



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# Optimización del paquete computacional para el cálculo de estructura núcleo-electrónica (APMO)

**Edwin Fernando Posada Correa**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá, Colombia  
2011



# Optimización del paquete computacional para el cálculo de estructura núcleo-electrónica (APMO)

Edwin Fernando Posada Correa

Tesis o trabajo de grado presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ciencias - Química**

Director(a):  
Ph.D. Andrés Reyes

Línea de Investigación:  
Efectos Cuánticos Nucleares  
Grupo de Investigación:  
Química Cuántica y Computacional

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá, Colombia  
2011



A mi amada e invaluable familia; mis padres y hermanos.



# Agradecimientos

Agradezco a todos los miembros del grupo de Química Teórica de la Universidad Nacional de Colombia, en especial a Edgar, Neftalí, Jonathan, Félix, Lalita, Jorge, Sergio, Diego y Néstor, quienes de una u otra forma han hecho posible la realización de este trabajo.

Al profesor Andrés Reyes por su compromiso con el trabajo, su confianza y paciencia y por darme la oportunidad de conocer el mundo de la investigación y de la Química computacional.

A Dios y a mi familia; mis padres, Uriel y Dora, y mis hermanos Daisy, Armando y David.





## Resumen

En este trabajo se presenta una versión rediseñada y optimizada del programa APMO (Any Particle Orbital). APMO es una implementación computacional del método del orbital molecular nuclear y electrónico (OMNE) a niveles de teoría Hartree-Fock (HF) y de perturbaciones de muchos cuerpos de segundo orden (MP2). En el método OMNE tanto los núcleos atómicos como electrones se representan como funciones de onda. Este método permite un estudio directo de fenómenos en los que se presentan efectos cuánticos nucleares: efectos isotópicos, deslocalización nuclear, transferencia de protones, entre otros. La optimización realizada logró una marcada disminución en los tiempos de un cálculo global y permitió el uso de funciones de base electrónicas y nucleares con altos momentos angulares.

**Palabras clave:** efectos cuánticos nucleares, efecto isotópico, Hartree-Fock, MP2, orbitales núcleo-electrónicos..

## Abstract

This work describes the optimization of the overall calculation scheme and the implementations of an efficient system for calculate molecular integrals in the APMO software package (Any Particle Molecular Orbital). APMO is an implementation of the nuclear and electronic molecular orbital (NEMO) method at Hartree-Fock (HF) and MP2 levels of theory. In this method both nuclei and electrons are represented as wave functions, which allows the study of phenomena where nuclear quantum effects are important, such as, isotope effects, hydrogen bonding, proton transfer, and others. With the optimization carried out we found a marked decrease in global and molecular integrals calculation times, besides it enabled the use of basis functions with angular momenta higher than d and allowed the calculation of systems with more than eight atoms.

**Keywords:** nuclear quantum effects, isotopic effects, Hartree-Fock, nuclear-electronic orbitals.

# Contenido

<b>Agradecimientos</b>	<b>vii</b>
<b>Resumen</b>	<b>ix</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
1.1. APMO . . . . .	3
1.1.1. Fundamento teórico (OMNE) . . . . .	4
1.1.2. Diseño . . . . .	8
1.1.3. Uso del programa . . . . .	10
<b>2. Optimización del Administrador de Integrales</b>	<b>14</b>
2.1. Optimización del esquema general de cálculo . . . . .	14
2.2. Optimización en el cálculo de integrales . . . . .	17
2.2.1. Integrales mono-electrónicas . . . . .	17
2.2.2. Integrales bi-electrónicas . . . . .	20
<b>3. APMOLPRO</b>	<b>23</b>
3.1. Implementación . . . . .	26
3.1.1. Interfaz para el uso de APMO . . . . .	27
3.1.2. Procedimiento APMOLPRO . . . . .	28
<b>4. Conclusiones</b>	<b>33</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>34</b>

# Lista de Figuras

1-1.	Esquema iterativo para solucionar las ecuaciones de Fock multi-especies usando el método OMNE. . . . .	9
1-2.	Diagrama de componentes UML simplificado de la estructura del programa APMO (versión anterior)[7]. . . . .	11
2-1.	Esquema en notación UML del proceso de carga y construcción de funciones gaussianas contraídas. . . . .	16
2-2.	Algoritmo implementado en APMO basado en las fórmulas de recurrencia de Obara Saika [13] . . . . .	19
2-3.	Diagrama de la interfaz que permite la interoperabilidad entre LIBINT y APMO	21
3-1.	Ejemplo de una molécula prototipo con tres especies cuánticas $\{H, T, e^-\}$ y una clásica $\{O\}$ . En verde la especie $e^-$ , en amarillo la especie $H$ , en naranja la especie $T$ . . . . .	24
3-2.	Flujo de tareas de la interfaz apmo.f . . . . .	27
3-3.	Representación esquemática del procedimiento necesario para permitir la relajación nuclear debido a la presencia de una función de onda electrónica altamente correlacionada. . . . .	29
3-4.	Efecto del nivel de teoría sobre la curva de potencial para $\text{He}_2$ con isótopos $^4\text{He}$ a diferentes niveles de teoría . . . . .	32

# Lista de Tablas

<b>2-1.</b> Número de objetos de contracciones generadas en la ejecución de los programas optimizado (APMO) y la versión anterior (ANT) en el cálculo del sistema CH <sub>4</sub> . . . . .	15
<b>2-2.</b> Número de objetos de contracciones generadas en la ejecución de los programas optimizado (APMO) y la versión anterior (ANT) en el cálculo del sistema He <sub>2</sub> . . . . .	15
<b>2-3.</b> Tiempo (en segundos) del cálculo de integrales y del cálculo global para el sistema CH <sub>4</sub> . ANT: versión anterior de APMO . . . . .	22
<b>2-4.</b> Comparativo entre las energías (en Hartree) obtenidas por la versión anterior de APMO (ANT) y el optimizado (APMO) para el sistema He <sub>2</sub> . . . . .	22
<b>3-1.</b> Energías (en Hartree) obtenidas para el sistema He <sub>2</sub> a nivel de teoría HF. Base nuclear para <sup>4</sup> He = 2s . . . . .	31

# Abreviaturas

<b>ABO</b>	Aproximación Born-Oppenheimer, página 2
<b>API</b>	Application Programming Interface, página 9
<b>APMO</b>	Any Particle Molecular Orbital, página 2
<b>APMOLPRO</b>	APMO-MOLPRO interface, página 9
<b>BLAS</b>	Basic Linear Algebra Package, página 9
<b>BSSE</b>	Basis Set Superposition Error, página 8
<b>CC</b>	Coupled Cluster, página 9
<b>DFT</b>	Density Functional Theory, página 9
<b>ECN</b>	Efectos Cuánticos Nucleares, página 2
<b>ERI</b>	Electron Repulsion Integral, página 19
<b>FCI</b>	Full Configuration Interaction, página 9
<b>FTG</b>	Función Tipo Gausiana, página 6
<b>HF</b>	Hartree-Fock, página 2
<b>LAPACK</b>	Linear Algebra Package, página 9
<b>MCMO</b>	Multi-Component Molecular Orbital, página 2
<b>MCSCF</b>	Multi Configurational Self Consistent Field, página 9
<b>MP2</b>	Møller-Plesset de Segundo Orden, página 2
<b>NOMO</b>	Nuclear Orbital Molecular Orbital, página 2
<b>OM/HF</b>	Orbital Molecular/HF, página 6
<b>OMNE</b>	Orbital Molecular Núcleo-Electrónico, página 2
<b>OMNE/HF</b>	OMNE/Hartree-Fock, página 3
<b>ONE</b>	Orbital Núcleo-Electrónico, página 2
<b>POO</b>	Programación Orientada a Objetos, página 9
<b>RHF</b>	Restricted Hartree-Fock, página 7
<b>ROHF</b>	Restricted Open Shell Hartree-Fock, página 9
<b>SCF</b>	Self-Consistent Field, página 8
<b>UHF</b>	Unrestricted Hartree-Fock, página 9
<b>XML</b>	eXtensible Markup Lenguaje, página 9

# 1 Introducción

La aproximación Born-Oppenheimer (ABO) es una de las aproximaciones mas importantes en la química cuántica. El empleo de esta aproximación ha hecho posible el estudio cuántico de sistemas con miles de átomos [14] . A pesar del éxito de los métodos basados en la ABO, existen muchos ejemplos en los que el uso de esta aproximación no permite hacer una descripción directa y en algunos casos correcta de sistemas en los que evidencian comportamientos cuánticos por parte de los núcleos atómicos. Estos comportamientos son comúnmente conocidos como efectos cuánticos nucleares (ECN) , entre ellos las vibraciones y el tunelamiento nuclear, los efectos de isótopo, entre otros. [12, 10, 10].

Los ECNs pueden estudiarse teóricamente utilizando metodologías basadas en la ABO o metodologías que van mas allá de esta aproximación. En las metodologías ABO se realizan cálculos de estructura electrónica a los que posteriormente se les corrige incorporando los efectos de las masas y las velocidades nucleares. Entre las correcciones mas comunes se encuentran la de Bell para el tunelamiento [2], la armónica para la energía de punto cero y la de masa para los efectos de isótopo. Entre los métodos que van más allá de la ABO mas conocidos están los de orbitales núcleo-electrónicos (ONE) [12, 10] . En estos métodos los núcleos que presentan comportamiento cuántico se tratan al mismo nivel de teoría que los electrones en términos de orbitales moleculares expresados como combinaciones lineales de funciones gaussianas. Ya que las implementaciones computacionales de los métodos ONE presentan limitaciones relacionadas con el número de especies cuánticas no electrónicas soportadas (método ONE [28] ) o la disponibilidad del software (métodos NOMO [12] y MCMO [26, 25] ), se desarrolló el programa computacional Any Particle Molecular Orbital (APMO ) [8, 7, 9]. Éste ha servido como herramienta para estudiar ECN a un nivel de teoría Hartree-Fock (HF) y MP2 en sistemas que contienen mezclas de partículas cuánticas [8, 7, 9, 16, 5, 18].

## 1.1. APMO

APMO es la implementación computacional del método de Orbitales Moleculares y Electrónicos (OMNE), fue codificado en FORTRAN 2003 bajo el paradigma de programación orientada a objetos, actualmente cuenta con mas de 50.000 líneas de código y continua creciendo.

### 1.1.1. Fundamento teórico (OMNE)

A continuación se describe brevemente el método OMNE [28, 26, 25, 12, 8]. Este método propone una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo; aproximando la función de onda total como un producto de orbitales moleculares tanto electrónicos como nucleares expresados en términos de combinaciones lineales de funciones gaussianas.

El hamiltoniano total de un sistema que contiene mezclas de especies cuánticas y clásicas, en unidades atómicas está dado por:

$$\hat{\mathcal{H}}_{total}^{OMNE} = - \sum_{i=1}^{N^Q} \frac{1}{2M_i} \nabla_i^2 + \sum_i^{N^Q} \sum_{j>i}^{N^Q} \frac{q_i^Q \cdot q_j^Q}{r_{ij}} + \sum_i^{N^Q} \sum_J^{N^C} \frac{q_i^Q \cdot q_J^C}{r_{iJ}} + \sum_I^{N^C} \sum_{J>I}^{N^C} \frac{q_I^C \cdot q_J^C}{r_{IJ}}. \quad (1-1)$$

El primer término en ec. 1-1 corresponde a la energía cinética de las partículas cuánticas, el segundo término, corresponde a las interacciones entre pares de partículas cuánticas con cargas  $q_i^Q$  y  $q_j^Q$  el tercer término corresponde a las interacciones entre una partícula cuántica de carga  $q_i^Q$  y una clásica con carga  $q_J^C$  y el último término representa las interacciones entre partículas clásicas con cargas  $q_I^C$  y  $q_J^C$ . Por último,  $N^Q$  y  $N^C$  son el número de partículas cuánticas y clásicas respectivamente.

