



I Escuela Internacional de Catálisis. Catálisis Computacional.

Enrique Poulain García

Julio César González Torres

Área de Física Atómica Molecular Aplicada (FAMA)

Ciencias Básicas e Ingeniería (CBI)

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco (UAM-A), México D.F.

MÉXICO





TEORÍA DE LAS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD (DFT) PRIMERA PARTE

ANTECEDENTES

Presenta: Dr. Enrique Gabriel Poulain García

Biografía DFT

www.fismol.org

- 1920 Li. Thomas y E. Fermi calcularon la energía de un átomo. $E_{\text{cinética}} + \text{interacciones núcleo-electrón} + \text{electrón-electrón}$ en términos de densidad electrónica.
- 1928 Dirac añade una funcional de energía de intercambio. La teoría resulta imprecisa para muchas aplicaciones.
- 1964 Primer teorema de Hohenberg-Kohn: Prueba de la existencia: “El potencial externo $V_{\text{ext}}(r)$ es una funcional única de $\rho(r)$; puesto que $V_{\text{ext}}(r)$ determina a H , entonces el estado fundamental de un sistema de muchas partículas es una funcional única de $\rho(r)$ ”

$$\rho(r) \rightarrow V_{\text{ext}}(r) \rightarrow H \rightarrow E \Rightarrow E[\rho(r)]$$

Hohenberg, p., Kohn, W., 1964, “Inhomogeneous Electron Gas”, Phys. Rev., 136, B864.

■ 1964 Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn: principio Variacional

$$■ F_{HK} = T[\rho] + E_{ee}[\rho]$$

- El teorema establece que $F_{HK}[\rho]$, la funcional que genera la energía del estado fundamental del sistema, genera la energía más baja si y sólo si la densidad usada es la densidad del estado fundamental, ρ_0 .

$$E[\rho(r)] = E_0 \iff \rho(r) = \rho_0(r) \iff \rho_0(r) = \text{Exacta}$$

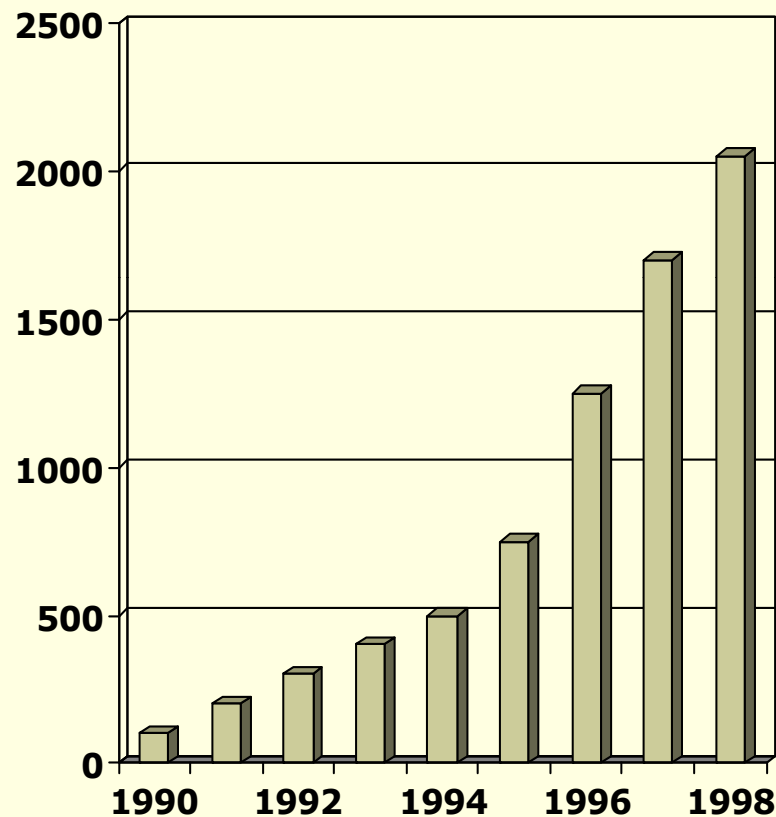
1965 Kohn y Sham: A partir de la teoría del funcional de la densidad escriben una ecuación autoconsistente para orbitales de una partícula y se obtiene la densidad

Kohn, W. Sham., L.J., "Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation effects", Phys. Rev., 140, A1133.

Publicaciones con DFT

www.fismol.org

- 1970 DFT es muy popular para cálculos de Física de Estado Sólido.
- 1994 Gaussian (Programa de cálculos Estructura electrónica) implementa DFT. Gaussian es (fue?) el programa más usado a nivel mundial para cálculos moleculares.
- 1998 **The Nobel Foundation:** *El Premio Nobel en Química fue dividido igualmente entre Walter Kohn “por sus desarrollos de la teoría de la funcional de la densidad” y John A. Pople “por sus desarrollos de los métodos computacionales en química cuántica”*



Cálculos de Estructura Electrónica para Superficies

www.fismol.org

Cálculos Moleculares

- La superficie se modela mediante cúmulos o cluster, que representa el sitio de interés, y dado que la actividad catalítica es un proceso local, se acepta como válido.
- Se utilizan niveles de teoría como HF (N^4), MP (N^5), CI, MCSCF, CASPT2, CIPSI, (N^7), DFT (N^4).
- En que N^x =Escalamiento según el tamaño de la base N.
- Sólo pueden calcularse unos cuantos átomos pues requiere un esfuerzo computacional importante.
- Se utilizan programas como GAMESS, GAUSSIAN, NWCHEM, MOLCAS, CIPSI

Cálculos de Estado Sólido

- Se aprovecha la periodicidad de la estructura cristalina, por lo cual es necesario conocer la simetría o grupo espacial al que pertenece el sólido y los parámetros de red.
- La celda unitaria se extiende hasta generar una superficie de una o varias capas.
- Se utilizan Métodos DFT con tratamiento relativista de los electrones de valencia.
- Se determinan las estructuras de bandas, Densidad de Estados, Energía de Fermi, superficies de Fermi, Espectro de difracción de RX, Propiedades ópticas y magnéticas, Optimización de los parámetros de red.
- Se usan programas como WIEN2K, CRYSTAL, VASP.



