

PSEUDO-NORMALIZAÇÃO

(IX)

- VAMOS REESCREVER Φ_0 , A FUNÇÃO DE ONDA CI PARA O ESTADO FUNDAMENTAL, DE OUTRA FORMA:

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_c \sum_x c_c^* |\Psi_c^*\rangle + \sum_c \sum_{d>c} \sum_x \sum_{\mu>t} c_{cd}^{tu} |\Psi_{cd}^{tu}\rangle + \dots$$

- VEJA QUE, USANDO ESTA EXPRESSÃO,

$$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 + \sum_c \sum_x |c_c^*|^2 + \sum_c \sum_{d>c} \sum_x \sum_{\mu>t} |c_{cd}^{tu}|^2 + \dots \quad \boxed{1}$$

- PORÉM,

$$\langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle = 1$$

$$\Rightarrow E_0 = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle}$$

- SEMPRE PODEMOS NORMALIZAR NOVAMENTE A FUNÇÃO Φ_0 PSEUDO-NORMALIZADA MULTIPLICANDO CADA COEFICIENTE DA EXPANSÃO POR UMA CONSTANTE APROPRIADA (c_0).

- VAMOS CONSIDERAR QUE ESTA FUNÇÃO $|\Phi_0\rangle$ É A FUNÇÃO DE ONDA EXATA. ENTÃO:

$$\hat{H} |\Phi_0\rangle = E_0 |\Phi_0\rangle \quad \textcircled{1}$$

- SUBTRAINDO O TERMO $E_0 |\Phi_0\rangle$ DE AMBOS OS LADOS DA EQ. 1:

$$(\hat{H} - E_0) |\Phi_0\rangle = (E_0 - E_0) |\Phi_0\rangle = E_{\text{CORR}} |\Phi_0\rangle \quad \textcircled{2}$$

ONDE $E_0 \Rightarrow$ ENERGIA HARTREE-FOCK

(1)

• VAMOS MULTIPLICAR ESTA EQ. 2 POR $\langle \Psi_0 |$:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} - E_0 | \Phi_0 \rangle = E_{\text{CORR}} \langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle$$

$$E_{\text{CORR}} = \langle \Psi_0 | \hat{H} - E_0 | \Phi_0 \rangle$$

• ENTÃO :

$$E_{\text{CORR}} = \langle \Psi_0 | \hat{H} - E_0 (| \Psi_0 \rangle + \sum_c \sum_t c_c^t | \Psi_c^t \rangle +$$

$$\sum_c \sum_{d>c} \sum_t \sum_{u>t} c_{cd}^{tu} | \Psi_{cd}^{tu} \rangle + \dots) \rangle$$

$$E_0$$

$$E_{\text{CORR}} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle - E_0 \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle + \sum_c \sum_t c_c^t [\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_c^t \rangle - E_0 \langle \Psi_0 | \Psi_c^t \rangle] + \sum_c \sum_{d>c} \sum_t \sum_{u>t} c_{cd}^{tu} [\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{cd}^{tu} \rangle - E_0 \langle \Psi_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle] + \dots$$

← TODOS OS DEMAIS TERMOS SERÃO NULOS

• ENTÃO :

$$E_{\text{CORR}} = \sum_c \sum_{d>c} \sum_t \sum_{u>t} c_{cd}^{tu} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{cd}^{tu} \rangle$$

• ENTÃO, A ENERGIA DE CORREÇÃO É SOMENTE DETERMINADA PELOS COEFICIENTES DE EXCITAÇÕES DUPLAS. PORÉM, OS COEFICIENTES DE TAIS EXCITAÇÕES SÃO AFETADOS PELAS DEMAIS EXCITAÇÕES. VAMOS MULTIPLICAR ESTA EQ. 2 POR $\langle \Psi_2^r |$:

$$\langle \Psi_2^r | \hat{H} - E_0 | \Phi_0 \rangle = E_{\text{CORR}} \langle \Psi_2^r | \Phi_0 \rangle = E_{\text{CORR}} c_2^r$$

$$E_{\text{CORR}} c_2^r = \langle \Psi_2^r | \hat{H} - E_0 (| \Psi_0 \rangle + \sum_c \sum_t c_c^t | \Psi_c^t \rangle + \sum_c \sum_{d>c} \sum_t \sum_{u>t} c_{cd}^{tu} | \Psi_{cd}^{tu} \rangle + \dots) \rangle$$