A un nivel de teoría Hartree-Fock, la función de onda total del sistema descrita por el hamiltoniano 1-1 se puede escribir como el producto de las funciones de onda de las diferentes especies cuánticas:

$$\Psi_0 = \prod_{\alpha}^{N^{especies}} \Phi^{\alpha}(r_1^{\alpha}, r_2^{\alpha}, \dots, r_n^{\alpha}) \quad (1-2)$$

donde  $\Phi^{\alpha}$ , es la función de onda asociada a una especie  $\alpha$ ,  $N^{especies}$  es el número de especies dentro del sistema y  $N^{\alpha}$  es el cardinal ( $\#\alpha$ ) para la especie. Con el fin de considerar la estadística de espín dentro de cada conjunto de partículas, la función de onda  $\Phi^{\alpha}$  se escribe como un producto anti-simetrizado o simetrizado de orbitales moleculares para la especie, según se trate de fermiones o bosones, respectivamente.

Si empleamos el producto de funciones en 1-2 con el Hamiltoniano OMNE 1-1, el valor esperado de la energía OMNE Hartree-Fock (OMNE/HF) para el estado basal es

$$\begin{aligned}
E_0^{OMNE/HF} &= \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_0^{OMNE} | \Psi_0 \rangle \\
&= \sum_{\alpha}^{N_{\text{especies}}} \left\{ -\frac{1}{2m^{\alpha}} \langle \Phi^{\alpha} | \sum_i^{N^{\alpha}} \nabla_i^2 | \Phi^{\alpha} \rangle + (q^{\alpha})^2 \langle \Phi^{\alpha} | \sum_{i,j>i}^{N^{\alpha}} r_{ij}^{-1} | \Phi^{\alpha} \rangle + q^{\alpha} \langle \Phi^{\alpha} | \sum_i^{N^{\alpha}} \sum_I^{N^C} q^I r_{iI}^{-1} | \Phi^{\alpha} \rangle \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\beta>\alpha}^{N_{\text{especies}}} q^{\alpha} q^{\beta} \langle \Phi^{\alpha} \Phi^{\beta} | \sum_i^{N^{\alpha}} \sum_j^{N^{\beta}} r_{ij}^{-1} | \Phi^{\alpha} \Phi^{\beta} \rangle \right\} + \sum_{I,J>I}^{N^C} q^I q^J r_{IJ}^{-1}. \quad (1-3)
\end{aligned}$$

Los elementos de matriz para los tres primeros términos de la sumatoria más externa en 1-3, pueden evaluarse mediante las reglas convencionales empleadas en estructura electrónica[23]. Estos términos se asocian a interacciones de especie independiente y sus significados pueden generalizarse de los términos de interacción encontrados en la teoría de funciones multi-electrónicas [23]. En el caso de la última sumatoria sobre partículas cuánticas  $\beta$ , la regla para obtener los elementos de matriz asociados a un producto de dos determinantes para especies  $\alpha$  y  $\beta$  puede derivarse introduciendo los operadores de permutación  $\mathcal{P}_{ij}^{\alpha}$  y  $\mathcal{P}_{ij}^{\beta}$  en la definición de la funciones de onda de la especie y generalizando la deducción para un par de determinantes en máxima coincidencia con un operador de dos partículas  $r_{ij}^{-1}$ . Así la regla para obtener elementos de matriz de un producto de determinantes en máxima coincidencia es

$$\langle \Phi^{\alpha} \Phi^{\beta} | r_{i^{\alpha} j^{\beta}}^{-1} | \Phi^{\alpha} \Phi^{\beta} \rangle = \sum_i^{N^{\alpha}} \sum_j^{N^{\beta}} \langle \chi_i^{\alpha} \chi_j^{\beta} | \chi_i^{\alpha} \chi_j^{\beta} \rangle = \sum_i^{N^{\alpha}} \sum_j^{N^{\beta}} \langle i^{\alpha} j^{\beta} | i^{\alpha} j^{\beta} \rangle. \quad (1-4)$$

La energía OMNE/HF para la función de onda 1-2, expresada en término de productos anti-simetrizados de espín-orbitales  $i^{\alpha} := \chi_i^{\alpha}$  y escrita mediante integrales de una y dos partículas es:

$$\begin{aligned}
E_0^{OMNE/HF} &= \\
&\sum_{\alpha}^{N_{\text{especies}}} \left\{ \sum_{i=1}^{N^{\alpha}} \left[ -\frac{1}{m^{\alpha}} \langle i^{\alpha} | \nabla_i^2 | i^{\alpha} \rangle + (q^{\alpha})^2 \langle i^{\alpha} | \sum_{I=1}^{N^C} r_{iI}^{-1} | i^{\alpha} \rangle \right] + \frac{1}{2} \sum_i^{N^{\alpha}} \sum_j^{N^{\alpha}} \langle i^{\alpha} j^{\alpha} || i^{\alpha} j^{\alpha} \rangle \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\beta>\alpha}^{N_{\text{especies}}} \sum_i^{N^{\alpha}} \sum_j^{N^{\beta}} \langle i^{\alpha} j^{\beta} | i^{\alpha} j^{\beta} \rangle \right\} + \sum_{I,J>I}^{N^C} q^I q^J r_{IJ}^{-1}, \quad (1-5)
\end{aligned}$$

El término entre corchetes representa el operador de partícula independiente para la especie  $\alpha$ , el cual puede sustituirse por  $h^{\alpha}(i)$ ;



$$E_0^{OMNE/HF} = \sum_{\alpha}^{N_{\text{especies}}} \left\{ \sum_{i=1}^{N^{\alpha}} \langle i^{\alpha} | h^{\alpha}(i) | i^{\alpha} \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^{N^{\alpha}} \sum_j^{N^{\alpha}} \langle i^{\alpha} j^{\alpha} || i^{\alpha} j^{\alpha} \rangle \sum_{\beta > \alpha}^{N_{\text{especies}}} \sum_i^{N^{\alpha}} \sum_j^{N^{\beta}} \langle i^{\alpha} j^{\beta} | i^{\alpha} j^{\beta} \rangle \right\} + \sum_{I, J > I}^{N^C} q^I q^J r_{IJ}^{-1}. \quad (1-6)$$

Es importante notar que en el caso de existir un producto simetrizado de espín orbitales en la definición de la función de onda 1-2 para alguna especie, la expresión 1-6 sigue siendo válida para dicha especie, con la salvedad que la integral anti-simetrizada de dos partículas  $\langle i^{\alpha} j^{\alpha} || i^{\alpha} j^{\alpha} \rangle$  debe sustituirse por una integral de Coulomb  $\langle i^{\alpha} j^{\alpha} | i^{\alpha} j^{\alpha} \rangle$ .

La ecuación de Hartree-Fock para una partícula de la especie  $\alpha$  tiene una forma análoga a la que aparece en el caso electrónico convencional:

$$f^{\alpha} \psi_i^{\alpha} = \varepsilon_i^{\alpha} \psi_i^{\alpha}, \quad i = 1, \dots, N^{\alpha}, \quad (1-7)$$

el operador  $f^{\alpha}$  puede escribirse como

$$f^{\alpha}(i) = -\frac{1}{2m^{\alpha}} \nabla_i^2 + q^{\alpha} \sum_I^{N^C} \frac{q^I}{r_{iI}} + (q^{\alpha})^2 \sum_j^{O^{\alpha}} [\eta^{\alpha} J_j^{\alpha}(i) + \kappa^{\alpha} K_j^{\alpha}(i)] + \eta^{\alpha} q^{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_{\text{especies}}} q^{\beta} \sum_j^{O^{\beta}} J_j^{\beta}(i), \quad (1-8)$$

donde  $O^{\alpha}$ , representa el número de ocupación para la especie  $\alpha$ ,  $\eta^{\alpha}$  y  $\kappa^{\alpha}$ , se denominan parámetros de acoplamiento y dependen del tipo de partícula ( $\kappa^{\alpha} = -1$  para fermión o  $\kappa^{\alpha} = +1$  para bosón) y del tipo de configuración. En todos los cálculos realizados en este trabajo, los electrones se tratan como fermiones en configuración de capa cerrada ( $O^{e^-} = N^{e^-}/2$ ,  $\eta^{e^-} = 2$  y  $\kappa^{e^-} = -1$ ), mientras los núcleos se tratan como fermiones en alto espín [17] ( $O^{nuc} = N^{nuc}$ ,  $\eta^{e^-} = 1$  y  $\kappa^{e^-} = -1$ ). Los operadores de Coulomb y de intercambio se definen como

$$J_j^{\alpha}(1) = \int d\mathbf{r}_2 \psi_j^{\alpha*}(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^{\alpha}(2) \quad (1-9)$$

$$K_j^{\alpha}(1) = \int d\mathbf{r}_2 \psi_j^{\alpha*}(2) \frac{1}{r_{12}} \mathcal{P}_{12} \psi_j^{\alpha}(2) \quad (1-10)$$

$$J_j^\beta(1) = \int d\mathbf{r}_2 \psi_j^{\beta*}(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^\beta(2) \quad (1-11)$$

El operador efectivo 1-8 permite obtener un conjunto de orbitales moleculares para la especie ( $MO^\alpha$ ), en el campo efectivo que experimenta tal especie debido a cualquier otra presente, es decir, las ecuaciones OMNE/HF se encuentran acopladas entre las diferentes especies a través de sus funciones de onda mediante el operador de campo medio 1-11. Los orbitales moleculares para todas la especies, se pueden obtener resolviendo la ecuación 1-7 iterativamente para cada especie.

Los orbitales moleculares de la especie  $\alpha$  se construyen a partir de una combinación de funciones base tipo gaussiana (FTG), esto debido a la facilidad que brindan este tipo de funciones para el cálculo de las integrales 1-9 - 1-11.

$$\psi_i^\alpha(1) = \sum_{\mu}^{N_{fb}^\alpha} C_{\mu i}^\alpha \phi_\mu^\alpha(1), \quad (1-12)$$

reemplazando 1-12 en 1-7,

$$f^\alpha \sum_{\mu}^{N_{fb}^\alpha} C_{\mu i}^\alpha \phi_\mu^\alpha(1) = \varepsilon_i^\alpha \sum_{\mu}^{N_{fb}^\alpha} C_{\mu i}^\alpha \phi_\mu^\alpha(1), \quad i = 1, \dots, N^\alpha, \quad (1-13)$$

se obtiene la representación matricial del operador de Fock 1-8 en una base gaussiana asociada a la especie  $\alpha$ ,

$$\mathbf{F}_{\mu\nu}^\alpha = \mathbf{h}_{\mu\nu}^\alpha + \mathbf{G}_{\mu\nu}^\alpha + \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_{especies}} \left( \sum_{\lambda\sigma}^{N_{fb}^\beta} \mathbf{P}_{\lambda\sigma}^\beta (\phi_\mu^\alpha \phi_\nu^\alpha | \phi_\sigma^\beta \phi_\lambda^\beta) \right), \quad (1-14)$$

Aquí,  $\mathbf{h}$  y  $\mathbf{G}$ , tienen el mismo significado que en la teoría HF convencional (OM/HF) [23]. El acoplamiento de las ecuaciones de Fock entre una especie  $\alpha$  y cualquier otra, se da a través de la matriz de densidad de las especies  $\beta$ , como se observa en el último término de la ecuación 1-14. Este término se denomina de acoplamiento inter-especie. Por ejemplo, sí  $\alpha := e^-$ , el término de acoplamiento inter-especies permite dar cuenta del efecto de núcleos  $\beta$ , sobre la estructura electrónica. Dicho efecto se refleja en cambios energéticos o geométricos del sistema molecular [27, 8, 24].

