

QFL-1515: Introdução à Química Quântica Computacional

Antonio Carlos Borin

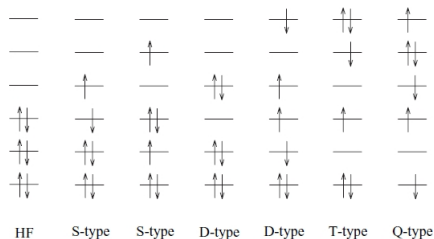
Universidade de São Paulo - Instituto de Química
Av. Prof. Lineu Prestes, 748. 05508-900, São Paulo, SP, Brasil
ancborin@iq.usp.br

São Paulo, 13/06/2018

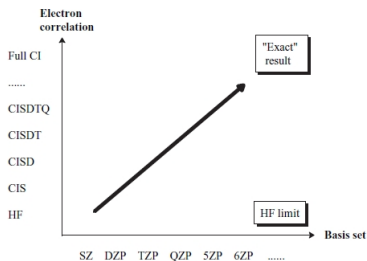
Tópicos

- 1 Introdução aos métodos correlacionados
 - Método Interação de Configurações

- Ponto de partida: normalmente com o método RHF.
- Solução das equações de Roothaan-Hall para um sistema com N elétrons e M funções base: $1/2 N_e$ OM ocupados e $M_{base} - 1/2 N_e$ OM não ocupados (virtuais).
- Determinante de Slater: construído com spin-orbitais, que são N_e ($1/2 N_e$ OM $\times$ 2 funções de spin).
- Portanto, um grande número de determinantes pode ser construído: $\binom{M_{base}}{N_e}$



- Se todos os determinante formados com um determinado conjunto base forem incluídos, toda correlação eletrônica (na base empregada) é (ou pode) ser recuperada.
- Para um conjunto base infinito, a equação de Schrödinger será resolvida exatamente.
- "Exata" não representa o valor experimental; ainda estamos na aproximação de Born–Oppenheimer e não considerando efeitos relativísticos.
- Quando maior a expansão de um elétron (tamanho da base atômica) e maior a expansão de muitos elétrons (número de determinantes), melhor será o resultado.



- Se todos os determinantes forem empregados: *full CI*.
- **Método Interação de Configurações (CI):** a função de onda é escrita na forma de uma combinação linear de determinantes de Slater, cujos coeficientes são determinados minimizando a energia. É um método variacional.

$$\Psi_{CI} = a_0 \Phi_{HF} + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D + \sum_T a_T \Phi_T + \cdots = \sum_{i=0} a_i \Phi_i$$

- Métodos dos multiplicadores de Lagrange: fornece um conjunto de equações seculares (**H**: matriz CI).

$$\begin{pmatrix} H_{00}-E & H_{01} & \cdots & H_{0j} & \cdots \\ H_{10} & H_{11}-E & \cdots & H_{1j} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \cdots \\ H_{j0} & \vdots & \cdots & H_{jj}-E & \cdots \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_j \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{I}) \mathbf{a} = \mathbf{0}$$

$$\mathbf{H}\mathbf{a} = E\mathbf{a}$$

- Resolver a equação secular é equivalente a diagonalizar a matrix CI.

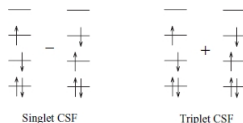
- Os coeficientes a_i são otimizados para minimizar a energia; os orbitais são mantidos na forma obtida pelo método HF (ou outro).
- O autovalor mais baixo corresponde ao estado fundamental; os outros, às energias de estados excitados. Os coeficientes a_i determinam os autovetores correspondentes.