Química Cuántica Elemental

www.fismol.org

Se requiere resolver la Ecuación de Schrödinger para un sistema de N electrones y M núcleos.

$$\hat{H}\Psi i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E i \Psi i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$$

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

Aproximación de Born-Oppenheimer

www.fismol.org

- La ecuación de Schrödinger puede ser simplificada si se toma en cuenta las diferencias en masa entre núcleos y electrones. El núcleo se mueve mucho más lento que los electrones y por lo tanto podemos considerar que los electrones se mueven en el campo de los núcleos fijos; es decir, la energía de los núcleos es cero y la energía potencial debido a la repulsión Núcleo-Núcleo es una constante.

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

Energía de un sistema con N electrones y M Núcleos

www.fismol.org

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

$$\hat{H}_{elec} \hat{\Psi}_{elect} = E_{elec} \hat{\Psi}_{elect}$$

$$E_{Tot} = E_{elec} + E_{nuc}$$

$$\{N, R_A, Z_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_o \Rightarrow E_o$$

$$E_o = E[N, V_{ext}]$$

Aproximación de Hartree-Fock

www.fismol.org

- La función de onda del sistema es aproximada mediante un producto de Funciones espinorbitales antisimétricas que cumplen con el principio de exclusión de Pauli.

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_1(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_2(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_1(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2)\cdots\chi_N(\vec{x}_N)\}$$

- En donde las funciones espin-orbitales están compuestas de una parte espacial y otra que depende del espín.

$$\chi_i(\vec{x}_i) = \phi(\vec{r})\sigma(s)$$

$$\sigma = \alpha, \beta$$

Operador de Fock

www.fismol.org

- En la Aproximación de HF la Energía de cada orbital puede determinarse como sigue:

$$\hat{f}_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i$$

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}$$

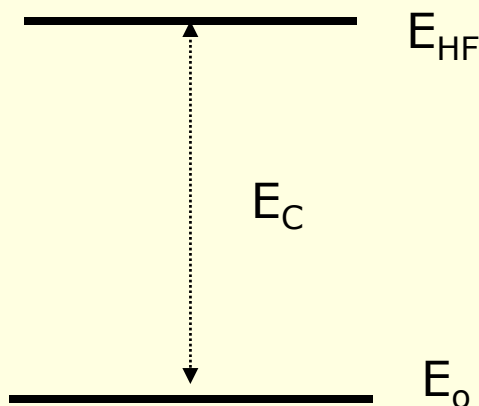
$$V_{HF}(\vec{x}_1) = \sum_j^N (J_j(\vec{x}_1) - K_j(\vec{x}_1))$$

Correlación electrónica

www.fismol.org

- La Diferencia entre la energía no relativista y la Calculada por Hartree Fock Se conoce como Energía de Correlación.

$$E_C = E_0 - E_{HF}$$



Correlación de Fermi y Correlación de Coulomb

www.fismol.org

- **Correlación de intercambio** o de Fermi: Esta correlación no tiene que ver con la carga de los electrones sino con el spin, debido al Principio de Exclusión de Pauli. Dos electrones con el mismo spin no pueden acercarse (**se repelen**) pues están correlacionados, pero cuando los electrones tienen diferente spin la interacción no se toma en cuenta. HF sólo toma en cuenta parte de la correlación por spin.
- La correlación de Coulomb se debe a las repulsiones electrostáticas que experimentan los electrones debido a la carga, la cual se manifiesta a través del término $1/r$ en el Hamiltoniano, lo cual impide que dos electrones se **acerquen** demasiado uno al otro. Este efecto es independiente del spin. Es lo que comúnmente se le conoce como **correlación electrónica**. HF no toma en cuenta la correlación electrónica pues al utilizar un potencial V_{HF} ignora estas repulsiones.

Densidad Electrónica

www.fismol.org

- Es la integral múltiple sobre todas las coordenadas de spin de todos los electrones, excepto sobre una de las coordenadas espaciales.

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

$$\rho(\vec{r}_1 \rightarrow \infty) = 0$$

$$\int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N$$

- $\rho(r)$ determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro del elemento de volumen dr_1 con spin arbitrario mientras que los otros N-1 electrones con spin y posición arbitraria se encuentran en cualquier otra parte.