ENTÃO:

$$E_{\text{CORR}} C_a^r = \langle \psi_a^r | \hat{H} | \psi_0 \rangle - E_0 \langle \psi_a^r | \psi_0 \rangle + \sum_c \sum_x c_c^x [\langle \psi_a^r | \hat{H} | \psi_c^x \rangle - E_0 \langle \psi_a^r | \psi_c^x \rangle]$$

$$+ \sum_c \sum_{d>c} \sum_x \sum_{u>x} c_{cd}^{xu} [\langle \psi_a^r | \hat{H} | \psi_{cd}^{xu} \rangle - E_0 \langle \psi_a^r | \psi_{cd}^{xu} \rangle]$$

$$+ \sum_c \sum_{d>c} \sum_{e>d} \sum_x \sum_{u>x} \sum_{v>u} c_{cde}^{xuv} [\langle \psi_a^r | \hat{H} | \psi_{cde}^{xuv} \rangle - E_0 \langle \psi_a^r | \psi_{cde}^{xuv} \rangle] + \dots$$

$$E_{\text{CORR}} C_a^r = \sum_c \sum_x c_c^x \langle \psi_a^r | \hat{H} - E_0 | \psi_c^x \rangle + \sum_c \sum_{d>c} \sum_x \sum_{u>x} c_{cd}^{xu} \langle \psi_a^r | \hat{H} | \psi_{cd}^{xu} \rangle$$

$$+ \sum_c \sum_{d>c} \sum_{e>d} \sum_x \sum_{u>x} \sum_{v>u} c_{cde}^{xuv} \langle \psi_a^r | \hat{H} | \psi_{cde}^{xuv} \rangle$$

OBS: OS DEMAIS TERMOS SÃO NULOS

NÃO-NULO SOMENTE QUANDO $c=a$ E $x=r$

• SERIA NECESSÁRIO CONTINUAR O PROCEDIMENTO, MULTIPLICANDO A EQ. (2) POR $\langle \psi_{ab}^{rs} |$, $\langle \psi_{abc}^{rst} |$, ETC PARA OBTER UM CONJUNTO DE EQUAÇÕES ACOPLADAS:

$$\langle \psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Phi_0 \rangle = E_{\text{CORR}} \langle \psi_{ab}^{rs} | \Phi_0 \rangle = E_{\text{CORR}} C_{ab}^{rs}$$

$$E_{\text{CORR}} C_{ab}^{rs} = \langle \psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \psi_0 \rangle - E_0 \langle \psi_{ab}^{rs} | \psi_0 \rangle + \sum_c \sum_x c_c^x [\langle \psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \psi_c^x \rangle - E_0 \langle \psi_{ab}^{rs} | \psi_c^x \rangle]$$

$$+ \sum_c \sum_{d>c} \sum_x \sum_{u>x} c_{cd}^{xu} \langle \psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \psi_{cd}^{xu} \rangle$$

$$+ \sum_c \sum_{d>c} \sum_{e>d} \sum_x \sum_{u>x} \sum_{v>u} c_{cde}^{xuv} [\langle \psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \psi_{cde}^{xuv} \rangle - E_0 \langle \psi_{ab}^{rs} | \psi_{cde}^{xuv} \rangle]$$

$$+ \sum_c \sum_{d>c} \sum_{e>d} \sum_{f>e} \sum_x \sum_{u>x} \sum_{v>u} \sum_{w>v} c_{cdef}^{xuvw} [\langle \psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \psi_{cdef}^{xuvw} \rangle - E_0 \langle \psi_{ab}^{rs} | \psi_{cdef}^{xuvw} \rangle]$$

OBS: OS DEMAIS TERMOS SÃO NULOS

CI COM EXCITAÇÕES DUPLAS (DCI)

