

Método de Interação de Configuração (CI)

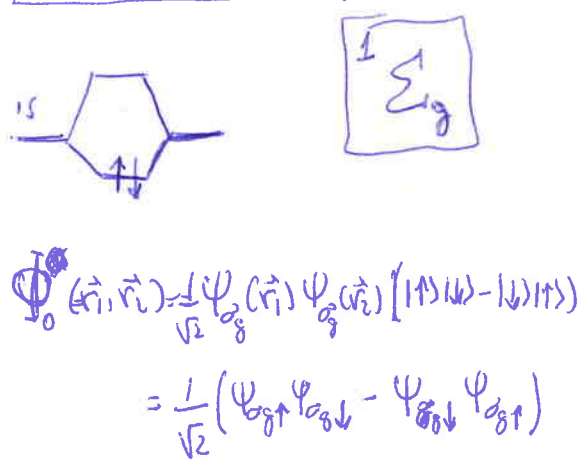
(1)

O Método de Hartree-Fock busca uma solução auto-consistente para descrever o estado fundamental de um sistema de N partículas interagentes assumindo que este estado seja uma forma de um determinante de Slater de orbitais de uma partícula. Ele também nos dá uma "receita" para calcular estes orbitais ($\phi_i^{HF}(\vec{r}_i)$).

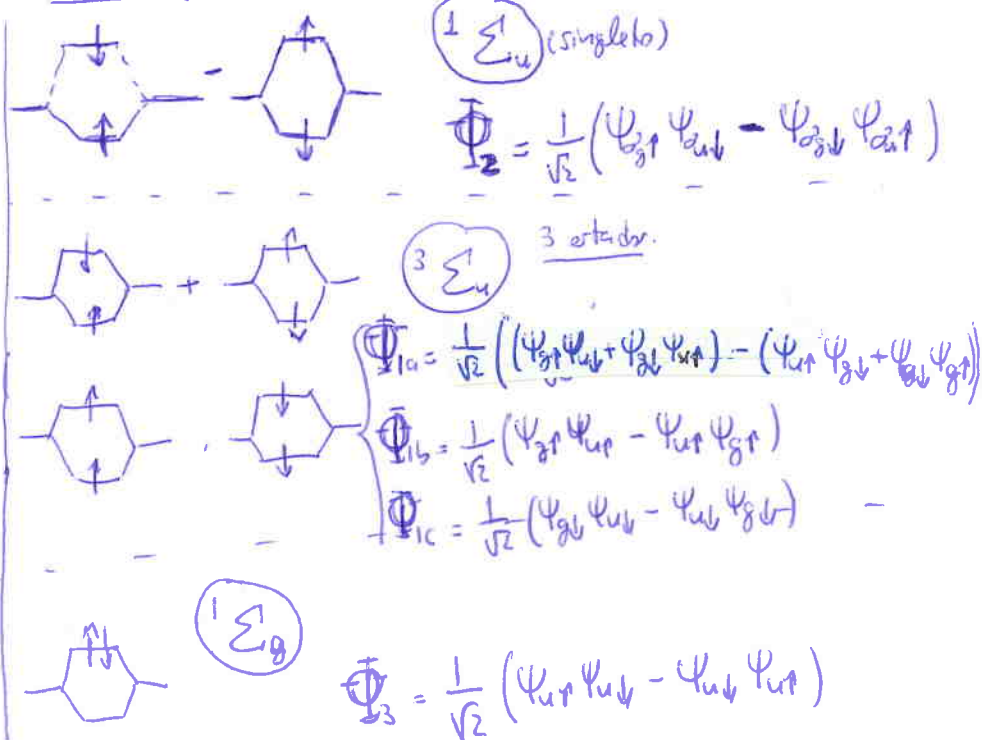
Agora, e se quisermos descrever estados excitados? Bom, é possível fazer algo parecido mas incluindo orbitais de energias mais altas no determinante de Slater. Isto corresponde a excitação no espectro.

