



CONFERENCIA

Cálculos de Energías Electrónicas de Alta Precisión Mediante Estimaciones Estocásticas de la Función de Onda y Computaciones Determinísticas de Coupled-Cluster

J. Emiliano Deustua

Departamento de Química, Universidad Estatal de
Míchigan, East Lansing, MI 48824

Fecha : jueves 23 de mayo de 2019
Hora : 12:00 m. a 1:00 p.m.
Aula : Q-102 (Sección Química)

Resumen

El objetivo más importante de la teoría de estructura electrónica es la descripción precisa de las energías de los estados basales y excitados de sistemas molecular cada vez más complejos, especialmente cuando el objeto de estudio son estructuras distantes a la conformación del equilibrio. La teoría de coupled-cluster (abreviada CC y en castellano, teoría de grupos acoplados) se ha convertido en el estándar de facto para quienes buscan alcanzar este objetivo debido a que CC está basada en el ansatz exponencial de la función de onda que permite garantizar propiedades formales deseables como lo es la extensividad y consistencia del tamaño. Asimismo, en la gran mayoría de sistemas relevantes en la química, la jerarquía de CC, incluyendo CCSD, CCSDT, CCSDTQ, etc., provee la convergencia más rápida hacia el límite exacto de la configuración de interacción completa (FCI), lo cual permite capturar los efectos más importantes de la correlación interelectrónica de una manera sistemática empleando excitaciones partícula-agujero desde una única determinante de referencia. Desafortunadamente, los costos computacionales asociados a la incorporación de grupos de excitaciones mayores a dos cuerpos, que son necesarios para una descripción completamente cualitativa de sistemas moleculares, resultan ser muy altos y muy frecuentemente inasequibles. Este problema ha creado la necesidad de idear nuevas formas prácticas y creativas de incorporar grupos de excitaciones mayores a dos cuerpos de una manera aproximada sin caer en las limitaciones de otros métodos basados en la teoría de perturbación de múltiples cuerpos, como CCSD(T), cuando se estudian sistemas con gran carácter de multi referencia (e.g. procesos de ruptura de enlaces, sistemas biradicales y sistemas en estado de transición). En esta presentación, exploraremos nuevos métodos computacionalmente accesibles para calcular energías electrónicas moleculares con alta precisión aun cuando la función de onda presenta quasi degeneraciones y los grupos de excitación mayores a dos cuerpos adquieren mayor importancia. La idea clave en esta nueva aproximación al problema es la combinación de los métodos determinísticos de la teoría CC, especialmente la teoría CC(P;Q) [1,2,3,4], con métodos estocásticos de la configuración de la interacción, conocidos como métodos cuánticos Monte Carlo de la configuración de interacción completa (FCIQMC) [5,6,7], donde la intención es aprovechar la información estocástica

de la función obtenida mediante FCIQMC y emplearla en la determinación de los grupos de excitación mayores a dos cuerpos más influyentes en un sistema molecular en particular [8,9,10]. Las ventajas de esta metodología serán ilustradas usando una serie de ejemplos moleculares entre los cuales se encuentran la ruptura del enlace simple de F₂, el estiramiento simétrico de los enlaces O-H de H₂O y la automerización de ciclobutadieno, donde el objetivo es recuperar las energías calculadas con métodos tradicionales como CC y FCI a precios computacionales mucho más accesibles.

- [1] J. Shen and P. Piecuch, *Chem. Phys.* **401**, 180 (2012).
- [2] J. Shen and P. Piecuch, *J. Chem. Phys.* **136**, 144104 (2012).
- [3] J. Shen and P. Piecuch, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 4968 (2012).
- [4] N.P. Bauman, J. Shen, and P. Piecuch, *Mol. Phys.* **115**, 2860 (2017).
- [5] G.H. Booth, A.J.W. Thom, and A. Alavi, *J. Chem. Phys.* **131**, 054106 (2009).
- [6] D. Cleland, G.H. Booth, and A. Alavi, *J. Chem. Phys.* **132**, 041103 (2010).
- [7] A.J.W. Thom, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 263004 (2010).
- [8] J.E. Deustua, J. Shen, and P. Piecuch, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 223003 (2017).
- [9] J.E. Deustua, S.H. Yuwono, J. Shen, and P. Piecuch, *J. Chem. Phys.* **150**, 111101 (2019).
- [10] J.E. Deustua, I. Magoulas, J. Shen, and P. Piecuch, *J. Chem. Phys.* **149**, 151101 (2018).