Finalmente la energía OMNE/HF se expresa como,

$$E_{total}^{OMNE/HF} = \sum_{\alpha}^{N_{especies}} \sum_{\mu\nu}^{N_{bf}^{\alpha}} \mathbf{P}_{\nu\mu}^{\alpha} (\mathbf{h}_{\mu\nu}^{\alpha} + \mathbf{F}_{\mu\nu}^{\alpha}) + E^{amma}$$

$$E^{amma} = \sum_{\alpha}^{N_{especies}} \sum_{\beta}^{N_{especies}} \sum_{\mu\nu}^{N_{bf}^{\alpha}} \sum_{\sigma\lambda}^{N_{bf}^{\beta}} \left( \mathbf{P}_{\nu\mu}^{\alpha} \mathbf{P}_{\lambda\sigma}^{\beta} (\varphi_{\mu}^{\alpha} \varphi_{\nu}^{\alpha} | \varphi_{\sigma}^{\beta} \varphi_{\lambda}^{\beta}) \right) \quad (1-15)$$

$E^{amma}$  es la energía de acoplamiento inter-especie y equivale a la atracción o repulsión que se presenta entre las partículas de especies diferentes.

Con el objeto de obtener el conjunto óptimo de coeficientes  $C_{\mu i}^{\alpha}$  para todas las especies cuánticas del sistema molecular, las matrices con elementos dados por 1-14 pueden resolverse de dos maneras:

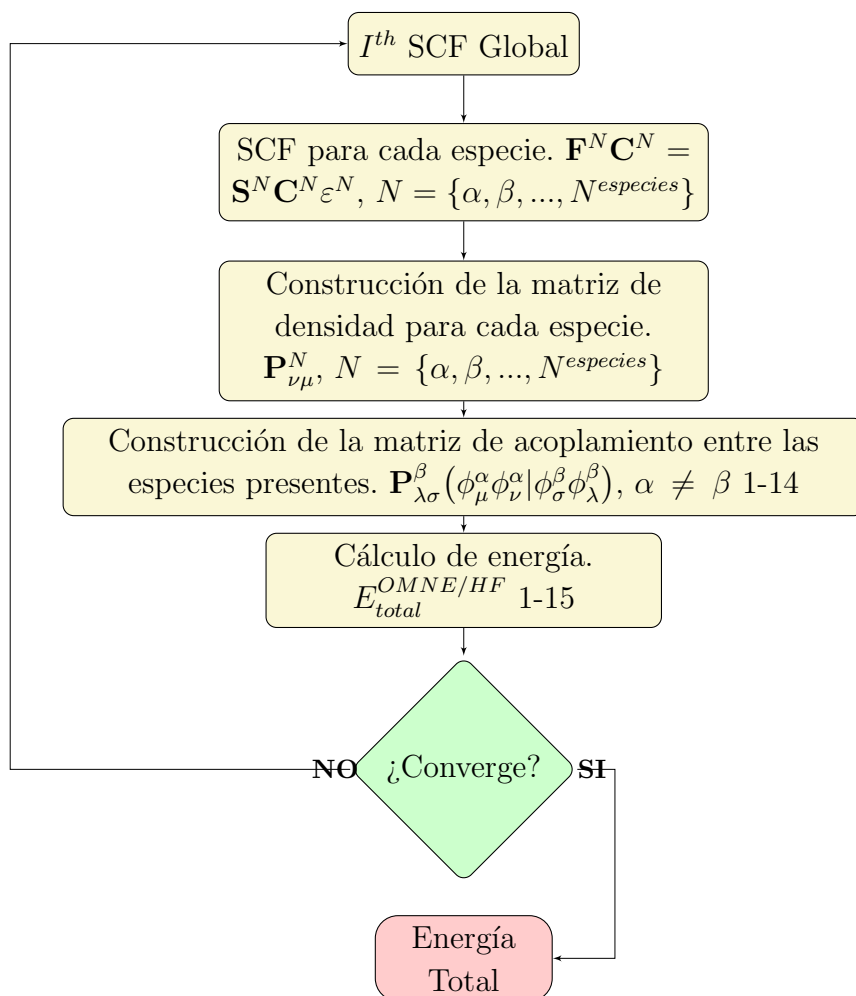
- a. Empleando esquemas iterativos en los que, por ejemplo, las ecuaciones de Fock electrónicas se hacen converger completamente mediante un esquema de campo auto-consistente [23], después de cada iteración en un procedimiento de campo autoconsistente para otras especies cuánticas. También se pueden hacer converger de manera completa las ecuaciones de Fock para especies cuánticas diferentes a electrones durante cada paso en el procedimiento de solución iterativa de las ecuaciones de Fock electrónicas[28].
- b. Solucionando de manera simultanea las ecuaciones de Fock para cada especie, mediante el uso simultaneo de las matrices de densidad correspondientes a la *iésima*–1 iteración para cada especie cuántica presente, de modo que, las matrices de densidad solo se actualizan al final de cada paso, momento en el cual todas las matrices Fock para la *iésima* iteración han sido diagonalizadas.

Los cálculos OMNE finalizan cuando se alcanza el umbral de convergencia especificado para la energía total o la matriz de densidad de cada especie cuántica y para la energía total del sistema. Un diagrama esquemático de uno de los modelos referidos se muestra en la figura 1-1.

### 1.1.2. Diseño

Como ya se mencionó, APMO implementa la teoría OMNE, extendida a cualquier número de especies cuánticas. En la versión anterior contaba con las siguientes funcionalidades, utilizando en cualquier caso funciones de base FTG con un momento angular inferior a 2:

- Cálculo de energía y funciones de onda a nivel OM/RHF y OMNE/RHF para mezclas arbitrarias de especies cuánticas (electrones, núcleos, positrones, muones, etc.)[8, 7].



**Figura 1-1:** Esquema iterativo para solucionar las ecuaciones de Fock multi-especies usando el método OMNE.

- Cálculo de gradientes analíticos OM/RHF y OMNE/RHF[16].
- Optimización de geometría convencional para núcleos fijos.
- Optimización de geometría libre de error por superposición de bases (BSSE por sus siglas en inglés. Una descripción acerca de dicho metodología puede encontrarse en los trabajos de Simon y Duran [21, 22] ).
- Optimización de centros de funciones base para especies cuánticas.
- Corrección de la energía a nivel OM/MP2 y OMNE/MP2[9]

Y las siguientes funcionalidades fueron codificadas durante el desarrollo de este trabajo, las cuales serán detalladas en los capítulos siguientes:

- Todas las funcionalidades iniciales extendidas para el uso de funciones de base con momentos angulares superiores a 2. [15]
- Cálculo de energías a nivel OM/UHF, OMNE/UHF, OM/ROHF y OMNE/ROHF
- Cálculo de energías con funciones de onda electrónicas altamente correlacionadas a niveles MCSCF, CC y FCI a través de la interfaz APMOLPRO.

Si bien FORTRAN, no es un lenguaje originalmente diseñado para soportar programación orientada a objetos (POO) , el estándar 2003 busca dar soporte a tal paradigma de programación. Aunque el soporte completo al estándar 2003 no se ha implementado totalmente en los compiladores modernos de FORTRAN, las características ya soportadas facilitan la emulación de objetos y por tanto la POO. Lo anterior ha permitido escribir el programa APMO con ciertas ventajas como: facilidad de mantenimiento, reutilización y extensibilidad del código. Las anteriores características hacen de APMO un código apto para la posterior implementación de métodos de química cuántica con niveles superiores de teoría como: FCI, DFT, MCSCF, entre otros. El actual diseño del programa APMO también brinda facilidades para su futura paralelización.

Los métodos numéricos y de álgebra lineal empleados por APMO tienen como dependencia las librerías de BLAS y LAPACK. El acceso a bases de datos con información sobre elementos y bases de funciones gaussianas depende de la librería EXPAT[3], quien permite acceder a información de documentos en formato XML (eXtensible Markup Language). El cálculo de integrales de repulsión 1-9 - 1-11 lo hace a través de LIBINT [4].

La figura **1-2** muestra un diagrama de componentes UML simplificado de APMO, en él se muestran los bloques básicos y las relaciones que existen entre ellos.

### 1.1.3. Uso del programa

El diseño de APMO le permite tanto al programador como al usuario final, interactuar de forma sencilla con la aplicación. Para el programador se provee una interfaz para programación de la aplicación (API Application Programming Interface), de fácil utilización, cuya documentación se incluye con las fuentes del programa.

Para el usuario final, la interacción con el programa se realiza de manera análoga a las de programas convencionales de estructura electrónica como GAMESS[20] o NWCHEM[11], por medio de archivos de entrada donde especifican datos del sistema y parámetros de control como: geometría, conjunto base, método de optimización de geometría, umbrales para la energía, umbrales para el gradiente de la energía, umbral para la desviación estándar de los elementos de la matriz de densidad, entre otros.

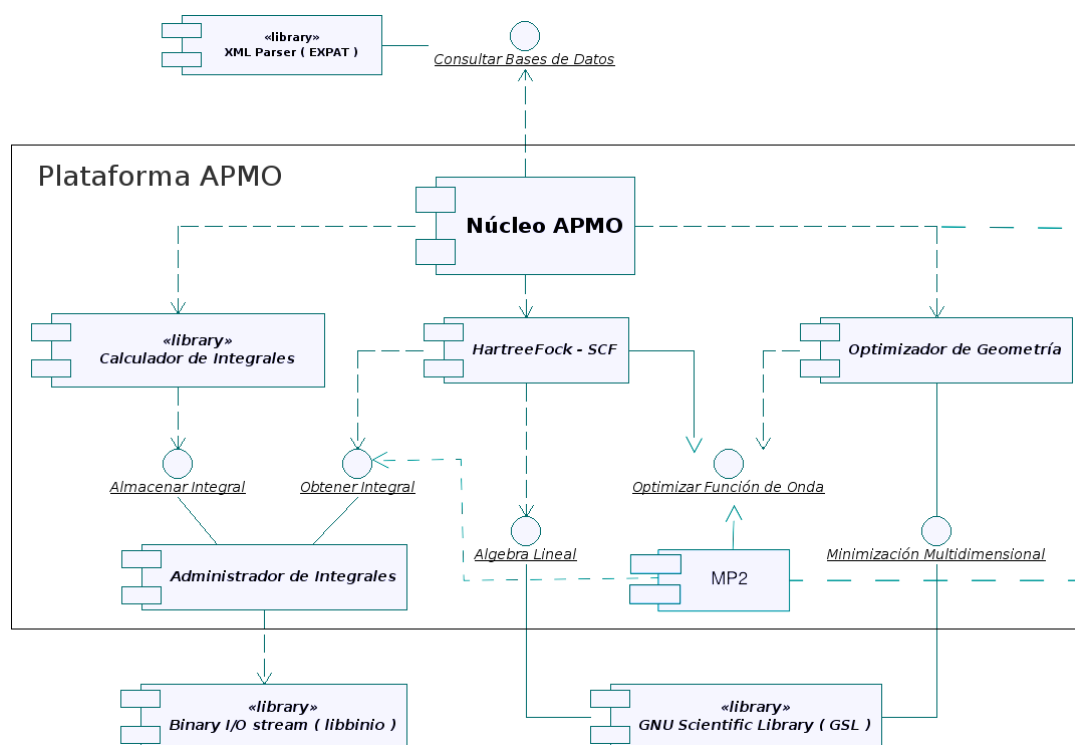


Figura 1-2: Diagrama de componentes UML simplificado de la estructura del programa APMO (versión anterior)[7].

