

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
 - MCSCF: *multiconfigurational self-consistent field*
 - CASSCF: *complete active space self-consistent field*
 - MRCI: *multireference configuration interaction*

- Usando spin-orbitais, podemos construir funções de onda antissimétricas na forma de determinantes de Slater

$$\Phi_k = \hat{A}\{\chi_{k1}(x_1)\chi_{k1}(x_1)\cdots\chi_{kN}(x_N)\}$$

onde $x = \mathbf{r}, s$ e \hat{A} é o antissimetrizador.

- Número total de determinantes ($m = \text{OM}$):

$$\binom{2m}{N}$$

- Sabemos que é melhor trabalhar com CSF:

$$K(n, N, S) = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{\frac{1}{2}N} - S \binom{n+1}{\frac{1}{2}N + S + 1}$$

		The number of singlet states															
N/n	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20							
2	3	10	21	36	55	78	105	136	171	210							
4	1	20	105	336	825	1716	3185	5440	8721	13300							
6	-	10	175	1176	4950	15730	41405	95200	197676	379050							
8	-	1	105	1764	13860	70785	273273	866320	2372112	5799465							
10	-	-	21	1176	19404	169884	1002001	4504864	*	*	*						
12	-	-	1	336	13860	226512	2147145	*	*	*	*						
14	-	-	-	36	4950	169884	2760615	*	*	*	*						
16	-	-	-	1	825	70785	2147145	*	*	*	*						
18	-	-	-	-	55	15730	1002001	*	*	*	*						
20	-	-	-	-	1	1716	273273	*	*	*	*						
22	-	-	-	-	-	78	41405	4504864	*	*	*						
24	-	-	-	-	-	1	3185	866320	*	*	*						
26	-	-	-	-	-	-	105	95200	*	*	*						
28	-	-	-	-	-	-	-	1	5440	2372112	*						
30	-	-	-	-	-	-	-	-	136	197676	*						
32	-	-	-	-	-	-	-	-	1	8721	5799465						
34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	171	379050						
36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	13300						
38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	210						
40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1						

- *Full CI*: expansão usando todos os determinantes possíveis

$$\Psi = \sum_k c_k \Phi_k$$

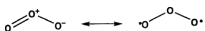
$$\sum_L (H_{KL} - E\delta_{KL}) c_L = 0$$

- CI: os coeficientes c_L são otimizados variacionalmente. Os orbitais moleculares não são otimizados; são mantidos na forma inicial.
- *Full CI*: resultado exato se a base for completa.

- **Multiconfigurational self-consistent field (MCSCF):** é um tipo de CI no qual além dos coeficientes dos determinantes, os OM usados para construir os determinantes também são otimizados (variacionalmente).
- O processo é iterativo, como no SCF (1 determinante: resultado é o HF).
- Não é possível incluir todos os determinantes; é possível incluir alguns. Como escolher?
- O método MCSCF não é utilizado para calcular grande parte da energia de correlação.
- O método MCSCF é utilizado, normalmente, em conjunto com outro método (CI ou teoria de perturbação) quando necessário recuperar grande parte da energia de correlação.
- O método MCSCF é empregado quando uma única configuração (determinante de Slater) não descreve bem o sistema.

Ozônio:

- O ozônio não pode ser descrito por uma única estrutura molecular:



- Cada estrutura de ressonância mostrada acima é descrita por determinantes de Slater diferentes.
- Se mais do que uma estrutura de ressonância não equivalente for importante: a função de onda não pode ser descrita corretamente pelo método RHF.

Trimethylenemethane:

- Observe o sistema π representado abaixo:

- molécula não Kekulé
- D_{3h} : 2 orb. de fronteira degenerados, $2e$
- 4e em 4o
- estado fundamental: tripleto
- vamos verificar o singleto:**

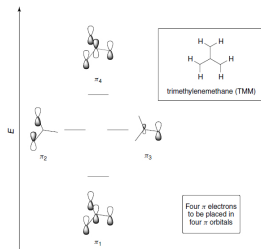


Figure 7.1 The π orbital system of TMM. Orbitals π_2 and π_3 are degenerate when TMM adopts D_{3h} symmetry

