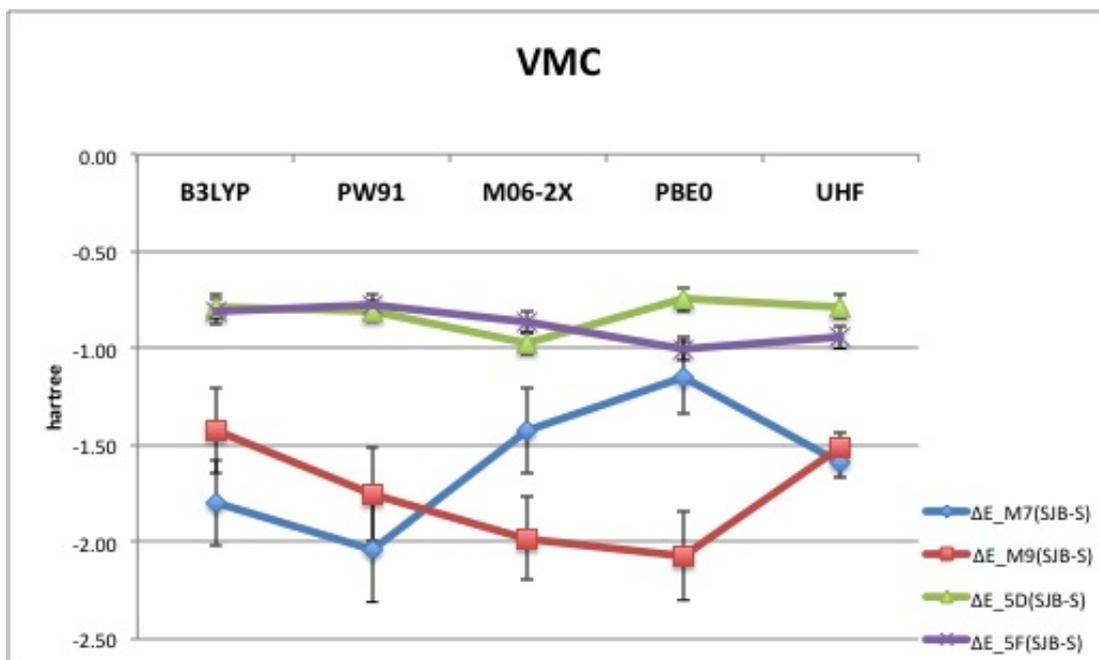
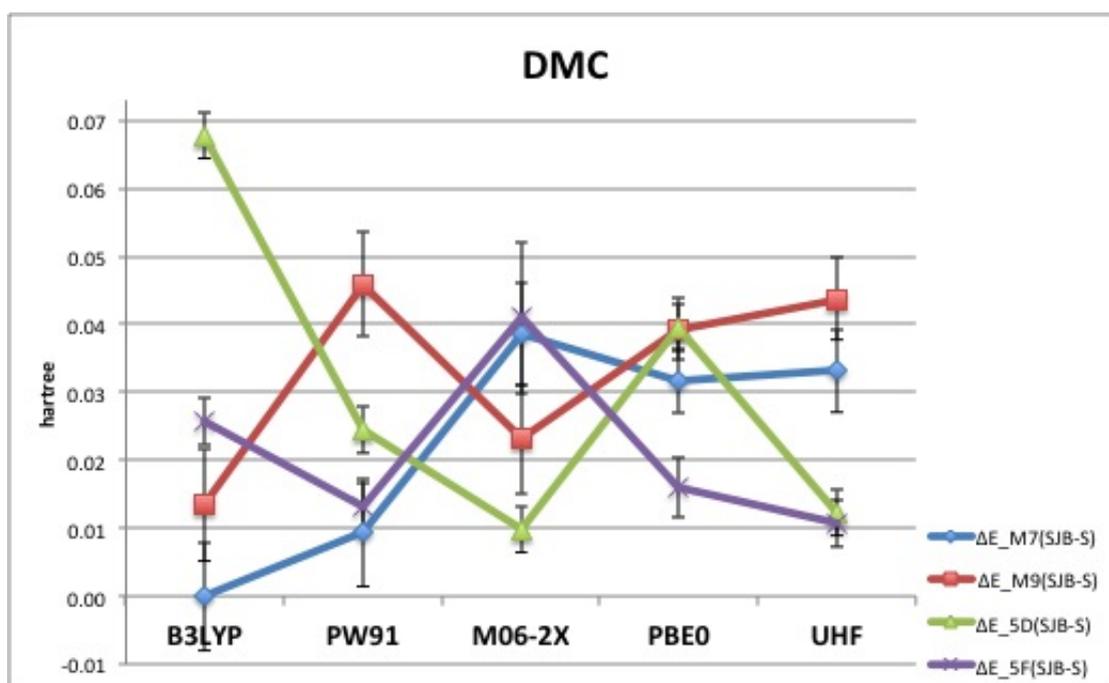
Por otro lado, los resultados con $\Psi_T(SJB)$ (tabla 4.2) son un poco más prometedores, ya que tres de las cinco funciones de onda distintas predicen al estado 5D como estado basal. Las tres funciones de onda de prueba que predicen el estado electrónico correcto del átomo provienen de los determinantes de Slater PBE0, M06-2X y UHF. A diferencia de los resultados de la tabla 4.1, el único cambio es el anexo de correlación dinámica