## Archivo de entrada

El archivo de entrada se compone de tres estructuras de bloque: GEOMETRY, TASKS y CONTROL. En GEOMETRY se debe especificar la geometría del sistema, las especies cuánticas y las funciones base asociadas a ellas. Un ejemplo de la entrada para la molécula de hidrógeno a nivel de teoría OMNE/MP2 [6-31G:1s] se muestra a continuación:

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%   Calculo para molécula de hidrógeno
%       Base utilizada:
%           6-31G para electrones
%           1s   para hidrógenos
%       Autor: Sergio A. Gonzalez - GQT-UNAL/2010
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

SYSTEM_DESCRIPTION='Molecula de H2'

GEOMETRY
    e-(H) 6-31   0.000 0.000  0.3871
    e-(H) 6-31   0.000 0.000 -0.3871
    H_1   1s     0.000 0.000  0.3871
    H_1   1s     0.000 0.000 -0.3871
END GEOMETRY

TASKS
    method = RHF
    mollerPlessetCorrection = 2
END TASKS

CONTROL
    integralThreshold = 1E-12
    readCoefficients=F
END CONTROL

```

El bloque TASK, permite indicar el nivel de teoría HF o MP2. Cuando se especifica una especie cuántica diferente a electrones el programa de manera automática realiza el calculo empleando el método OMNE. Finalmente el bloque CONTROL permite controlar la ejecución del programa. Una descripción más detallada puede ser encontrada en la guía de usuario del programa [6].

### **Archivo de salida**

APMO genera los archivos *.out*, *.vec*, *.val*, *.wfn* y *.mol*. Los archivos *.out* almacenan información de cálculo realizado al nivel de teoría especificado, como por ejemplo: componentes de energía, poblaciones, cargas parciales electrónicas, momentos de dipolo, vectores y valores propios para cada especie, entre otras. Los archivos *.vec* y *.val* almacenan los vectores y los valores propios asociados a cada especie cuántica incluida en el sistema calculado. Los archivos *.wfn* son archivos de entrada para el paquete AIM2000 o AIMPAC los cuales permiten analizar la función de onda electrónica mediante la teoría de átomos en moléculas[1]. Finalmente los archivos *.mol* son aptos para visualización en el programa MOLDEN[19].



## 2 Optimización del Administrador de Integrales

Como se mencionó en el capítulo anterior, todas las funcionalidades de la versión anterior de APMO [8, 7] estaban limitadas al uso de funciones de base con momento angular menor o igual que dos. Estas limitaciones surgían por la ausencia de un esquema eficiente de los distintos procesos de cómputo y en particular del cálculo de integrales moleculares, el cual no solo limitaba el uso de funciones con alto momento angular sino que generaba un alto costo computacional. Como consecuencia APMO no podía utilizarse para realizar cálculos de sistemas moleculares que contuvieran, por ejemplo, átomos de metales de transición y más de ocho átomos.

La optimización del administrador de integrales abarca no solo la implementación de los algoritmos propios para calcular las integrales, sino también de una reestructuración en el flujo del programa. A continuación se describe el esquema general de cálculo implementado, seguido de una descripción detallada del nuevo administrador de integrales.

### 2.1. Optimización del esquema general de cálculo

Los orbitales atómicos de una especie dada se representan mediante funciones base tipo gaussianas (FTG). Una FTG 1-12, centrada en  $\mathbf{A}$ , puede expresarse como,

$$\phi(\mathbf{r}; \zeta, \mathbf{n}, \mathbf{A}) = (x - A_x)^{n_x} (y - A_y)^{n_y} (z - A_z)^{n_z} \exp \left[ -\zeta (\mathbf{r} - \mathbf{A})^2 \right] \quad (2-1)$$

donde  $\mathbf{r}$  es la coordenada de la partícula,  $\zeta$  es el exponente del orbital y  $\mathbf{n}$  es un conjunto de enteros positivos. La suma de  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$  se denota como  $\lambda(\mathbf{n})$  y se conoce como el momento angular. En consecuencia  $\mathbf{n}$  se denominará de ahora en adelante índice de momento angular con  $i$ -ésimos componentes  $n_i$ , donde  $i \in \{x, y, z\}$ .

Un conjunto de  $(\lambda(\mathbf{n}) + 1)(\lambda(\mathbf{n}) + 2)/2$  FTG con los mismos  $\lambda(\mathbf{n})$ ,  $\zeta$  y centros pero diferentes  $\mathbf{n}$  forman una capa cartesiana o simplemente una capa. Por ejemplo, una capa  $s$  ( $\lambda = 0$ ), tiene una función, una capa  $p$  ( $\lambda = 1$ ) 3 funciones, etc. El orden utilizado en APMO para

Basis Set	APMO	ANT	% Ahorro
6-311++G**	30	51	41,1
6-31++G**	24	43	44,2
6-31G**	18	35	48,6
STO-3G	7	9	22,2

**Tabla 2-1:** Número de objetos de contracciones generadas en la ejecución de los programas optimizado (APMO) y la versión anterior (ANT) en el cálculo del sistema CH<sub>4</sub>.

Base	APMO	ANT	% Ahorro
aug-cc-pV5Z	40	210	80,9
aug-cc-pVQZ	28	110	74,5
aug-cc-pVTZ	18	50	64,0
aug-cc-pVDZ	10	18	44,4

**Tabla 2-2:** Número de objetos de contracciones generadas en la ejecución de los programas optimizado (APMO) y la versión anterior (ANT) en el cálculo del sistema He<sub>2</sub>.

las funciones es el siguiente:

$$p : p_x, p_y, p_z$$

$$d : d_{xx}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yy}, d_{yz}, d_{zz}$$

$$f : f_{xxx}, f_{xxy}, f_{xxz}, f_{xyy}, f_{xyz}, f_{xzz}, f_{yyy}, f_{yyz}, f_{yzz}, f_{zzz}$$

etc.

(2-2)

En el diseño inicial de APMO [7] cada *i*-ésimo componente de una capa dada de FTG construye un objeto. Por ejemplo, para una base *4s*, *3p*, *2d* se deben construir 25 objetos. La optimización se enfocó en generar un objeto por cada capa completa y no por cada uno de sus *i*-ésimos componentes. De esta forma, la cantidad de objetos del ejemplo anterior se reduce de 25 a 9 disminuyendo la cantidad de memoria requerida para este paso en la ejecución del programa. En la Figura 2-1 se presenta el esquema en notación UML del proceso de carga y construcción de funciones gaussianas contraídas.

Con el objetivo de ilustrar mejor el cambio realizado en este punto, se tomarán como ejemplo los sistemas CH<sub>4</sub> y He<sub>2</sub>. En la tabla 2-1 se muestra el número de objetos generados en la ejecución del programa para el caso de un cálculo de estructura electrónica regular CH<sub>4</sub>. Claramente se observa una disminución de la cantidad de objetos que se crean en tiempo de ejecución para todas las bases consideradas. A medida que la base aumenta el ahorro se hace mas notable. Para el sistema He<sub>2</sub>, también en un cálculo de estructura electrónica regular, se observa la misma tendencia, tabla 2-2.

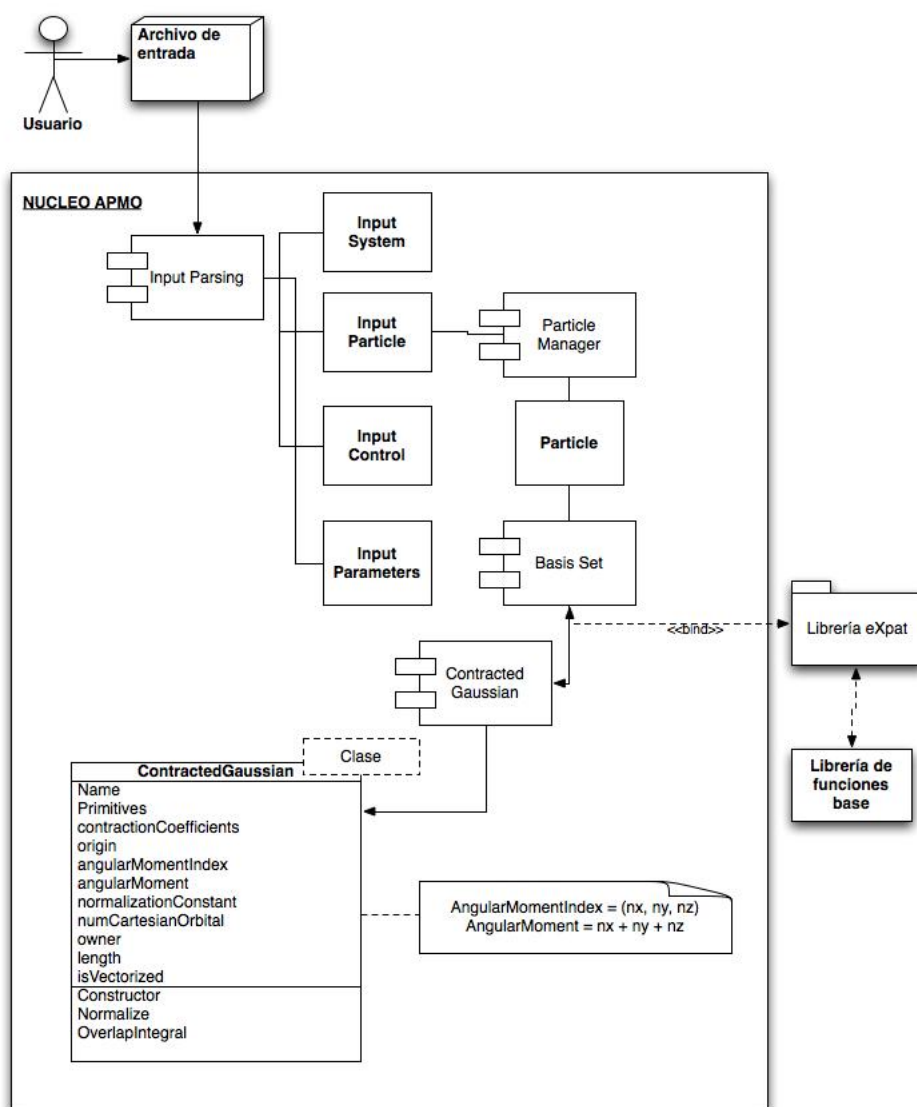


Figura 2-1: Esquema en notación UML del proceso de carga y construcción de funciones gaussianas contraídas.

## 2.2. Optimización en el cálculo de integrales

Teniendo en cuenta que el flujo de un cálculo cualquiera dentro de programa debía hacerse bajo el esquema descrito en la sección anterior, las integrales moleculares debían corresponder a dicho esquema y ser calculadas en capas cartesianas y no como se venía haciendo en la versión anterior de APMO. En la versión anterior se calculaba la integral molecular respectiva para cada  $i$ -ésimo componente de la FTG.

Dentro del formalismo OMNE/HF son necesarios cuatro tipos de integrales moleculares (integrales de overlap 2.2.1, energía cinética 2-12, repulsión intra-partícula 1-9 y atracción/repulsión inter-partícula 1-11). Con el objetivo de explicar la estrategia implementada para solucionar cada una de ellas se dividirán en dos grupos: En el primer grupo están las integrales mono-electrónicas, entre las que se encuentran las de overlap y energía cinética. Y en el segundo grupo las integrales bi-electrónicas o también conocidas como de dos cuerpos, entre ellas, las integrales de atracción/repulsión entre partículas de diferente especie 1-11 y las de repulsión entre partículas de la misma especie 1-9.

### 2.2.1. Integrales mono-electrónicas

Los algoritmos implementados para solucionar este tipo de integrales sobre FTG, están basados en las fórmulas de recurrencia propuestas por Obara y Saika para cualquier momento angular. En estas fórmulas se reduce la integral molecular de cualquier momento angular a una combinación lineal de integrales moleculares básicas o de momento angular cero ( $s$ ). A continuación se explica el esquema básico para cada una de las integrales que conforman este grupo.

#### Overlap

La integral de overlap entre dos FTG esta definida como:

$$(a||b) = \int dr \phi(\mathbf{r}; \zeta_a, \mathbf{a}, \mathbf{A}) \phi(\mathbf{r}; \zeta_b, \mathbf{b}, \mathbf{B}) \quad (2-3)$$

Donde  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$  son los centros de las FTG con momentos angulares  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{b}$  respectivamente. La integral de overlap básica (con momento angular  $\mathbf{0}$ ):

$$(\mathbf{0}_a || \mathbf{0}_b) = (\pi/\zeta)^{3/2} \exp \left[ -\xi (\mathbf{A} - \mathbf{B})^2 \right] \quad (2-4)$$

Aquí,  $\xi$  es el resultado del producto gaussiano entre los exponentes  $\zeta_a$  y  $\zeta_b$ , de la siguiente manera:

$$\xi = \frac{\zeta_a \zeta_b}{\zeta_a + \zeta_b} \quad (2-5)$$

La integral de overlap de cualquier momento angular se puede reducir a una integral básica de acuerdo con la siguiente relación de recurrencia [13]

$$(a + \mathbf{1}_i || b) = (P_i - A_i)(a || b) + \frac{1}{2\zeta} N_i(a)(a - \mathbf{1}_i || b) + \frac{1}{2\zeta} N_i(b)(a || b - \mathbf{1}_i) \quad (2-6)$$

