



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE AJUSTE  
DE LA DENSIDAD PARA LA OBTENCIÓN  
DE LAS MATRICES DE COULOMB E  
INTERCAMBIO EN LA TEORÍA  
FUNCIONAL DE ORBITAL NATURAL #5  
DE MARIO PIRIS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA:

DEMETRIO CUMPLIDO NARCISO





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:** Prof. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez

**Vocal:** Prof. J. Jesús Hernández Trujillo

**Secretario:** Prof. Jorge Martín del Campo Ramírez

**1er. suplente:** Prof. José Eduardo Barrios Vargas

**2do. suplente:** Prof. José Marco Antonio Franco Pérez

## **Sitio donde se desarrolló el tema:**

Departamento de Física y Química Teórica

Ex salón de multimedia, edificio B

Facultad de Química

Ciudad Universitaria

Universidad Nacional Autónoma de México

---

Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez

Asesor de Tesis

---

Demetrio Cumplido Narciso

Sustentante



# Agradecimientos

---

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico brindado mediante el proyecto con número 282791.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), por el apoyo económico brindado mediante el proyecto con código IN114418.

# Índice general

---

Índice de figuras	VII
Índice de tablas	VIII
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Justificación y Objetivo</b>	<b>5</b>
<b>3. Marco Teórico</b>	<b>7</b>
3.1. Ecuación de Schrödinger . . . . .	7
3.2. Ecuación de Hartree-Fock . . . . .	10
3.3. Teoría Funcional de Orbitales Naturales . . . . .	12
3.3.1. Matrices Reducidas de la Densidad de 1 y 2 electrones . . . . .	12
3.3.2. PNOF5 con ajuste de la densidad . . . . .	13
<b>4. Metodología</b>	<b>17</b>
4.1. Implementación Computacional . . . . .	17
4.1.1. Matrices $J$ y $K$ en orbital atómico con integrales de cuatro centros . . . . .	17
4.1.2. Matrices $J$ y $K$ en orbital atómico con ajuste de la densidad . . . . .	19
<b>5. Resultados y Discusión</b>	<b>21</b>
<b>6. Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>25</b>
<b>Apéndices</b>	<b>26</b>

A. Funcional de Orbital Natural # 5 de Mario Piris	26
B. Método de Ajuste de la Densidad	32
C. Energía de Hartree-Fock con Ajuste de la Densidad	34
D. Energía de MP2 con Ajuste de la Densidad	37
Bibliografía	39

# Índice de figuras

---

- 5.1. Gráfica que representa la evolución del tiempo en la evaluación de las matrices  $J_{\mu\nu}$  y  $K_{\mu\nu}$  con respecto al incremento de los números de carbonos en Hartree-Fock para cadena lineales de alcanos. Se presenta la evaluación original así como con la que emplea ajuste de la densidad. 22
- 5.2. Gráfica que representa la evolución del tiempo en la evaluación de las matrices  $J_{\mu\nu}^p$  y  $K_{\mu\nu}^p$  con respecto al incremento de los números de carbonos en PNOF5 para cadenas lineales de alcanos. Se presenta la evaluación original así como con la que emplea ajuste de la densidad. . 23

# Índice de tablas

---

4.1. Procedimiento para la obtención de la matriz de Coulomb e Intercambio original en Psi4Numpy. . . . .	18
4.2. Procedimiento para la obtención de la matriz de Coulomb usada en PNOF5, en Psi4Numpy. . . . .	19
4.3. Procedimiento para la obtención de la matriz de Intercambio usada en PNOF5, en Psi4Numpy. . . . .	20
5.1. Memoria de la CPU involucrada en la evaluación de las matrices $J$ y $K$ en orbital atómico para cadenas lineales de alcanos, donde $n$ es el número de átomos de carbono. . . . .	21

# Introducción

---

**“Si usted piensa que entiende la mecánica cuántica  
es que no la ha entendido”**

**Richard P. Feynman (1918-1988)**

La química cuántica, entendida como la aplicación de la mecánica cuántica a los problemas químicos, siempre se ha enfrentado al inconveniente de resolver la ecuación de Schrödinger de  $N$  partículas interactuantes mediante una aproximación de partículas no interactuantes, debido a que la ecuación de onda sólo se puede resolver analíticamente para átomos hidrogenoides, cuyos sistemas constan de un electrón y un núcleo con carga  $Z_A$ . Para  $Z_A = 1$ , tenemos el átomo de hidrógeno; para  $Z_A = 2$  el ión  $\text{He}^+$ , entre otros. Se ha buscado entonces, una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo no-relativista bajo la aproximación de Born-Oppenheimer (BO) para un sistema atómico o molecular de  $N$  electrones,<sup>1</sup>

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1.1)$$

donde  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano,  $\Psi$  es la función de onda del sistema y  $E$  la energía electrónica.

Una ecuación de esta forma permitiría determinar la energía electrónica y total de una molécula. La idea de obtener dichos valores usando métodos alternos a la función de onda requiere del cumplimiento del teorema variacional, el cual, nos indica que la energía calculada usando

---

<sup>1</sup>De acuerdo a la aproximación de BO, los núcleos son más pesados que los electrones, se mueven más despacio. Por lo tanto, los electrones se están moviendo en un campo de núcleos fijos.

---

una función de onda aproximada, es mayor o igual a la energía obtenida por la ecuación de Schrödinger usando la función de onda exacta, esto conduce a que la medida de la calidad de una función de onda es su energía [1]. Para aplicar el teorema variacional en una teoría, se toma una función de onda de prueba y se varían sus parámetros<sup>1</sup> de manera iterada hasta llegar a la solución con menos energía. Una primera aproximación para esta tarea es el método de Hartree-Fock, donde la función de onda de  $N$  electrones es representada por una combinación lineal de  $N$  productos orbitales, un determinante de Slater. Por simplicidad, la teoría de Hartree-Fock (HF) emplea sólo un determinante de Slater, dando lugar a una teoría monodeterminantal.<sup>2</sup>

La energía electrónica calculada por el método de HF es mayor a la energía electrónica exacta no relativista. De esta circunstancia nace la necesidad de capturar la energía de correlación electrónica adecuadamente,<sup>3</sup> dando lugar a teorías conocidas como métodos post Hartree-Fock. La energía de correlación electrónica (1.2) se define como la diferencia entre la energía exacta no-relativista  $E_{exacta}$  de un sistema de  $N$  electrones dada y su  $E_{HF\acute{limite}}$ , que es el valor de energía extrapolada para un número de funciones base infinito.

$$E_{correlaci3n} = E_{exacta} - E_{HF\acute{limite}} \quad (1.2)$$

La energía electrónica  $E$  para un sistema de  $N$  electrones es un funcional exacto y explícitamente conocido de las matrices reducidas de la densidad de 1 y 2 electrones (1-RDM y 2-RDM respectivamente, por sus siglas en inglés). Donde 1-RDM lo trataremos como  $\mathbf{\Gamma}$  (1.4) y 2-RDM como  $\mathbf{D}$  (1.5)[2], en el resto del escrito. La expresión de la energía en espín-orbitales  $\phi_i$ , está dada por

$$E = \sum_{ik} \Gamma_{ik} h_{ki} + \sum_{ijkl} D_{ijkl} \langle kl|ij \rangle \quad (1.3)$$

La matriz  $\mathbf{\Gamma}$  se construye mediante una reducción sobre las coordenadas de espín-orbitales de los  $N - 1$  electrones.  $\mathbf{D}$ , de manera similar a  $\mathbf{\Gamma}$ , se obtiene mediante una reducción sobre las

---

<sup>1</sup>Los parámetros variacionales  $\alpha$  pueden ser: los exponentes de una función, los coeficientes de una función, etcétera.

<sup>2</sup>La teoría de Hartree-Fock incluye al menos la correlación de intercambio debida a los electrones con espines paralelos.

<sup>3</sup>La correlación en química cuántica tiene una naturaleza puramente electrónica y se refiere al hecho de que el movimiento de los  $N$ -electrones en un sistema no son independientes.

coordenadas espín-orbitales de los  $N - 2$  electrones.  $N$  es el número de electrones y  $\Psi$  la función de onda que depende de las coordenadas  $\mathbf{x}$ .<sup>1</sup>

$$\mathbf{\Gamma}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = N \int d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (1.4)$$

$$\mathbf{D}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (1.5)$$

$h_{ki}$  son los elementos de matriz de un electrón del hamiltoniano del core,

$$h_{ki} = \int d\mathbf{x} \phi_k^*(\mathbf{x}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_I|} \right] \phi_i(\mathbf{x}) \quad (1.6)$$

$\nabla^2$  es el operador Laplaciano,  $Z_I$  la carga nuclear,  $\mathbf{r}$  las coordenadas de los electrones,  $\mathbf{r}_I$  las coordenadas nucleares y  $\langle kl|ij \rangle$  son las integrales de dos electrones de las interacciones Coulómbicas,

$$\langle kl|ij \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_j^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \phi_k(\mathbf{x}_1) \phi_l(\mathbf{x}_2) \quad (1.7)$$

donde  $r_{12}$  es la distancia entre el electrón 1 y el electrón 2.

Los espín-orbitales constituyen un conjunto ortonormal completo de funciones de una sola partícula,

$$\langle \phi_k | \phi_l \rangle = \int d\mathbf{x} \phi_k^*(\mathbf{x}) \phi_l(\mathbf{x}) = \delta_{ki} \quad (1.8)$$

donde  $\delta_{ki}$  es la delta de Kronecker cuyo valor es 1 cuando  $i = j$  y 0, en cualquier otro caso.

Existe una relación de contracción importante entre  $\mathbf{\Gamma}$  y  $\mathbf{D}$ , dada por la siguiente expresión,

$$\mathbf{\Gamma}(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) = \frac{2}{N-1} \int d\mathbf{x} D(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x} | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}), \left( \mathbf{\Gamma}_{ki} = \frac{2}{N-1} \sum_j D_{ij, kj} \right) \quad (1.9)$$

esto implica que la expresión (1.3) es un funcional que únicamente depende de  $\mathbf{D}$ , porque  $\mathbf{D}$  determina  $\mathbf{\Gamma}$ .

---

<sup>1</sup>En todo el escrito las ecuaciones están escritas en unidades atómicas. Además  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, s)$  representa la combinación de coordenadas espaciales y de espín.