- $\Psi_{RHF} = |\cdots \pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^0\rangle$: π_2 e π_3 não equivalentes.
- $\Psi_1(\pi_2 \rightarrow \pi_3) = |\cdots \pi_1^2 \pi_2^0 \pi_3^2\rangle$: π_2 e π_3 não equivalentes.
- $\Psi'_{RHF} = |\cdots \pi_1'^2 \pi_2'^0 \pi_3^2\rangle$
- SCF: orb. ocupados contribuem para a energia; orb. virtuais não.
- qualidade e a forma do orbital dependem dele ser ocupado ou virtual.
 $\Psi_{MCSCF} = a_1 |\cdots \pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^0\rangle + a_2 |\cdots \pi_1^2 \pi_2^0 \pi_3^2\rangle$
- $\Psi_{RHF} = |\cdots \pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^0\rangle$: π_2 e π_3 não equivalentes.
- $\Psi_1(\pi_2 \rightarrow \pi_3) = |\cdots \pi_1^2 \pi_2^0 \pi_3^2\rangle$: π_2 e π_3 não equivalentes.
- $\Psi'_{RHF} = |\cdots \pi_1'^2 \pi_2'^0 \pi_3^2\rangle$
- SCF: orb. ocupados contribuem para a energia; orb. virtuais não.
- qualidade e a forma do orbital dependem dele ser ocupado ou virtual.
 $\Psi_{MCSCF} = a_1 |\cdots \pi_1^2 \pi_2^2 \pi_3^0\rangle + a_2 |\cdots \pi_1^2 \pi_2^0 \pi_3^2\rangle$

MCSCF: *Multi configurational self consistent field*

- Escolha um pequeno número de orbitais (**orbitais ativos**), p.ex 10 – 20, nos quais a ocupação será variável.
- Os orbitais ativos são aqueles que, numa determinada geometria, têm número de ocupação significativamente maior do que 0 e menor do que 2.
- Escolha as configurações que serão incluídas.
- Construa a função de onda:

$$\Phi_{MCSCF} = c_i |I\rangle,$$

sendo $|I\rangle$ determinantes de Slater ou CSFs.

- Otimize os orbitais e os coeficientes CI (c_i).

O que esperar do MCSCF

- Incluir correlação eletrônica.
- Não inclui a correlação eletrônica de curta distância ($r_{12} \rightarrow 0$): não inclui a correlação dinâmica.

- Descrever a correlação não dinâmica (ou estática), que tem origem em configurações quase degeneradas (*near-degeneracies*) ou de deficiências nos orbitais Hartree-Fock.

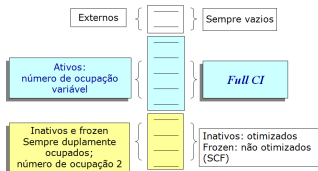
O espaço de configurações

- No início (~ 1980) era um grande problema.
- Escolhas *ad hoc* das configurações (útil quando a solução já é conhecida)
- Abordagens mais sistemáticas, p. ex., todas as configurações necessárias para descrever corretamente a dissociação; fácil para diatômicas, mas difícil para poliatômicas.
- Em estudos espectroscópicos, as configurações podem incluir aqueles que descrevem um modelo particular de excitação ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$), mas outras também relevantes podem ser perdidas.

CASSCF

- **CASSCF**: *Complete active space (CAS) self consistent field (SCF)*
- Simplificação: escolher um sub conjunto de orbitais moleculares (orbitais ativos), com os quais *todas as configurações* serão construídas.

- Inclua todas as configurações geradas populando os orbitais ativos: *full CI no espaço ativo*.
 - número de orbitais ativos (por simetria) e número de elétrons no espaço ativo: (m, n) m elétrons em n orbitais.
 - número de orbitais duplamente ocupados em todas as configurações: *orbitais inativos*.
 - número de orbitais vazios em todas as configurações: *orbitais virtuais (ou secundários)*
- Ainda é necessário escolher os orbitais ativos, mas a construção das configurações é automática.
- Abordagem simples: incluir todos os orbitais atômicos de valência no espaço ativo; pode tornar o número de configurações muito grande, inviabilizando o cálculo.
 - deve incluir todos orbitais com número de ocupação variando significativamente ao longo do processo (reação química, excitação, ionização), ou quando o número de ocupação for significativamente diferente de 0 ou 2.
 - número de ocupação 2: inativos.
 - número de ocupação 0: secundário.



- As otimizações (coeficientes CI e orbitais moleculares) MCSCF usando o CASSCF (cálculo CASSCF) são (relativamente) fáceis.
- Número de determinantes de Slater para $2k$ elétrons em $2k$ orbitais:

$2k$	$\#SDs$	$2k$	$\#SDs$
2	4	12	853.776
4	36	14	11.778.896
6	400	16	165.636.896
8	4.900	18	2.363.904.260
10	63.504		

- Para k muito grande (aproximação de Stirlings): $\#SDs \rightarrow \frac{16^k}{k\pi}$
- Ao adicionar 2 elétrons e 2 orbitais, o $\#SDs$ aumenta de um fator de 16.
- Equivale a 6 anos de desenvolvimento de computadores.
- Adição de um átomo de Cr (6 elétrons em 6 orbitais) requer 18 anos de desenvolvimento de computadores!
- A simplicidade conceitual do CASSCF tem um preço!