Densidad de par Electrónico

www.fismol.org

- El concepto de densidad electrónica, proporciona una respuesta a la pregunta: ¿Qué tan probable es encontrar un electrón con spin arbitrario dentro de un elemento de volumen particular, mientras que todos los otros electrones pueden estar en cualquier parte?
- Ahora preguntamos por la probabilidad de encontrar dos electrones dentro de dos elementos de volumen dr_1 y dr_2 con spin σ_1 y σ_2 , mientras que los restantes $N-2$ tienen posición y spin arbitrario.

$$\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N(N-1) \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_3 \cdots d\vec{x}_N$$

Teoría de Funcionales de la Densidad

www.fismol.org

Es posible determinar la energía de un sistema molecular a través de la funcional de la densidad de manera única.

$$\rho_o \Rightarrow \{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_o \Rightarrow E_o$$

Pasamos de un problema de $3N$ (Ψ) variables a un problema de 3 variables (r).



Determinación de la Energía

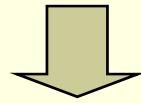
www.fismol.org

- La Energía Electrónica es una Funcional de la densidad electrónica:

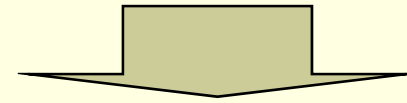
$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0]$$

$$E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r}$$

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]$$



Dependiente
del sistema



Independiente
del sistema

La Funcional de Hohenberg-Kohn

- En este punto se puede introducir para la parte independiente del sistema una nueva cantidad llamada la Funcional F_{HK}

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

$$F_{HF}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]$$

$$E_{ee}[\rho_0] = J[\rho_0] + E_{ncl}[\rho_0]$$

La Energía de Correlación intercambio

www.fismol.org

- La energía de correlación-intercambio E_{XC} resulta al replantear F_{HK} para un sistema no interactuante de partículas:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})]$$

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] \equiv (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho(\vec{r})]) = T[\rho] + E_{ncl}[\rho]$$



Funcionales para determinar E_{xc}

www.fismol.org

- Existen en literatura una gran cantidad de Funcionales de Correlación y Otras Funcionales de intercambio, en tres versiones:
 1. Considerando que la densidad electrónica es constante a través del sistema: Local Density Aproximation (LDA)
 2. Considerando que la densidad electrónica varía con la posición: Generalized Gradient Aproximation (GGA)
 3. Funcionales Híbridas que determinan la E_{xc} , de la siguiente manera, por ejemplo B3LYP:

$$E_{xc} = E_x^{exacta} + E_c^{KS}$$

TEORÍA DE LAS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

www.fismol.org

SEGUNDA PARTE

ENERGÍA DE INTERCAMBIO-CORRELACIÓN

Presenta: Dr. Enrique Gabriel Poulain García



Energía de Correlación-intercambio

www.fismol.org

- La energía en la Teoría de las Funcionales de la Densidad puede obtenerse a partir de la siguiente expresión:

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

Donde: $T[\rho]$ = Energía cinética del sistema
 $E_{Ne}[\rho]$ = Energía de interacción entre Núcleos y electrones.
 $E_{ee}[\rho]$ = Energía de interacción entre electrones.

$$= \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r}$$

Por lo cual queda:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})]$$

www.fismol.org

Si hacemos que:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})]$$

Donde F_{HK} se le conoce como funcional de Hohenberg-Kohn e incluye la energía cinética y las interacciones electrón-electrón.

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

Veamos como podemos obtener la funcional F_{HK} :

- E_{ee} = Energía de interacción electrón-electrón, lo que da lugar a las repulsiones electrostáticas representadas por el potencial de Coulomb $T[\rho]$ y a las interacciones no clásicas:

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

Donde $E_{\text{ncl}}[\rho]$ representa las interacciones no clásicas debido a la naturaleza de los electrones. Esta cantidad incluye los siguientes efectos:

1. Corrección debida a la autointeracción.
2. Correlación dinámica (Coulomb), debido al movimiento instantáneo de los electrones.
3. Correlación debido al spin del electrón o correlación de intercambio.

NO SE CONOCE LA RELACIÓN FUNCIONAL PARA $E_{\text{ncl}}[\rho]$

- **ENERGÍA CINÉTICA.** Es evidente la complejidad de obtener la energía cinética a partir de la densidad electrónica, por lo cual no se conoce la forma explícita para $T[\rho]$.

El modelo de Thomas-Fermi propone la siguiente relación para $T[\rho]$:

$$T[\rho(\vec{r})] = \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r}$$

Pero el modelo falla miserablemente para describir enlaces químicos y se debe sobre todo a la forma tan simple de $T[\rho]$. Por lo tanto, se tomó otro camino para determinar $T[\rho]$.

SE TOMA DE REFERENCIA UN SISTEMA NO INTERACTUANTE DE ELECTRONES

Sistema de Electrones no interactuantes

www.fismol.org

Tal sistema está constituido por fermiones no cargados y por tanto no experimentan interacciones del tipo de Coulomb, pero que se mueven en un potencial efectivo V_{HF} , para tal sistema, la energía cinética puede determinarse como sigue:

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle$$

Esta expresión resulta del modelo de Hartree-Fock y nos permite determinar la principal porción de la energía cinética.