---

Las teorías funcionales de orbitales naturales de Mario Piris (*PNOFi*,  $i = 1 - 7$ ) [3] emplean las matrices reducidas de la densidad de un electrón  $\mathbf{\Gamma}$  y reconstruye  $\mathbf{D}$  a partir de  $\mathbf{\Gamma}$  para determinar la energía electrónica del estado fundamental. La reconstrucción se lleva a cabo empleando un determinante de Slater, de manera que  $\mathbf{D}$  se corrige empleando una matriz de correlación, cuya construcción es la base de las teorías PNOF's.  $\mathbf{\Gamma}$  incorpora números de ocupación (ON, por sus siglas en inglés) fraccionarios de manera natural, lo que debería proporcionar una correcta descripción de la correlación no dinámica, ya que ésta es la correlación debida a otras configuraciones, dadas por las ocupaciones fraccionadas de los orbitales moleculares degenerados de los electrones del sistema. Esto significa que PNOF toma en cuenta la naturaleza multiconfiguracional de las moléculas.

Dentro de la expresión de energía se incluyen también las conocidas matrices de Coulomb y de intercambio cuyos tiempos y memoria RAM de cálculo son los que tratamos de mejorar en este trabajo, a través de la implementación y validación del método de ajuste de la densidad (también conocida como resolución de la identidad). En este proyecto trabajamos con PNOF5, gracias a que recientes estudios lo promueven como una herramienta novedosa para el análisis del enlace químico [4-6].

## Justificación y Objetivo

---

Recientes estudios demuestran que PNOF5 se está convirtiendo en una alternativa para estudiar sistemas fuertemente correlacionados, ya que es capaz de recuperar correlación no dinámica de manera adecuada, mediante la obtención de números de ocupación fraccionarios, aunque no de manera suficiente para correlación dinámica.

PNOF5 se ha aplicado para estudiar la disociación de moléculas isoelectrónicas de 14 electrones;  $N_2$ ,  $O_2^{2+}$ ,  $CN^-$ ,  $NO^+$  y  $CO$ . Se ha encontrado que el método describe el límite de disociación de éstas moléculas con un número entero de electrones en los átomos bien separados y, por lo tanto, conduce a soluciones físicamente significativas. Por otro lado, se ha encontrado también que PNOF5 predice una barrera de torsión de 65.6 kcal/mol en la molécula de etileno, el cuál está en excelente acuerdo con CASPT2 (Complete Active Space Second-order Perturbation Theory), cuya barrera de energía es 65.5 kcal/mol. A su vez, las curvas de disociación de los dímeros:  $Cr_2$ ,  $Mo_2$  y  $W_2$  obtenidas con PNOF5 han mostrado que esta teoría puede explicar adecuadamente la energía de correlación no dinámica o estática, que se refleja en los números de ocupación de los orbitales moleculares, los cuales, también son muy similares a las obtenidas con CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field). En la práctica el escalamiento formal de PNOF5 es similar a MP2 ( $N^5$ ) y parte de nuestro objetivo es realizar la implementación de PNOF5 empleando ajuste de la densidad (DF, por sus siglas en inglés). El método DF es una herramienta comprobada para aumentar la eficiencia de los métodos post Hartree-Fock. En DF, la evaluación de los integrales de cuatro centros se reduce a un máximo de tres centros, cuyo paso dominante es el cálculo de las ERI de tres centros, que se deben calcular dos veces para poder construir las matrices de Coulomb e intercambio.

---

Al usar el método de DF para determinar las matrices de Coulomb e intercambio en PNOF5, esperamos reducir el escalamiento a  $N^4$ , y con esto una reducción del tiempo de cálculo debido a que el número de operaciones será menor. También, es posible analizar a partir de estos datos que la memoria RAM involucrada en el cálculo será menor, como puede verse en el caso de la molécula de agua. Si usamos el conjunto de base aug-cc-PVDZ, la memoria RAM involucrada será 0.22 GB en la implementación original y 0.02 GB con DF. Por lo tanto, esperaríamos que la nueva implementación nos permita estudiar a futuro sistemas más grandes.

De esta manera, como objetivo, deseamos contar con una implementación robusta de PNOF que aplique el método de ajuste de la densidad para poder estudiar sistemas complejos. A su vez, analizar la eficiencia de DF en PNOF5, mediante los tiempos y memoria de cálculo involucrados en la evaluación de las matrices de Coulomb e intercambio, comparándola contra la versión sin ajuste de la densidad.

# Marco Teórico

---

Antes de estudiar la teoría que nos concierne necesitamos entender sus antecedentes. En primer lugar definiremos la ecuación que dio inicio a los estudios de sistemas de muchos cuerpos a nivel microscópico, la ecuación de Schrödinger. Posteriormente revisaremos la primera teoría que resuelve la ecuación de Schrödinger como un sistema de partículas no interactuantes y que toma en cuenta el principio de Pauli, conocida como método de Hartree-Fock. Y finalmente analizaremos la expresión de la teoría funcional de orbitales naturales número cinco de Mario Piris y su evaluación con ajuste de la densidad.

## 3.1. Ecuación de Schrödinger

A pesar del esfuerzo que hizo Isaac Newton estudiando los sistemas macroscópicos, la radiación del cuerpo negro<sup>1</sup> demostró que esta teoría no era suficiente para entender los fenómenos que ocurrían a una escala menor, la microscópica. El deseo humano de querer comprender más allá de lo que podemos ver a simple vista fue suficiente para empezar a explorar matemáticamente dichos fenómenos, dando lugar a la mecánica cuántica, cuyos desarrollos fueron descritos por grandes científicos del siglo XX, obteniendo finalmente una de las ecuaciones más importante en la historia de la ciencia, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo no-relativista (3.1).

En química, nos interesa resolver una gran cantidad de problemas, para ello partimos nuestro

---

<sup>1</sup>Cuerpo negro: objeto o sistema que absorbe toda la radiación incidente sobre él, y re-irradia energía que es característica solamente de este sistema radiante, no dependiendo del tipo de radiación que incide sobre ella.

estudio dándole la importancia merecida a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo no relativista,

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{x}^N, \mathbf{R}^M) = E\Psi(\mathbf{x}^N, \mathbf{R}^M) \quad (3.1)$$

donde  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano del sistema,  $\Psi$  la función de onda y  $E$  la energía del sistema. Las coordenadas electrónicas son descritas de manera colectiva en  $\mathbf{x}^N$ , el cual incluye las 3 coordenadas espaciales ( $\mathbf{r}_i$ ) y una adicional de espín  $\alpha(\omega)$  o  $\beta(\omega)$  de todos los electrones. Por otro lado,  $\mathbf{R}^M$  es el vector colectivo de las posiciones nucleares,  $N$  el número de electrones y  $M$  el número de núcleos.

En unidades atómicas<sup>1</sup> el operador hamiltoniano tiene la siguiente forma,

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (3.2)$$

$$= -\sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.3)$$

Los operadores de la energía cinética nuclear, la repulsión núcleo-núcleo, la energía cinética electrónica, la repulsión electrón-electrón y la atracción núcleo-electrón se denotan respectivamente, como,  $\hat{T}_n$ ,  $\hat{V}_{nn}$ ,  $\hat{T}_e$ ,  $\hat{V}_{ee}$  y  $\hat{V}_{ne}$ .  $R_{AB}$ ,  $r_{ij}$  y  $r_{iA}$  se definen como  $R_{AB} = |R_A - R_B|$ ,  $r_{ij} = |r_i - r_j|$  y  $r_{iA} = |r_i - R_A|$ .  $M_A$  es la relación de las masas nucleares y  $Z_A$  sus cargas correspondientes. Y  $\nabla^2$  el operador Laplaciano, que actúa sobre las coordenadas  $r_i$  o  $R_A$ , para electrones y núcleos, respectivamente.

Los núcleos tienen una masa mayor comparada con la de los electrones, prácticamente se puede considerar que los electrones se mueven dentro de un campo de potencial generado por los núcleos fijos. La aproximación de Born-Oppenheimer emplea esta suposición y desacopla el movimiento nuclear del electrónico. Entonces, el efecto del operador de energía cinética nuclear

---

<sup>1</sup>Cuando la ecuación de Schrödinger está expresado en unidades atómicas, significa que los valores de; masa del electrón, la constante de Planck dividida sobre  $2\pi$  y la carga del electrón son todas iguales a 1, de esta manera la energía obtenida en (3.1), por ejemplo, estará en Hartrees.

es despreciable en la solución electrónica, la repulsión núcleo-núcleo es una constante para una configuración nuclear definida. Con este tratamiento obtenemos un hamiltoniano electrónico,

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.4)$$

La ecuación se reduce entonces a resolver el problema de únicamente el sistema electrónico,

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = \mathcal{E}_{elec} \Psi_{elec} \quad (3.5)$$

la función de onda obtenida es conocida cómo la función de onda electrónica que describe el movimiento de los electrones y depende explícitamente de las coordenadas electrónicas, pero paramétricamente de las coordenadas nucleares,

$$\Psi_{elec} = \Psi(\{r_i\}; \{R_A\}) \quad (3.6)$$

Por dependencia paramétrica se entiende que, para los distintos arreglos de los núcleos,  $\Psi_{elec}$  es una función distinta de las coordenadas nucleares. Así también la energía electrónica tiene una dependencia paramétrica de las coordenadas nucleares,  $\mathcal{E}_{elec}(\{R_A\})$ . Una vez obtenidos estos valores se puede obtener la energía total del sistema para núcleos fijos mediante la siguiente expresión,

$$\mathcal{E}_{tot} = \mathcal{E}_{elec} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.7)$$

que considera la repulsión debida a los núcleos.

Para lograr determinar una energía confiable con las teorías que aproximan a la ecuación de Schrödinger, es necesario que ésta sea variacional. Y por variacional entendemos que debe estar en concordancia con el teorema variacional. Esto significa que,

$$E_\phi = E_\phi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N) \geq E_0 \quad (3.8)$$

donde  $\alpha_i$  son los parámetros variacionales [7, 8].

## 3.2. Ecuación de Hartree-Fock

La ecuación de valores propios para determinar la energía del estado fundamental de un sistema de partículas es muy compleja para resolverse con bajo costo computacional. Se requiere para ello buscar otras metodologías que permitan una aplicabilidad real en sistemas que involucran más de dos partículas, que son de gran interés en química.

El método de Hartree-Fock es el punto de partida de las subsecuentes teorías en química cuántica. Para determinar la energía del estado fundamental de un sistema de  $N$  electrones, usa un único determinante de Slater con una constante de normalización dada por  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ .

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_i(\mathbf{x}_1) & \phi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_k(\mathbf{x}_1) \\ \phi_i(\mathbf{x}_2) & \phi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_i(\mathbf{x}_N) & \phi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_k(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

Esta función es conocida como una función de onda antisimetrizada, debido a que incluye el intercambio entre electrones con espines iguales, es decir, matemáticamente,  $|\cdots \phi_m \cdots \phi_n \cdots\rangle = -|\cdots \phi_n \cdots \phi_m \cdots\rangle$ , donde se ha empleado la forma condensada de representar al determinante de Slater.