- Fonecer a dissociação correta.
- Descrever corretamente a degenerescência (camadas incompletas).
- Descrever corretamente os estados excitados.
- Tratar corretamente os estados próximos da degenerescência (*near degeneracies*).
- Pares perfeitos: $\sigma - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$, $\delta - \delta^*$.
- Pares isolados: n .
- Estados de Rydberg: devem ser incluídos no espaço ativo.
- Elementos do 2o. período: $2s$ e $2p$ (casos com mais do que 4 elétrons de valência, desconsidere o $2s$).

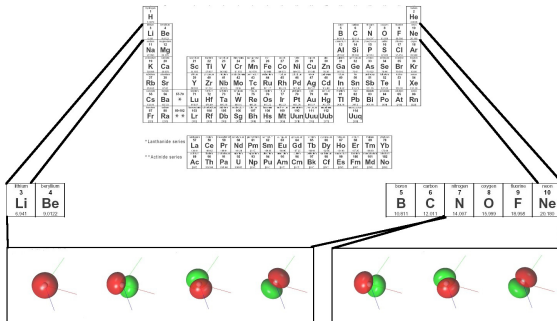


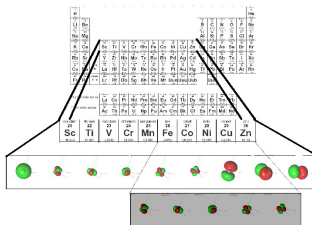
Figura: Elementos do 2o. período da tabela periódica.

- 3o. período: 3s e 3p (mais do que 3 elétrons de valência, desconsidere o 3s).
- Como a hibridização sp^x diminui ao longo dos grupos, desconsidere a camada s.

Periodic Table of the Elements

* Lanthanide Series
 * Actinide Series

- Metais de transição do 1o. período: $4s$, $3d$ e $4p$; mais que 5 elétrons d , pode ser necessário $4d$ (efeito dupla camada d).
- Para metais de transição maiores, o efeito da dupla camada d é reduzido.



- Lantanídeos: $4f$, $6s$, $6p$ e $5d$; Actinídeos: $5f$, $7s$, $7p$ e $6d$

- Cuidado com efeito de dupla camada para os orbitais f .

Periodic Table of the Elements

* Lanthanide Series

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

• Actinide Series

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Cm	Pu	Am	Np	U
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---

- Moléculas:
 - Observe os "pares correlacionados": $\sigma - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$, etc.
 - orbitais dos estados excitados: n e Rydberg.
- Qual processo está sendo estudado?
 - Ligações CH podem ser inativas.
 - Todos orbitais π de moléculas insaturadas.
 - Orbitais de Rydberg de estados excitados acima 5 eV.

Outras dicas:

- Tentativa e erro...

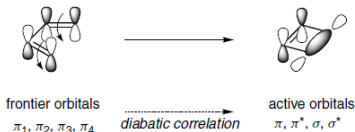
- Observar os números de ocupação dos orbitais ativos > 1.98 ou < 0.02 pode não ser muito importante para estar no espaço ativo.
 - O orbital ativo pode ter ocupação (occ) variando entre $0 < occ < 2$ em qualquer determinante; portanto, eles não têm autovalores (energias) únicas que possam ser atribuídas a eles: não se pode falar em energia de orbitais ativos. Podemos discutir a ocupação do orbital ativo (occ_i):

$$occ_{i,MCSCF} = \sum_n^{CSFs} (occ)_{i,n} a_n^2$$

sendo a soma feita sobre todas as CSFs e o número de ocupação do orbital em cada CSFs multiplicado pela contribuição percentual da CSF correspondente para a função de onda total. Devido à ortogonalidade da função de onda, a soma dos quadrados de todas as CSFs é um e a contribuição percentual de uma CSF particular é igual ao quadrado do seu coeficiente de expansão.

- Podemos adicionar ou remover orbitais no espaço ativo: verificar a relevância de cada um.
- Se estivermos interessados numa coordenada de reação ou em uma série de isômeros, o espaço ativo deve ser balanceado, incluindo todos orbitais que contribuem significativamente para o processo.

- eletrociclicização do 1,3-butadieno para cyclobutano:



Escolha *óbvia* (*aparentemente*) para espaço ativo: (4, 4), 4 elétrons em 4 orbitais π . No entanto, durante o processo, ocorre a transformação de 2 orbitais π em um orbital σ e outro σ^* . Portanto, uma escolha melhor para o espaço ativo seria: $\pi, \pi^*, \sigma, \sigma^*$

- A inclusão de todos os orbitais de valência (correspondente a um conjunto de base mínimo) no espaço de valência gera uma função de onda que pode descrever corretamente todos os caminhos de dissociação. Cuidado com o tamanho do cálculo!
- As energias dos orbitais em um cálculo RHF podem ser úteis na seleção do espaço ativo. O HOMO e o LUMO são muito importantes! Observar os orbitais com energias próximas. Problemas...
 - bases atômicas grandes: muitos orbitais virtuais terão energias baixas; a ordem exata será, mais ou menos, acidental.

