

Modelo de Partícula Independiente

La **Química Computacional** ha permitido entender los cálculos de estructura electrónica de modo que no es necesario entender todos los matices de un método para saber cómo usarlo con cierto éxito. Es suficiente tener una simple comprensión cualitativa de cómo funciona cada método y cuando puede ser aplicado. Luego, combinar ese conocimiento con un poco de competencia técnica en el uso de paquetes de software de Química Computacional comercial (MOLPRO, GAUSSIAN, MOLCAS, ...) nos permite realizar cálculos sofisticados en nuestro ordenador. El método que proporciona unos orbitales moleculares de partida para los demás métodos es el Hartree-Fock que está basado en el **modelo de partícula independiente**:

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_i^n E_i + \sum_{i < j}^n \tilde{J}_{ij} - \tilde{K}_{ij}$$

donde:

$$\tilde{J}_{ij} = \iint \psi_i^*(1)\psi_j^*(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_i(1)\psi_j(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2$$

$$\tilde{K}_{ij} = \iint \psi_i^*(1)\psi_j^*(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_i(2)\psi_j(1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2$$

Esta expresión contiene un promedio de la repulsión interelectrónica pero hay una ambigüedad, esta energía es correcta para un determinante construido a partir de un conjunto dado de orbitales ψ_i pero si elegimos un conjunto diferente de orbitales la energía cambiará. ¿Cómo elige el método Hartree-Fock el mejor conjunto de orbitales moleculares?. La respuesta es que el método Hartree-Fock minimiza la energía del modelo de partícula independiente respecto de los parámetros variacionales que son los coeficientes que dan los orbitales moleculares en una base predeterminada. Por tanto:

$$\frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial c_i^\alpha} = \frac{\partial}{\partial c_i^\alpha} \left(\sum_i^n E_i + \sum_{i < j}^n \tilde{J}_{ij} - \tilde{K}_{ij} \right) = 0$$

esta condición da lugar a las ecuaciones Hartree-Fock donde suele recurrirse a métodos numéricos de resolución de ecuaciones, siendo el más generalmente utilizado el método de campo autoconsistente o SCF (self consistent field).

Self Consistent Field (SCF)

El determinante Hartree-Fock de partida lo llamaremos $|\Psi_0\rangle$ y viene dado por un determinante antisimetrizado de orbitales moleculares (ψ_i desconocidos) que se expanden en las funciones de base $\{\phi_\mu(\vec{r})\}_1^m$, que se encuentran como librerías en los propios programas de cálculo o en librerías externas en internet (ejemplo: Basis Set Exchange <https://www.basissetexchange.org/>):

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \phi_\mu; \quad i = 1, 2, \dots, m$$

donde $C_{\mu i}$ es la matriz de coeficientes a determinar. El cálculo de los orbitales moleculares se hace equivalente a resolver la ecuación integrodiferencial en los orbitales espaciales ψ_i (o ecuación de Hartree-Fock):

$$f(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}_1)$$

donde $f(\vec{r}_1)$ es el operador de Fock:

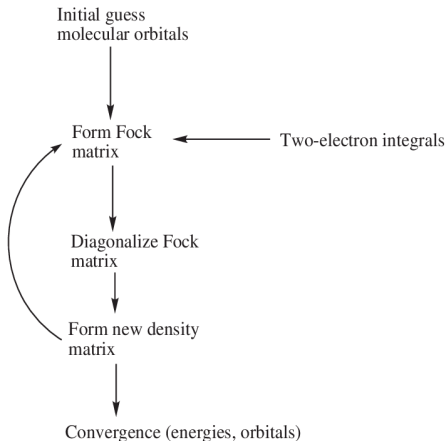
$$f(\vec{r}_1) = h(1) + \sum_a^{n/2} 2J_a(1) - K_a(1)$$

definido en base de los operadores mono- y bi-electrónicos. Roothaan obtuvo una simple ecuación en forma matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon$$