Fica claro no exemplo da molécula de H_2 que fizemos anteriormente:

est. fundamental



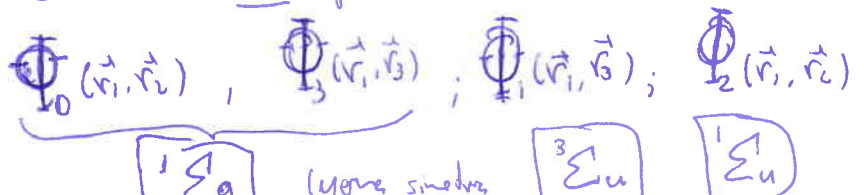
Estados excitados.



4 orbitais de partículas únicas.



estados de duas partículas.



Para M orbitais e $N \leq M$ elétrons, podemos fazer

algo parecido com Hartree-Fock: Para cada configuração, escolhemos um conjunto de N orbitais, "montamos" o det. de Slater, e calculamos via HF a energia deste estado (que será excitado). (Note que podemos também calcular estado com $N-1, N+2, \dots, N+1, N+2, \dots$ etc.)

Obtemos então configuração de estado excitado de N partículas. Na aproximação de Hartree-Fock, estas configurações seriam independentes.

$$\Phi_0^N, \Phi_1^N, \Phi_2^N, \Phi_3^N, \dots \text{ etc.}$$

No entanto, se tiverem a mesma simetria, estas configurações, em geral, não seriam independentes. Por exemplo, no caso do H_2 , temos que Φ_0 e Φ_3 tem a mesma simetria, de modo que

$$\langle \Phi_0^{(1g)} | H | \Phi_3^{(1g)} \rangle \neq 0$$

$$\sum_g$$

$$\begin{cases} \Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p} \psi_{2p} - \psi_{2b} \psi_{2b}) \\ \Phi_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p} \psi_{2d} - \psi_{2d} \psi_{2p}) \end{cases}$$

No caso, uma aproximação melhor seria um estado mais "genérico" na forma:

$$\bar{\Phi}_{(1g)}^{(1g)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = a_0 \Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + a_3 \Phi_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

onde fica claro que as configurações Φ_0 e Φ_3 não são independentes: elas "interagem". Daí o nome "Interação de Configurações".

Note que configuração de simetria (multipletto) diferente não interagem.

Como calcular os coeficientes? Essencialmente resolvendo:
um sistema de auto-valores, auto-vetores usando as configurações

$|\Phi_0\rangle, |\Phi_3\rangle$ como "base": $\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle$

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi \rangle = E a_0 + E a_3 \langle \Phi_0 | \Phi_3 \rangle = a_0 \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle + a_3 \langle \Phi_0 | H | \Phi_3 \rangle$$

$$\langle \Phi_3 | H | \Phi \rangle = a_0 \langle \Phi_3 | \Phi_0 \rangle + E a_3 = a_0 \langle \Phi_3 | H | \Phi_0 \rangle + a_3 \langle \Phi_3 | H | \Phi_3 \rangle$$

ou seja:

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_0 | H | \Phi_3 \rangle \\ \langle \Phi_3 | H | \Phi_0 \rangle & \langle \Phi_3 | H | \Phi_3 \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_3 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & \langle \Phi_0 | \Phi_3 \rangle \\ \langle \Phi_3 | \Phi_0 \rangle & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

Em forma compacta:

$$H \cdot A = E \cdot S \cdot A$$

onde A é a matriz de auto-vetores a ser determinada e $S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$ é a matriz de overlaps.

Como $S_{ij} = \delta_{ij}$ (se os determinantes de Slater forem ortogonais) obtém:

$H A = E A$

 \Rightarrow equações de auto-vetores.