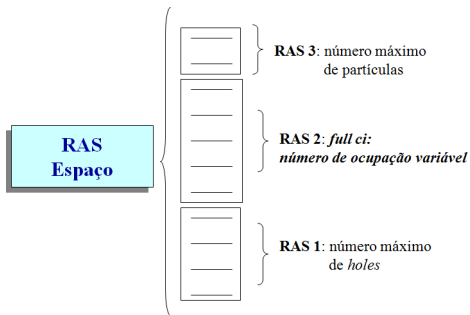
- orbitais virtuais RHF descrevem, basicamente, a incorporação de elétrons (afinidade eletrônica, teorema de Koopman); não são apropriados para descrever correlação eletrônica
 - observe a forma dos orbitais: os virtuais devem ter forma correspondente ao dos ocupados, em termos das contribuições atômicas. Use orbitais localizados!!
- Se a função de onda real possuir natureza multiconfiguracional muito forte: o RHF pode ser errado qualitativamente e, portanto, a escolha dos orbitais ativos com base neste resultado pode conduzir a erros.
 - usar um cálculo correlacionado (MP2, CIS, p.ex.) preliminar e analisar a população dos orbitais naturais.

- Os orbitais dos estados excitados do átomo de H dão origem ao conceito dos chamados orbitais de Rydberg.
- A série de estados ligados no H formam uma progressão que, no limite, descreve um elétron totalmente removido; a energia de ligação é:

$$E_b = \frac{Ry}{n^2}; Ry = 13,61 \text{ eV}$$

- O processo de ionização molecular será, no limite, idêntico ao processo de ionização do H.
- No limite de ionização, os orbitais moleculares de Rydberg serão similares aos orbitais de Rydberg do H. A molécula se comporta como um *super átomo*.
- Na molecular, os orbitais de Rydberg têm origem molecular, não atômica.
- Os orbitais de Rydberg são difusos, não são localizados em um átomo particular.

- **RASSCF:** *Restricted active space self consistent field*



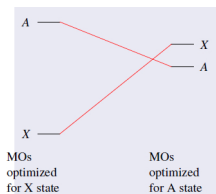
- Algumas funções RASSCF:

- SCF Camada Fechada: RAS1, RAS2 e RAS3 vazios;
- SDTQ...CI com função de onda de referência de camada fechada: RAS2 vazio;
- CASSCF; RAS1 e RAS3 vazios;
- SDCI com função CASSCF como referência: máximo de 2 holes no RAS1 e máximo de 2 partículas no RAS3.
- *Polarization* CI: no máximo 1 hole em RAS1, 1 elétron em RAS3.

- Cálculos de estados que não são os mais baixos da sua simetria espacial e de spin (estados excitados) são mais difíceis:
- ① pode convergir para um ponto de sela (normalmente, a Hessiana tem $n - 1$ autovalores negativos no estado n).
- ② funções de onda MCSCF convergidas para 2 raízes da mesma simetria são, em geral, não ortogonais: como calcular propriedades de transição?
- ③ *root flipping*: estado excitado se torna a raiz mais baixa no CI.

Root flipping

- LiH: fundamental: $c_1 1\sigma^2 2\sigma^2 + c_2 1\sigma^2 3\sigma^2$ ($X^1\Sigma^+$); excitado: $1\sigma^2 2\sigma^1 3\sigma^1$ ($A^1\Sigma^+$)



- Orbitais dos estados excitados são muito diferentes dos do estado fundamental.
- Pode-se utilizar a Hessiana completa.
- Propriedade de *upper energy* não se aplica para estados excitados

State-averaged: obter orbitais que descrevem vários estados eletrônicos.

- Introduzir uma média (ponderada) de energias de M estados eletrônicos

$$E_{\text{aver}} = \sum_{I=1}^M \omega_I E_I$$

- Todos os estados terão os mesmos orbitais; porém, os coeficientes CIs serão diferentes.
- Escrever as matrizes densidades em função da energia média.
- Calculando mais raízes (estados) no CI, o mesmo programa pode ser utilizado para o cálculo MCSCF com orbitais médios.
- **Vantagens:**
 - Ortogonalidade: $\langle I|J \rangle = 0$
 - A convergência é normalmente melhor.
 - Fácil calcular propriedades de transição.
 - Um único cálculo para todos os estados.
- **Desvantagens:**
 - OMs de estados diferentes podem ser muito diferentes!
 - Pode ser necessário utilizar espaços ativos grandes.