Los spin-orbitales, deben de cumplir la siguiente condición:

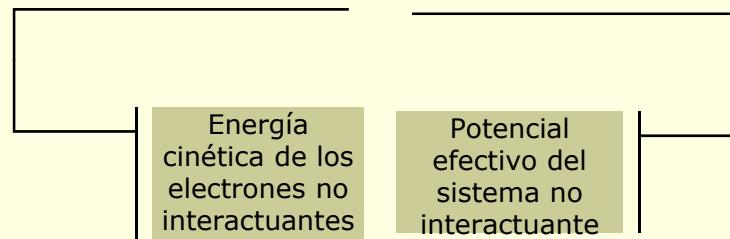
$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} \langle \Phi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Phi_{SD} \rangle$$

ii La Función de Onda exacta de un sistema no interactuante es un Determinante de Slater!!

www.fismol.org

Generamos un Hamiltoniano para este sistema de referencia:

$$H_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_s(\vec{r}_i)$$



Podemos obtener una función de onda para este sistema no interactuante a partir de un determinante de Slater:

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \varphi_1(\vec{x}_1) \varphi_2(\vec{x}_2) \dots \varphi_N(\vec{x}_N) \right\rangle$$

φ_i = Orbitales de Kohn - Sham

Operador de Kohn-Sham f^{KS}

www.fismol.org

Se forma el operador de Kohn-Sham f^{KS} :

$$\rho_s = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_o(\vec{r})$$

El sistema ficticio debe cumplir que:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r})$$

Por lo cual se elige $V_s(r)$ de tal manera que se cumpla la condición anterior. Por lo tanto:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle$$

La energía cinética de un sistema no interactuante con la misma densidad electrónica que el sistema interactuante $\rho_s = \rho_o$.

Es obvio que $T[\rho] \neq T_s[\rho]$ $T_s \leq T$ ya que en el sistema real, los electrones se moverán de una manera más compleja que en el sistema de referencia usado.

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

Ahora queda como:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Donde E_{xc} es llamada la energía de Intermcambio-Correlación. Igualando las ecuaciones anteriores:

$$\underline{T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho]} = \underline{T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]}$$

Energía de Correlación E_{xc}

www.fismol.org

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + E_{ncl}[\rho]$$

$$E_{xc}[\rho] \equiv T_c[\rho] + E_{ncl}[\rho]$$

NO EXISTE UNA FORMA FUNCIONAL EXPLÍCITA PARA E_{xc}
 ENTRE MEJOR SEA $E_{xc}[\rho]$ MEJOR SERÁ $E_0[\rho]$.

Ahora la energía queda como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{Ne}[\rho]$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] + \int V_{Ne} \rho[\vec{r}] d\vec{r}$$

Para determinar $T_s[\rho]$ se requiere introducir el:
SISTEMA DE REFERENCIA NO INTERACTUANTE

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 +$$

$$E_{xc}[\rho] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1$$

Se aplica el principio variacional y nos preguntamos:
 ¿Qué condiciones deben cumplir los orbitales $\{\varphi_i\}$ para
 minimizar la energía bajo la restricción $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$?

Resultando:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

Donde ahora tenemos ecuaciones de una partícula y si lo comparamos con el sistema de referencia

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r})$$

$$V_s(\vec{r}) \equiv V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

Se proponen
{ φ_i } de inicio

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

www.fismol.org

{ φ_i }

Forma Explícita desconocida

$$V_s(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

$V_s(r)$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

$$\rho_s = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_o(\vec{r})$$

{ φ_i } que minimiza la Energía

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1$$

**APROXIMACIÓN DE
KOHN-SHAM**

El potencial debido a la Energía de intercambio-Correlación está definido como:

$$V_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$$

SI CONOCIÉRAMOS LA FORMA EXACTA DE E_{xc} Y POR LO TANTO DE V_{xc} , EL FORMALISMO DE KOHN-SHAM PRODUCIRÍA LA ENERGÍA EXACTA

Uno de los objetivos de DFT moderna es encontrar mejores aproximaciones de E_{xc}

FUNCIONALES DE INTERCAMBIO-CORRELACIÓN APROXIMADAS

www.fismol.org

!La calidad de la energía calculada depende de la calidad de la relación funcional de E_{xc} elegida!

- En DFT no existe un método sistemático para mejorar E_{xc} lo que representa una de las principales desventajas del método.
- En química cuántica convencional existe una guía para mejorar la energía , ya sea aumentando las funciones de base, las configuraciones, lo que resulta en una energía más negativa.

**UNA GUÍA DE ESTA NATURALEZA NO EXISTE EN DFT,
DEBIDO A QUE LA FORMA DE E_{xc} ES UN COMPLETO
MISTERIO POR TANTO SE HACE MEDIANTE PRUEBA Y
ERROR**

EXACTITUD QUÍMICA

www.fismol.org

- La manera de medir la exactitud de la funcional es su capacidad para reproducir los datos termoquímicos de 50 energías de atomización de moléculas pequeñas que contienen elementos del grupo principal conocidas como G2 (Curtiss, 1991).
- El objetivo es un error promedio absoluto de 0.1 eV ó 2 kcal/mol (La llamada exactitud química)



LOCAL DENSITY APROXIMATION (LDA) Y LOCAL SPIN-DENSITY APROXIMATION (LSDA)

Uniform Electron Gas=Homogeneous Electron Gas

Los electrones se mueven sobre una distribución de carga positiva tal que el sistema es eléctricamente neutro. El Número de electrones y el volumen del gas V se considera que tienden al infinito, mientras que la densidad electrónica permanece finita y constante en todas partes.

$$\left. \begin{array}{l} N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \end{array} \right\} \frac{N}{V} = \rho$$



Físicamente se trata de un metal idealizado representado por un cristal perfecto de electrones de valencia y cores positivos, donde estos últimos están distribuidos de manera uniforme, como por ejemplo el átomo de sodio.



Este modelo no es una buena representación para átomos y moléculas donde la densidad electrónica varía bastante con la posición.