De acuerdo al principio variacional, los mejores espín-orbitales  $\phi_a$  y  $\phi_b$  son aquellos que minimizan la energía electrónica,

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a^N [a|h|a] + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N [aa|bb] - [ab|ba] \quad (3.10)$$

en este punto los valores de  $\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$ , son las contribuciones de energía cinética y potencial de los electrones y las matrices correspondientes a las interacciones coulómbicas y de intercambio. Se muestran a continuación respectivamente,

$$J_{ab} = [aa|bb] = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \phi_a^*(\mathbf{x}_1) \phi_a(\mathbf{x}_1) r_{12}^{-1} \phi_b^*(\mathbf{x}_2) \phi_b(\mathbf{x}_2) \quad (3.11)$$

$$K_{ab} = [ab|ba] = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \phi_a^*(\mathbf{x}_1) \phi_b(\mathbf{x}_1) r_{12}^{-1} \phi_b^*(\mathbf{x}_2) \phi_a(\mathbf{x}_2) \quad (3.12)$$

Para obtener la energía de HF se deben restringir las funciones  $\phi_a$  a que permanezcan ortonormales, esto significa que deben cumplir con la siguiente relación,

$$\langle \phi_a | \phi_b \rangle = \delta_{ab} \quad (3.13)$$

y aplicando el método variacional se obtiene la siguiente expresión,

$$\left[ h(1) + \sum_{b \neq a} \mathcal{J}_b(1) - \sum_{b \neq a} \mathcal{K}_b(1) \right] \phi_a(1) = \epsilon_a \phi_a(1) \quad (3.14)$$

que tiene la forma de una ecuación de eigenvalores.

Es posible eliminar la restricción  $b \neq a$  en (3.14) mediante el análisis de las matrices  $\mathcal{J}$  y  $\mathcal{K}$ , los cuales se presentan a continuación:

$$\mathcal{K}_b(1) \phi_a(1) = \left[ \int dx_2 \phi_b^*(2) r_{12}^{-1} \phi_a(2) \right] \phi_b(1) \quad (3.15)$$

$$\mathcal{J}_b(1) \phi_a(1) = \left[ \int dx_2 \phi_b^*(2) r_{12}^{-1} \phi_b(2) \right] \phi_a(1) \quad (3.16)$$

Tomando como referencia las ecuaciones (3.15) y (3.16), podemos darnos cuenta que  $\mathcal{J}_a$  y  $\mathcal{K}_a$  son iguales. Esto nos permite eliminar la restricción  $b \neq a$  en la ecuación (3.14), pues

$$[\mathcal{J}_a(1) - \mathcal{K}_a(1)] \phi_a(1) = 0 \quad (3.17)$$

Finalmente obtenemos la forma simplificada del tensor que se encuentra entre corchetes en (3.14), conocida como operador de Fock.

$$f(1) = h(1) + \sum_b \mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1) \quad (3.18)$$

Al sustituir esta última expresión (3.18) en (3.14), obtenemos la ecuación de Hartree-Fock.

$$f |\phi_a\rangle = \epsilon_a |\phi_a\rangle \quad (3.19)$$

Generalmente tratamos a esta expresión como una ecuación de eigenvalores. Sin embargo, podría describirse mejor como una ecuación de pseudo-eigenvalores debido a la dependencia funcional del operador de Fock con los operadores de Coulomb e intercambio sobre las funciones  $\phi_a$ . Entonces las ecuaciones de Hartree-Fock son realmente ecuaciones no lineales que se resuelven mediante un procedimiento iterativo [8].

### 3.3. Teoría Funcional de Orbitales Naturales

Dado que las interacciones entre electrones son por pares dentro del hamiltoniano electrónico, la energía puede ser determinada exactamente del conocimiento de la matriz reducida de la densidad de 2-electrones (2-RDM)  $\mathbf{D}$ . 2-RDM contiene toda la información relevante si uno está interesado en los valores esperados de los operadores de una y dos partículas. De esta manera, la dependencia de  $N$  partículas puede evitarse dado que 2-RDM es más económico computacionalmente. Queda, sin embargo, el problema de cómo garantizar que 2-RDM se deriva de una función de onda de  $N$  partículas (a esto se le conoce como el problema de  $N$  representabilidad que puede analizarse con más detalle en el Apéndice A) [9, 10], cuando la energía electrónica se obtiene empleando 2-RDM en un cálculo variacional.

#### 3.3.1. Matrices Reducidas de la Densidad de 1 y 2 electrones

La energía electrónica  $E$  para un sistema de  $N$  electrones es un funcional exacto y explícitamente conocido de  $\mathbf{\Gamma}$  y  $\mathbf{D}$ . La expresión en spín orbital (SO, por sus siglas en inglés) está dada como,

$$E[\mathbf{\Gamma}, \mathbf{D}] = \sum_{ik} h_{ik} \Gamma_{ki} + \sum_{ijkl} D_{kl,ij} \langle ij|kl \rangle \quad (3.20)$$

la ecuación se reduce a resolver un problema de  $N$  variables, a una suma sobre contribuciones de una y dos partículas dado que las interacciones son por pares.  $\mathbf{h}$  es el hamiltoniano mono-electrónico que contiene información sobre la energía cinética y potencial de los electrones,  $\mathbf{\Gamma}$  es 1-RDM,  $\mathbf{D}$  la 2-RDM y  $\langle ij|kl \rangle$  son las bien conocidas integrales de repulsión electrónicas (ERI, por sus siglas en inglés) objetos de donde proviene la información de las interacciones bielectrónicas.

Existen algunas condiciones conocidas como convenio de normalización de Löwdin [11], los cuales nos dicen que la traza de  $\mathbf{\Gamma}$  es igual al número de electrones,

$$\text{Tr}\mathbf{\Gamma} = \sum_i \Gamma_{ii} = N \quad (3.21)$$

y la traza de  $\mathbf{D}$  es el número de pares de electrones en el sistema.

$$\text{Tr}\mathbf{D} = \sum_{ik} D_{ik,ik} = \frac{N(N-1)}{2} \quad (3.22)$$

Una importante relación de contracción entre 1-RDM y 2-RDM que está en concordancia con las condiciones de normalización de Löwdin, es

$$\Gamma_{ki} = \frac{2}{(N-1)} \sum_j D_{ik,jj} \quad (3.23)$$

Por lo tanto, el funcional de la energía (3.20) es sólo dependiente de 2-RDM, porque  $\mathbf{D}$  determina  $\mathbf{\Gamma}$ . Sin embargo, los intentos para determinar la energía minimizando  $E[\mathbf{D}]$  son complicados debido a que sus condiciones de  $N$  representabilidad no son bien conocidas. Por otro lado, las condiciones de  $N$  representabilidad de  $\mathbf{\Gamma}$  son bien conocidas (como se puede ver en el Apéndice A). Debido a eso, se propone un funcional de la energía dependiente solamente de  $\mathbf{\Gamma}$ ,  $E[\mathbf{\Gamma}]$ . La construcción del funcional de la energía electrónica  $E[\mathbf{\Gamma}]$  puede analizarse con mas detalle en el Apéndice A.

### 3.3.2. PNOF5 con ajuste de la densidad

La expresión de PNOF5 [12, 13] (A.18), deducida en el Apéndice A, en orbital espacial, tiene la siguiente forma,

$$E^{PNOF5} = \sum_{p=1}^N [n_p(2H_{pp} + J_{pp}) - \sqrt{n_p n_{\tilde{p}}} K_{p\tilde{p}}] + \sum_{p,q=1}^N {}''n_q n_p (J_{pq} - K_{pq}) \quad (3.24)$$

donde los signos  $''$ , indican que se están omitiendo las contribuciones cuando  $p = q$  y los de los estados acoplados de una partícula  $(p, \tilde{p})$ ,  $N$  es el número de electrones en el sistema,  $n_p$  son los números de ocupación por cada orbital, con valores que van 0 a 1. El índice  $\tilde{p} = N - p + 1$ , este valor es interesante ya que se puede visualizar como aquel que corre sobre los orbitales

virtuales como sucede en en la expresión de Moller-Plesset de segundo orden (como puede verse en el Apéndice D) [14].

Nuestro interés principal es escribir la ecuación anterior usando el método de ajuste de la densidad para las integrales bielectrónicas y, para llegar a ello primero debemos escribirlo en notación bra-ket,

$$E = \sum_p^N \{n_p[2(p|h|p) + (pp|pp)] - \sqrt{n_p n_{\tilde{p}}}(p\tilde{p}|\tilde{p}p)\} - \sum_{p,q}^N n_q n_p [2(pp|qq) - (pq|qp)] \quad (3.25)$$

Las matrices de Coulomb  $J_{pq} = (pp|qq)$  e intercambio  $K_{pq} = (pq|qp)$  tienen la misma estructura que (3.11) y (3.12), solo que en (3.25) se encuentran en orbitales espaciales. Lo mismo aplica para  $(p|h|p)$ , que es el hamiltoniano del core (1.6).  $J_{pp} = (pp|pp)$ , tiene la misma forma que  $J_{pq}$  pero con  $q = p$ . De manera similar,  $K_{p\tilde{p}}$ , tiene la misma estructura que  $K_{pq}$ , sólo cambia el índice  $\tilde{p}$  en ella.

A continuación, hacemos uso del método conocido en química cuántica como CLOA (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos) [15], usando los coeficientes de transformación correspondientes,<sup>1</sup>

$$\psi_p(r) = \sum_{\mu}^{N_{bas}} C_{\mu p} \varphi_{\mu}(r) \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} E = & \sum_p^N \sum_{\mu\nu}^{N_{bas}} 2n_p(\mu|h|\nu)C_{\mu p}C_{\nu p} + \sum_p^N \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{bas}} n_p(\mu\nu|\lambda\sigma)C_{\mu p}C_{\nu p}C_{\lambda p}C_{\sigma p} \\ & - \sum_p^N \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{bas}} \sqrt{n_p n_{\tilde{p}}}(\mu\sigma|\lambda\nu)C_{\mu p}C_{\nu p}C_{\lambda\tilde{p}}C_{\sigma\tilde{p}} \\ & + \sum_p^N \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{bas}} n_q n_p [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu)]C_{\mu p}C_{\nu p}C_{\lambda q}C_{\sigma q} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Los coeficientes atómicos corren hasta el número de orbitales atómicos correspondientes a cada molécula ( $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\lambda$  y  $\sigma$ ).

<sup>1</sup> $N_{bas}$  es el número de funciones de base y  $N_{abas}$ , el número de funciones de base auxiliar.

