



I Escuela Internacional de Catálisis
Armenia, Quindío, Colombia
Universidad del Quindío

Taller de ADF: Cálculo de la estructura electrónica de materiales

Dr. Enrique Poulain García
Julio César González Torres

Notas del Dr. Óscar Olvera Neria



Casa abierta al tiempo
Universidad Autónoma Metropolitana

¿Para qué hacer cálculos?

1. ¿Dónde se encuentran los electrones?
2. ¿Dónde se encuentran los núcleos?



Cálculos de Estructura Electrónica

Hamiltoniano

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

M núcleos

N electrones

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

Energía
cinética
electrones



Energía
cinética
núcleos



Energía
potencial
Electrón-
núcleo



Energía
potencial
Electrón-
electrón



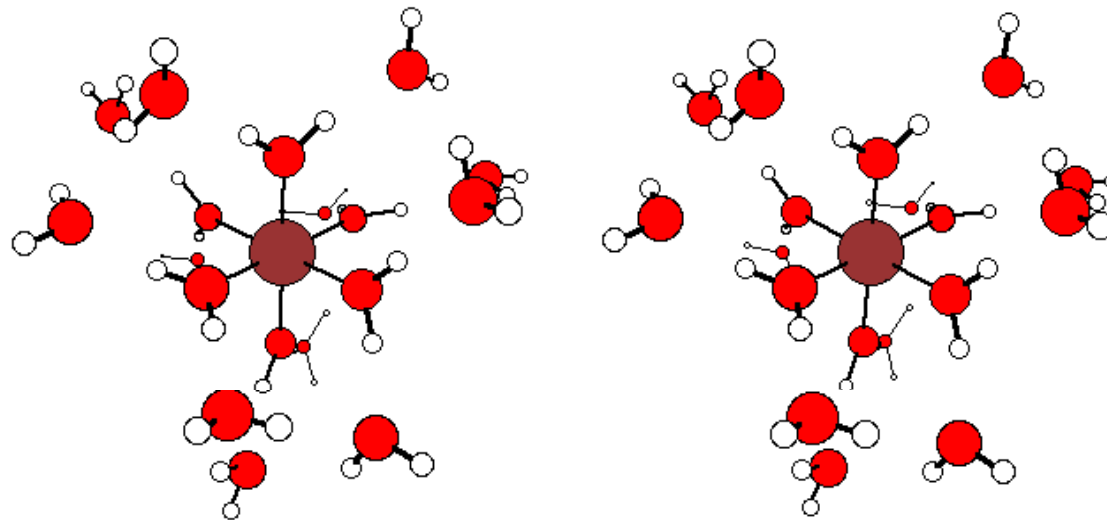
Energía
potencial
núcleo-
núcleo



-----Atractivo-----Repulsivo-----

Aproximación Born-Oppenheimer

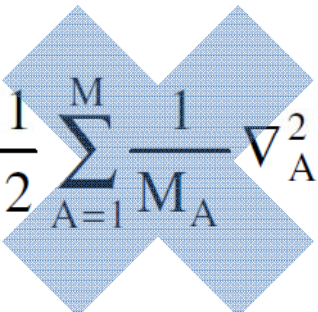
$[\text{FeIII}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en solución. Strech simétrico Fe-O



$$\left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \right| \gg \left| -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \right|$$

Hamiltoniano electrónico

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



**Energía
cinética
núcleos**

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{V}_{\text{ee}}$$

Pero hay un problema...

El número de variables crece rápidamente con el tamaño del sistema:

Para 1 molécula de agua H_2O , se tienen 10 electrones, 3 núcleos

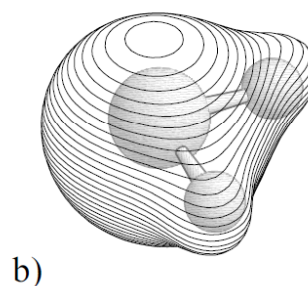
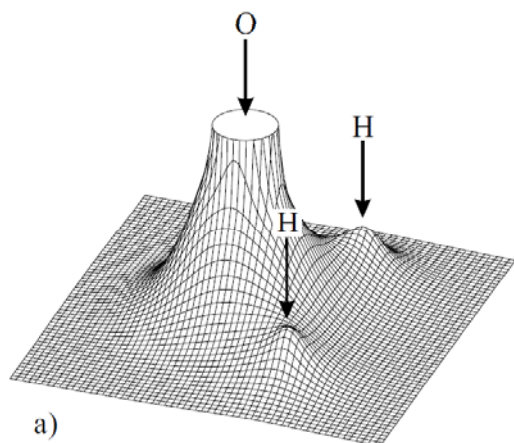
Variables: $10(3) + 3(3) = 39$ variables.

Entonces $\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ sería una función de 39 variables . **¡Demasiada información!** Para obtener solo la energía.

Densidad Electrónica como variable fundamental

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$$

Probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro del elemento de volumen dr mientras los demás N-1 electrones tienen posición y espín arbitrario.



Representación de la densidad electrónica, $\rho(r)$, del agua. a) Proyección de la densidad electrónica en el plano. b) Forma molecular tridimensional representada por una densidad electrónica constante (0.001 u.a.).

La densidad electrónica te dice todo:

- En los punto más altos, te dice donde están los núcleos.

$$-\frac{Z_A}{r_{iA}} \quad r_{iA} \rightarrow 0$$

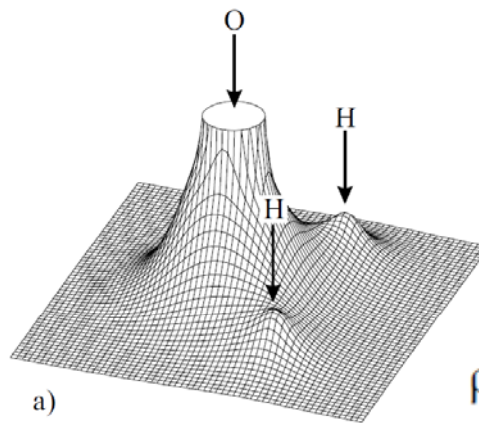
- El gradiente de la densidad en un núcleo, te dice de qué núcleo se trata.

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0$$

- La integral de la densidad electrónica está relacionada con el número de electrones.

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_i = N$$

$$\rho(\vec{r}) \propto \exp[-2\sqrt{2I} |\vec{r}|]$$



$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$$

a)

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

En DFT, el problema es reformulado de manera distinta, tanto filosófica como computacionalmente.

Teorema de Hohenberg-Kohn (1964), demostrado por reducción al absurdo:

“The external potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ is (to within a constant) a unique functional of $\rho(\mathbf{r})$; since, in turn $V_{ext}(\mathbf{r})$ fixes H we see that the full many particle ground state is a unique functional of $\rho(\mathbf{r})$ ”. De

En otras palabras, el potencial externo es una funcional de la densidad electrónica.

$$\rho_0 \Rightarrow V_{ext} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0$$

$\{N, Z_A, R_A\}$

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

En otras palabras, el potencial externo es una funcional de la densidad electrónica.

$$\rho_0 \Rightarrow V_{\text{ext}} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0$$

$\{N, Z_A, R_A\}$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}}$$

El potencial externo, lo generan los núcleos atómicos.

La densidad (una observable en el espacio 3D) es usada para describir la complicada física que se presenta entre los electrones.

Premio Nobel de Química 1998



Walter Kohn (Lectura de Nobel):

“La teoría de funcionales de la densidad ha sido muy útil para sistemas de muchos electrones, donde los métodos de función de onda encuentran el muro exponencial”.

La energía es una funcional de la densidad electrónica

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0]$$

Si se separa la energía potencial electrón-electrón y electrón-núcleo, tenemos:

$$E_0[\rho_0] = \underbrace{\int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r}}_{\text{system dependent}} + \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{\text{universally valid}}$$

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0]$$

F_{HK} = Funcional de
Hohenberg y Kohn

Santo grial de la teoría de funcionales de la densidad: Funcional de Hohenberg y Kohn

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] = \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} \right| \Psi \right\rangle$$

Si se conoce esta funcional, se resuelve la ecuación de Schrödinger no de manera aproximada, sino **¡EXACTA!**

... pero no se tiene idea de la forma funcional de F_{HK}
... pero se puede aproximar con cuidadito...