¿POR QUÉ EL GAS HOMOGÉNEO DE ELECTRONES OCUPA UN LUGAR PROMINENTE EN DFT?

Porque es el único sistema para el cual se conoce la forma exacta de la funcional de Energía de intercambio.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}$$

www.fismol.org

- $\varepsilon_{XC}(\rho)$ = Energía de intercambio-correlación por partícula para un gas homogéneo de electrones de densidad $\rho(r)$. Esta energía por partícula es ponderada por la probabilidad de localizar un electrón en esta posición en el espacio.

$\varepsilon_{XC}(\rho)$ puede ser dividida en dos partes:

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r}))$$

La parte de intercambio fue derivada por Bloch y Dirac a finales de 1920.

$$\varepsilon_X(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}}$$

No existe una forma explícita para ε_C .

Existen simulaciones numéricas de Monte Carlo cuánticas muy exactas para el gas homogéneo de electrones realizadas por Ceperly y Alder, 1980.

Sobre la base de estos resultados varios autores han representado expresiones analíticas de ϵ_c basados sobre sofisticados esquemas de interpolación.

Las expresiones analíticas para ϵ_c más ampliamente usadas son las desarrolladas por Vosko, Wilk y Nusair, 1980 (VWN) y las más recientes y probablemente más usadas están dadas por Perdew y Wang, 1992.

VWN {
Random Phase Aproximation
VWN5 Obtenida a partir de los resultados de Ceperly y Alder

LOCAL SPIN-DENSITY APROXIMATION (LSDA)

www.fismol.org

Cuando se tiene un número impar de electrones se puede hacer lo siguiente:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\alpha}(\vec{r}) + \rho_{\beta}(\vec{r})$$

Considerando lo siguiente:

- Desde un punto de vista estrictamente teórico, $\rho(r)$ no depende del spin.
- Incluir electrones con diferente spin (α y β) le da flexibilidad, agrega un grado de libertad.
- Cuando se tienen sistemas de capa abierta las funcionales con dos densidades de spin producen resultados más exactos.
- Si se extiende la LDA para incluir el spin de manera explícita se llega a LSDA.

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_{\alpha} + \rho_{\beta}] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho_{\alpha}(\vec{r}), \rho_{\beta}(\vec{r})) d\vec{r}$$

- Cuando $\rho_{\alpha}(r) = \rho_{\beta}(r) = \frac{1}{2} \rho(r)$ se tiene el caso de spin compensado. Cuando las densidades de spin son diferentes $\rho_{\alpha}(r) \neq \rho_{\beta}(r)$ Se tiene el caso de spin polarizado y el grado de polarización es medido frecuentemente a través del parámetro de spin-polarización:

$$\xi = \frac{\rho_{\alpha}(\vec{r}) - \rho_{\beta}(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}$$

$\xi = 0$ Cuando se tiene spin compensado

$\xi = 1$ Completamente polarizado

LDA es satisfactoria para:

- Estructuras de Equilibrio
- Frecuencias armónicas

•Pero tiene problemas en cuanto a la estimación de la energía, por ejemplo, la energía de atomización de conjunto G2 tiene un error promedio absoluto de 36 kcal/mol.

•HF tiene un error de 78 kcal/mol, típicamente HF genera energías de atomización menores, mientras que LSD las sobreestima.

SURGE LA NECESIDAD DE MEJORAR LA APROXIMACIÓN DE DENSIDAD LOCAL DE SPIN.

GENERALIZED GRADIENT APROXIMATION (GGA)

www.fismol.org

El siguiente paso lógico fue no usar solamente la información acerca de la densidad en un punto en particular, sino suplementar la densidad con información acerca del gradiente de la densidad de carga para tomar en cuenta la no-homogeneidad de la densidad electrónica.

En otras palabras interpretar la LDA como el primer término de una serie de Taylor.

$$E_{XC}^{GEA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{XC}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} d\vec{r} + \dots$$

Esta funcional es conocida como Gradient Expansion Aproximation (GEA) y se aplica a sistemas donde la densidad es uniforme pero varía lentamente. SI SE APLICA A MOLÉCULAS GENERA PEORES RESULTADOS QUE LDA.

Las funcionales que incluyen el gradiente de la densidad y han restituido las restricciones de los agujeros exactos se llaman GENERALIZED GRADIENT APPROXIMATION (GGA)

Estas son las funcionales que se usan actualmente en DFT

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r}$$

¿Qué forma tiene f ?, existen varias sugerencias. En la práctica la energía de correlación-intercambio GGA, se divide en:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}$$

NO ES LA FÍSICA, SINO, LOS RESULTADOS OBTENIDOS LOS QUE DICTAN LA FORMA DE ESTAS FUNCIONALES: ES PROCESO PRAGMÁTICO PURO

FUNCIONALES DE CORRELACIÓN E INTERCAMBIO

Para la parte de intercambio:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(S_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}$$

Donde el argumento de la función F es el gradiente de la matriz reducida de spin σ .

$$S_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})} \quad \text{con } \sigma = \alpha, \beta$$

$S_{\sigma}(r)$ representa el parámetro de inhomogeneidad local.

Funciones F para E_x^{GGA}

www.fismol.org

Existen básicamente dos tipos de funciones F para la E_x^{GGA}

1. Funciones F basadas en la Funcional de Intercambio desarrollada por Becke, 1998. (Se conoce como B88)

$$F^B = \frac{\beta S_\sigma}{1 + 6\beta S_\sigma \sinh^{-1} S_\sigma}$$

β es un parámetro **EMPÍRICO** que fue determinado por un ajuste de mínimos cuadrados $\beta=0.0042$ tomando como referencia la energía exacta de intercambio conocida para los átomos de gases raros desde He hasta Rn.