al determinante original; sin embargo, es necesario mencionar que la mayor información en $\Psi_T(SJB)$ esta dada por el determinante de Slater y no por la correlación de Jastrow y/o backflow. Extrañamente B3LYP siempre predice como estado basal a 5F ; PW91 corrige el estado basal con el paso de $\Psi_T(S) \rightarrow \Psi_T(SJB)$, y también aleja el gap de energía entre estos dos estados.

Los dos valores más cercanos al experimental son 0.545 eV de PBE0 y 1.006 eV de UHF; parece indicar que el agregar correlación dinámica al determinante de Slater de UHF mejora notoriamente el cálculo de la energía, a tal grado que sin esta correlación dinámica el estado basal es 5F y con ellos es 5D .

Con los resultados del dímero, se puede argumentar que parece no ser suficiente un solo determinante para describir este sistema bajo los métodos de QMC, ya que en la gráfica 4.4, con ningún determinante de Slater se predice al dímero como especie estable. Por otro lado, si se revisa la gráfica 4.6, en tres de cinco casos se forma el dímero, y dos de estos tres predice como estado basal al $^7\Delta_u$. Para el caso de PBE0, no se puede asegurar cuál de ambos estados es el basal, debido al traslape de sus barras de error.

Para comparar el cambio entre las energías con $\Psi_T(S)$ y $\Psi_T(SJB)$, se grafico $\Delta E = \Psi_T(SJB) - \Psi_T(S)$, la gráfica 4.7 ilustra esta diferencia para VMC y la gráfica 4.8 para DMC.

FIGURA 4.7: $\Delta E = \Psi_T(SJB) - \Psi_T(S)$ con VMCFIGURA 4.8: $\Delta E = \Psi_T(SJB) - \Psi_T(S)$ con DMC

El cambio en la energía debido a una función $\Psi_T(S)$ y una $\Psi_T(SJB)$, es mayor en VMC que en DMC; sin embargo, solo utilizando una función de onda $\Psi_T(SJB)$ y la metodología de Monte Carlo de difusión es que se puede predecir una energía de formación

negativa para ambos estados del dímero. La diferencia de energía⁴ entre ambos estados electrónicos del Fe₂ que Casula *et al.* [25] reportan es de -42.79 ± 10.7 kJ/mol, mientras que bajo nuestra metodología, nuestros valores son:

CUADRO 4.3: Diferencia de energía entre ${}^7\Delta_u$ y ${}^9\Sigma_u^-$ con DMC y $\Psi_T(SJB)$.

	B3LYP	PW91	M062X	PBE0	UHF
ΔE	10.55(14.9)	-28.97(14.9)	8.57(14.9)	-48.15(14.9)	-47.76(14.9)

$$\Delta E = E({}^7\Delta_u) - E({}^9\Sigma_u^-)$$

Todas las energías se reportan en kJ/mol.

Para el caso de UHF y PBE0, la diferencia de energías entre ambos estados y lo reportado por Casula *et al.* es aproximadamente de 5 kJ/mol; sin embargo, lo ideal sería que los cinco diferentes determinantes de Slater tuvieran un ΔE similar. Tomando sólo en cuenta los resultados de UHF y PBE0, podríamos concluir que es más importante una función de onda con correlación dinámica (Jastrow y backflow) que una función de prueba con correlación estática (función de onda con más de un determinante); sin embargo, el trabajo de Casula *et al.* tiene correlación dinámica dada solo por los factores de Jastrow y más de un determinante de Slater, a diferencia del nuestro que tiene un determinante, factores de Jastrow y nodos no fijos. Aunque la diferencia entre agregar y no correlación dinámica al determinante parece ser mínima, este cambio es el que hace posible que la energía de formación del dímero sea negativa.