• AS EXCITAÇÕES DUPLAS DEVEM SER RESPONSÁVEIS PELA MAIOR CONTRIBUIÇÃO À ENERGIA DE CORREÇÃO UMA VEZ QUE TAIS EXCITAÇÕES SE MISTURAM DIRETAMENTE COM Ψ_0 . ASSIM, VAMOS TRUNCAR A EXPANSÃO CI, INCLUINDO SOMENTE AS EXCITAÇÕES DUPLAS:

$$|\Phi_{DCI}\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_c \sum_{d>c} \sum_{\tau} \sum_{\mu>\tau} c_{cd}^{\tau\mu} |\Psi_{cd}^{\tau\mu}\rangle$$

• ASSIM:

$$E_{CORR} = \sum_c \sum_{d>c} \sum_{\tau} \sum_{\mu>\tau} c_{cd}^{\tau\mu} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{cd}^{\tau\mu} \rangle \quad (1)$$

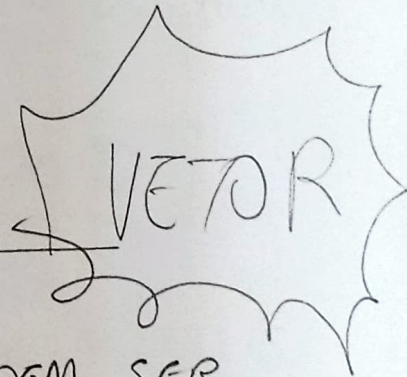
$$E_{CORR} c_{ab}^{rs} = \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_c \sum_{d>c} \sum_{\tau} \sum_{\mu>\tau} c_{cd}^{\tau\mu} \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{cd}^{\tau\mu} \rangle \quad (2)$$

• VAMOS DEFINIR AS MATRIZES E VETORES:

$$B_{rsab} = \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \Rightarrow \mathbb{B} \leftarrow \text{VETOR}$$

$$D_{rsab, \tau\mu cd} = \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{cd}^{\tau\mu} \rangle \Rightarrow \mathbb{D}$$

$$c_{rsab} = c_{ab}^{rs} \Rightarrow \mathbb{c} \leftarrow \text{VETOR}$$



• ASSIM, AS EQS. 1 E 2 PODERM SER ESCRITAS COMO:

$$E_{CORR} = \mathbb{B}^T \mathbb{c} \quad (3)$$

$$E_{CORR} \mathbb{c} = \mathbb{B} + \mathbb{D} \mathbb{c} \quad (4)$$

• ENTÃO:

$$E_{\text{CORR}} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & IB^+ \\ IB & ID \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c \end{pmatrix}$$

• ISOLANDO c NA EQ. 4:

$$E_{\text{CORR}} c - IDc = IB$$

$$(E_{\text{CORR}} \mathbb{1} - ID)c = IB$$

$$c = (E_{\text{CORR}} \mathbb{1} - ID)^{-1} IB$$

$$c = -(ID - \mathbb{1} E_{\text{CORR}})^{-1} IB$$

MULTIPLICANDO À ESQUERDA
POR $(E_{\text{CORR}} \mathbb{1} - ID)^{-1}$:

• SUBSTITUINDO NA EQ. 3:

$$E_{\text{CORR}} = -IB^+ (ID - \mathbb{1} E_{\text{CORR}})^{-1} IB \quad (5)$$

• RESOLVER ESTA EQ. É EQUIVALENTE A RESOLVER AS EQS. (3) E (4), MAS É POSSÍVEL USAR UM PROCESSO ITERATIVO UMA VEZ QUE E_{CORR} APAREÇA DE AMBOS OS LADOS.

• PODEMOS APROXIMAR

$$ID - \mathbb{1} E_{\text{CORR}} \approx ID$$

$$E_{\text{CORR}} \approx -IB^+ ID^{-1} IB$$

• E, COM ESTE RESULTADO, VOLTAMOS PARA A EQ. (5) E A RESOLVEMOS ATÉ QUE E_{CORR} NÃO MAIS SE ALTERE.