Existen Funcionales relacionadas a la de Becke, entre las que se encuentran:

- FT97 = Filator y Thiel, 1997
- PW91 = Perdew, 1991 y Burke, Perdew y Wang, 1998.
- CAM(A), CAM(B) = Hand y Colaboradores, 1993.

2. La segunda clase de funcionales de intercambio GGA usan una Función F racional del gradiente de la densidad reducida. Por ejemplo la Funcional F de Perdew, 1986.

$$F^{B86} = \left(1 + 1.296 \left[\frac{S_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right]^2 + 14 \left[\frac{S_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right]^4 + 0.2 \left[\frac{S_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right]^6 \right)^{1/15}$$

Funciones F para E_C^{GGA}

LYP

La Funcional de Correlación más popular hoy en día es la publicada por Lee, Yang y Parr, 1998 (LYP) la cual no está basada en el gas homogéneo de electrones, sino en la energía de correlación del átomo de He, basados sobre cálculos muy exactos de la función de onda correlacionada realizados por Colle y Salvetty, 1975. LYP contiene un parámetro empírico. Se escriben las formulas para correlación sólo para mostrar la complejidad de las mismas.

Para Capa Cerrada:

www.fismol.org

$$E_C^{GGA} = -a \int \frac{1}{1+dp^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[C_F \rho^{5/3} - 2t_w + \left(\frac{1}{9}t_w + \frac{1}{18} \nabla^2 \rho \right) \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\} dr$$

con:

$$t_w(r) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} - \frac{1}{8} \nabla^2 \rho$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

$$a = 0.049$$

$$b = 0.132$$

$$c = 0.2533$$

$$d = 0.349$$

Las expresiones para capa abierta están más complicadas y no se incluyen aquí por simplicidad.

FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

www.fismol.org

Cada Funcional de intercambio debe de ser combinada con una de correlación para obtener la Energía de Intercambio-Correlación:

INTERCAMBIO E_x	CORRELACION E_c	FUNCIONAL E_{xc}
B	P86	BP86
B	LYP	BLYP
B	PW91	BPW91



FUNCIONALES DE LA DENSIDAD HÍBRIDAS

www.fismol.org



No-localidad: Tanto LSDA y GGA están basados sobre modelos de agujeros de correlación e intercambio localizados, aunque existen situaciones especiales, tal como en H_2^+ a gran separación, en donde los agujeros localizados ya no son útiles, se tiene que incluir un pequeño componente de no-localidad para modelar tales agujeros.

Instalar SIESTA serial

www.fismol.org

- **Requisitos:**

- a) Sistema Operativo Linux,
- b) Intel Fortran Compiler 9.1,
- c) Librerías numéricas MKL 8.1,
- d) comando make.

- `%mkdir siesta-2.0.1`
- `%cp /somewhere/siesta-2.1.tgz ./siesta-2.0.1`
- `%cd siesta-2.0.1`
- `%tar xvfz siesta-2.1.tgz`
- `%cd siesta-2.0.1`
- `%pwd`
- `/home/oscolv/siesta-2.0.1/siesta-2.0.1`



www.fismol.org





Muchas Gracias



Instalar SIESTA...

www.fismol.org

Agregar una variable siestaroot en el bashrc de Linux

- %cd
- %vi .bashrc

Agregamos las siguientes líneas

```
##### SIESTA 2.0.1 #####  
export siestaroot=/home/oscolv/siesta-2.0.1/siesta-2.0.1  
export PATH=$PATH:$siestaroot/Pseudo/atom/Tutorial  
export PATH=$PATH:$siestaroot/Src  
#####
```

:wq

- %source .bashrc
- %cd \$siestaroot

- Para instalar el SIESTA se requiere conocer la ubicación del Compilador de fortran, en nuestro caso emplearemos el Intel Fortran Compiler versión 9.1.

- %ifort -V

```
Intel(R) Fortran Compiler for 32-bit applications, Version 9.1   Build 20060927Z  
Package ID: I_fc_c 9.1.039   Copyright (C) 1985-2006 Intel Corporation. All  
rights reserved. FOR NON-COMMERCIAL USE ONLY
```

Instalar SIESTA...

www.fismol.org

- Si deseamos conocer la ubicación del binario:

- `%which ifort`

`/opt/intel/fc/9.1.039/bin/ifort`

- `%cd $siestaroot/Src`

Se requiere construir el archivo arch.make, por lo cual ejecutamos el comando `./configure` o modificamos el archivo correspondiente en la carpeta `$siestaroot/Src/Sys`

- `%cd $siestaroot/Src/Sys`

```
[oscolv@nodo01 siesta-2.0.1]$ ls -l
total 52
drwxr-x---  2 oscolv  users  4096 may  7 00:28 Docs
drwxr-x---  8 oscolv  users  4096 nov  9 11:18 Examples
drwxr-x---  3 oscolv  users  4096 nov  9 11:18 Pseudo
-rw-r-----  1 oscolv  users    602 dic 19 10:23 README
-rw-r-----  1 oscolv  users   8140 nov  9 11:18 SIESTA_LICENCE
drwxr-x--- 12 oscolv  users 12288 may  7 00:16 Src
drwxr-x--- 29 oscolv  users  4096 dic 19 09:19 Tests
drwxr-x---  4 oscolv  users  4096 nov  9 11:18 Tutorials
drwxr-x--- 14 oscolv  users  4096 nov  9 11:18 Util
-rw-r-----  1 oscolv  users    16 dic  5 07:23 version.info
[oscolv@nodo01 siesta-2.0.1]$
```