- Os elementos H_{ij} podem ser calculados através das regras empregadas para obter as equações HF.
- Teorema de Brillouin: $\langle \Phi_{HF} | H | \Phi_S \rangle = 0$
- Elementos de matriz envolvendo determinantes que diferem de 2 ou mais spin-orbitais são iguais a zero: p.ex.:
 $\langle \Phi_{HF} | H | \Phi_T \rangle = \langle \Phi_{HF} | H | \Phi_Q \rangle = \langle \Phi_S | H | \Phi_Q \rangle = 0.$
- Para $\langle \Phi_{ab}^{rs} | H | \Phi_{cdef}^{tuvw} \rangle \neq 0 : \{a, b\} \subset \{c, d, e, f\}$ e $\{r, s\} \subset \{t, u, v, w\}.$

$$\begin{array}{c}
 (\Phi_{HF} \quad \Phi_S \quad \Phi_D \quad \Phi_T \quad \Phi_Q \quad \Phi_5 \quad \dots) \\
 \left(\begin{array}{c} \Phi_{HF} \\ \Phi_S \\ \Phi_D \\ \Phi_T \\ \Phi_Q \\ \Phi_5 \\ \vdots \end{array} \right) \left(\begin{array}{cccccc} E_{HF} & 0 & x & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_S & x & x & 0 & 0 & 0 \\ x & x & E_D & x & x & 0 & 0 \\ 0 & x & x & E_T & x & x & 0 \\ 0 & 0 & x & x & E_Q & x & x \\ 0 & 0 & 0 & x & x & E_5 & x \\ 0 & 0 & 0 & 0 & x & x & \ddots \end{array} \right)
 \end{array}$$

- Φ_S não interagem diretamente com a Φ_{HF} , por isso têm pouca influência na energia, mas há interação indireta (através dos Φ_D). Φ_S participação na distribuição de carga e são importantes para descrever propriedades de 1-elétron (p.ex., momento de dipolo).

- Φ_D interagem diretamente com Φ_{HF} ; são importantes e, para sistemas menores, são responsáveis por boa parte da correlação eletrônica.
- Teoria de grupo: se o sistema possuir simetria, os elementos de matriz $\langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle \neq 0$ se os determinantes possuírem a mesma simetria.
- O operador H não contém spin: se os determinantes envolvidos em $\langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$ tiverem spin total diferentes, o elemento de matriz será zero. Ou seja, $\langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle = 0$ se o número de spin-orbitais α e β em ϕ_i e ϕ_j forem diferentes.
- Analisando o caso: $\chi_i(\alpha) \rightarrow a; \chi_i(\beta) \rightarrow a$



- Os 2 determinantes excitados têm $S_z = 0$, mas nenhum deles será autofunção de S^2 . Porém, as combinações lineares indicadas serão autofunções de S^2 .
- Determinantes de Slater podem ser combinados para formar autofunções de S^2 , com o valor de spin desejado.

- *CSF (configuration state function)*: uma CSF é uma combinação linear de determinantes de Slater que é uma autofunção dos operadores: S^2 e S_z , além de pertencer à representação irredutível apropriada do grupo de simetria do Hamiltoniano. É uma combinação linear (espacial e spin) de determinantes adaptada à simetria.
- Configurações adaptadas de spin: são autofunções apenas dos operadores S^2 e S_z .
- A matriz CI pode ser escrita em termos de determinantes de Slater ou de CSFs.
- Integrais necessárias:

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_i | h | \phi_a \rangle &= \sum_{\alpha}^{M_{base}} \sum_{\beta}^{M_{base}} c_{\alpha i} c_{\beta j} \langle \chi_{\alpha} | h | \chi_{\beta} \rangle \\
 \langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l \rangle &= \\
 &= \sum_{\alpha}^{M_{base}} c_{\alpha i} \left(\sum_{\beta}^{M_{base}} c_{\beta j} \left(\sum_{\gamma}^{M_{base}} c_{\gamma k} \left(\sum_{\delta}^{M_{base}} c_{\delta l} \langle \chi_{\alpha} \chi_{\beta} | \chi_{\gamma} \chi_{\delta} \rangle \right) \right) \right)
 \end{aligned}$$

- São necessárias $4 M_{base}^5$ operações.