Por todo lo mencionado previamente, y lo citado en diversos artículos, se puede confirmar que; efectivamente el uso de funcionales con alto grado de intercambio HF no es conveniente para sistemas de capa abierta; segundo, si se desea estudiar un sistema de capa abierta bajo las metodologías de Monte Carlo cuántico, es conveniente siempre agregar por lo menos para el caso de funciones multireferenciadas (Casula *et al.*) el nivel de correlación dinámica dado por Jastrow; pero si el sistema está solo descrito por un determinante, agregar las funciones de backflow junto con Jastrow a este debe ser seriamente considerado, aunque el costo computacional sea mayor. *Para el caso del átomo confirmamos que el estado basal es 5D , y para el tan polémico caso del dímero, corroboramos los resultados reportados por Casula et al., donde se indica que el estado basal de este sistema es ${}^7\Delta_u$.*

⁴ $\Delta E = E({}^7\Delta_u) - E({}^9\Sigma_u^-)$

Apéndice A

DFT: Introducción

En este apéndice se definirán la manera en que Teoría de Funcionales de la Densidad plantea el cálculo de:

- Energía del sistema
- Energía Cinética
- Energía de Interacción clásica de Coulomb
- Energía de Intercambio
- Energía de Correlación

A.0.1 Método de Kohn-Sham

“La gran idea de Kohn y Sham fue darse cuenta que no es posible el determinar exactamente la energía cinética a través de un funcional explícito, sin embargo se debe dejar de ser tan ambicioso y enfocarse en calcular lo mejor que se pueda esta energía.” [31]

El método de Kohn-Sham:

- Se definió un sistema de referencia no interactuante de N partículas cuyo estado basal exacto esta descrito por un solo determinante de Slater Θ_S , y cuya densidad electrónica ρ_S por construcción es exactamente igual a la densidad del sistema interactuante real ρ_0 .

- Los orbitales provenientes del determinante de Slater son las soluciones de N ecuaciones de una sola partícula. Esto permite la determinación de la energía cinética no interactuante (T_S).

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{A.1})$$

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}) \quad (\text{A.2})$$

- La energía de intercambio y correlación consiste en las contribuciones mecano-cuánticas a la energía potencial (correcciones de auto-interacción, intercambio y correlación) y la parte faltante de la energía cinética para ser exacta.
- El cálculo de la energía es una expresión que depende del principio variacional con respecto a las variaciones independientes en los orbitales.
- Con los orbitales se puede obtener la densidad electrónica del sistema:

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (\text{A.3})$$

A.0.1.1 Energía Cinética

La manera en que Kohn y Sham proponen el cálculo de la energía cinética es basada en la idea de Hartree-Fock.

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (\text{A.4})$$

Debido a que los orbitales φ_i no son una mejor aproximación que los orbitales mono-electrónicos que produce HF por falta de correlación electrónica, esto produce que $T_s \neq T$.

A.0.1.2 Energía de Interacción clásica de Coulomb

Para calcular la energía de interacción Coulómbica, la ecuación que se propone es:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\bar{r}_1)\rho(\bar{r}_2)}{r_{12}} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (\text{A.5})$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\varphi_i(\bar{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\bar{r}_2)|^2 d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (\text{A.6})$$

A.0.1.3 Energía de Interacción Núcleo-Electrón

$$E_{Ne}[\rho] = \int V_{Ne}\rho(\bar{r}) d\bar{r} \quad (\text{A.7})$$

$$E_{Ne}[\rho] = - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\bar{r}_1)|^2 d\bar{r}_1 \quad (\text{A.8})$$

A.0.1.4 Energía de Intercambio y Correlación

El potencial de Intercambio y Correlación esta definido como:

$$V_{XC} \equiv \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho} \quad (\text{A.9})$$

El tema central de DFT es encontrar una aproximación cada vez mejor a V_{XC} y a E_{XC} . La energía de Intercambio y Correlación esta definida como:

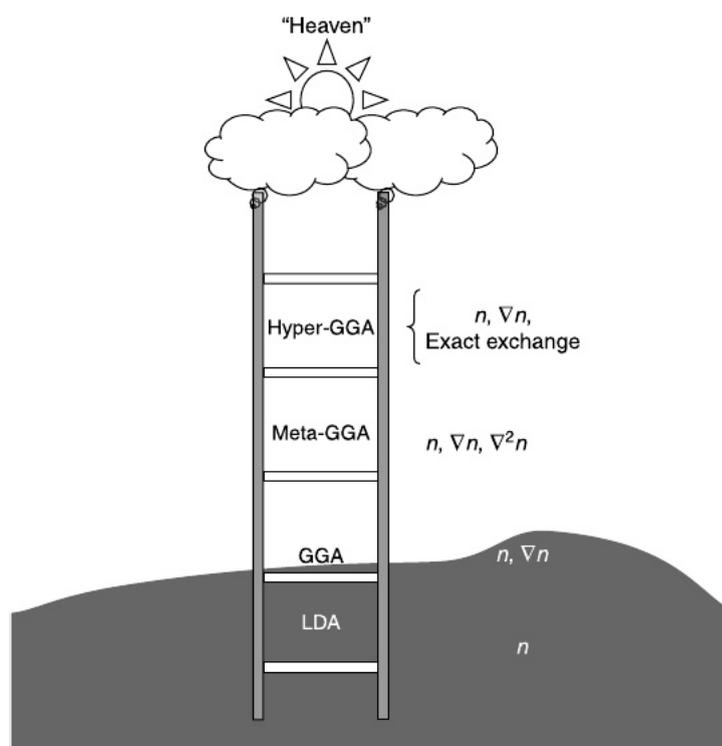
$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (\text{A.10})$$

Dónde T_C es la parte que le falta a T_S para ser la energía cinética exacta, y E_{ncl} es la contribución electrostática no clásica. En otras palabras E_{XC} es el funcional que contiene todo lo que se desconoce.

A.0.2 Energía total del sistema

Utilizando las ecuaciones [A.4](#), [A.6](#), [A.8](#) y [A.10](#), el cálculo de la energía de un sistema que proponen Kohn y Sham es:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad (\text{A.11})$$

FIGURA A.1: Jerarquía de las distintas aproximaciones a la E_{XC}

Apéndice B

DFT: Energía de Intercambio y Correlación

Como se mencionó en el apéndice [A](#), el tema central de DFT es la elección entre las distintas aproximaciones al cálculo de la Energía de Intercambio y Correlación. En este apéndice se describirá dos aproximaciones:

- Aproximación Local de la Densidad de Spin.
- Aproximación de Gradiente Generalizado de la Densidad.

B.1 LSD

B.1.1 LDA

La idea central de este modelo es suponer un *hipotético* gas de electrones uniforme. Este modelo puede tener lugar en DFT, ya que es el único sistema en donde se conoce de manera exacta o muy precisa el cálculo de la E_{XC} . La Energía de Intercambio y Correlación se puede escribir como:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{B.1})$$

Donde $\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ es la energía de intercambio y correlación de una partícula de un gas de electrones con densidad $\rho(\mathbf{r})$. Escribir E_{XC} como se plantea en B.4 lo hace una *aproximación local de la densidad*.

ε_{XC} se puede separar en la contribución por intercambio y la de correlación.

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_X(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_C(\rho(\mathbf{r})) \quad (\text{B.2})$$

en la década de 1920, Bloch y Dirac propusieron para ε_X

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}} \quad (\text{B.3})$$

La parte de correlación en la ecuación B.2 no se conoce de manera explícita; sin embargo Ceperley y Alder en 1980 resolvieron esta integral utilizando el método numérico de Monte Carlo. En 1980, Vosko, Wilk y Nusair plantearon expresiones analíticas para $\varepsilon_C(\rho(\mathbf{r}))$, comúnmente conocidas como VWN.

B.1.2 LSD

Si el sistema fuera de capa abierta, es decir el número de electrones α y β no fueran iguales, y la densidad electrónica total como función de la densidad de los electrones α y β ; es decir $\rho(r) = \rho_\alpha(r) + \rho_\beta(r)$, podríamos replantear la ecuación B.1 como:

$$E_{XC}^{LSD}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) \, d\mathbf{r} \quad (\text{B.4})$$

Si $\rho_\alpha(\mathbf{r}) \neq \rho_\beta(\mathbf{r})$, el grado de polarización de spin, usualmente se mide a través del parámetro de polarización de spin ζ ; si su valor es 1, implica una polarización completa, y 0 un sistema de capa cerrada.