Aproximaciones...

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0]$$

Si se separa la energía potencial electrón-electrón y electrón-núcleo, tenemos:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho].$$

**Término
cuántico**

Término clásico

$$E[\rho] = E_{Ne}[\rho] + T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho]$$

desconocido

Aproximación de Hohenberg y Kohn (1965)

Sabemos que:

$$E[\rho] = E_{Ne}[\rho] + T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho]$$

$$E[\rho] = E_{Ne}[\rho] + F[\rho]$$

Con:

$$F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho]$$

Pero como obtener una expresión de $T[\rho]$?

Sistema de referencia de electrones no interactuantes

Cálculo de la Energía como función de la densidad electrónica

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho]$$

Lo único desconocido

Escalera de Jacob

$$E_{xc}^{TPSSh} = a E_x^{\text{exact}} + (1 - a) E_x^{TPSS} + E_c^{TPSS}$$

$$E_{xc}^{ACM0} = E_{xc}^{GGA} + \frac{1}{4} (E_x^{HF} - E_x^{GGA})$$

$$E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3 r n \epsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}),$$

$$\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occup}} \frac{1}{2} |\nabla \psi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2$$

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3 r f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}).$$

$$E_{XC}^{LSD}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3 r n \epsilon_{XC}^{\text{unif}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}),$$

Meta Híbrida
TPSSh

Híbrida
PBE0

metaGGA
Tao-Perdew-Scuseria
Staroverov (TPSS)

GGA
Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

LSDA
Vosko-Wilk-Nusair
(VWN)

Table 1. Performance, in Terms of Mean Absolute Errors (MAE) of a Wide Range of Functionals on Thermochemistry (G3 set¹⁵⁰), Barriers (HTBH42¹⁶¹ and NHTB38¹⁵¹), Geometries (T96¹⁵⁹), Hydrogen Bonding¹⁵² and Polarizabilities¹⁷⁸ all Evaluated Post-B3LYP and Post-PBE (see the text)

functional	post-B3LYP					post-PBE				
	G3 (kcal/mol)	barriers- (kcal/mol)	T96 (a_0)	H bond- (kcal/mol)	α_{iso} (au)	G3 (kcal/mol)	barriers- (kcal/mol)	T96 (a_0)	H bond- (kcal/mol)	α_{iso} (au)
LDA	72.24	14.36	0.0107	3.02	0.78	73.08	14.95	0.0114	3.19	0.83
GGA and Meta-GGA Functionals										
BLYP	6.64	7.37	0.0205	1.46	0.79	6.77	7.58	0.0216	1.49	0.83
PBE	15.99	8.29	0.0148	1.24	0.63	16.22	8.58	0.0157	1.32	0.66
TPSS	7.85	8.03	0.0123	1.16	0.44	8.04	8.01	0.0131	1.20	0.43
M06-L	5.87	3.82	0.0056	0.58	0.40	7.67	3.72	0.0060	0.60	0.33
Hybrid Functionals										
TPSSh	6.03	6.45	0.0082	0.98	0.30	6.05	6.19	0.0090	0.97	0.27
B3LYP	4.28	4.50	0.0097	1.01	0.37	4.38	4.22	0.0106	0.98	0.36
PBE0	6.37	4.11	0.0089	0.76	0.21	6.23	3.76	0.0096	0.71	0.19
M06	4.78	2.03	0.0088	0.47	0.39	5.48	1.79	0.0093	0.48	0.33
M06-2X	3.34	1.37	0.0110	0.34	0.35	3.67	1.59	0.0123	0.60	0.34
M06-HF	6.26	3.14	0.0167	0.88	0.73	8.13	4.23	0.0185	1.57	0.74
HF	132.38	15.12	0.0277	3.15	1.01	134.36	17.78	0.0307	4.11	1.03
HSE	4.37	3.43	0.0082	0.77	0.21	4.50	3.09	0.0093	0.77	0.19