- H_2O , com base 6 – 31G(d): 10e, 38 spin-orbitais (10 ocupados e 28 virtuais)
- Número de determinantes de Slater:

$$\binom{M_{\text{base}}}{N_e} = \frac{38!}{10! (38 - 10)!}$$

- Construir as CSFs desejadas:

$$CSFs = \frac{M!(M+1)!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2} + 1\right)! \left(M - \frac{N}{2}\right)! \left(M - \frac{N}{2} + 1\right)!}$$

Table 4.1 Number of singlet CSFs as a function of excitation level for H_2O with a 6-31G(d) basis

Excitation level n	Number of n th excited CSF	Total number of CSFs
1	71	71
2	2 485	2 556
3	40 040	42 596
4	348 530	391 126
5	1 723 540	2 114 666
6	5 033 210	7 147 876
7	8 688 680	15 836 556
8	8 653 645	24 490 201
9	4 554 550	29 044 751
10	1 002 001	30 046 752

- Mesmo caso, com simetria A_1 (C_{2v}) : 7.536.400 CSFs singlet!
- Diagonalizar uma matriz $7.536.400 \times 7.536.400$!!
- Cálculos CI para sistema de pequeno e médio porte; não são cálculos rotineiros em química.

- Não é possível realizar cálculos full CI para os sistemas de interesse químico.
- É necessário reduzir o número de termos na expansão: *truncar* a expansão CI.
- A matriz CI é bloco-diagonal; os blocos podem ser diagonalizados individualmente.
- **CIS**: incluir apenas excitações simples. Não tem influência na energia do estado fundamental (energia Hartree-Fock), porque $\langle \Phi_{HF} | H | \Phi_S \rangle = 0$ (Brillouin). Pode ser empregado para estados excitados.
- **CID**: incluir apenas excitações duplas. Determinantes duplamente excitados interagem diretamente com o Φ_{HF} ; logo, têm grande influência sobre a energia do estado fundamental.
- **CIT**: incluir apenas excitações triplas. $\langle \Phi_{HF} | H | \Phi_T \rangle = 0$, porém $\langle \Phi_D | H | \Phi_T \rangle \neq 0$. Como $\langle \Phi_{HF} | H | \Phi_D \rangle \neq 0$, Φ_T podem influenciar na energia do estado fundamental. Na prática, não são usualmente utilizados porque o número de Φ_T é muito grande.
- **CISD**: incluir excitações simples e duplas. $\langle \Phi_{HF} | H | \Phi_S \rangle = 0$ mas $\langle \Phi_{HF} | H | \Phi_D \rangle \neq 0$ e $\langle \Phi_S | H | \Phi_D \rangle \neq 0$. Logo, Φ_S pode influenciar a energia do estado fundamental, através da interação com Φ_D . É uma aproximação muito utilizada em química.

- O método CISD escala com M_{base}^6 .
- Para sistemas de médio porte e bases atômicas médias, o CISD recupera 80 – 90% da energia de correlação. Conforme o sistema aumenta, a correlação recuperada é cada vez menor.
- Ne, com base $[5s4p3d]$; peso: a_i^2 .

Table 4.2 Weights of excited configurations for the neon atom

Excitation level	Weight
0	9.6×10^{-1}
1	9.8×10^{-4}
2	3.4×10^{-2}
3	3.7×10^{-4}
4	4.5×10^{-4}
5	1.9×10^{-5}
6	1.7×10^{-6}
7	1.4×10^{-7}
8	1.1×10^{-9}

- Maior contribuição é das excitações duplas.
- Excitações simples contribuem muito pouco.
- Excitações simples: são importantes para o cálculo de propriedades. Devem ser incluídas na expansão CI truncada.