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha(\mathbf{r}) - \rho_\beta(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \quad (\text{B.5})$$

B.2 GGA

B.2.1 GEA

En la década de 1980, DFT pegó un brinco, al plantear una nueva forma de describir ε_{XC} . El primer paso lógico fue sugerir que la información no solo proviene de la densidad electrónica en un punto particular \mathbf{r} , sino complementarla con el gradiente de la densidad de carga; es decir con, $\nabla\rho(\mathbf{r})$, para tomar en cuenta la no-homogeneidad de la verdadera densidad electrónica. En otras palabras, LDA se interpretó como el primer término de una expansión de Taylor de una densidad uniforme y con las expectativas de obtener una mejor aproximación del funcional de intercambio y correlación mediante la expansión de la serie con el término más bajo siguiente. A esto se le conoce como *aproximación de expansión de gradiente* (GEA). Sin embargo esta idea aunque parece que podría funcionar, frecuentemente produce resultados menos precisos que los de LSD.

$$E_{XC}^{GEA} = \int \rho \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\mathbf{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int \mathbf{C}_{XC}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla\rho_\sigma}{\rho_\sigma} \frac{\nabla\rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}} d\mathbf{r} + \dots \quad (\text{B.6})$$

La razón de que esta aproximación no de mejores resultados con respecto a LDA, es por la pérdida de propiedades el agujero de intercambio y correlación; por ejemplo, el agujero de intercambio con esta aproximación ya no está restringido a ser negativo para cualquier par $\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2$.

B.2.2 GGA

El problema de los funcionales GEA se resolvió obligando que, donde el agujero de intercambio viole el requerimiento de ser negativo en todas partes se iguale a cero. A los funcionales que incluyen el gradiente de la densidad y las correcciones al agujero de intercambio y correlación, se les conocen como *aproximación del gradiente generalizado*.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\mathbf{r} \quad (\text{B.7})$$

E_{XC}^{GGA} se puede separar como la suma de E_X^{GGA} y E_C^{GGA} .

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (\text{B.8})$$

Actualmente muchos de los funcionales no están basados en algún modelo físico; en otras palabras la forma actual de E_C^{GGA} y E_X^{GGA} no ayuda a entender la física que estos funcionales tratan de describir. Esto remarca el carácter pragmático típico en general para la aproximación de funcionales de la densidad.

Reescribiendo el intercambio de E_{XC}^{GGA} como:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3} d\mathbf{r} \quad (\text{B.9})$$

dónde F es el gradiente reducido de la densidad del spin σ :

$$s_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (\text{B.10})$$

s_{σ} se debe entender como el parámetro que describe la inhomogeneidad local; valores pequeños para s_{σ} solo ocurren para gradientes pequeños, típicamente para regiones de enlace, pero también para regiones de gran densidad. Es claro que para un gas de electrones homogéneo su valor es cero en todos lados; la razón por la que el gradiente se divide por $\rho^{4/3}$, es para que s_{σ} sea adimensional. Los funcionales de correlación de gradiente corregido comúnmente usados, son entre otros el funcional de Lee-Yang-Parr (LYP), el funcional de correlación de Perdew 1986 (P86), el funcional de correlación libre de parámetros Perdew-Wang 1991 (PW91) y el funcional de correlación de Becke (B96). Los funcionales de intercambio comúnmente empleados son el funcional de Perdew-Wang de 1986 (PW86), el funcional de Becke de 1988 (B88) y el funcional de Perdew-Wang de 1991 (PW91). Actualmente, dos de los grandes contribuidores al desarrollo de nuevas aproximaciones al cálculo de E_X^{GGA} y E_C^{GGA} son Yan Zhao y Donald G. Truhlar.