CO (STO_s) μ POSITIVO $\Rightarrow \bar{c} \equiv \theta^+$

FUNÇÃO DE ONDA	ENERGIA	μ ($\mu \cdot a$)
RHF	-112,788	-0,108
RHF + 138 DUPLAS	-113,016	-0,068
RHF + 200 DUPLAS	-113,034	-0,072
RHF + 138 DUPLAS + 62 SIMPLES	-113,018	+0,030

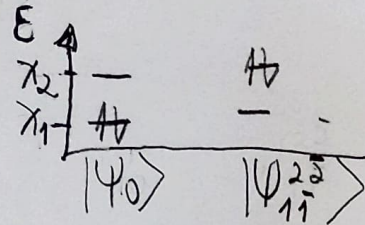
$$\mu_{exp} = +0,044 \mu \cdot a$$

CONCLUSÃO : EXCITAÇÕES SIMPLES PODEM APRESENTAR UM EFEITO REDUZIDO SOBRE E_{CORR} MAS COSTUMAM SER MUITO IMPORTANTES NO CÁLCULO DE OUTRAS PROPRIEDADES.

MOLECULA DE H₂ (BASE MINIMA): ESTADO FUNDAMENTAL

DCI PARA A MOLECULA DE H₂ NO ESTADO FUNDAMENTAL COM K=2 (1S_A 1S_B):

• ELEMENTOS DA MATRIZ H:



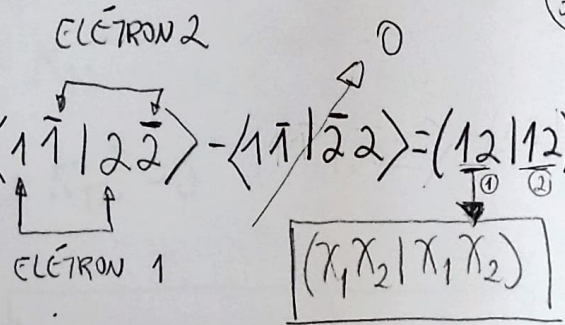
$$H = \begin{pmatrix} \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle & \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_{11}^{22} \rangle \\ \langle \psi_{11}^{22} | \hat{H} | \psi_0 \rangle & \langle \psi_{11}^{22} | \hat{H} | \psi_{11}^{22} \rangle \end{pmatrix}$$

CI COMPLETO
COM K=2
PARA O ESTADO
FUNDAMENTAL

$$\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = 2h_{11} + J_{11} = E_0$$

$$\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_{11}^{22} \rangle = \langle \psi_{11}^{22} | \hat{H} | \psi_0 \rangle = \langle 1\bar{1} | 2\bar{2} \rangle - \langle 1\bar{1} | \bar{2}2 \rangle = (12 | 12) = K_{12}$$

$$\langle \psi_{11}^{22} | \hat{H} | \psi_{11}^{22} \rangle = 2h_{22} + J_{22}$$



- PODEMOS ENTÃO DIAGONALIZAR A MATRIZ H
- OUTRO CAMINHO PARA RESOLVER O PROBLEMA:

$$|\Phi_0\rangle = |\psi_0\rangle + c |\psi_{11}^{22}\rangle \quad \text{PSEUDO-NORMALIZAÇÃO}$$

$$E_{\text{CORR}} = c \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_{11}^{22} \rangle = c K_{12}$$

$$E_{\text{CORR}} \cdot c = \langle \psi_{11}^{22} | \hat{H} | \psi_0 \rangle + c \langle \psi_{11}^{22} | \hat{H} - E_0 | \psi_{11}^{22} \rangle$$

$$E_{\text{CORR}} \cdot c = K_{12} + c [\langle \psi_{11}^{22} | \hat{H} | \psi_{11}^{22} \rangle - E_0 \langle \psi_{11}^{22} | \psi_{11}^{22} \rangle]$$

$$E_{\text{CORR}} \cdot c = K_{12} + c [2h_{22} + J_{22} - E_0]$$

* LEMBRE QUE AS EXCITAÇÕES SIMPLES POSSUEM COEFICIENTES NULOS COM K=2. ENTRETANTO, TAIS COEFICIENTES PODEM SER NAO-NULOS QUANDO K>2. (6)

$$C E_{\text{CORR}} - C [2h_{22} + J_{22} - E_0] = K_{12}$$

$$C = \frac{K_{12}}{E_{\text{CORR}} - [2h_{22} + J_{22} - E_0]}$$

ENTÃO:

$$E_{\text{CORR}} = C K_{12} = \frac{K_{12}^2}{E_{\text{CORR}} - [2h_{22} + J_{22} - E_0]}$$