La ecuación (3.27) puede ser escrita de una forma más compacta empleando las matrices de densidad ( $\Gamma$ ), las cuales son matrices de densidad por orbital, no total. Esto nos permite asociar una densidad electrónica por cada orbital,

$$\begin{aligned}
 E = & \sum_{\mu\nu}^{N_{bas}} 2h_{\mu\nu}\Gamma_{\mu\nu} + \sum_p^N \sum_{\mu\nu}^{N_{bas}} n_p J_{\mu\nu}^p \Gamma_{\mu\nu}^p - \sum_p^N \sum_{\mu\nu}^{N_{bas}} \sqrt{n_p n_{\bar{p}}} K_{\mu\nu}^{\bar{p}} \Gamma_{\mu\nu}^p \\
 & + \sum_{p,q}^N \sum_{\mu\nu}^{N_{bas}} n_p n_q [2J_{\mu\nu}^q - K_{\mu\nu}^q] \Gamma_{\mu\nu}^p
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

Las expresiones empleadas fueron:

$$\Gamma_{\mu\nu} = \sum_p^N n_p \Gamma_{\mu\nu}^p \tag{3.29}$$

$$\Gamma_{\mu\nu}^p = C_{\mu}^p C_{\nu}^p \tag{3.30}$$

$$J_{\mu\nu}^q = \sum_{\lambda\sigma}^{N_{bas}} (\mu\nu|\lambda\sigma) \Gamma_{\lambda\sigma}^q \tag{3.31}$$

$$K_{\mu\nu}^q = \sum_{\lambda\sigma}^{N_{bas}} (\mu\sigma|\lambda\nu) \Gamma_{\lambda\sigma}^q \tag{3.32}$$

Sin embargo, la forma útil para introducir DF en primer instancia es la expresión (3.27), ya que permite visualizar de manera correcta dónde aparecerán las funciones de base auxiliares  $Q$ .

Apoyándonos de las ideas generadas en HF con DF (según el Apéndice C), escribimos finalmente  $E$  de PNOF5 como,<sup>1</sup>

$$\begin{aligned}
 E = & \sum_p^N \sum_{\mu\nu}^{N_{bas}} 2n_p (\mu|h|\nu) C_{\mu p} C_{\nu p} + \sum_p^N \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{bas}} \sum_Q^{N_{abas}} n_p (\widetilde{\mu\nu|Q})(\widetilde{Q|\lambda\sigma}) C_{\mu p} C_{\nu p} C_{\lambda p} C_{\sigma p} \\
 & - \sum_p^N \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{bas}} \sum_Q^{N_{abas}} \sqrt{n_p n_{\bar{p}}} (\widetilde{\mu\sigma|Q})(\widetilde{Q|\lambda\nu}) C_{\mu p} C_{\nu p} C_{\lambda \bar{p}} C_{\sigma \bar{p}}
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

<sup>1</sup>Las tildes que aparecen en (3.33) indican que las integrales de tres centros ya están reescaladas por la métrica de Coulomb, como se observa en el Apéndice B.

$$+ \sum_p^N \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{bas}} \sum_Q^{N_{abas}} n_q n_p [2(\widetilde{\mu\nu|Q})(\widetilde{Q|\lambda\sigma}) - (\widetilde{\mu\sigma|Q})(\widetilde{Q|\lambda\nu})] C_{\mu p} C_{\nu p} C_{\lambda q} C_{\sigma q}$$

La expresión (3.33) es muy compleja. El procedimiento seguido para su evaluación se muestra en la siguiente sección.

# Metodología

---

El presente trabajo consta de dos partes, la primera involucra la implementación de DF para la evaluación de las integrales de cuatro centros y en segundo lugar la validación de la implementación para la obtención de las matrices de coulomb e intercambio tanto en HF como en PNOF5. Esto posteriormente, nos permitirá determinar los tiempos y memoria de cálculo, involucrados en la evaluación.

## 4.1. Implementación Computacional

Las implementaciones computacionales se realizaron en el código abierto Psi4Numpy [16], software de química cuántica en Python 3.0, lo que facilita el acceso a dichas herramientas a nuevas generaciones de químicos teóricos y computacionales, ya que Python es un lenguaje fácil de aprender y se ha hecho muy popular en la computación científica.

### 4.1.1. Matrices $J$ y $K$ en orbital atómico con integrales de cuatro centros

Para obtener las matrices de Coulomb e intercambio para la implementación de Hartree-Fock y PNOF5 en su forma original, es decir, sin ajuste de la densidad, se requieren las integrales de 4 centros y los coeficientes de transformación  $\mathbf{C}$ , los cuales se pueden acceder de manera fácil en Psi4Numpy de la siguiente manera,

```

I = np.asarray(mints.ao_eri())
C = np.asarray(scf_wfn.Ca())
P = np.einsum('pi,qi->pq', C, C)
J = np.einsum('pqrs,rs->pq', I, P)
K = np.einsum('prqs,rs->pq', I, P)

```

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^N C_{\mu i} C_{\nu i} \quad (4.1)$$

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma}^{N_{bas}} (\mu\nu|\lambda\sigma) P_{\lambda\sigma} \quad (4.2)$$

$$K_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma}^{N_{bas}} (\mu\sigma|\lambda\nu) P_{\lambda\sigma} \quad (4.3)$$

**Tabla 4.1: Procedimiento para la obtención de la matriz de Coulomb e Intercambio original en Psi4Numpy.**

Las integrales de repulsión electrónica en orbital atómico se obtienen de la función `mints.ao_eri` y son almacenadas en el arreglo `I`. Las funciones `mints.ao_eri` y `scf_wfn.Ca` están ya predefinidas dentro de Psi4Numpy, lo único que hacemos para usarlas es un llamado como se indicó anteriormente. Donde `scf_wfn.Ca` contiene la información de los coeficientes de transformación del espacio de orbital atómico a orbital molecular, guardándose la información en el arreglo matricial `C`. La función `np.einsum` realiza la multiplicación matricial de acuerdo al convenio de suma de Einstein. Con los coeficientes de transformación, se construyen las matrices de densidad total  $\mathbf{P}$ , los cuales, multiplicados por las integrales de repulsión electrónica con los índices adecuados para  $J_{\mu\nu}$  y  $K_{\mu\nu}$ , construyen las matrices de Coulomb e intercambio.

De esta manera, obtenemos las matrices  $J_{\mu\nu}$  y  $K_{\mu\nu}$  en su forma original, es decir, sin ajuste de la densidad.

4.1.2. Matrices  $J$  y  $K$  en orbital atómico con ajuste de la densidad

Siguiendo la idea del Apéndice C, mediante el uso de los tensores de tercer orden, podemos obtener las matrices  $\mathbf{J}$  y  $\mathbf{K}$  a través de la siguiente construcción.

```

Γ = np.einsum('kp,lp->pk1',C,C)
Qpq = np.einsum('QP,Ppq->Qpq', metric, Ppq)
X_Qp = np.einsum('Qij,pij->Qp', Qpq,Γ)
J = np.einsum('Qij,Qp->pij', Qpq,X_Qp)

```

$$\Gamma_{\lambda\sigma}^p = \sum_p^N C_{\lambda}^p C_{\sigma}^p \quad (4.4)$$

$$\widetilde{(Q|\lambda\sigma)} = \sum_P^{N_{bas}} (Q|P)^{-\frac{1}{2}} (P|\lambda\sigma) \quad (4.5)$$

$$X_Q^p = \sum_{\lambda\sigma}^{N_{bas}} \widetilde{(Q|\lambda\sigma)} \Gamma_{\lambda\sigma}^p \quad (4.6)$$

$$J_{\mu\nu}^p = \sum_Q^{N_{bas}} \widetilde{(\mu\nu|Q)} X_Q^p \quad (4.7)$$

**Tabla 4.2:** Procedimiento para la obtención de la matriz de Coulomb usada en PNOF5, en Psi4Numpy.

`metric` corresponde a la métrica de Coulomb elevada a la  $-1/2$ , `Ppq` es el tensor de tercer orden en orbital atómico ( $P|\lambda\sigma$ ). Para (4.4), hacemos las multiplicaciones correspondientes de los coeficientes de transformación  $\mathbf{C}$  y guardamos el ordenamiento de los datos como un arreglo de tres índices, debido a que en PNOF5 se emplean densidades orbitales y no totales. Posteriormente, se emplea el arreglo ( $P|\lambda\sigma$ ) que está en orbital atómico y se reescala con la métrica de Coulomb para obtener (4.5).  $X_Q^p$  corresponderá a una matriz (4.6) en vez de un vector como podría verse en HF. Finalmente obtenemos una  $J_{\mu\nu}^p$ , con una dependencia directa con el orbital  $p$ .

El camino para la construcción de  $K_{\mu\nu}$  que empleamos, requiere del tensor (4.5) de la Tabla 4.2, integrales de tres centros que se obtienen de utilizar el método de ajuste de la densidad.

```

Z = np.einsum('Qij,pi->Qpj',Qpq,C)
K = np.einsum('Qpi,Qpj->pij',Z,Z)
        
```

---


$$(Q|\nu p) = \sum_{\lambda}^{N_{bas}} (\widetilde{Q|\lambda\nu}) C_{\lambda p} \quad (4.8)$$

$$K_{\mu\nu}^p = \sum_Q^{N_{abas}} \sum_p^N (\mu p|Q)(Q|\nu p) \quad (4.9)$$

**Tabla 4.3: Procedimiento para la obtención de la matriz de Intercambio usada en PNOF5, en Psi4Numpy.**

Al igual que  $J$ , obtenemos una matriz dependiente de  $p$ . La diferencia a la implementación de  $J$  es que en vez de usar la matriz de densidad para construir el tensor de tres centros, usa solamente los coeficientes de transformación. Se construye  $(Q|\nu p)$  (4.8) mediante la multiplicación del coeficiente correspondiente y  $(\widetilde{Q|\lambda\nu})$ .  $K_{\mu\nu}^p$  (4.9) se construye reciclando (4.8) y haciendo la multiplicación con los índices correspondientes de acuerdo al convenio de suma de Einstein.

Esta forma de implementación presentada en (4.8) y (4.9) es mejor debido a que el número de operaciones que hay que realizar para construir  $K$  es menor usando los coeficientes que la matriz de densidad presentada en (4.4), como se puede ver a continuación al calcular el cociente entre sus números de operaciones.

$$K[D] \Rightarrow N_{abas} N_{bas}^3 \quad (4.10)$$

$$K[C] \Rightarrow N_{abas} N_{bas}^2 \quad (4.11)$$

Por lo tanto, el cociente entre ellos nos dice que al usar el segundo método nos ahorramos  $N_{bas}$  ciclos de operaciones en la evaluación de  $K$ , esperando una mejora en los tiempos de cálculo.