Bibliografía

- [1] C.E. Moore. *Atomic Energy Levels*, volume I. Natl. Bur. Stand. (US) Circ. No. 467, US GPO, Washington, DC, 1949.
- [2] P. A. Montano and G. K. Shenoy. EXAFS study of iron monomers and dimers isolated in solid argon. *Solid State Communications*, **35**(1):53–56, 1980.
- [3] H. Purdum, P. A. Montano, G. K. Shenoy, and T. Morrison. Extended-x-ray-absorption-fine-structure study of small Fe molecules isolated in solid Neon. *Phys. Rev. B*, **25**:4412–4417, 1982.
- [4] S. K. Loh, L. Lian, D. A. Hales, and P. B. Armentrout. Collision-induced dissociation of Fe_2^+ . *Journal of Physical Chemistry*, **92**(14):4009–4012, 1988.
- [5] T. Noro, C. Ballard, M. H. Palmer, and H. Tatewaki. The ground state of the Fe_2 molecule. *The Journal of Chemical Physics*, **100**(1):452–458, 1994.
- [6] A. Celestino and C. Renzo. A multireference perturbation theory study on the Fe_2 molecule: in quest of the ground state. *Molecular Physics*, **109**(11):1503–1509, 2011.
- [7] O. Hübner and J. Sauer. Confirmation of $^9\sum_g^-$ and $^8\sum_u^-$ ground states of Fe_2 and Fe_2^- by CASSCF/MRCI. *Chemical Physics Letters*, **358**(5-6):442 – 448, 2002.
- [8] M. Castro and D. R. Salahub. Theoretical study of the structure and binding of Iron clusters: Fe_n ($n \leq 5$). *Phys. Rev. B*, **47**:10955–10958, 1993.
- [9] M. Castro and D. R. Salahub. Density-functional calculations for small Iron clusters: Fe_n , Fe_n^+ , and Fe_n^- for $n \leq 5$. *Phys. Rev. B*, **49**:11842–11852, 1994.

- [10] S. Yanagisawa, T. Tsuneda, and K. Hirao. An investigation of density functionals: The first-row transition metal dimer calculations. *The Journal of Chemical Physics*, **112**(2):545–553, 2000.
- [11] C. J. Barden, J. C. Rienstra-Kiracofe, and H. F. Schaefer III. Homonuclear 3d transition-metal diatomics: A systematic density functional theory study. *The Journal of Chemical Physics*, **113**(2):690–700, 2000.
- [12] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, and J. A. Pople. Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds. *The Journal of Chemical Physics*, **94**(11):7221–7230, 1991.
- [13] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, and J. A. Pople. Assessment of Gaussian-3 and density functional theories for a larger experimental test set. *The Journal of Chemical Physics*, **112**(17):7374–7383, 2000.
- [14] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, **98**(7):5648–5652, 1993.
- [15] Y. Zhao and D. G. Truhlar. Density functional theory for reaction energies: Test of meta and hybrid meta functionals, range-separated functionals, and other high-performance functionals. *Journal of Chemical Theory and Computation*, **7**(3):669–676, 2011.
- [16] Y. Zhao and D. G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06 functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, **119**:525–525, 2008.
- [17] N. E. Schultz, Y. Zhao, and D. G. Truhlar. Databases for transition element bonding: Metal-metal bond energies and bond lengths and their use to test hybrid, hybrid meta, and meta density functionals and generalized gradient approximations. *The Journal of Physical Chemistry A*, **109**(19):4388–4403, 2005.
- [18] N. E. Schultz, Y. Zhao, and D. G. Truhlar. Density functionals for inorgano-metallic and organometallic chemistry. *The Journal of Physical Chemistry A*, **109**(49):11127–11143, 2005.

- [19] Y. Zhao and D. G. Truhlar. Comparative assessment of density functional methods for 3d transition-metal chemistry. *The Journal of Chemical Physics*, **124**(22):224105, 2006.
- [20] F. Furche and J. P. Perdew. The performance of semilocal and hybrid density functionals in 3d transition-metal chemistry. *The Journal of Chemical Physics*, **124**(4):044103, 2006.
- [21] M. Dubecký, R. Derian, L. Mitas, and I. Stich. Ground and excited electronic states of azobenzene: A quantum Monte Carlo study. *The Journal of Chemical Physics*, **133**(24):244301, 2010.
- [22] K. Hongo, M. A. Watson, R. S. Sánchez-Carrera, T. Iitaka, and A. Aspuru-Guzik. Failure of conventional density functionals for the prediction of molecular crystal polymorphism: A quantum Monte Carlo Study. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **1**(12):1789–1794, 2010.
- [23] A. Scemama, P. Chaquin, and M. Caffarel. Electron pair localization function: A practical tool to visualize electron localization in molecules from quantum monte carlo data. *The Journal of Chemical Physics*, **121**(4):1725–1735, 2004.
- [24] C. Amador-Bedolla, R. Salomón-Ferrer, Jr. W. A. Lester, J. Vázquez-Martínez, and A. Aspuru-Guzik. Reagents for electrophilic amination: A quantum Monte Carlo Study. *The Journal of Chemical Physics*, **126**(20):204308, 2007.
- [25] M. Casula, M. Marchi, S. Azadi, and S. Sorella. A consistent description of the Iron dimer spectrum with a correlated single-determinant wave function. *Chemical Physics Letters*, **477**(4-6):255 – 258, 2009.
- [26] S. Lin and A. Kant. Dissociation energy of Fe₂. *The Journal of Physical Chemistry*, **73**(7):2450–2451, 1969.
- [27] I. Shim and K. A. Gingerich. Ab initio HF– CI calculations of the electronic “band structure” in the Fe₂ molecule. *The Journal of Chemical Physics*, **77**(5):2490–2497, 1982.
- [28] M. Moskovits and D. P. DiLella. Di-iron and nickeliron. *The Journal of Chemical Physics*, **73**(10):4917–4924, 1980.