$$E_{\text{CORR}}^2 - [2h_{22} + J_{22} - E_0] E_{\text{CORR}} = K_{12}^2$$

$$E_{\text{CORR}}^2 - \underbrace{[2h_{22} + J_{22} - E_0]}_{2b} E_{\text{CORR}} - K_{12}^2 = 0$$

$$\frac{1}{2} E_{\text{CORR}}^2 - b E_{\text{CORR}} - \frac{K_{12}^2}{2} = 0$$

$$\Delta = b^2 + 2 \cdot \frac{K_{12}^2}{2} = b^2 + K_{12}^2$$

$$E_{\text{CORR}} = \frac{b \pm \sqrt{b^2 + K_{12}^2}}{1}$$

ENERGIA DE CORREÇÃO
EXATA PARA H₂
QUANDO K=2



$$E_{\text{CORR}} = b - \sqrt{b^2 + K_{12}^2}$$

MAIOR RAÍZ

$$E_0 = E_0 + E_{\text{CORR}} = 2h_{11} + J_{11} + b - \sqrt{b^2 + K_{12}^2}$$

$$E_0 = 2h_{11} + J_{11} \quad (H_2)$$

ONDE:

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_A + 1s_B)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_A - 1s_B)$$

$$h_{11} = (\chi_1 | \hat{h}_1 | \chi_1)$$

$$J_{11} = (\chi_1 \chi_1 | \frac{1}{r_{12}} | \chi_1 \chi_1)$$

$$K_{12} = (\chi_1 \chi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \chi_1 \chi_2)$$

$$h_{22} = (\chi_2 | \hat{h}_1 | \chi_2)$$

$$J_{22} = (\chi_2 \chi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \chi_2 \chi_2)$$

(7)

QUANDO $R_{HH} \rightarrow \infty$

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (1S_A + 1S_B) \quad \chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (1S_A - 1S_B)$$

POIS

 $\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = 1$
 $\langle \chi_2 | \chi_2 \rangle = 1$

$$E_0 = 2h_{11}(R_{HH} \rightarrow \infty) + J_{11}(R_{HH} \rightarrow \infty)$$

MAS

$$h_{(1,22)} = \int \chi_{(1,2)}^* \hat{h}_1 \chi_{(1,2)} d\vec{r}_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \int (1S_A^* \pm 1S_B^*) \hat{h}_1 (1S_A \pm 1S_B) d\vec{r}_1$$

$$h_{(1,22)} = \frac{1}{2} \left[\int 1S_A^* \hat{h}_1 1S_A d\vec{r}_1 + \int 1S_B^* \hat{h}_1 1S_B d\vec{r}_1 \pm \int 1S_A^* \hat{h}_1 1S_B d\vec{r}_1 \right]$$

$$\pm \int 1S_B^* \hat{h}_1 1S_A d\vec{r}_1$$

$$\int 1S_A^* \hat{h}_1 1S_A d\vec{r}_1 = \int 1S_B^* \hat{h}_1 1S_B d\vec{r}_1$$

$$h_{11} = \int 1S_A^* \hat{h}_1 1S_A d\vec{r}_1 = h_{22} = \int 1S_A^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) 1S_A d\vec{r}_1$$

$$J_{11} = \int \chi_1^*(1) \chi_1^*(2) \chi_1(1) \chi_1(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$\int 1S_A^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} \right) 1S_A d\vec{r}_1 = h_{1S1S}$$

$$J_{11} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^4 \int \int (1S_A^*(1) + 1S_B^*(1)) (1S_A^*(2) + 1S_B^*(2)) (1S_A(1) + 1S_B(1)) (1S_A(2) + 1S_B(2)) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$J_{11} = \frac{1}{4} \left[\int \int \frac{1S_A^*(1) 1S_A^*(2) 1S_A(1) 1S_A(2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int \int \frac{1S_B^*(1) 1S_B^*(2) 1S_B(1) 1S_B(2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right]$$

$$+ 0] = \frac{1}{2} J_{1S1S}$$

$$\text{ENTÃO: } E_0 = 2h_{1S1S} + \frac{1}{2} J_{1S1S}$$

$$J_{22} = \frac{1}{2} J_{1S1S}$$

TERMO
ESPÚRIO

(8.1)