- A adição de mais termos em uma expansão pode diminuir (ou manter) a energia do sistema (método variacional).
- A adição de Φ_S e Φ_D pode diminuir muito a energia do sistema.
- A energia converge? A convergência da expansão CI é muito lenta (necessário um grande número de termos) se orbitais canônicos (HF) forem empregados.
- Podemos usar determinantes formados a partir de qualquer conjunto base de 1-elétron, não apenas orbitais canônicos HF.
- *Orbitais naturais*: convergência mais rápida (expansão CI menor).
- Se Φ for uma função de onda normalizada:
 - $\Phi^*(x_1, \dots, x_n)\Phi(x_1, \dots, x_n)dx_1 \cdots dx_N$ = probabilidade de um elétron estar num elemento de volume spin-espaco dx_1 localizado em x_1 , enquanto outro elétron está simultaneamente em dx_2 em x_2 , e assim sucessivamente.
- Probabilidade de encontrar um elétron em dx_1 localizado em x_1 , independente da posição dos outros elétrons:

$$\rho(x_1) = N \int \Phi^*(x_1, \dots, x_n)\Phi(x_1, \dots, x_n)dx_2 \cdots dx_N$$

$$\int \rho(x_1)dx_1 = N$$

- $\rho(x_1)$: função densidade reduzida.
- Matriz densidade reduzida de primeira ordem (matriz densidade reduzida de um elétron) $\gamma(x_1, x'_1)$:

$$\gamma(x_1, x'_1) = N \int \Phi^*(x_1, \dots, x_n) \Phi(x'_1, \dots, x_n) dx_2 \cdots dx_N$$

- Observe o elemento diagonal ($x_1 = x'_1$):

$$\gamma(x_1, x_1) = N \int \Phi^*(x_1, \dots, x_n) \Phi(x'_1, \dots, x_n) dx_2 \cdots dx_N$$

$$\gamma(x_1, x_1) = \rho(x_1)$$

- $\gamma(x_1, x'_1)$ é uma função de duas variáveis (x_1 e x'_1): expandir na base ortonormal de spin-orbitais Hartree-Fock $\{\chi_i\}$

$$\gamma(x_1, x'_1) = \sum_{ij} \chi_i(x_1) D_{ij} \chi_j^*(x'_1)$$

$$D_{ij} = \sum_{ij} \chi_i^*(x'_1) \gamma(x_1, x'_1) \chi_j(x'_1) dx_1 dx'_1$$

$$D_{ij} = D_{ji}^* \text{ (hermitiana)}$$

- A matriz D_{ij} é a representação discreta da matriz densidade reduzida de primeira ordem na base ortonormal $\{\chi_i\}$
- No caso de uma função Hartree–Fock:

$$\gamma^{HF}(x_1, x'_1) = \sum_{\text{ocupado}} \chi_a(x_1) \chi_a^*(x'_1)$$

$$\begin{aligned} D_{ij}^{HF} &= \delta_{ij}; \quad i, j \in \text{ocupados} \\ &= 0; \quad \text{vazios} \end{aligned}$$

- γ^{HF} : número de ocupação, 0 ou 1
- Se a função não for Hartree–Fock: é possível obter uma base ortonormal $\{\eta_i\}$, relacionado à base ortonormal $\{\chi_i\}$, que diagonalize a matriz D_{ij} : $\{\eta_i\}$ são chamados de *spin orbitais naturais*:

$$\gamma(x_1, x'_1) = \sum_i \lambda_i \eta_i(x_1) \eta_i(x'_1)$$

- λ_i : número de ocupação do spin orbital natural η_i , na função de onda Φ .
- λ_i : pode ser fracionário ($0 \leq \lambda_i \leq 1$).

- Usar os spin orbitais naturais, $\{\eta_i\}$, para construir determinantes de Slater: convergência da expansão CI é mais rápida.
- Somente configurações com λ_i grandes têm contribuição significativa.
- Exemplo: H₂O, SDCl, 39 STO (Int. J. Q. Chem., S10, 33) (1976)

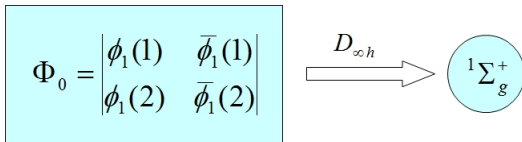
%E _{cor}	CSF	
	OM	NO
20	14	6
40	52	18
60	140	50
80	351	147
90	617	362
99	1760	1652

- Base atômica: funções $1s$ localizadas nos núcleos A e B.

$$1s_A \text{ e } 1s_B$$

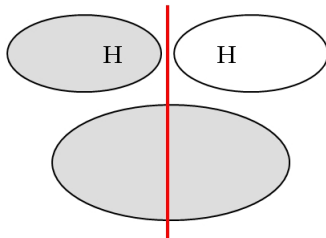
$$\phi_i = N_i(1s_A \pm 1s_B)$$

- RHF, estado fundamental.