## Resultados y Discusión

---

El método de ajuste de la densidad se implementó en el software de distribución libre Psi4Numpy. Los cálculos se realizaron en una máquina con procesador Intel(R) Xeon(R) y CPU E5-2630 v3 @ 2.40 GHz. Los datos obtenidos corresponden a cadenas lineales de alcanos  $C_nH_{2n+1}$ , empleando la base aug-cc-PVDZ, cuyas geometrías se obtuvieron de NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database [17].

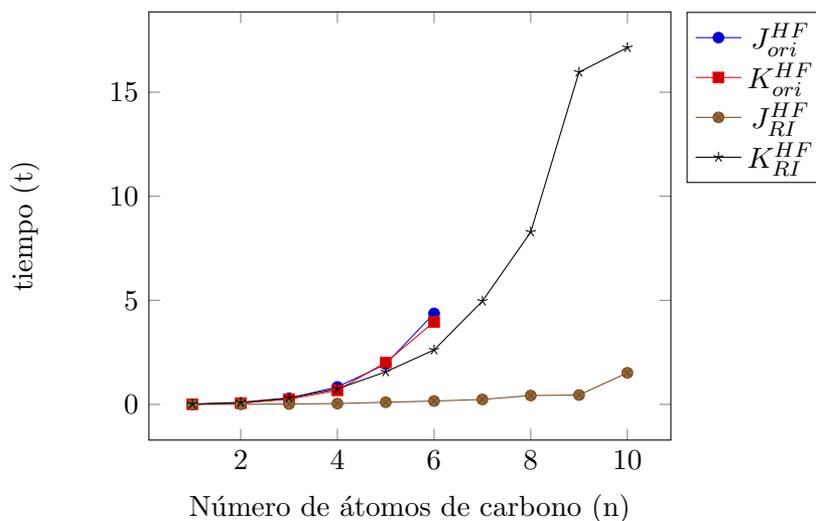
Memoria, GB		
<b>n</b>	$ERI_{4c} : N^4$	$ERI_{RI} : N^3$
1	0.100	0.006
2	0.800	0.029
3	3.160	0.082
4	8.780	0.176
5	19.780	0.324
6	38.860	0.537
7	69.230	0.829
8	114.660	1.211
9	179.450	1.694
10	268.450	2.292

**Tabla 5.1:** Memoria de la CPU involucrada en la evaluación de las matrices  $J$  y  $K$  en orbital atómico para cadenas lineales de alcanos, donde  $n$  es el número de átomos de carbono.

Los valores de memoria RAM que aparecen en la Tabla 5.1, fueron calculados de la siguiente manera,

$$I = O^i 8 \times 10^{-9} \quad (5.1)$$

donde  $i$  es 4 o 3 según el orden del tensor y  $O$  sus dimensiones correspondientes. La constante  $8 \times 10^{-9}$  es para hacer la conversión a GB, ya que los números reales con doble precisión (double) son de 8 bytes y 1 byte es igual a  $1 \times 10^{-9}$  GB. La evaluación original de las ERIs en general escala como  $O^4$ . Empleando DF, el escalamiento mediante el análisis de la expresión (B.6), es  $O^3$ . A través de ella, se calculó la memoria involucrada en dichas implementaciones, cuyos datos se presentan en la Tabla 5.1, alcanzando gran reducción de memoria usando DF. A comparación de la implementación original que requiere una gran capacidad de computo para aplicaciones reales. Por esa misma razón, los cálculos para  $J_{ori}$  y  $K_{ori}$ <sup>1</sup> en la Figura 5.1 se realizaron hasta  $n = 6$  ya que los recursos de memoria RAM eran limitados.

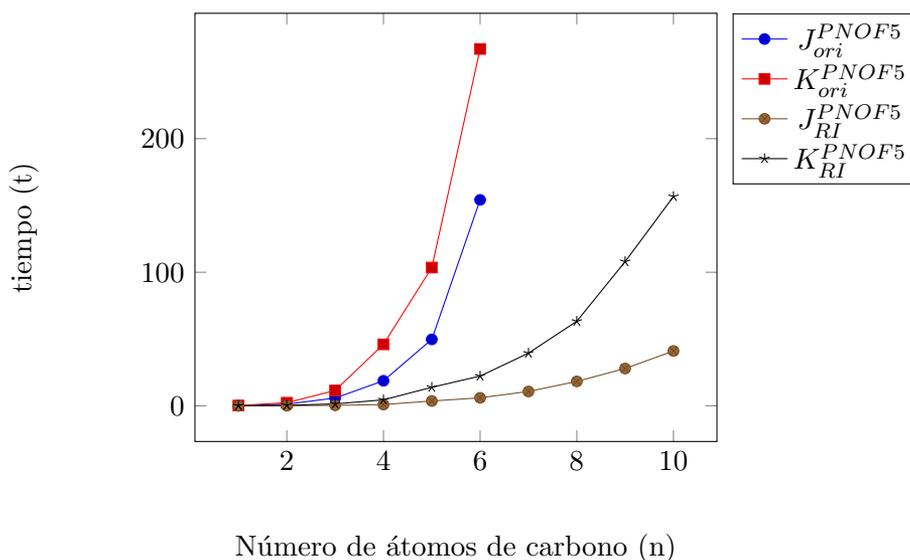


**Figura 5.1:** Gráfica que representa la evolución del tiempo en la evaluación de las matrices  $J_{\mu\nu}$  y  $K_{\mu\nu}$  con respecto al incremento de los números de carbonos en Hartree-Fock para cadena lineales de alcanos. Se presenta la evaluación original así como con la que emplea ajuste de la densidad.

<sup>1</sup> $J_{ori}$  y  $K_{ori}$ , se refiere a que las matrices fueron evaluadas con las integrales de cuatro centros.

Las evaluaciones para HF mostraron una enorme aceleración para la matriz  $J_{\mu\nu}$ , obteniendo casi una tendencia lineal como puede compararse al analizar la curva azul para la implementación original y café con DF en la Figura 5.1. Por otro lado, las evaluaciones para  $K_{\mu\nu}$  no mostraron una aceleración muy marcada, esto se atribuye a que en la determinación hay una inversión de los índices en la evaluación de la integral (que es la diferencia con  $J$ ) que hacen más lenta su obtención.

A diferencia de la implementación para HF, en PNOF5 sí se vio una tendencia más marcada para  $K$ , así como en  $J$  (Figura 5.2). Sin embargo, aunque no hay una aceleración en conjunta (tanto para  $J_{pq}$  como para  $K_{pq}$ ), el verdadero beneficio de usar DF es el bajo consumo de memoria, permitiendo en un futuro aplicarlo en sistemas moleculares más grandes.



**Figura 5.2:** Gráfica que representa la evolución del tiempo en la evaluación de las matrices  $J_{\mu\nu}^p$  y  $K_{\mu\nu}^p$  con respecto al incremento de los números de carbonos en PNOF5 para cadenas lineales de alcanos. Se presenta la evaluación original así como con la que emplea ajuste de la densidad.

Analizando las figuras 5.1 y 5.2, como aquellas que están dadas con el incremento del número de funciones de base, se obtiene la misma tendencia. Entonces, es de esperarse que el tiempo también se reduzca para sistemas moleculares más grandes. Por otro lado, también es importante recalcar que la base empleada es grande, cuyos datos son los utilizados para aplicaciones reales,

---

implicando entonces la tendencia de uso para la evaluación de energía de sistemas moleculares de un interés particular. Sin embargo, es necesario considerar que al fin de cuentas DF es un método que aproxima a las integrales de cuatro centros, cuyo precio, es una variación a partir de la cuarta posición después del punto decimal en la energía electrónica de PNOF5.

## Conclusiones y Perspectivas

---

Los resultados mostrados en este trabajo demuestran que las implementaciones realizadas en Psi4Numpy para la determinación de las matrices  $J_{\mu\nu}$  y  $K_{\mu\nu}$  tanto para su uso en HF como en PNOF5, mostraron una disminución en el tiempo y la memoria empleada en los cálculos correspondientes en cadenas lineales de alcanos. Con esto también, generamos una rutina de evaluación de DF que puede emplearse para otras teorías en química cuántica que requiera de la construcción de las matrices  $J$  y  $K$ , ya que lo único que se deberá modificar para los propósitos del usuario, serán los índices respectivos del espacio orbital en que se esté estudiando el sistema de interés entre otras adecuaciones, propias de la teoría empleada. De manera general, se obtuvieron los conocimientos fundamentales para la implementación de DF en otras teorías en que se trabaje.

Ciertamente ambos objetos (memoria y tiempo) son necesarios disminuir para tener realmente un código robusto y eficiente. Sin embargo, mediante la experiencia obtenida con lo realizado, podemos extendernos como perspectiva, implementar ajuste de la densidad para calcular la energía de Møller–Plesset de segundo orden, que implica implementar PNOF7. Además podríamos implementar también DF en el código DoNOF (Donostia Natural Orbital Funcional) para incorporar de manera variacional el cálculo de la energía y revisar el efecto de los números de ocupación por emplear densidades ajustadas.

# Funcional de Orbital Natural # 5 de Mario Piris

---

Los funcionales de Mario Piris [18–24], son expresiones de energía en términos de las matrices reducidas de la densidad de uno y dos electrones,  $\mathbf{\Gamma}$  y  $\mathbf{D}$  respectivamente, donde  $\mathbf{D}$  se reconstruye a partir de  $\mathbf{\Gamma}$ . En este apartado analizaremos la ecuación del funcional de orbital natural (NOF, por sus siglas en inglés) y las condiciones necesarias para que PNOF5 sea  $N$  representable.

## Construcción del Funcional de Orbital Natural de Mario Piris

La energía electrónica  $E$  como funcional de las matrices reducidas de la densidad de 1 y 2 electrones  $\mathbf{\Gamma}$  y  $\mathbf{D}$ , respectivamente, se escribe en funciones espaciales de la siguiente manera,

$$E = \sum_{pr} \tilde{\Gamma}_{pr} h_{rp} + \sum_{pqrt} \tilde{D}_{pq,rt} \langle pq|rt \rangle \quad (\text{A.1})$$

los índices  $p$ ,  $q$ ,  $r$  y  $t$  son los orbitales espaciales,  $h_{rp}$  es la matriz del hamiltoniano del core y  $\langle pq|rt \rangle$  las integrales de repulsión electrónica, definidas en la sección de Introducción. Las tildes en  $\mathbf{\Gamma}$  y  $\mathbf{D}$ , indican que estas matrices se encuentran en funciones espaciales.