$$b = h_{22} + \frac{J_{22}}{2} - \frac{E_0}{2}$$

$$h_{22} = \int 1s_A^* \hat{h}_1 1s_A d\vec{r}_1 = h_{1s1s}$$

$$J_{22} = \frac{1}{2} J_{1s1s}$$

$$b = h_{1s1s} + \frac{1}{4} J_{1s1s} - h_{1s1s} - \frac{1}{4} J_{1s1s} = 0$$

$$K_{12} = \int \chi_1^*(1) \chi_2^*(2) \chi_2(1) \chi_1(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$K_{12} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^4 \int \int \frac{(1s_A^*(1) + 1s_B^*(1))(1s_A^*(2) - 1s_B^*(2))(1s_A(1) - 1s_B(1))(1s_A(2) + 1s_B(2))}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$K_{12} = \frac{1}{4} \left[\int \int \frac{1s_A^*(1) 1s_A^*(2) 1s_A(1) 1s_A(2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int \int \frac{1s_B^*(1) 1s_B^*(2) 1s_B(1) 1s_B(2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + 0 \right] = \frac{1}{2} J_{1s1s}$$

$$E_{\text{CORR}} = b - \sqrt{b^2 + K_{12}^2} = 0 - \sqrt{0 + \left(\frac{1}{2} J_{1s1s}\right)^2} = -\frac{1}{2} J_{1s1s}$$

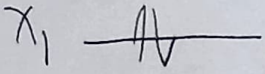
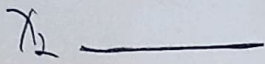
ASSIM:

$$\boxed{E_0} = E_0 + E_{\text{CORR}} = 2h_{1s1s} + \frac{1}{2} J_{1s1s} - \frac{1}{2} J_{1s1s} = \boxed{2h_{1s1s}}$$

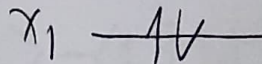
APRESENTAR AS CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL PARA H₂

DÍMERO DE H_2 (BASE MÍNIMA):

- VAMOS AGORA CONSIDERAR DUAS MOLECULAS DE H_2 SEPARADAS POR UMA DISTANCIA QUE TENDE A INFINITO:



①



②

$$|\Psi_0\rangle = |1_1 \bar{1}_1 1_2 \bar{1}_2\rangle$$

$${}^2E_0 = (2h_{11} + J_{11}) + (2h_{11} + J_{11}) + V_{1,2}$$

ENERGIA POTENCIAL DE INTERACAO ENTRE AS MOLECULAS ① E ②

MAS $V_{1,2} \rightarrow 0$ QUANDO $R_{H_2H_2} \rightarrow \infty$

ENTÃO:

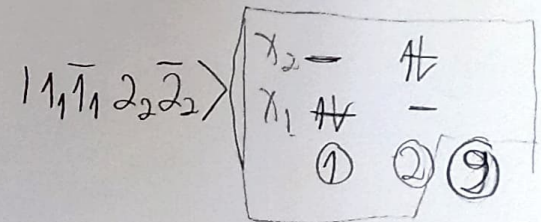
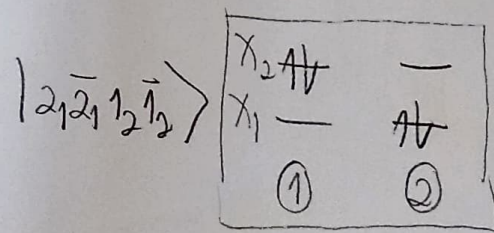
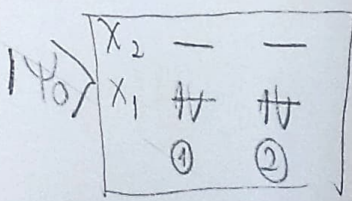
$${}^2E_0 = 2(2h_{11} + J_{11})$$

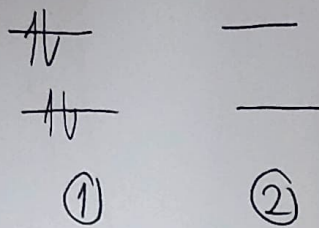
VEJA QUE A ENERGIA HF DO DÍMERO É O DOBRO DA ENERGIA HF DO MONÔMERO

DCI PARA O DÍMERO:

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + c_1 |2_1 \bar{2}_1 1_2 \bar{1}_2\rangle + c_2 |1_1 \bar{1}_1 2_2 \bar{2}_2\rangle$$

OUTRAS EXCITAÇÕES DUPLAS RESULTAM EM CADA INTEGRAL NULA NA CONSTRUÇÃO DA SUA MATRIZ H E NÃO PRECISAM SER INCLUIDAS NO CÁLCULO DO ESTADO FUNDAMENTAL



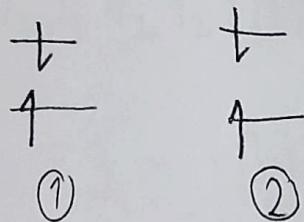


$$|\Psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\uparrow\uparrow}\rangle = |1_1 \bar{1}_1 2_1 \bar{2}_1\rangle$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\uparrow\uparrow} \rangle = \langle 1_2 \bar{1}_2 | \frac{1}{r_{12}} | 2_1 \bar{2}_1 \rangle - \langle 1_2 \bar{2}_2 | \frac{1}{r_{12}} | 2_1 \bar{1}_1 \rangle$$

QUANDO $R_{12} \rightarrow \infty$

INTEGRAS SOBRE COORDENADAS DE SPIN



$$|\Psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\uparrow\downarrow}\rangle = |1_1 \bar{2}_1 1_2 \bar{2}_2\rangle$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\uparrow\downarrow} \rangle = \langle \bar{1}_1 \bar{1}_2 | \frac{1}{r_{12}} | \bar{2}_1 \bar{2}_2 \rangle - \langle \bar{1}_1 \bar{2}_2 | \frac{1}{r_{12}} | \bar{2}_1 \bar{1}_2 \rangle$$

QUANDO $R_{12} \rightarrow \infty$

$$H = \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | \hat{H} | 2_1 \bar{2}_1 1_2 \bar{1}_2 \rangle & \langle \Psi_0 | \hat{H} | 1_1 \bar{1}_1 2_2 \bar{2}_2 \rangle \\ & \langle 2_1 \bar{2}_1 1_2 \bar{1}_2 | \hat{H} | 2_1 \bar{2}_1 1_2 \bar{1}_2 \rangle & \langle 2_1 \bar{2}_1 1_2 \bar{1}_2 | \hat{H} | 1_1 \bar{1}_1 2_2 \bar{2}_2 \rangle \\ & & \langle 1_1 \bar{1}_1 2_2 \bar{2}_2 | \hat{H} | 1_1 \bar{1}_1 2_2 \bar{2}_2 \rangle \end{pmatrix}$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = 2(2h_{11} + J_{11}) = {}^2E_0 \quad \begin{matrix} \text{ENERGIA HF} \\ \text{DO DÍMERO} \end{matrix}$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | 2_1 \bar{2}_1 1_2 \bar{1}_2 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | 1_1 \bar{1}_1 2_2 \bar{2}_2 \rangle = (1_1 2_1 | 1_1 2_1) = K_{12}$$

$$\langle 2_1 \bar{2}_1 1_2 \bar{1}_2 | \hat{H} | 1_1 \bar{1}_1 2_2 \bar{2}_2 \rangle = 0$$

DETERMINANTES
DIFEREM POR
4 SPIN-ORBITAIS

$$\langle 1_1 \bar{1}_1 2_2 \bar{2}_2 | \hat{H} | 1_1 \bar{1}_1 2_2 \bar{2}_2 \rangle = \langle 2_1 \bar{2}_1 1_2 \bar{1}_2 | \hat{H} | 2_1 \bar{2}_1 1_2 \bar{1}_2 \rangle$$

$$= 2h_{11} + J_{11} + 2h_{22} + J_{22}$$

$$H^1 = H - 1^2 E_0$$

$$H = \begin{pmatrix} {}^2E_0 & K_{12} & K_{12} \\ K_{12} & 2h_{11} + J_{11} + 2h_{22} + J_{22} & 0 \\ K_{12} & 0 & 2h_{11} + J_{11} + 2h_{22} + J_{22} \end{pmatrix}$$

$$H^1 = \begin{pmatrix} 0 & K_{12} & K_{12} \\ K_{12} & 2b & 0 \\ K_{12} & 0 & 2b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} {}^2E_0 - E_0 & 1B^+ \\ 1B & 1D \end{pmatrix}$$