Simetria dos orbitais moleculares

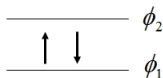
$$\phi_2 = (1s_A - 1s_B) \rightarrow \sigma_u$$



$$\phi_1 = (1s_A + 1s_B) \rightarrow \sigma_g$$

Determinantes excitados

$$\Phi_D = \begin{vmatrix} \phi_2(1) & \bar{\phi}_2(1) \\ \phi_2(2) & \bar{\phi}_2(2) \end{vmatrix}$$



$$\Phi_{1,S} = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_2(1) \\ \phi_1(2) & \bar{\phi}_2(2) \end{vmatrix}$$

$$\longleftrightarrow \begin{matrix} 3,1 \\ \sum_u \end{matrix} \longleftrightarrow$$

$$\Phi_{2,S} = \begin{vmatrix} \bar{\phi}_1(1) & \phi_2(1) \\ \bar{\phi}_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix}$$

$$\Phi_{3,S} = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix}$$

$$\longleftrightarrow \begin{matrix} 3 \\ \sum_u \end{matrix} \longleftrightarrow$$

$$\Phi_{4,S} = \begin{vmatrix} \bar{\phi}_1(1) & \bar{\phi}_2(1) \\ \bar{\phi}_1(2) & \bar{\phi}_2(2) \end{vmatrix}$$

Função de onda Full CI

$$\Phi_0 = \phi_1(1)\bar{\phi}_1(2) - \bar{\phi}_1(1)\phi_1(2) = \phi_1\phi_1(\alpha\beta - \beta\alpha)$$

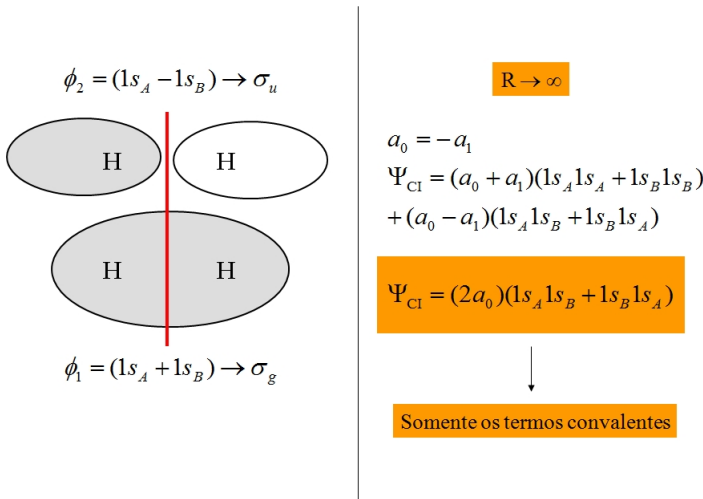
$$\Phi_D = \phi_2(1)\bar{\phi}_2(2) - \bar{\phi}_2(1)\phi_2(2) = \phi_2\phi_2(\alpha\beta - \beta\alpha)$$

$$\Phi_0 = 1s_A 1s_A + 1s_B 1s_B + 1s_A 1s_B + 1s_B 1s_A$$

$$\Phi_D = 1s_A 1s_A + 1s_B 1s_B - 1s_A 1s_B - 1s_B 1s_A$$

$$\Psi_{\text{CI}} = a_0\Phi_0 + a_1\Phi_1 = a_0(\phi_1\phi_1) + a_1(\phi_2\phi_2)$$

$$\Psi_{\text{CI}} = (a_0 + a_1)(1s_A 1s_A + 1s_B 1s_B) + (a_0 - a_1)(1s_A 1s_B + 1s_B 1s_A)$$



Size extensivity

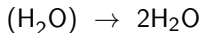
- Considere um sistema composto (AB) por dois fragmentos moleculares não interagentes, A e B.
- Se os fragmentos são independentes, o hamiltoniano do sistema pode ser escrito como:

$$H = H_A + H_B$$

sendo H_A e H_B associados aos fragmentos A e B, respectivamente.