Los espín-orbitales forman dos conjuntos de electrones, espín  $\alpha$  y espín  $\beta$ , de manera general etiquetamos a cualquier conjunto  $\alpha$  o  $\beta$  como  $\sigma$ . De esta manera, la forma de la matriz  $\tilde{\Gamma}_{pr}$  está dado por,

---


$$\tilde{\Gamma}_{pr} = \Gamma_{pr}^{\alpha} + \Gamma_{pr}^{\beta} \quad (\text{A.2})$$

la suma de las matrices reducidas de la densidad para cada conjunto  $\alpha$  o  $\beta$ , con  $\Gamma_{pr}^{\sigma} = n_p^{\sigma} \delta_{pr}$  y la matriz  $\tilde{D}_{pq,rt}$  como,

$$\tilde{D}_{pq,rt} = D_{pr,qt}^{\alpha\alpha} + D_{pr,qt}^{\alpha\beta} + D_{qt,pr}^{\beta\alpha} + D_{pr,qt}^{\beta\beta} \quad (\text{A.3})$$

$\mathbf{D}$  satisface las condiciones de hermiticidad,

$$D_{pq,rt} = D_{rt,pq}^* \quad (\text{A.4})$$

y antisimetría,

$$D_{pq,rt} = -D_{qp,rt} = -D_{pq,tr} = D_{rt,pq} \quad (\text{A.5})$$

esto asegura que los valores de  $E$  sean números reales.

$\mathbf{D}$  se reconstruye a partir de  $\mathbf{\Gamma}$ , la reconstrucción se lleva a cabo mediante una combinación lineal de las funciones  $\mathbf{\Gamma}$  que da una expresión muy parecida a HF y corrige la energía mediante una matriz cumulante, conocida como la matriz de correlación  $\mathbf{\lambda}$ . Las propiedades de esta matriz son las mismas que aparecen en (A.4) y (A.5) que se cumplen para la matriz  $\mathbf{D}$ .

Entonces, para la contribución  $\sigma$ , la expresión de  $\mathbf{D}$  queda de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} D_{pq,rt}^{\sigma\sigma} &= \frac{1}{2}(\Gamma_{pr}^{\sigma}\Gamma_{qt}^{\sigma} - \Gamma_{pt}^{\sigma}\Gamma_{qr}^{\sigma}) + \lambda_{pq,rt}^{\sigma\sigma} \\ &= \frac{n_p^{\sigma}n_q^{\sigma}}{2}(\delta_{pr}\delta_{qt} - \delta_{pt}\delta_{qr}) + \lambda_{pq,rt}^{\sigma\sigma} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

donde la matriz de correlación  $\mathbf{\lambda}^{\sigma}$  se construye mediante un producto antisimétrico de la matriz  $\mathbf{\Delta}$ .

En el caso de las contribuciones  $D_{pq,rt}^{\alpha\beta}$  y  $D_{pq,rt}^{\beta\alpha}$ , la construcción es como sigue,

$$D_{pq,rt}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\Gamma_{pr}^{\alpha}\Gamma_{qt}^{\beta} + \lambda_{pq,rt}^{\alpha\beta} \quad (\text{A.7})$$

---


$$= \frac{1}{2} n_p^\alpha n_q^\beta \delta_{pr} \delta_{qt} + \lambda_{pq,rt}^{\alpha\beta}$$

La forma de las matrices de correlación  $\lambda$  se escribe a continuación,

$$\lambda_{pq,rt}^{\sigma\sigma} = -\frac{\Delta_{pq}^{\sigma\sigma}}{2} (\delta_{pr} \delta_{qt} - \delta_{pt} \delta_{qr}) \quad (\text{A.8})$$

$$\lambda_{pq,rt}^{\alpha\beta} = -\frac{\Delta_{pq}^{\alpha\beta}}{2} \delta_{pr} \delta_{qt} + \frac{\Pi_{pr}}{2} \delta_{pq} \delta_{rt} \quad (\text{A.9})$$

Como se puede observar en (A.9), la matriz de correlación  $\lambda^{\alpha\beta}$  se construyó mediante una combinación lineal de las matrices  $\Delta$  y  $\Pi$ . Las matrices  $\Delta$  y  $\Pi$  son funciones explícitas de los números de ocupación, que se construyen de manera distinta para cada versión de PNOF.  $\Delta$  es una matriz simétrica real y  $\Pi$  es hermitiana e independiente del espín.

Sustituyendo la expresión (A.8) en (A.6) y (A.9) en (A.7) y agrupando términos comunes, obtenemos,

$$\begin{aligned} D_{pq,rt}^{\sigma\sigma} &= \frac{n_p^\sigma n_q^\sigma}{2} (\delta_{pr} \delta_{qt} - \delta_{pt} \delta_{qr}) - \frac{\Delta_{pq}^{\sigma\sigma}}{2} (\delta_{pr} \delta_{qt} - \delta_{pt} \delta_{qr}) \\ &= \frac{1}{2} (n_p^\sigma n_q^\sigma - \Delta_{pq}^{\sigma\sigma}) (\delta_{pr} \delta_{qt} - \delta_{pt} \delta_{qr}) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} D_{pq,rt}^{\alpha\beta} &= \frac{1}{2} n_p^\alpha n_q^\beta \delta_{pr} \delta_{qt} - \frac{\Delta_{pq}^{\alpha\beta}}{2} \delta_{pr} \delta_{qt} + \frac{\Pi_{pr}}{2} \delta_{pq} \delta_{rt} \\ &= \frac{1}{2} (n_p^\alpha n_q^\beta - \Delta_{pq}^{\alpha\beta}) \delta_{pr} \delta_{qt} + \frac{\Pi_{pr}}{2} \delta_{pq} \delta_{rt} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Para un estado singlete, debemos hacer las siguientes consideraciones,

$$n_p^\alpha = n_p^\beta = n_p \quad (\text{A.12})$$

$$\varphi_p^\alpha = \varphi_p^\beta = \varphi_p \quad (\text{A.13})$$

$$\Delta_{pq}^{\alpha\alpha} = \Delta_{pq}^{\alpha\beta} = \Delta_{pq}^{\beta\alpha} = \Delta_{pq}^{\beta\beta} \quad (\text{A.14})$$


---

---

de esta manera, nuestras expresiones para  $D^{\sigma\sigma}$  y  $D^{\alpha\beta}$  quedan como,

$$D^{\sigma\sigma} = \frac{1}{2}(n_p n_q - \Delta_{pq})(\delta_{pr}\delta_{qt} - \delta_{pt}\delta_{qr}) \quad (\text{A.15})$$

$$D^{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(n_p n_q - \Delta_{pq})\delta_{pr}\delta_{qt} + \frac{\Pi_{pr}}{2}\delta_{pq}\delta_{rt} \quad (\text{A.16})$$

Sabiendo que  $D^{\alpha\alpha} = D^{\beta\beta}$  y  $D^{\alpha\beta} = D^{\beta\alpha}$ , podemos desarrollar  $\mathbf{D}$  como sigue

$$D = (n_p n_q - \Delta_{pq})(2\delta_{pr}\delta_{qt} - \delta_{pt}\delta_{qr}) + \Pi_{pr}\delta_{pq}\delta_{rt} \quad (\text{A.17})$$

Sustituyendo la expresión (A.17) y (A.2) en (A.1) y agrupando términos comunes, el funcional de la energía electrónica dada por PNOF, queda de la siguiente manera,

$$E = \sum_p 2n_p h_{pp} + \sum_{pq} (n_p n_q - \Delta_{pq})(2J_{pq} - K_{pq}) + \sum_{pq} \Pi_{pq} L_{pq} \quad (\text{A.18})$$

donde  $n_p$  son los números de ocupación para el orbital  $p$ . Aparecen también las matrices de Coulomb e intercambio,  $J_{pq}$  y  $K_{pq}$ , respectivamente y una matriz adicional  $L_{pq}$ , conocida como la matriz de inversión temporal e intercambio, que para orbitales reales, tiene la misma forma que la matriz de intercambio.

## Condiciones de $N$ representabilidad en PNOF5

Para un sistema cuántico de  $N$  partículas dado un hamiltoniano que involucra interacciones no más de dos cuerpos, la energía es un funcional exacto  $E[\mathbf{D}]$  de  $\mathbf{D}$ . De ahí surge que usar la función de onda  $\Psi$  de  $N$  partículas nos proporciona una mayor cantidad de información que la que realmente necesitamos. Se sugiere entonces usar  $\mathbf{D}$  en vez de la función de onda. Sin embargo, no es posible simplemente reemplazar  $\mathbf{D}$  por  $\Psi$ . Para lograr una representación real de  $\Psi$  es necesario, de acuerdo a Coleman, imponer algunas limitaciones para garantizar un valor físico de la energía del estado fundamental, ya que  $\mathbf{D}$  proviene de una función de onda anti-simétrica con respecto al intercambio de fermiones. La necesidad de obtener  $\mathbf{D}$  que corresponda a una función de onda de  $N$  partículas, se conoce como el problema de  $N$  representabilidad [25].

---

Para asegurar que la energía electrónica obtenida usando las matrices reducidas de la densidad de primer y segundo orden es la misma que la que se podría obtener a partir de la función de onda de  $N$  partículas, si esta fuera conocida, es necesario imponer algunas condiciones en  $\mathbf{\Gamma}$  y  $\mathbf{D}$ . Aunque formulamos un funcional  $E[\mathbf{\Gamma}]$  la dependencia con  $\mathbf{D}$  está aún presente de manera implícita. A continuación se analizan las condiciones impuestas.

La condición impuesta en  $\mathbf{\Gamma}$  es:

$$0 \leq n_i \leq 1, \left( \sum_i \Gamma_{ii} = N \right) \quad (\text{A.19})$$

En primer lugar nos habla de que la traza de la matriz de densidad de una partícula debe ser igual al número de electrones en el sistema. Y en segundo lugar que las restricciones para los números de ocupación  $n_i$ , tenga el intervalo mostrado en (A.19). Esto representa el grado de llenado de un orbital con las partículas del sistema.

Para construir un funcional de la energía  $N$  representable  $E[\mathbf{D}]$  es necesario imponer las condiciones conocidas como;  $D-$ ,  $G-$  y  $Q-$  a la construcción del tensor  $\mathbf{D}$ . El cual indica que las matrices  $D-$ ,  $G-$  y  $Q-$  deben ser positivas semidefinidas. Es decir,

- $D \geq 0$
- $Q \geq 0$
- $G \geq 0$

es decir, todos sus valores deben ser no-negativos. La condición  $D-$  está relacionada con las interacciones electrón-electrón,  $Q-$  con las interacciones agujero-agujero y  $G-$  con las interacciones electrón-agujero.