De la ec. 2-6  $\mathbf{1}_i = (\delta_{ix}, \delta_{iy}, \delta_{iz})$ , donde,  $\delta_{in_i}$ , es un delta de Kronecker.  $N_i$ , con  $i = \{x, y, z\}$ , es la componente *iésima* del índice de momento angular,  $\zeta = \zeta_a + \zeta_b$ . Los términos  $P_i$  y  $A_i$  son los componentes *i-ésimos* de  $\mathbf{P}$  (ec. 2.2.1) y del centro de la FTG  $\mathbf{A}$  (ec. 2.1).

$$\mathbf{P} = \frac{\zeta_a \mathbf{A} + \zeta_b \mathbf{B}}{\zeta_a + \zeta_b} \quad (2-7)$$

La estrategia utilizada para implementar esta fórmula de recurrencia 2-6, esta representada en la figura **2-2**

La matriz de la figura **2-2**, se construye a través de dos bloques de iteraciones. El primero itera sobre todos  $\mathbf{n}_b - \mathbf{1}$  para  $\mathbf{n}_a = \mathbf{0}$  y el segundo itera sobre todos los  $\mathbf{n}_a$  para los  $\mathbf{n}_b$  restantes.

Para finalizar, el valor final de la integral se calcula de la siguiente manera:

$$(\mathbf{a} || \mathbf{b}) = (\mathbf{0}_a || \mathbf{0}_b) X_0 Y_0 Z_0 \aleph_a \aleph_b \quad (2-8)$$

Aquí  $\aleph_a$  y  $\aleph_b$ , son las constantes de normalización de las funciones  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{b}$  respectivamente y los valores  $X_0$ ,  $Y_0$  y  $Z_0$  son:

$$X_0 = R_{a_x b_x} \quad (2-9)$$

$$Y_0 = R_{a_y b_y} \quad (2-10)$$

$$Z_0 = R_{a_z b_z} \quad (2-11)$$

Donde  $R_{a_n b_n}$  es un elemento de la matriz obtenida a través del algoritmo representado en la figura **2-2**.

	$\mathbf{0}_b$	$\mathbf{1}_b$	$\mathbf{2}_b, \dots$	$\dots, \mathbf{n}_b$
$\mathbf{0}_a$	1	$P_i - B_i$	$P_i - B_i(\mathbf{0}_a, \mathbf{1}_b) + 1 \frac{1}{2\zeta}(\mathbf{0}_a, \mathbf{0}_b)$	$P_i - B_i(\mathbf{0}_a, \mathbf{n}_b - 1) + (\mathbf{n}_b - 1) \frac{1}{2\zeta}(\mathbf{0}_a, \mathbf{n}_b - 2)$
$\mathbf{1}_a$	$P_i - A_i$	$P_i - A_i(\mathbf{0}_a, \mathbf{1}_b) + 1 \frac{1}{2\zeta}(\mathbf{0}_a, \mathbf{0}_b)$	$P_i - A_i(\mathbf{0}_a, \mathbf{2}_b) + 2 \frac{1}{2\zeta}(\mathbf{0}_a, \mathbf{1}_b)$	$P_i - A_i(\mathbf{0}_a, \mathbf{n}_b) + \mathbf{n}_b \frac{1}{2\zeta}(\mathbf{0}_a, \mathbf{n}_b - 1)$
$\mathbf{2}_a, \dots$	$P_i - A_i(\mathbf{1}_a, \mathbf{0}_b) + 1 \frac{1}{2\zeta}(\mathbf{0}_a, \mathbf{0}_b)$	$P_i - A_i(\mathbf{1}_a, \mathbf{1}_b) + 1 \frac{1}{2\zeta}(\mathbf{0}_a, \mathbf{1}_b)$	$P_i - A_i(\mathbf{1}_a, \mathbf{2}_b) + 2 \frac{1}{2\zeta}(\mathbf{0}_a, \mathbf{2}_b)$	$P_i - A_i(\mathbf{1}_a, \mathbf{n}_b) + \mathbf{n}_b \frac{1}{2\zeta}(\mathbf{0}_a, \mathbf{n}_b)$
$\dots, \mathbf{n}_a$	$P_i - A_i(\mathbf{n}_a - 1, \mathbf{0}_b) + 1 \frac{1}{2\zeta}(\mathbf{n}_a - 2, \mathbf{0}_b)$	$P_i - A_i(\mathbf{n}_a - 1, \mathbf{1}_b) + 1 \frac{1}{2\zeta}(\mathbf{n}_a - 2, \mathbf{1}_b)$	$P_i - A_i(\mathbf{n}_a - 1, \mathbf{2}_b) + 2 \frac{1}{2\zeta}(\mathbf{n}_a - 2, \mathbf{2}_b)$	$P_i - A_i(\mathbf{n}_a - 1, \mathbf{n}_b) + \mathbf{n}_b \frac{1}{2\zeta}(\mathbf{n}_a - 2, \mathbf{n}_b)$

**Figura 2-2:** Algoritmo implementado en APMO basado en las fórmulas de recurrencia de Obara Saika [13]

### Energía cinética

La integral de energía cinética se expresa como:

$$(\mathbf{a}|\tau|\mathbf{b}) = \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}; \zeta_a, \mathbf{a}, \mathbf{A}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \phi(\mathbf{r}; \zeta_b, \mathbf{b}, \mathbf{B}) \quad (2-12)$$

donde,

$$\nabla^2 = \sum_{\nu=x,y,z} \frac{\partial^2}{\partial^2 r_\nu^2} \quad (2-13)$$

De acuerdo con las fórmulas de recurrencia de Obara y Saika [13], la integral de energía cinética se reduce a una combinación lineal de integrales de overlap 2.2.1. La relación de recurrencia esta dada por:

$$\begin{aligned} (\mathbf{a} + \mathbf{1}_i|\tau|\mathbf{b}) &= (P_i - A_i)(\mathbf{a}|\tau|\mathbf{b}) + \frac{1}{2\zeta} N_i(\mathbf{a})(\mathbf{a} - \mathbf{1}_i|\tau|\mathbf{b}) \\ &+ \frac{1}{2\zeta} N_i(\mathbf{b})(\mathbf{a}|\tau|\mathbf{b} - \mathbf{1}_i) + 2\zeta \left\{ (\mathbf{a} + \mathbf{1}_i||\mathbf{b}) - \frac{1}{2\zeta_a} N_i(\mathbf{a})(\mathbf{a} - \mathbf{1}_i||\mathbf{b}) \right\} \end{aligned} \quad (2-14)$$

La integral de energía cinética para una función  $s$  se puede escribir como:

$$(\mathbf{0}_a|\tau|\mathbf{0}_b) = \xi \left\{ 3 - 2\xi(\mathbf{A} - \mathbf{B})^2 \right\} (\mathbf{0}_a||\mathbf{0}_b) \quad (2-15)$$

En la ec. 2-15 claramente se ve la relación existente entre este tipo de integrales y las integrales de overlap. Por esta razón el algoritmo representado en la figura **2-2** se puede utilizar para calcular este tipo de integrales. El valor final de la integral de energía cinética, esta dado por:

$$(\mathbf{a} + \mathbf{1}_i|\tau|\mathbf{b}) = ((\mathbf{0}_a||\mathbf{0}_b)X_0Y_0Z_0\aleph_a\aleph_b)/M \quad (2-16)$$

Donde  $M$  es la masa de la especie relacionada con las funciones que se integran.

### 2.2.2. Integrales bi-electrónicas

La expresión general de una integral de cuatro centros sobre FTG es:

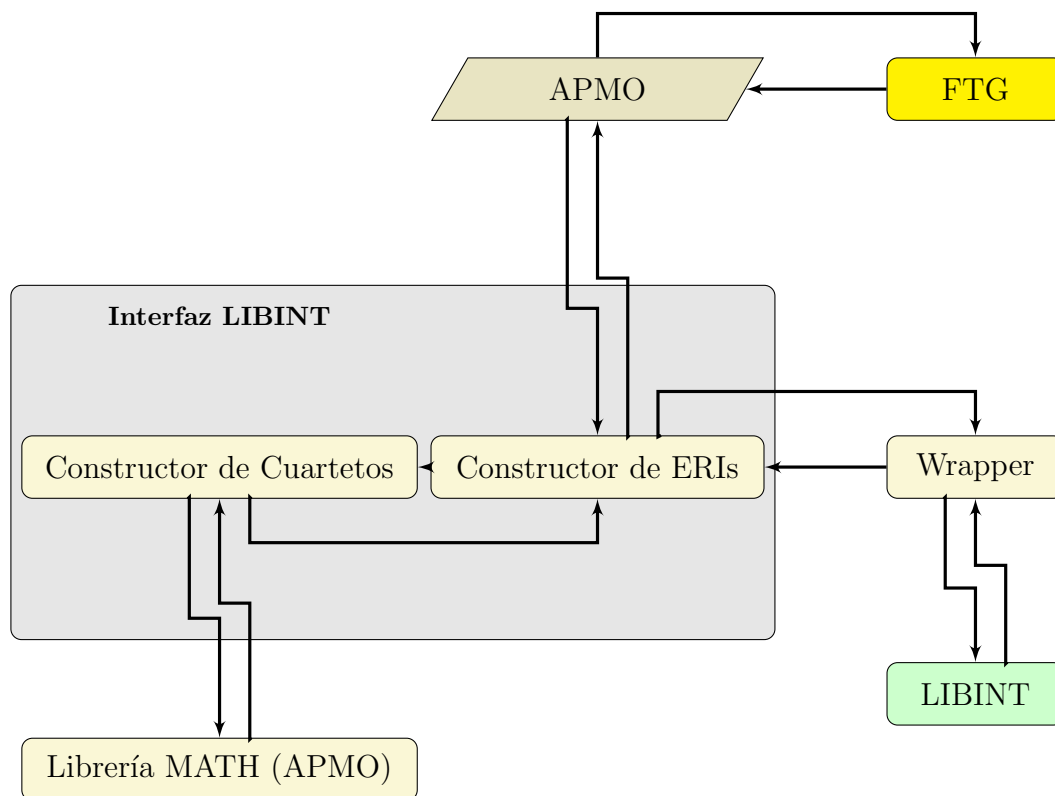
$$\int \phi(\mathbf{r}_1; \zeta_a, \mathbf{a}, \mathbf{A}) \phi(\mathbf{r}_2; \zeta_c, \mathbf{c}, \mathbf{C}) \hat{O}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi(\mathbf{r}_1; \zeta_b, \mathbf{b}, \mathbf{B}) \phi(\mathbf{r}_2; \zeta_d, \mathbf{d}, \mathbf{D}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \equiv (\mathbf{ab}|\hat{O}|\mathbf{cd}) \quad (2-17)$$

Un conjunto de integrales  $\{(\mathbf{ab}|\hat{O}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|\mathbf{cd})\}$  de todas las posibles combinaciones de las funciones  $\mathbf{a} \in \text{capaA}$ ,  $\mathbf{b} \in \text{ShellB}$ , etc. son llamadas una capa o cuarteto o clase de integrales. Por ejemplo, una clase  $(ps|sd)$  es formada por  $3 \times 1 \times 1 \times 6 = 18$  integrales.

Para el cálculo de este tipo de integrales se acopló la librería LIBINT [4]. Esta librería contiene una colección de funciones altamente especializadas en el cálculo de integrales y derivadas de repulsión/atracción (ERI) sobre FTG. En la figura **2-3** se muestra la interfaz que genera los objetos requeridos por LIBINT para el cálculo de clases de integrales.

La implementación de la interfaz se efectuó utilizando el lenguaje de programación FORTRAN bajo el estándar 2003, usando los recursos de interoperabilidad entre FORTRAN y C++ (ISO\_C\_BINDING) ya que LIBINT esta escrita en C++, siguiendo la filosofía de programación de APMO, la cual se basa en una adaptación del lenguaje FORTRAN al paradigma de programación orientada a objetos.

Siguiendo con los sistemas modelo  $\text{CH}_4$  y  $\text{He}_2$ , en la tabla **2-3** se evalúa la eficiencia del sistema implementado para el cálculo de integrales y la eficiencia del ciclo de cálculo total. Se observa en ambas tablas que a medida que aumenta tamaño de la base el ahorro de tiempo



**Figura 2-3:** Diagrama de la interfaz que permite la interoperabilidad entre LIBINT y APMO

es mayor.

En la tabla 2-4 se muestran las energías para el sistema  $\text{He}_2$  obtenidas mediante cálculos efectuados con la versión anterior de APMO y la optimizada. Se observa que la precisión alcanzada en la versión inicial del programa no se vio afectada por la optimización. Los espacios en blanco denotan que en la versión anterior de APMO era imposible realizar este cálculo ya las funciones base usadas para este cálculo poseen funciones gaussianas con momento angular  $f$  y  $g$ .



Base	Cálculo de Integrales				Cálculo Global			
	$t_{ANT}$	$t_{APMO}$	$\Delta t$	%ahorro	$t_{ANT}$	$t_{APMO}$	$\Delta t$	%ahorro
6-311++G**	6,30	2,70	3,60	57 %	13,85	4,39	9,46	68 %
6-31++G**	3,17	1,44	1,73	55 %	13,00	4,42	8,58	66 %
6-31G**	1,42	0,67	0,75	53 %	4,88	2,25	2,63	54 %
STO-3G	0,05	0,03	0,02	44 %	0,15	0,07	0,08	53 %

**Tabla 2-3:** Tiempo (en segundos) del cálculo de integrales y del cálculo global para el sistema  $\text{CH}_4$ . ANT: versión anterior de APMO

Base	$E_{APMO}$	$E_{ANT}$	$\Delta E$
aug-cc-pV5Z	-5,723267	-	-
aug-cc-pVQZ	-5,723070	-	-
aug-cc-pVTZ	-5,722436	-5,722436	0,000000
aug-cc-pVDZ	-5,711409	-5,711409	0,000000
6-311++G**	-5,719963	-5,719963	0,000000
6-31++G**	-5,710322	-5,710322	0,000000
6-31G**	-5,710322	-5,710322	0,000000

**Tabla 2-4:** Comparativo entre las energías (en Hartree) obtenidas por la versión anterior de APMO (ANT) y el optimizado (APMO) para el sistema  $\text{He}_2$ .

## 3 APMOLPRO

Como se ha mencionado, el código de APMO tiene la particularidad, respecto de un programa de estructura electrónica regular, de conceder a un conjunto especificado de núcleos la posibilidad de presentar un comportamiento cuántico tratándolos al mismo nivel de los electrones. Es decir, a través de orbitales moleculares expresados en términos de combinaciones lineales de funciones gaussianas.

En primer lugar es conveniente definir explícitamente el concepto de *especie*, como el conjunto de partículas que comparten la misma carga, masa y espín, las cuales a su vez pueden ser convenientemente agrupadas de acuerdo a su comportamiento como partículas tipo cuántico  $Q$  (que tienen una función de onda asociada) y clásico  $C$  (que están descritas como partículas puntuales). Por ejemplo, en la figura **3-1** se muestra la molécula de  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  con una substitución isotópica, la cual está compuesta por las siguientes cuatro especies:

$$O = \{O_1, O_2\} \quad H = \{H_1, H_2\} \quad T = \{T_1\} \quad e^- = \{e_1^-, e_1^-, \dots, e_{18}^-\} \quad (3-1)$$

se desea asociar un comportamiento clásico y cuántico de acuerdo a:

$$C = \{O\} \quad Q = \{H, T, e^-\} \quad (3-2)$$

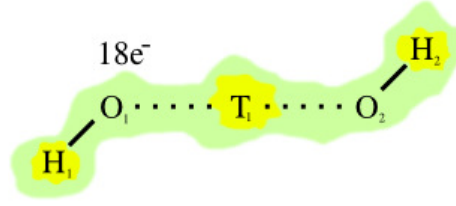
Retomando el formalismo OMNE/HF, *ver sección 1.1.1*, recordemos que la hipótesis inicial se basa en que la función de onda total del sistema se puede escribir como un producto de las funciones de onda asociadas de las especies con un comportamiento cuántico asociado,

$$\Psi_0 = \prod_{\alpha \in Q} \Psi^\alpha(\mathbf{r}^\alpha) \quad (3-3)$$

si la función de onda para todas las especies del sistema se expresa como un producto simetrizado o antisimetrizado de acuerdo con su comportamiento, ya sea bosónico o fermiónico, (una sola configuración)

$$\Psi^\alpha(\mathbf{r}^\alpha) = \Phi^\alpha(\mathbf{r}^\alpha) = |\psi_0^\alpha \psi_1^\alpha, \dots, \psi_{N_{bf}}^\alpha \rangle \quad (3-4)$$

se puede demostrar que a la luz del teorema variacional, un modelo de campo medio para la interacción entre partículas de la misma especie y una separación de tipo Born-Oppenheimer



**Figura 3-1:** Ejemplo de una molécula prototipo con tres especies cuánticas  $\{H, T, e^-\}$  y una clásica  $\{O\}$ . En verde la especie  $e^-$ , en amarillo la especie  $H$ , en naranja la especie  $T$ .

para las partículas de tipo clásicas, la solución a la ecuación de Schrödinger del sistema se reduce a la solución de un conjunto de ecuaciones acopladas tipo Hartree-Fock para cada especie de tipo cuántico

$$f^\alpha(1)\psi_i^\alpha(1) = \epsilon_i^\alpha\psi_i^\alpha(1) \quad (3-5)$$

Además si se introducen bases de la forma:

$$\psi_i^\alpha(1) = \sum_{\mu=1}^{N_{bf}^\alpha} c_{\mu i}^\alpha \phi_\mu^\alpha(1) \quad (3-6)$$

es posible reexpresar las ecuaciones de Hartree-Fock en forma matricial, de la siguiente manera:

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S}^\alpha \mathbf{C}^\alpha \epsilon^\alpha \quad (3-7)$$

La cual, regularmente, se resuelve de manera iterativa mediante ciclos internos auto-consistentes SCF para cada una de las especies, y ciclos globales que involucran todas las especies hasta alcanzar una convergencia global. El operador de Fock puede ser convenientemente separado en cuatro contribuciones:

$$\mathbf{F}^\alpha = \mathbf{K}^\alpha + \mathbf{I}^\alpha + \mathcal{J}^\alpha + \mathbf{G}^\alpha \quad (3-8)$$

la matriz de energía cinética  $\mathbf{K}^\alpha$ , la matriz de interacción entre partículas puntuales o clásicas y la especie cuántica  $\alpha$   $\mathbf{I}^\alpha$ , la matriz de interacción entre la especie  $\alpha$  y el resto de especies cuánticas  $\mathcal{J}^\alpha$  y la matriz de interacción entre las partículas de la misma especie  $\mathbf{G}^\alpha$ , cuyos

elementos matriciales estan dados por

$$\begin{aligned}
K_{\mu\nu}^{\alpha} &= \int \phi_{\mu}^{\alpha*}(1) \left[ -\frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_1^2 \right] \phi_{\nu}^{\alpha}(1) d\mathbf{r}_1 \\
I_{\mu\nu}^{\alpha} &= \sum_{\gamma \in C} \int \phi_{\mu}^{\alpha*}(1) \left[ \frac{Z_{\alpha} Z_{\gamma}}{r_{1\gamma}} \right] \phi_{\nu}^{\alpha}(1) d\mathbf{r}_1 \\
\mathcal{J}_{\mu\nu}^{\alpha} &= \sum_{\beta \in Q} \sum_{\lambda, \sigma=1}^{N_{\text{bf}}^{\beta}} P_{\lambda\sigma}^{\beta} (\phi_{\mu}^{\alpha} \phi_{\nu}^{\alpha} | \phi_{\lambda}^{\beta} \phi_{\sigma}^{\beta}) \\
G_{\mu\nu}^{\alpha} &= \sum_{\lambda, \sigma=1}^{N_{\text{bf}}^{\alpha}} P_{\lambda\sigma}^{\alpha} \left[ \lambda_{\alpha} (\phi_{\mu}^{\alpha} \phi_{\nu}^{\alpha} | \phi_{\lambda}^{\alpha} \phi_{\sigma}^{\alpha}) - \frac{1}{\kappa_{\alpha}} (\phi_{\mu}^{\alpha} \phi_{\lambda}^{\alpha} | \phi_{\sigma}^{\alpha} \phi_{\nu}^{\alpha}) \right]
\end{aligned} \tag{3-9}$$

donde se han introducido los elementos matriciales correspondientes a la matriz densidad  $P_{\lambda\sigma}^{\alpha}$  para la especie  $\alpha$ , los coeficientes  $\lambda_{\alpha}$  y  $\kappa_{\alpha}$  asociados con la forma de llenado de los orbitales (por ejemplo para  $e^{-}$ ,  $\lambda_{\alpha} = 1$  y  $\kappa_{\alpha} = 2$ ) y una forma reducida de expresar la integrales de cuatro centros, las cuales explícitamente toman la siguiente forma

$$\begin{aligned}
P_{\lambda\sigma}^{\alpha} &= \sum_{a=1}^{N_{\beta}^{\text{occ}}} c_{\lambda a}^{\alpha} c_{\sigma a}^{\alpha*} \\
(\phi_{\mu}^{\alpha} \phi_{\nu}^{\alpha} | \phi_{\lambda}^{\beta} \phi_{\sigma}^{\beta}) &= \int \phi_{\mu}^{\alpha*}(1) \phi_{\nu}^{\alpha*}(1) \left[ \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{12}} \right] \phi_{\lambda}^{\beta}(2) \phi_{\sigma}^{\beta}(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2
\end{aligned} \tag{3-10}$$

La energía energía total Hartree-Fock del sistema pueden ser expresada en términos de las anteriores matrices así:

$$E_{\text{HF}} = \sum_{\alpha \in Q} \text{tr} [\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{F}^{\alpha}] + \sum_{\gamma, \rho} \frac{Z_{\gamma} Z_{\rho}}{r_{\gamma, \rho}} \tag{3-11}$$

o separando la contribución electrónica de manera explícita de la siguiente manera,

$$E_{\text{HF}} = \text{tr} [\mathbf{P}^e (\mathbf{K}^e + \mathbf{I}^e + \mathcal{J}^e + \mathbf{G}^e)] + \sum_{\substack{\alpha \in Q \\ \alpha \neq e}} \text{tr} [\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{F}^{\alpha}] + \sum_{\gamma, \rho \in C} \frac{Z_{\gamma} Z_{\rho}}{r_{\gamma, \rho}} \tag{3-12}$$

la cual como se verá mas adelante permitirá extraer la información relevante para correlacionar la parte electrónica influenciada por la presencia de los núcleos cuánticos. La motivación de este trabajo se fundamente en que actualmente solo está implementado en APMO soluciones de tipo HF y MP2 tanto para la parte electrónica como nuclear y debido que los efectos cuánticos nucleares en general son muy pequeños es necesarios llevar la parte electrónica hasta sus límites de nivel de teoría para asegurar que cualquier comportamiento adicional es de origen exclusivamente nuclear.

MOLPRO es un paquete computacional que realiza cálculos de estructura electrónica regular, de una manera muy eficiente especialmente para el caso de cálculos áltamente correlacionados, tales como, MCSCF, MRCI, FCI, entre otros [30]. Si la función de onda electrónica considera una sola configuración, se puede demostrar que la energía electrónica a nivel Hartree-Fock está dada por

$$E_{HF} = tr [\mathbf{P} (\mathbf{K} + \mathbf{I} + \mathbf{G})] + \sum_{I,J \in \mathcal{N}} \frac{Z_I Z_J}{r_{I,J}} \quad (3-13)$$

Donde las matrices  $\mathbf{P}, \mathbf{K}, \mathbf{I}, \mathbf{G}$  se contruyen de manera completamente análoga al caso de APMO, sin embargo, ya que en este caso las únicas partículas con comportamiento cuántico son los electrones, se han omitido los superíndices para diferenciar las matrices de un cálculo de estructura electrónica regular de un cálculo tipo APMO.

Para el caso de estructura electrónica regular (ecuación 3-13), los términos que contribuyen a la energía HF que son modificado a través de los ciclos SCF son la matrices  $\mathbf{P}$  y  $\mathbf{G}$ , el resto permanecen invariantes a través de todo el proceso iterativo. En el caso de APMO (ecuación 3-12) las matrices que se modifican a través de los ciclos SCF son  $(\mathbf{P}^\alpha, \mathbf{G}^\alpha, \mathbf{G}^\alpha; \alpha \in Q)$ , de esta manera MOLPRO puede ser “engañado” realizando las siguientes substituciones

$$\begin{aligned} \mathbf{K} &\Leftarrow \mathbf{K}^e \\ \mathbf{I} &\Leftarrow \mathbf{I}^e + \mathcal{J}^e \\ \sum_{I,J \in \mathcal{N}} \frac{Z_I Z_J}{r_{I,J}} &\Leftarrow \sum_{\substack{\alpha \in Q \\ \alpha \neq e}} tr [\mathbf{P}^\alpha \mathbf{F}^\alpha] + \sum_{\gamma, \rho \in C} \frac{Z_\gamma Z_\rho}{r_{\gamma, \rho}} \end{aligned} \quad (3-14)$$

Lo anterior ha permitido adicionar el potencial generado por los núcleos de tipo cuántico como un potencial mono-electrónico sobre los electrones para el caso HF.

### 3.1. Implementación

El método APMOLPRO ha sido implementado en el paquete computacional MOLPRO (version 2009.1) [30]. La implementación de este método se ha llevado a cabo en dos partes: La primera, la interfaz para el uso de APMO a nivel de código en el paquete computacional MOLPRO, y la segunda, un procedimiento que hemos llamado APMOLPRO, escrito en el formato de input usado en MOLPRO, para ampliar el uso de este formato ver [29].

### 3.1.1. Interfaz para el uso de APMO

Con el objetivo de usar APMO dentro del paquete computacional MOLPRO, se ha desarrollado la interfaz a nivel de código en un archivo llamado `apmo.f`, el cual se puede usar simplemente agregándolo a las fuentes de la distribución del paquete computacional MOLPRO, recompilando y usando de la forma estándar [29]. El flujo de tareas de la interfaz se puede ver en la figura 3-2.

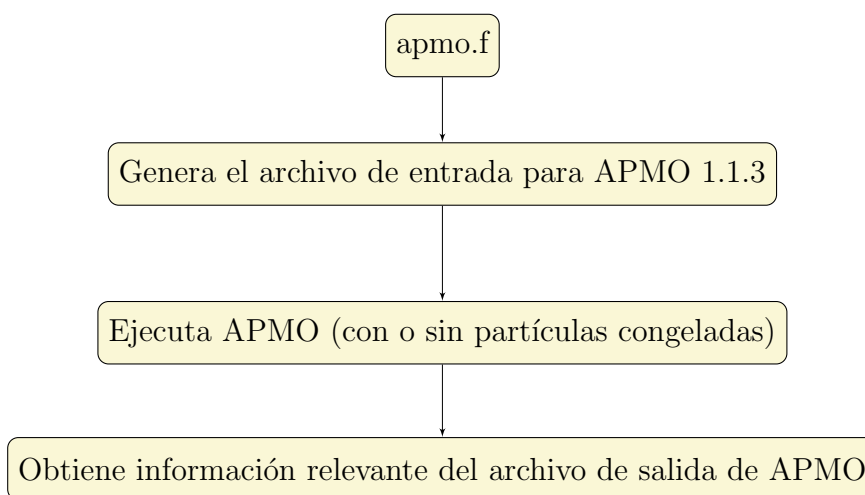


Figura 3-2: Flujo de tareas de la interfaz `apmo.f`

Por ejemplo, considere la molécula de agua con dos sustituciones isotópicas por deuterio en sus átomos de Hidrógeno. Los núcleos de deuterio estarán representados por funciones de base 2s2p. Ya que APMO opera únicamente con geometrías cartesianas y aún no se ha implementado el uso de simetrías, el código usado en el archivo de entrada de MOLPRO para el uso de la interfaz `apmo.f` sería:

```
basis=cc-pVTZ
cartesian

symmetry nosym
geometry={
  0
  H 1 0.95
  H 1 0.95 2 109.47
}

{apmo
  species 0,H_2,H_3
  nucbasis dirac,2s2p,2s2p
```

```
}

```

El anterior código llama internamente a APMO, lo ejecuta, extrae la información relevante del archivo salida de APMO y finalmente almacena esta información en variables de MOLPRO que pueden ser declaradas o modificadas por el usuario. Por ejemplo, la variable “energy” almacenará la energía total del sistema (incluyendo la energía cinética nuclear), “elecprept” almacenará la energía de repulsión nuclear, entre otras. La lista completa de variables puede ser consultada en el manual de usuario [29].

La interfaz APMO permite también almacenar algunas matrices de interés como lo son: la matriz de energía cinética electrónica  $\mathbf{K}^{(e)}$ , la matriz de interacción  $\mathcal{I}^{(e)}$ , la matriz de acoplamiento  $\mathcal{J}^{(e)}$ , entre otras. Por ejemplo:

```
{apmo
  species 0,H_2,H_3
  nucbasis dirac,2s2p,2s2p
  save Ke,ofile.k
  save Ie,ofile.i
  save Je,ofile.j
}
```

```
import 21510.2 ofile.k
import 21520.2 ofile.i
import 21530.2 ofile.j
```

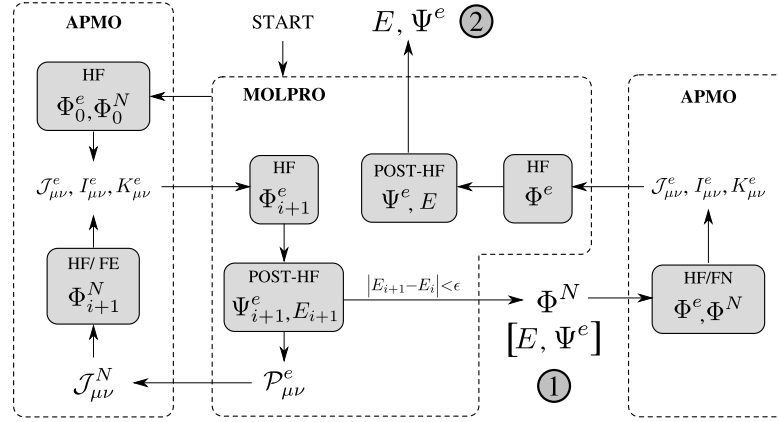
Otra posibilidad (como se ve en la figura 3-2) es congelar cualquier tipo de partícula,

```
{apmo
  frozen H_3,e-
  species 0,H_2,H_3
  nucbasis dirac,2s2p,2s2p
}
```

de esta manera solo se realizarán los ciclos SCF correspondientes a la especie H\_2 y las especies H\_3 y e- se quedarán congeladas utilizando el último conjunto de orbitales disponibles

### 3.1.2. Procedimiento APMOLPRO

Como se ha dicho anteriormente, este procedimiento ha sido implementado directamente como un archivo de entrada usual de MOLPRO. El esquema de funcionamiento del procedimiento APMOLPRO puede ser apreciado en la figura (3-3)



**Figura 3-3:** Representación esquemática del procedimiento necesario para permitir la relajación nuclear debido a la presencia de una función de onda electrónica altamente correlacionada.

El esquema inicia realizando una llamada a APMO, para que haga un cálculo HF regular, optimizando variacionalmente todas las especies cuánticas disponibles, entre ellas, los electrones  $\Phi_0^e$  y el resto  $\Phi_0^N = \{\Phi_0^I : I \in Q \wedge I \neq e\}$ . Las matrices  $\mathcal{J}^e, \mathcal{I}^e$  y  $\mathcal{K}^e$  son salvadas y utilizadas para construir el potencial nuclear efectivo sobre los electrones mediante sustitución del término  $\mathbf{H}_0$  electrónico y almacenar las contribuciones energéticas adicionales en la variable enuc, de la siguiente forma:

```

...
{matrop
  load Ke, SQUARE 21510.2
  load Ie, SQUARE 21520.2
  load Je, SQUARE 21530.2
  add H01, Ke Ie Je
  save H01, 21511.2 H0
}

{apmo
  update enuc
}

text, TOTAL ENERGY APMO      = $energy

{hf
}

text, TOTAL ENERGY APMOLPRO = $energy

```



donde los dos primeros bloques son equivalentes a:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_0 &\Leftarrow \mathbf{K}^e + \mathcal{I}^e + \mathcal{J}^e \\ \sum_{I,J \in \mathcal{N}} \frac{Z_I Z_J}{r_{I,J}} &\Leftarrow \sum_{\alpha \in \mathcal{Q}} tr[\mathbf{P}^\alpha \mathbf{F}^\alpha] + \sum_{\gamma, \rho \in \mathcal{C}} \frac{Z_\gamma Z_\rho}{r_{\gamma, \rho}} \end{aligned} \quad (3-15)$$

Las anteriores sustituciones permiten obtener:

```
TOTAL ENERGY APMO      = -5.455340665133
TOTAL ENERGY APMOLPRO = -5.455340665132
```

Una vez se ha verificado que el potencial efectivo generado por la presencia de los núcleos cuánticos sobre los electrones ha quedado descrito correctamente, se puede proceder a correlacionar la parte electrónica con cualquier nivel de teoría post-HF disponible en MOLPRO.

La energía que se obtiene es mas cercana al cálculo Full-CI realizado con el mismo conjunto de base, respecto a su equivalente a nivel Born-Oppenheimer, sin embargo, debido a que la función de onda electrónica ha cambiado, los núcleos deben relajarse”, para lo cual hemos congelado los electrones en un calculo APMO utilizando la matriz densidad reducida de primer orden obtenida desde el cálculo correlacionado como densidad electrónica inicial para APMO.