O problema numérico é complexo: note que cada $\langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$

necessário para a construção da matriz envolve integrais do tipo

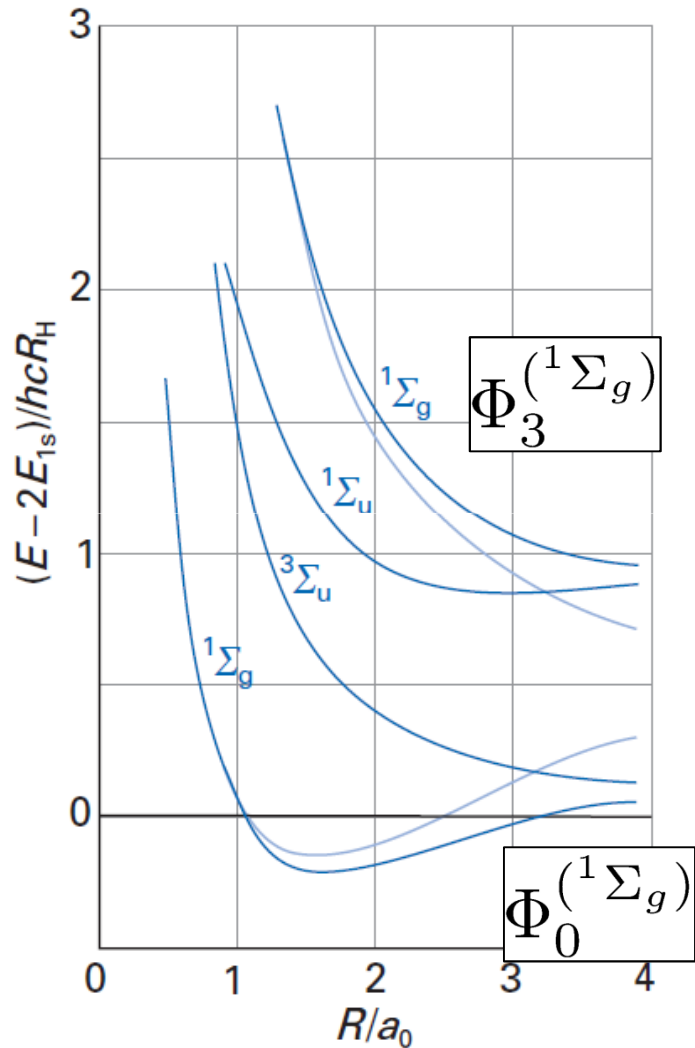
$\iint \Psi_{g\uparrow}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) H \Psi_{u\uparrow}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$

 e

$$\Psi_{g\uparrow}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2V(1+S)}} (\phi(\vec{r}_A) \pm \phi(\vec{r}_B))$$

na aproximação LCAO.

Interação de Configuração (CI)



- Molécula de Hidrogênio: cálculo dos estados 0 (fundamental), 1,2 e 3 (excitados)

- Sem CI: curvas dos estados 0 e 3 se *cruzariam* em um dado valor de R .

-Com CI: “anticruzamento” pois tem a mesma simetria (pertencem ao mesmo multiplete).

Comparação HF x CI para H₂

Hartree-Fock para H₂:
Variação com tamanho da base:

Basis set	H ₂
STO-3G	1.346
4-31G	1.380
6-31G*	1.380
6-31G**	1.385
Observed	1.401

- **CI para H₂**
- ECI – EHF para o *estado fundamental*
- Resultado experimental: $R_e = 1.401 a_0$.

Table 9.3 Calculated properties of dihydrogen*

Basis set	$\{E(\text{DCI}) - E(\text{SCF})\} / (10^{-3} E_h)$	$\{E(\text{SDCI}) - E(\text{SCF})\} / (10^{-3} E_h)$	$R_e(\text{SDCI})/a_0$
STO-3G	-20.56	-20.56	1.389
4-31G	-24.87	-24.94	1.410
6-31G**	-33.73	-33.87	1.396

* The energy differences (in hartrees, Table 9.1) are calculated at $1.4a_0$.

- SCF: Hartree-Fock
- SDCI: Considera excitações de 1 e 2 e-.
- DCI: Considera apenas excitações de 1 e-