Para cumplir con la condición  $D-$ , se impone la siguiente desigualdad en  $\Delta$

$$\Delta_{qp} \leq n_p n_q \quad (\text{A.20})$$

los valores de  $\Delta$  deben ser menor o igual que el producto de los números de ocupación de los orbitales  $p$  y  $q$ , cuyo producto, nos da información sobre las interacciones electrón-electrón, que

---

es donde recae la condición  $D-$ .

Por otro lado, para la condición  $Q-$ , la matriz  $\Delta$  debe ser menor o igual al producto de los agujeros ( $h_p$ ) generados por los orbitales  $p$  y  $q$ ,

$$\Delta_{qp} \leq h_p h_q \quad (\text{A.21})$$

y como se mencionó anteriormente,  $Q-$  da información sobre las interacciones agujero-agujero, por eso las condiciones se imponen sobre estos valores.

Entonces, las condiciones de  $N$  representabilidad  $D-$  y  $Q-$  recaen sobre los elementos fuera de la diagonal de la matriz  $\Delta$ . Por otro lado, los valores máximos fuera de la diagonal de  $\Delta$ , están dados por el producto del número de ocupación del orbital  $p$ ,  $n_p$  y su agujero correspondiente  $n_{\tilde{p}}$ , es decir,

$$\Delta_{\tilde{p}p} = n_{\tilde{p}} n_p \quad (\text{A.22})$$

por lo tanto, de acuerdo a la siguiente definición de  $\Delta$ ,

$$\Delta_{pq} = n_p^2 \delta_{pq} + n_p n_{\tilde{p}} \delta_{\tilde{p}q} \quad (\text{A.23})$$

los únicos valores que sobreviven son dados por (A.22).

Para cumplir con la condición  $G-$ , la información recae en la construcción de la matriz  $\Pi$ , cuya expresión para PNOF5, está dada como,

$$\Pi_{pq} = n_p \delta_{pq} - \sqrt{n_p n_{\tilde{p}}} \delta_{\tilde{p}q} \quad (\text{A.24})$$

Construyendo  $E$  con éstas expresiones, (A.23) y (A.24), y las condiciones impuestas sobre ellas, podemos expresar finalmente el funcional de la energía de la siguiente manera,

$$E = \sum_p [n_p (2h_{pp} + J_{pp}) - \sqrt{n_p n_{\tilde{p}}} K_{\tilde{p}\tilde{p}}] + \sum_{pq}'' n_p n_q (2J_{pq} - K_{pq}) \quad (\text{A.25})$$

donde los signos  $''$ , indican que se están omitiendo las contribuciones cuando  $p = q$  y los de los estados acoplados de una partícula ( $p, \tilde{p}$ ), ya que cuando  $q = \tilde{p}$  en (A.18), obtenemos  $n_p n_q - \Delta_{pq} = 0$ .

# Método de Ajuste de la Densidad

---

Las teorías en química cuántica emplean integrales de 4 centros para determinar la energía de un sistema de  $N$  electrones. En base atómica el requerimiento de estas integrales escalan como  $N^4$  obtenida de los cuatro índices que son necesarios mapear al hacer el cálculo.

$$g_{\mu\nu\lambda\sigma} = (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (\text{B.1})$$

Debido a eso, han surgido algunos métodos para evitar el uso de esta técnica original, en busca de disminuir el escalamiento y de esta manera también el tiempo y la memoria involucradas en el cálculo. Uno de estos métodos es conocido como ajuste de la densidad o resolución de la identidad [26, 27], el cuál emplea funciones de base auxiliar  $R$  y  $Q$  para la simplificación de las integrales de 4 centros a 3 centros, como a continuación se muestra:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) \approx \sum_{RQ} (\mu\nu|R)[G^{-1}]_{RQ}(Q|\lambda\sigma) \quad (\text{B.2})$$

$[G]_{PQ}$  corresponde a la métrica de Coulomb cuyos índices están dados en base auxiliar y  $(Q|\lambda\sigma)$  las integrales de tres centros que tienen la forma,

$$[G]_{RQ} = \int R(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} Q(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{B.3})$$

$$(Q|\lambda\sigma) = \int Q(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \lambda(\mathbf{r}_2) \sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{B.4})$$

$(\mu\nu|R)$  se obtiene usando  $(Q|\lambda\sigma)$  con los índices correspondientes.

---

Para una implementación más simplificada, la métrica de Coulomb se “divide en dos” para contraerlo junto a las integrales de tres centros en un tensor de tercer orden,

$$\widetilde{(R|\lambda\sigma)} = [G^{-\frac{1}{2}}]_{RQ}(Q|\lambda\sigma) \quad (\text{B.5})$$

y finalmente expresar la integral de repulsión electrónica aproximada mediante ajuste de la densidad cómo,

$$g_{\mu\nu\lambda\sigma}^{RI} = \widetilde{(\mu\nu|R)}\widetilde{(R|\lambda\sigma)} \quad (\text{B.6})$$

Las ERIs de esta forma pueden emplearse posteriormente para obtener las matrices  $J$  y  $K$  en la teoría que estamos trabajando, mediante una sustitución de  $g_{\mu\nu\lambda\sigma}$  por  $g_{\mu\nu\lambda\sigma}^{RI}$ .

# Energía de Hartree-Fock con Ajuste de la Densidad

---

La forma matricial del operador de Fock (3.18), escrita con los coeficientes de transformación de orbital atómico a orbital molecular ( $C$ ), tiene la siguiente forma

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a \sum_{\lambda\sigma}^{N/2 N_{bas}} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (C.1)$$

El producto de los coeficientes  $C$  se puede expresar de manera simplificada en una matriz de densidad total  $P$  dada por,

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_a^{N/2} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* \quad (C.2)$$

$H_{\mu\nu}^{core}$  incluye la energía cinética de los electrones y la atracción electrón-núcleo.

Las integrales de repulsión electrónicas de 4 centros involucradas son las matrices de Coulomb y de intercambio siguientes, respectivamente.

$$J[P_{\lambda\sigma}]_{\mu\nu} = \sum_{\mu\nu}^{N_{bas}} (\mu\nu|\lambda\sigma) P_{\lambda\sigma} \quad (C.3)$$

$$K[P_{\lambda\sigma}]_{\mu\nu} = \sum_{\mu\nu}^{N_{bas}} (\mu\lambda|\nu\sigma) P_{\lambda\sigma} \quad (C.4)$$

En estas ecuaciones podemos introducir la expresión de las integrales de 4 centro con ajuste de la densidad (B.6) [28]. El único procedimiento a realizar, es remplazar la expresión de 4 centros

---

por el producto de las integrales de 3 centros, e incluir la suma sobre las funciones de base auxiliares.

$$J[P_{\lambda\sigma}]_{\mu\nu}^{RI} = \sum_{\mu\nu}^{N_{bas}} \sum_Q^{N_{abas}} (\widetilde{\mu\nu|Q})(\widetilde{Q|\lambda\sigma}) P_{\lambda\sigma} \quad (C.5)$$

$$K[P_{\lambda\sigma}]_{\mu\nu}^{RI} = \sum_{\mu\nu}^{N_{bas}} \sum_Q^{N_{abas}} (\widetilde{\mu\lambda|Q})(\widetilde{Q|\nu\sigma}) P_{\lambda\sigma} \quad (C.6)$$

El beneficio es la disminución de tiempo y memoria RAM de cálculo, debido a que resolver integrales de 3 centros es mucho más sencillo que resolver integrales de 4 centros.

Finalmente al incluir estas expresiones en la matriz de Fock, queda expresada una matriz de Fock aproximada.

$$F_{\mu\nu}^{RI} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma}^{N_{bas}} \sum_Q^{N_{abas}} P_{\lambda\sigma} [2(\widetilde{\mu\nu|Q})(\widetilde{Q|\lambda\sigma}) - (\widetilde{\mu\lambda|Q})(\widetilde{Q|\nu\sigma})] \quad (C.7)$$

De esta forma identificamos que lo único que hacemos al pasar de una expresión sin ajuste de la densidad a una que sí lo incluye, es sustituir los términos de (B.6) en la ERI de 4 centros.

## Equivalencia entre el método de ajuste de la densidad y resolución de la identidad en la energía de Hartree-Fock

La energía electrónica de HF se puede obtener mediante la siguiente expresión empleando los coeficientes de ajuste  $\mathbf{x}$ , las cuales aparecen al calcular la densidad mediante una aproximación de funciones de base auxiliar [29],

$$E_{HF} = \sum_{\mu\nu}^{N_{bas}} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu}^{N_{bas}} \sum_R^{N_{abas}} P_{\mu\nu} (\mu\nu|R) \mathbf{x}_R - \frac{1}{2} \sum_{RQ}^{N_{abas}} \mathbf{x}_R \mathbf{x}_Q (P|Q) \quad (C.8)$$

en ésta expresión aparecen también los términos (B.3) y (B.4), descritos en el Apéndice anterior y  $\mathbf{P}$  corresponde a la matriz de densidad y  $\mathbf{H}$  el hamiltoniano del core.

En el método de ajuste de la densidad, los coeficientes de ajuste  $\mathbf{x}$  se obtienen mediante una ecuación inhomogénea

$$\mathbf{G}\mathbf{x} = \mathbf{J} \quad (\text{C.9})$$

donde  $\mathbf{G}$  es la métrica de Coulomb y  $J_R$  el vector de Coulomb, cuyos elementos están definidos de la siguiente manera,

$$G_{RQ} = (R|Q) \quad (\text{C.10})$$

$$J_R = \sum_{\mu\nu}^{N_{bas}} P_{\mu\nu}(\mu\nu|R) \quad (\text{C.11})$$

A modo de despeje de  $\mathbf{x}$  en (C.9), podemos obtener la definición de esta como a continuación se escribe,

$$\mathbf{x}_R = \sum_Q^{N_{abas}} G_{RQ}^{-1} J_Q = \sum_Q^{N_{abas}} \sum_{\mu\nu}^{N_{bas}} (R|Q)^{-1} (Q|\mu\nu) P_{\mu\nu} \quad (\text{C.12})$$

Sustituyendo la forma de (C.12) en (C.8), obtenemos la energía de HF con DF,

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \sum_{\mu\nu}^{N_{bas}} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{bas}} \sum_{RQ}^{N_{abas}} (\mu\nu|R)(R|Q)^{-1} (Q|\lambda\sigma) P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{bas}} \sum_{RQ}^{N_{abas}} (\mu\lambda|R)(R|Q)^{-1} (Q|\nu\sigma) P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Llevando a cabo la reducción presentada en el Apéndice B (B.5), expresamos la energía de SCF finalmente como,

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \sum_{\mu\nu}^{N_{bas}} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{bas}} \sum_R^{N_{abas}} (\widetilde{\mu\nu|R})(\widetilde{R|\lambda\sigma}) P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{bas}} \sum_R^{N_{abas}} (\widetilde{\mu\lambda|R})(\widetilde{R|\nu\sigma}) P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

La forma matemática de (C.14) con ajuste de la densidad es idéntica empleando el método de resolución de la identidad[30], es por eso que en algunos textos se maneja de manera indiscriminada. Por esa misma razón, en este trabajo hemos usamos el término DF como sinónimo para RI.