Instalar SIESTA ...

www.fismol.org

```
■ %vi intel9-mkl8.make
```

```
:22
```

```
FFLAGS= -w -xP -O3 -mp1 ---> FFLAGS= -w -O3 -mp1
```

```
:36
```

---> Nos vamos a la línea 36

```
GUIDE=/opt/intel/mkl/8.1/lib/32/libguide.a
```

```
LAPACK=/opt/intel/mkl/8.1/lib/32/libmkl_lapack.a
```

```
BLAS=/opt/intel/mkl/8.1/lib/32/libmkl_ia32.a
```

```
:wq
```

```
■ %cp intel9-mkl8.make ../arch.make ---> Creamos el archivo arch.make
```

```
■ %cd $siestaroot/Src
```

```
■ %make ---> Creamos los ejecutables
```

```
■ Tomamos un break en lo que se crean los ejecutables...
```



Instalación SIESTA...

www.fismol.org

- Generamos el ejecutable llamado siesta, ubicado en la carpeta \$siestaroot/Src
- %ls -la \$siestaroot/Src/siesta
-rwxr-xr-x 1 oscolv users 8726016 may 6 23:30 siesta

Opciones de Compilación	Explicación
-w	Deshabilita todos los mensajes de advertencia
-O3	Habilita la optimización -O2 más optimizaciones más agresivas para maximizar la velocidad
-mp1	Mejora la precisión y consistencia del punto flotante



Compilar ATOM

www.fismol.org

- SIESTA requiere de pseudopotenciales, los cuales pueden ser generados con el programa ATOM.
- Para compilar atom, nos cambiamos a la carpeta
- `%cd $siestaroot/Pseudo/atom`

- Modificamos el archivo makefile para elegir ifort
- `%vi makefile`

:10

FC=ifort

FFLAGS= -O3

:wq

- `%make`

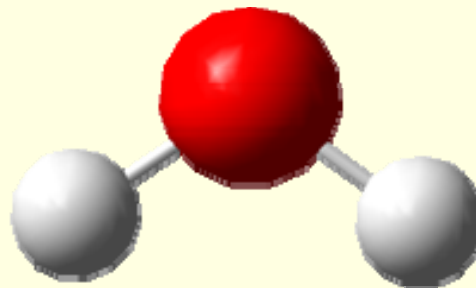
--->Generamos el ejecutable atm



Primeros Cálculos con SIESTA

www.fismol.org

- Se calcula la energía de la molécula de H₂O.



- Creamos una carpeta para el taller
- `%cd`
- `%mkdir taller`
- `%cd taller`
- `%mkdir h2o`
- `%cd h2o`
- `%cp $siestaroot/Examples/H2O/h2o.fdf .`
- Los archivos con extensión fdf (flexible data format) contienen las instrucciones que SIESTA requiere.

Molécula de H₂O

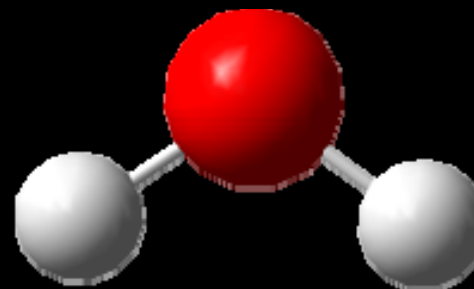
www.fismol.org

■ El archivo fdf del Agua:

```
SystemName      Water molecule
SystemLabel     h2o
NumberOfAtoms   3
NumberOfSpecies 2

%block ChemicalSpeciesLabel
  1  8  O      # Species index, atomic number, species label
  2  1  H
%endblock ChemicalSpeciesLabel

AtomicCoordinatesFormat Ang
%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
  0.000  0.000  0.000  1
  0.757  0.586  0.000  2
 -0.757  0.586  0.000  2
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
~
```



Pseudopotenciales para el H₂O

www.fismol.org

- SIESTA requiere de pseudopotenciales para los elementos que constituyen el agua; es decir, para el oxígeno y el hidrógeno.
- `%cd ./taller/h2o`
- `%wget http://www.eminerals.org/siesta/pseudos/O/tm2siesta.inp`
- `%mv tm2siesta.inp O.inp`
- `%wget http://www.eminerals.org/siesta/pseudos/H/Hlda.inp`
- `%mv Hlda.inp H.inp`
- `%vi O.inp`

```
pg      Oxygen
      tm2      2.0
0      ca
      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
1      4
2      0      2.00      0.00
2      1      4.00      0.00
3      2      0.00      0.00
4      3      0.00      0.00
      1.15      1.15      1.15      1.15      0.00      0.00
```