donde \mathbf{C} es la matriz de coeficientes a determinar, \mathbf{S} es la matriz de Solapamiento y \mathbf{F} es la matriz de Fock cuyos elementos dependen de los coeficientes y ε es una matriz diagonal con las energías orbitales. Como \mathbf{F} depende de los coeficientes, el procedimiento SCF consiste en una aproximación inicial a \mathbf{F} , luego se diagonaliza \mathbf{F} con la condición de ortonormalización de \mathbf{S} y se obtiene una primera matriz de coeficientes \mathbf{C} que servirán para construir una mejor aproximación a \mathbf{F} y así sucesivamente hasta que el procedimiento converge hacia unos coeficientes sin variación.

Self Consistent Field (SCF)



densidad de carga Hartree-Fock

Si tenemos un electrón descrito por la función de onda espacial $\psi_a(\vec{r})$, entonces la probabilidad de encontrar el electrón en un elemento de volumen $d\vec{r}$ en torno al punto \vec{r} es $|\psi_a(\vec{r})|^2 d\vec{r}$, siendo la función de distribución de probabilidad (o densidad de carga) $|\psi_a(\vec{r})|^2$. Si tenemos una molécula de capa cerrada descrita por un único determinante con cada orbital molecular ocupado conteniendo dos electrones, entonces la densidad de carga total será:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i^{n/2} |\psi_i(\vec{r})|^2$$

de modo que $\rho(\vec{r})d\vec{r}$ es la probabilidad de encontrar un electrón en el elemento de volumen en torno al punto \vec{r} . La integral de esta densidad de carga es justamente el número total de electrones:

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = 2 \sum_i^{n/2} \int |\psi_i(\vec{r})|^2 = 2 \sum_i^{n/2} 1 = n$$

para un único determinante estas ecuaciones muestran que la densidad total de carga es la suma de las densidades de carga de cada uno de los electrones, en función de los coeficientes será:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i^{n/2} \psi_i(\vec{r})^* \psi_i(\vec{r})$$

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i^{n/2} \sum_{\nu} C_{\nu i}^* \phi_{\nu}^*(\vec{r}) \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu}(\vec{r})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_i^{n/2} C_{\mu i} C_{\nu i}^* \right] \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}^*(\vec{r})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}^*(\vec{r})$$

donde se define la matriz de densidad como:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{n/2} C_{\mu i} C_{\nu i}^*$$

Teorema de Hohenberg y Kohn

Existe un funcional de la densidad electrónica $E_v(\rho)$ tal que, dada la densidad electrónica del estado fundamental ρ_0 , $E_v(\rho_0) = E_0$, donde E_0 es la energía exacta del estado fundamental. Además, para cualquier densidad ρ' , que no es la densidad del estado fundamental se cumple $E_v(\rho') > E_0$.

En este teorema de existencia están basados los métodos del funcional de la densidad electrónica, por desgracia sólo se prueba que existe pero se desconoce su forma. La idea básica es proponer formas para E_v y luego minimizar respecto de la densidad, es decir,

$$\frac{\partial E_v}{\partial \rho} = 0$$

como ρ depende de los coeficientes de los orbitales moleculares esto equivale a minimizar E_v respecto de los coeficientes de orbitales moleculares.

Existen muchas aproximaciones (notar el plural) a E_v . La “calidad” de los diferentes funcionales es aproximadamente como sigue:

$$LSDA < PBE \approx BLYP < PW \approx B3LYP$$

La velocidad de un cálculo DFT es similar a la de un cálculo Hartree-Fock.

Otra opción son los cálculos post-HF donde o bien se utilizan combinaciones lineales de determinantes o se añaden términos que explícitamente correlacionan pares de electrones (funciones que dependen simultáneamente de \vec{r}_1 y \vec{r}_2) así como otras variedades de técnicas creativas para incorporar la correlación electrónica.