- [29] D. G. Leopold and W. C. Lineberger. A study of the low-lying electronic states of Fe_2 and Co_2 by negative ion photoelectron spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, **85**(1):51–55, 1986.
- [30] D. G. Leopold, J. Almlöf, W. C. Lineberger, and P. R. Taylor. A simple interpretation of the Fe_2 photoelectron spectrum. *The Journal of Chemical Physics*, **88**(6):3780–3783, 1988.
- [31] W. Koch and M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Dover Publications, Inc., New York, second English Edition edition, 2001.
- [32] R. J. Needs, M. D. Towler, N. D. Drummond, and P. López-Ríos. *CASINO User's Guide Version 2.8.0*. Cambridge, Cambridge CB3 OH3 United Kingdom, version 2.8.0 edition, 2011.
- [33] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, **45**:13244–13249, 1992.
- [34] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, **46**:6671–6687, Sep 1992.
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**:3865–3868, 1996.
- [36] C. Adamo and V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, **110**(13):6158–6170, 1999.
- [37] C. Adamo and V. Barone. Toward reliable adiabatic connection models free from adjustable parameters. *Chemical Physics Letters*, **274**(1-3):242–250, 1997.
- [38] C. Adamo and V. Barone. Implementation and validation of the Lacks-Gordon exchange functional in conventional density functional and adiabatic connection methods. *Journal of Computational Chemistry*, **19**(4):418–429, 1998.
- [39] G. L. Gutsev and C. W. Bauschlicher. Chemical bonding, electron affinity, and ionization energies of the homonuclear 3d metal dimers. *The Journal of Physical Chemistry A*, **107**(23):4755–4767, 2003.

- [40] G. L. Gutsev and C. W. Bauschlicher. Electron affinities, ionization energies, and fragmentation energies of Fe_n clusters ($n = 2-6$): A density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry A*, **107**(36):7013–7023, 2003.
- [41] A. Sorokin, M. A. Iron, and D. G. Truhlar. Density functional theory in transition-metal chemistry: Relative energies of low-lying states of Iron compounds and the effect of spatial symmetry breaking. *Journal of Chemical Theory and Computation*, **4**(2):307–315, 2008.
- [42] M. Bajdich and L. Mitas. Electronic structure quantum Monte Carlo. *Acta Physica Slovaca*, **59**(2):81–168, 2009.
- [43] B. L. Hammond, Jr. W. A. Lester, and P. J. Reynolds. *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, volume 1. World Scientific, 1994.
- [44] R. J. Needs, M. D. Towler, N. D. Drummond, and P. López-Ríos. Continuum variational and diffusion quantum Monte Carlo calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **22**(2):023201, 2010.
- [45] R. J. Needs, M. D. Towler, N. D. Drummond, and P. López-Ríos. Jastrow correlation factor for atoms, molecules, and solids. *Phys. Rev. B*, **70**:235119, 2004.
- [46] R. J. Needs, M. D. Towler, N. D. Drummond, and P. López-Ríos. Inhomogeneous backflow transformations in quantum Monte Carlo calculations. *Phys. Rev. E*, **74**:066701, 2006.
- [47] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics*, **97**(4):2571–2577, 1992.
- [48] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics*, **100**(8):5829–5835, 1994.