```
...
{mcscf
    occ 18
    closed 0
    frozen 0
}

{mrci
    dm 2140.2
}

export 21410.2 file.e-.dens

{apmo
    frozen e-
    guess file.e-.dens
    species 0,H_2,H_3
    nucbasis dirac,2s2p,2s2p
    save Ke,ofile.k
```

```

    save Ie,ofile.i
    save Je,ofile.j
}
...

```

Con lo anterior se obtienen las nuevas matrices y el ciclo se repite hasta que la energía no cambie respecto a un valor umbral seleccionado por el usuario, usualmente  $10^{-7}$  Hartree.

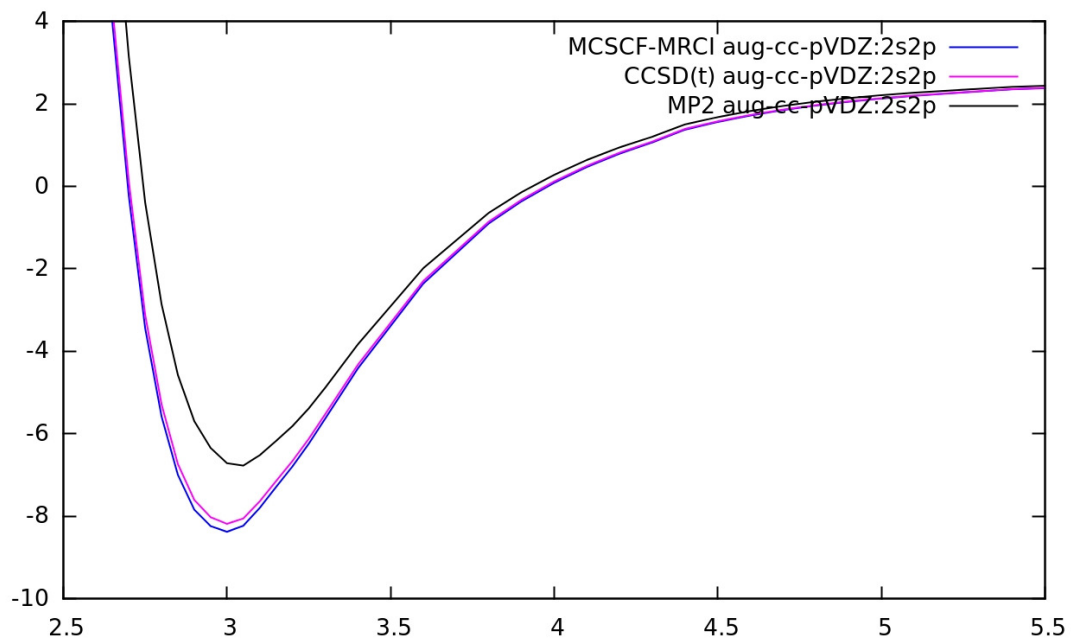
Como ejemplo, se muestran los resultados de las energías obtenidas a nivel HF para el  $\text{He}_2$ , **3-1**, donde se puede observar que los resultados obtenidos con APMOLPRO correlacionan muy bien con los obtenidos utilizando APMO.

Base	$E_{\text{APMO}}$	$E_{\text{APMOLPRO}}$	$\Delta E$
aug-cc-pV5Z	-5.55082735	-5.55082740	0.00000005
aug-cc-pVQZ	-5.54953014	-5.54953019	0.00000005
aug-cc-pVTZ	-5.54764211	-5.54764216	0.00000005
aug-cc-pVDZ	-5.54238386	-5.54238392	0.00000006
6-31G	-5.54140027	-5.54140032	0.00000005

**Tabla 3-1:** Energías (en Hartree) obtenidas para el sistema  $\text{He}_2$  a nivel de teoría HF. Base nuclear para  ${}^4\text{He} = 2s$

En la gráfica **3-4**, se observa la curva de potencial para la molécula  $\text{He}_2$  con isótopos  ${}^4\text{He}$ . Claramente se observa el efecto del nivel de teoría sobre los resultados obtenidos.

Actualmente la interfaz APMOLPRO se encuentra en etapa de producción, sistemas como el ya mencionado  $\text{He}_2$  y  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  son algunos de los sistemas que se están estudiando utilizando la interfaz.



**Figura 3-4:** Efecto del nivel de teoría sobre la curva de potencial para He<sub>2</sub> con isótopos <sup>4</sup>He a diferentes niveles de teoría

## 4 Conclusiones

- Con la optimización propuesta del programa APMO se ha logrado reducir en promedio el tiempo de cálculo global en más de un 50 %.
- El sistema de integrales implementado es de alta eficiencia, a medida que el tamaño de la base aumenta se puede ahorrar hasta un 40 % de tiempo en un cálculo puntual de energía y demuestra tener la misma precisión que la obtenida con el sistema de integrales de la versión no optimizada.
- De igual manera este sistema de integrales hace posible la realización de cálculos en APMO utilizando funciones base con momentos angulares superiores a  $d$ , lo que abre la posibilidad de estudiar sistemas con funciones de base con mayor momento angular.
- El desarrollo de la interfaz entre APMO y MOLPRO permite realizar cálculos en sistemas con sustituciones isotópicas a altos niveles de correlación, entre los que están, CC, MCSCF, FCI, entre otros.

# Bibliografía

- [1] BADER, R.: *Atoms in Molecules: A quantum theory*. Oxford University Press., 1990
- [2] BELL, R.P.: *The tunnel effect in chemistry*. (1980)
- [3] CLARK, J ; ET AL.: EXPAT (XML parser library). En: <http://expat.sourceforge.net/>
- [4] FERMAN, JT ; VALEEV, EF. *Libint: Machine-Generated Library for Efficient Evaluation of Molecular Integrals over Gaussians*. 2003
- [5] FORERO, N. ; GONZÁLEZ, S.A. ; REYES, A.: Estudio teórico del efecto isotópico de hidrógeno en el aducto borano - carbonilo. En: *Rev. Col. Quím.* 38 (2009), Nr. 1
- [6] GONZÁLEZ, S. A. *APMO: Guía de usuario*. 2010
- [7] GONZÁLEZ, S.A. ; AGUIRRE, N.F. ; REYES, A.: APMO: un programa computacional para el estudio de efectos cuánticos nucleares mediante la teoría del orbital molecular electrónico y no electrónico. En: *Rev. Colomb. Quím.* 37 (2008), Nr. 1
- [8] GONZÁLEZ, S.A. ; AGUIRRE, N.F. ; REYES, A.: Theoretical investigation of isotope effects: The any-particle molecular orbital code. En: *International Journal of Quantum Chemistry* 108 (2008), Nr. 10, p. 1742–1749. – ISSN 1097–461X
- [9] GONZÁLEZ, S.A. ; REYES, A.: Nuclear quantum effects on the He<sub>2</sub>H<sup>+</sup> complex with the nuclear molecular orbital approach. En: *International Journal of Quantum Chemistry* 110 (2010), Nr. 3, p. 689–696. – ISSN 1097–461X
- [10] ISHIMOTO, T. ; TACHIKAWA, M. ; NAGASHIMA, U.: Review of multicomponent molecular orbital method for direct treatment of nuclear quantum effect. En: *International Journal of Quantum Chemistry* 109 (2009), Nr. 12, p. 2677–2694. – ISSN 1097–461X
- [11] KENDALL, R.A. ; APRA, E. ; BERNHOLDT, D.E. ; BYLASKA, E.J. ; DUPUIS, M. ; FANN, G.I. ; HARRISON, R.J. ; JU, J. ; NICHOLS, J.A. ; NIEPLOCHA, J. ; STRAATSMA, T.P. ; WINDUS, T.L. ; WONG, A.T: High Performance Computational Chemistry: An Overview of NWChem a Distributed Parallel Application. En: *Computer Phys. Comm.* 128 (2000), p. 260–283

- [12] NAKAI, H.: Simultaneous determination of nuclear and electronic wave functions without Born–Oppenheimer approximation: Ab initio NO+ MO/HF theory. En: *International journal of quantum chemistry* 86 (2002), Nr. 6, p. 511–517. – ISSN 1097–461X
- [13] OBARA, S. ; SAIKA, A.: Efficient recursive computation of molecular integrals over Cartesian Gaussian functions. En: *The Journal of chemical physics* 84 (1986), p. 3963
- [14] PENG, Q. ; ZHANG, X. ; HUNG, L. ; CARTER, E.A. ; LU, G.: Quantum simulation of materials at micron scales and beyond. En: *Physical Review B* 78 (2008), Nr. 5, p. 054118
- [15] POSADA, E.F. ; MONCADA, F.S. ; REYES, A.: Optimización del Paquete Computacional para el Cálculo de Estructura Núcleo-Electrónica: APMO. En: *Rev. Col. Quím* in press (2011)
- [16] REYES, A. ; GONZÁLEZ, S.A.: Implementación del método del gradiente analítico de la energía en la teoría del orbital molecular nuclear y electrónico. En: *Rev. Col. Quím.* 38 (2009), Nr. 1
- [17] REYES, A. ; M., Pak ; HAMMES-SCHIFFER, S.: Investigation of isotope effects with the nuclear-electronic orbital approach. En: *J. Chem. Phys.* 123 (2005), Nr. 6, p. 064104
- [18] REYES, A. ; ORTIZ-VERANO, I. ; GONZÁLEZ, S.A.: Estudio del efecto de isoótpo de hidrógeno en los complejos M-H···H-F (M=Li, Na). En: *Rev. Col. Quím.* 38 (2009), Nr. 1
- [19] SCHAFTENAAR, G. ; NOORDIK, J. H.: Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. En: *J. Comput. Aided Mol. Des.* 14 (2000), p. 123–134
- [20] SCHMIDT, M.W. ; BALDRIDGE, K.K. ; BOATZ, J.A. ; ELBERT, S.T. ; GORDON, M.S. ; JENSEN, J. ; KOSEKI, S. ; MATSUNAGA, N. ; NGUYEN, K. A. ; SU, S. ; WINDUS, T.L. ; DUPUIS, M. ; MONTGOMERY, J.A.: General atomic and molecular electronic structure system. En: *J. Comput. Chem.* 14 (1993), Nr. 11, p. 1347–1363
- [21] SIMON, S. ; DURAN, M.: How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen-bonded dimers? En: *J. Chem. Phys.* 105 (1996), p. 11024–11031
- [22] SIMON, S. ; DURAN, M.: Effect of Basis Set Superposition Error on the Water Dimer Surface Calculated at Hartree-Fock, Möller-Plesser, and Density Functional Theory Levels. En: *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), p. 1640–1643
- [23] SZABO, A. ; OSTLUND, N.: *Modern quantum chemistry*. Dover Publications, Inc., 1996

- [24] TACHIKAWA, M.: Simultaneous optimization of Gaussian type function exponents for electron and positron with full-CI wavefunction - application to ground and excited states of positronic compounds with multi-component molecular orbital approach. En: *Chem. Phys. Lett.* 350 (2001), Nr. 3-4, p. 269 – 276. – ISSN 0009–2614
- [25] TACHIKAWA, M.: Multi-component molecular orbital theory for electrons and nuclei including many-body effect with full configuration interaction treatment: isotope effects on hydrogen molecules. En: *Chemical physics letters* 360 (2002), Nr. 5-6, p. 494–500. – ISSN 0009–2614
- [26] TACHIKAWA, M. ; MORI, K. ; NAKAI, H. ; IGUCHI, K.: An extension of ab initio molecular orbital theory to nuclear motion. En: *Chemical physics letters* 290 (1998), Nr. 4-6, p. 437–442. – ISSN 0009–2614
- [27] TACHIWAKA, M.: Isotope Effect and cluster size dependence for water and hydrated hydrogen halide clusters: multi-component molecular orbital approach. En: *Mol. Phys.* 100 (2002), p. 881–901
- [28] WEBB, S.P. ; IORDANOV, T. ; HAMMES-SCHIFFER, S.: Multiconfigurational nuclear-electronic orbital approach: Incorporation of nuclear quantum effects in electronic structure calculations. En: *The Journal of chemical physics* 117 (2002), p. 4106
- [29] WERNER, HJ ; KNOWLES, PJ: User's Manual for MOLPRO. En: *Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart and School of Chemistry, University of Birmingham* (1996)
- [30] WERNER, HJ ; KNOWLES, PJ ; LINDH, R. ; MANBY, FR ; SCHÜTZ, M. ; CELANI, P. ; KORONA, T. ; MITRUSHENKOV, A. ; RAUHUT, G. ; ADLER, TB [u. a.]. *MOLPRO 2009.1*. 2009