Siesta: primer cálculo con agua

www.fismol.org

- `%pg.sh H.inp` ---> Generamos el pseudopotencial del Hidrógeno: H.psf
- `%pg.sh O.inp` ---> Generamos el pseudopotencial del Oxígeno: O.psf

```
[oscolv@nodo01 h2o]$ ls -la
total 412
drwxr-xr-x  4 oscolv  users      4096 may  7 21:51 .
drwxr-xr-x  3 oscolv  users      4096 may  7 21:39 ..
drwxr-xr-x  2 oscolv  users      4096 may  7 21:50 H
-rwxr-x---  1 oscolv  users        420 may  7 21:15 h2o.fdf
-rw-r--r--  1 oscolv  users        261 oct 13  2005 H.inp
-rw-r--r--  1 oscolv  users    122825 may  7 21:50 H.psf
-rw-r--r--  1 oscolv  users    48585 may  7 21:50 H.vps
drwxr-xr-x  2 oscolv  users      4096 may  7 21:50 O
-rw-r--r--  1 oscolv  users        343 oct 13  2005 O.inp
-rw-r--r--  1 oscolv  users   146359 may  7 21:50 O.psf
-rw-r--r--  1 oscolv  users    57881 may  7 21:50 O.vps
[oscolv@nodo01 h2o]$
```

- Una vez que tenemos el archivo fdf y los pseudopotenciales en la misma carpeta de trabajo, mandamos el cálculo con siesta

`%siesta <h2o.fdf >h2o.out &`

Salida de Siesta

www.fismol.org

- Una vez que el cálculo termina, muestra la siguiente pantalla:

```
[oscolv@nodo01 h2o]$ siesta <h2o.fdf >h2o.out &
[1] 26199
[oscolv@nodo01 h2o]$
[oscolv@nodo01 h2o]$ ps
  PID TTY          TIME CMD
 25169 pts/1    00:00:01 bash
 26199 pts/1    00:00:02 siesta
 26200 pts/1    00:00:00 ps
[oscolv@nodo01 h2o]$
[1]+  Done                  siesta <h2o.fdf >h2o.out
[oscolv@nodo01 h2o]$
```

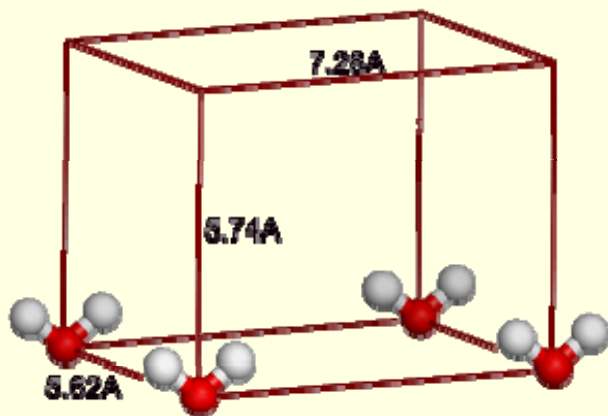


Resultados de la molécula de H₂O

www.fismol.org

SIESTA genera una celda unitaria, para trabajar con moléculas

- No se realizó una optimización de la geometría por lo cual, sólo se determinó la Energía Total, resultó:



$$E(\text{Total}) = -465.823794 \text{ eV}$$

```

siesta: iscf  Eharris(eV)    E_KS(eV)    FreeEng(eV)    dDmax  Ef(eV)
siesta:  1    -466.5448    -461.6667    -461.6667    1.4337  -4.4227
timer: Routine,Calls,Time,% = IiterSCF          1    2.880  66.36
elaps: Routine,Calls,Wall,% = IiterSCF          1    2.881  66.39
siesta:  2    -467.2759    -465.0105    -465.0105    0.2142  0.2483
siesta:  3    -465.9404    -465.3142    -465.3142    0.0606 -1.4657
siesta:  4    -465.8369    -465.4507    -465.4507    0.0240 -1.9332
siesta:  5    -465.8277    -465.5455    -465.5455    0.0123 -2.0651
siesta:  6    -465.8268    -465.6159    -465.6159    0.0073 -2.1009
siesta:  7    -465.8266    -465.6686    -465.6686    0.0049 -2.1094
siesta:  8    -465.8266    -465.7081    -465.7081    0.0034 -2.1104
siesta:  9    -465.8266    -465.7377    -465.7377    0.0024 -2.1098
siesta: 10    -465.8266    -465.7599    -465.7599    0.0017 -2.1090
siesta: 11    -465.8266    -465.7766    -465.7766    0.0013 -2.1083
siesta: 12    -465.8266    -465.7891    -465.7891    0.0009 -2.1079
siesta: 13    -465.8266    -465.7985    -465.7985    0.0007 -2.1076
siesta: 14    -465.8266    -465.8055    -465.8055    0.0005 -2.1074
siesta: 15    -465.8266    -465.8108    -465.8108    0.0004 -2.1073
siesta: 16    -465.8266    -465.8147    -465.8147    0.0003 -2.1072
siesta: 17    -465.8266    -465.8177    -465.8177    0.0002 -2.1071
siesta: 18    -465.8266    -465.8199    -465.8199    0.0002 -2.1070
siesta: 19    -465.8266    -465.8216    -465.8216    0.0001 -2.1070
siesta: 20    -465.8266    -465.8228    -465.8228    0.0001 -2.1070

siesta: E_KS(eV) =                -465.8238

siesta: E_KS - E_eggbox =          -465.8238

siesta: Atomic forces (eV/Ang):
-----
Tor   0.000002  -0.055941  0.000001

Max   0.760262
Res   0.448208  sqrt( Sum f_i^2 / 3N )

Max   0.760262  constrained

Stress-tensor-Voigt (kbar):      -7.22   -3.17   -1.00   0.00   0.00   0.00
Target enthalpy (eV/cell)      -465.8238
    
```