- **Size extensivity:** $E_{AB} = E_A + E_B$. Ou seja, a energia calculada para os dois sistema (E_{AB}) será igual a soma das energias calculadas, separadamente, para cada um dos fragmentos ($E_A + E_B$).
- *Size extensivity*: a energia de correlação escala corretamente com o número de partículas. Ex.: a energia de correlação de um número arbitrário de sistemas de 2-elétrons mutualmente não interagentes varia (de forma correta) linearmente com o número de sistemas de dois elétrons.
- *Size extensivity*: a energia de um sistema homogêneo, como um gás de elétron ou um *ensemble* de átomos (He, p.ex.) não interagentes, deve ser uma função linear de N. Isto é, a energia deve ser *size extensive*.

- Suponha que se queira calcular a energia da reação:



- Se o método for *size extensive* o resultado será correto.
- *Size extensivity* é importante quando se deseja comparar vários sistemas similares com diferentes números de átomos (metanol, etanol, etc.). Em todos os casos, a energia de correlação irá aumentar conforme o número de átomos aumenta.
- Métodos que não são *size extensive* fornecerão uma menor energia de correlação para os sistemas maiores, proporcionalmente ao número de elétrons.
- *Size extensive*: HF, MPn, Full CI.
- CI truncada é *size extensive*? Exemplo: SDCI para $\text{He}_2 \rightarrow 2\text{He}$.
 - He tem 2 elétrons: SDCI corresponde a full ci no átomo.
 - He_2 tem 4 elétrons: full ci precisa de excitações quádruplas. SDCI envolve excitações simples e duplas.
 - Energia de correlação para o He será maior do que para o He_2 .
 - Logo, SDCI *não é size extensive*!

- CI truncada *não é size extensive!*
- Na prática, CI incluindo excitações quádruplas pode ser considerada, efetivamente, *size extensive* para sistemas relativamente pequenos, contendo até 50 elétrons.
- *Davidson correction*: Correção proposta por Langhoff e Davidson (Int. J. Quantum Chem., 8, 61 (1974))

$$\Delta E = E_{corr}(1 - c_0^2)$$

c_0 é o coeficiente da configuração HF na função de onda CISD. ΔE deve ser adicionado à energia de correlação. Aparece na literatura como CISD+Q.

- Outras correções existem. Observe qual correção o programa está utilizando.

Size consistency

- J. A. Pople, J. S. Binkley e R. Seeger, Int. J. Quant. Chem. Symp. 10, 1 (1976); J. A. Pople, R. Seeger e R. Krishnan, Ibid 11, 149 (1977).

- *Size consistent*: é o método no qual a energia obtida para dois fragmentos separados por uma distância suficientemente grande será igual à soma das energias dos fragmentos calculadas separadamente.

$$E_{AB}(r \rightarrow \infty) = E_A + E_B$$

- É necessário que a função de onda seja capaz de descrever o processo de fragmentação (ou o seu limite) corretamente.
- Por exemplo: RHF é *size extensive*. Não reproduz corretamente a dissociação da molécula de H_2 (p.ex.); RHF *não é size consistent*.
- *Size consistency* é importante para descrever corretamente a energia de um sistema, em relação aos seus fragmentos separados (energia de dissociação ou ligações de van der Waals, p.ex.)
- Ver artigo: *Many-Body Perturbation Theory, Coupled-Pair Many Electron Theory, and the Importance of Quadruple Excitations for the Correlation Problem*. R. J. Bartlett e G. D. Purvis, Int. J. Quant. Chem., 14, 561 (1978).
- *Size extensivity has a well-defined meaning at any internuclear separation (or even for an atom) which is clearly related to quadruple and higher excitations, while size-consistency provides a physical (rather than mathematical) definition but focuses exclusively on the separated atom limit.*