## Energía de MP2 con Ajuste de la Densidad

---

Siguiendo el mismo concepto aplicado en la matriz de Fock, podemos convertir las expresiones de energía de Moller-Plesset de segundo orden en su forma aproximada con ajuste de la densidad [31–34].

Debido a que las energías de Moller-Plesset de segundo orden implican la primera interacción con el espacio virtual para la corrección de la energía de Hartree-Fock, estas se pueden evaluar de dos maneras. La primera involucra interacciones con electrones con espines iguales y la segunda con espines opuestos.

La expresión de espines iguales involucra ambas matrices, la de Coulomb e intercambio, para dar la corrección de que los electrones con espines iguales no pueden estar en un mismo lugar en el espacio.

$$E_{0,ss}^{(2)} = \sum_{ij}^{N_{occ}} \sum_{ab}^{N_{virt}} \frac{(ia|jb)[(ia|jb) - (ib|ja)]}{\epsilon_i - \epsilon_a + \epsilon_j - \epsilon_b} \quad (\text{D.1})$$

La de espines opuestos, más sencilla, sólo incluye a la matriz de Coulomb puesto que las únicas interacciones que se mantienen son las de tipo electrostáticas.

$$E_{0,os}^{(2)} = \sum_{ij}^{N_{occ}} \sum_{ab}^{N_{virt}} \frac{(ia|jb)(ia|jb)}{\epsilon_i - \epsilon_a + \epsilon_j - \epsilon_b} \quad (\text{D.2})$$

Entonces, mediante la expresión de ERI de 4 centro con DF, aplicamos las matriz  $I_{ab}$  ( $J$ ) y  $I_{ba}$

(K).

$$I_{ab} = \sum_{ij}^{N_{occ}} (ia|jb) = \sum_{ij}^{N_{occ}} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{bas}} C_{\mu i} C_{\nu a} (\mu\nu|\lambda\sigma) C_{\lambda j} C_{\sigma b} \quad (D.3)$$

$$I_{ab} = \sum_{ij}^{N_{occ}} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{bas}} \sum_Q^{N_{abas}} C_{\mu i} C_{\nu a} (\widetilde{\mu\nu|Q})(\widetilde{Q|\lambda\sigma}) C_{\lambda j} C_{\sigma b} = \sum_{ij}^{N_{occ}} \sum_Q^{N_{abas}} (\widetilde{ia|Q})(\widetilde{Q|jb}) \quad (D.4)$$

$$I_{ba} = \sum_{ij}^{N_{occ}} (ib|ja) = \sum_{ij}^{N_{occ}} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{bas}} C_{\mu i} C_{\sigma b} (\mu\sigma|\lambda\nu) C_{\lambda j} C_{\nu a} \quad (D.5)$$

$$I_{ba} = \sum_{ij}^{N_{occ}} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{bas}} \sum_Q^{N_{abas}} C_{\mu i} C_{\sigma b} (\widetilde{\mu\sigma|Q})(\widetilde{Q|\lambda\nu}) C_{\lambda j} C_{\nu a} \quad (D.6)$$

Se concluye entonces que lo único que se realiza bajo la aproximación de ajuste de la densidad, es incluir la expresión (B.6) donde aparezcan integrales de 4 centros. Con esto, escribimos nuevamente las expresiones de energía, incluyendo ya las funciones de base auxiliar  $Q$ .

$$E_{0,ss}^{(2)} = \sum_{ij}^{N_{occ}} \sum_Q^{N_{abas}} \frac{(\widetilde{ia|Q})(\widetilde{Q|jb})[(\widetilde{ia|Q})(\widetilde{Q|jb}) - (\widetilde{ib|Q})(\widetilde{Q|ja})]}{\epsilon_i - \epsilon_a + \epsilon_j - \epsilon_b} \quad (D.7)$$

$$E_{0,os}^{(2)} = \sum_{ij}^{N_{occ}} \sum_Q^{N_{abas}} \frac{(\widetilde{ia|Q})(\widetilde{Q|jb})(\widetilde{ia|Q})(\widetilde{Q|jb})}{\epsilon_i - \epsilon_a + \epsilon_j - \epsilon_b} \quad (D.8)$$

# Bibliografía

---

- [1] Ira N. Levine. *Química Cuántica*. Prentice Hall, 2001. [2](#)
- [2] Eugene S. Kryachko and Eduardo V. Ludena. *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems*. Kluwer Academic Publishers, 1990. [2](#)
- [3] M. Piris and *et. al.* Comprehensive benchmarking of density matrix functional approximations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:24029, 2017. [4](#)
- [4] M. Piris. Homolytic molecular dissociation in natural orbital functional theory article. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:20129, 2011. [4](#)
- [5] M. Piris. A natural orbital functional for multiconfigurational states. *Int. J. Quantum Chem.*, 113:620, 2013.
- [6] J. M. Ugalde F. Ruipérez, M. Piris and J. M. Matxain. The natural orbital functional theory of the bonding in  $cr_2$ ,  $mo_2$  and  $w_2$ . *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 15 : 2055, 2013. [4](#)
- [7] R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, 2001. [9](#)
- [8] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996. [9](#), [12](#)
- [9] David A. Mazziotti. Structure of fermionic density matrices: Complete n-representability conditions. *Phys. Rev. Lett.*, 108:263002, 2012. [12](#)
- [10] Darwin W. Smith. N-representability problem for fermion density matrices. ii. the first-order density matrix with n even. *Phys. Rev.*, 147:896, 1966. [12](#)

- 
- [11] P. Löwdin and H. Shull. Natural orbitals in the quantum theory of two-electron systems. *Phys. Rev.*, 101:1730, 1956. [13](#)
- [12] M. Piris. A natural orbital functional based on an explicit approach of the two-electron cumulant. *Int. J. Quantum Chem.*, 113:620, 2013. [13](#)
- [13] M. Piris. Bounds on the pnof5 natural geminal occupation numbers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1003:123, 2013. [13](#)
- [14] M. Piris. Interpair electron correlation by second-order perturbative corrections to pnof5. *J. Chem Phys.*, 139:064111, 2013. [14](#)
- [15] M. Piris. A new approach for the two-electron cumulant in natural orbital functional theory. *Int. J. Quantum Chem.*, 106:1093, 2006. [14](#)
- [16] D. Sirianni D. Smith, L. Burns and *et. al.* Psi4numpy: An interactive quantum chemistry programming environment for reference implementations and rapid development. *J. Chem. Theory Comput.*, 14:3504, 2018. [17](#)
- [17] Russell D. Johnson III. Nist computational chemistry comparison and benchmark database. *NIST Standard Reference Database Number 101*, 2018. [21](#)
- [18] X. Lopez M. Piris and J. M. Ugalde. Dispersion interactions within the piris natural orbital functional theory: The helium dimer. *J. Chem Phys.*, 126:214103, 2007. [26](#)
- [19] X. Lopez M. Piris, J. M. Matxain and J. M. Ugalde. Communications: Accurate description of atoms and molecules by natural orbital functional theory. *J. Chem Phys.*, 132:031103, 2010.
- [20] X. Lopez M. Piris, J. M. Matxain and J. M. Ugalde. Communication: The role of the positivity -representability conditions in natural orbital functional theory. *J. Chem Phys.*, 133:111101, 2010.
- [21] X. Lopez M. Piris, J. M. Matxain and J. M. Ugalde. The one-electron picture in the piris natural orbital functional 5 (pnof5). *Theor Chem Acc*, 132:1298, 2013.
- [22] J. M. Matxain M. Piris and X. Lopez. The intrapair electron correlation in natural orbital functional theory. *J. Chem Phys.*, 139:234109, 2013.

- 
- [23] M. Piris. Interacting pairs in natural orbital functional theory. *J. Chem Phys.*, 141:044107, 2014.
- [24] M. Piris. Global method for electron correlation. *Phys. Rev. Lett.*, 119:063002, 2017. [26](#)
- [25] G. G. N. Angilella and C. Amovilli. *Many-body Approaches at Different Scales*. Springer, 2018. [29](#)
- [26] J. Almløf O. Vahtras. Integral approximations for lcao-scf calculations. *J. Chem. Theory Comput.*, 213:514, 1993. [32](#)
- [27] Simen Sommerfelt Reine Lukas Nico Wirz and Thomas Bondo Pedersen. On resolution-of-the-identity electron repulsion integral approximations and variational stability. *J. Chem. Theory Comput.*, 13:4897, 2017. [32](#)
- [28] F. Weigend. A fully direct ri-hf algorithm: Implementation, optimized auxiliary basis sets, demonstration of accuracy and efficient. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:4285, 2002. [34](#)
- [29] Roberto Flores-Moreno and Andreas M. Köster. Auxiliary density perturbation theory. *J. Chem. Theory Comput.*, 128:134105, 2008. [35](#)
- [30] Frederick R. Manby Hans-Joachim Werner and Peter J. Knowles. Fast linear scaling second-order møller-plesset perturbation theory „mp2... using local and density fitting approximations. *J. Chem. Theory Comput.*, 118:8149, 2003. [36](#)
- [31] Yousung Jung Robert A. DiStasio Jr. and Martin Head-Gordon. A resolution-of-the-identity implementation of the local triatomics-in-molecules model for second-order møller-plesset perturbation theory with application to alanine tetrapeptide conformational energies robert. *J. Chem. Theory Comput.*, 1:862, 2005. [37](#)
- [32] Achintya K. Dutt Dinesh Kumara and Prashant U. Manohar. Resolution of the identity and cholesky representation of eom-mp2 approximation: Implementation, accuracy and efficienc. *J. Chem. Sci. Vol.*, 129:1611, 2017.
- [33] Luis A. Martínez M. *Algoritmo Optimizado para Unidades de Procesamiento Gráfico en la Evaluación de Energía de MP2 en la Aproximación de la Resolución de la Indentidad*. Tesis. UNAM, 2015.

- [34] Tyler Y. Takeshita and *et. al.* Stochastic formulation of the resolution of identity: Application to second order møllerplesset perturbation theory. *J. Chem. Theory Comput.*, 13:4605, 2017.

37