MATRIZ COM ELEMENTOS
 $\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$ SUBTRAINDO
 E_0 DOS ELEMENTOS
DIAGONAIS

VEJA QUE:

$$2h_{11} + J_{11} + 2h_{22} + J_{22} - \underbrace{2(2h_{11} + J_{11})}_{{}^2E_0} = \underbrace{2h_{22} + J_{22} - (2h_{11} + J_{11})}_{2b}$$

LEMBRANDO QUE:

2b

$${}^2 E_{\text{CORR}} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{B}^T \\ \mathbf{B} & \mathbf{D} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}$$

$${}^2 E_{\text{CORR}} \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & k_{12} & k_{12} \\ k_{12} & 2b & 0 \\ k_{12} & 0 & 2b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

• PODEMOS DIAGONALIZAR A MATRIZ \mathbf{H} OU AINDA:

$$\begin{cases} {}^2 E_{\text{CORR}} = c_1 k_{12} + c_2 k_{12} \\ {}^2 E_{\text{CORR}} \cdot c_1 = k_{12} + 2bc_1 \\ {}^2 E_{\text{CORR}} \cdot c_2 = k_{12} + 2bc_2 \end{cases}$$

$$c_1 = c_2 = \frac{k_{12}}{{}^2 E_{\text{CORR}} - 2b}$$

$$c_1 = c_2$$

$${}^2 E_{\text{CORR}} = \frac{2k_{12}^2}{{}^2 E_{\text{CORR}} - 2b}$$

$$({}^2 E_{\text{CORR}})^2 - 2b({}^2 E_{\text{CORR}}) - 2k_{12}^2 = 0$$

$$\Delta = 4b^2 + 4 \cdot 2k_{12}^2$$

$${}^2 E_{\text{CORR}} = \frac{2b \pm \sqrt{4(b^2 + 2k_{12}^2)}}{2}$$

TOMANDO A MENOR RAÍZ

$${}^2 E_{\text{CORR}} = b - \sqrt{b^2 + 2k_{12}^2}$$

MONÔMERO:

$${}^1 E_{\text{CORR}} (\text{EXATA}, k=2) = b - \sqrt{b^2 + k_{12}^2}$$

• VEJA QUE:

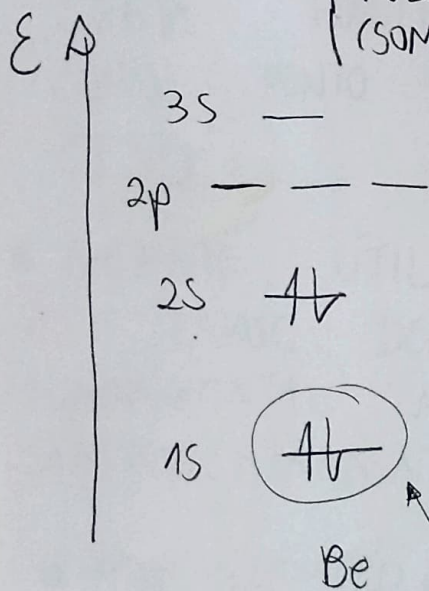
$${}^2 E_{\text{CORR}} \neq 2 {}^1 E_{\text{CORR}}$$

ISSI NÃO É CONSISTENTE COM O TAMANHO. (11)

• NA VERDADE TODOS OS CIS TRUNCADOS EM
 RELAÇÃO AO NÚMERO DE EXCITAÇÕES NÃO SÃO
 CONSISTENTES COM O TAMANHO.

• CI NO GAUSSIAN:

EX: CISD { "FROZEN CORE" (PADRÃO) ← ORBITAIS DE CAROÇO SÃO
 "CONGELADOS"
 FULL ← TODOS OS ELÉTRONS SÃO INCLUÍDOS
 (SOMENTE EXCITAÇÕES SIMPLES E DUPLAS)



AS EXCITAÇÕES DESTES
 ELÉTRONS NÃO SÃO
 INCLUÍDAS EM UM
 CÁLCULO FC

C₄H₄ ← AS EXCITAÇÕES DE ELÉTRONS
 DOS 4 OMS DE MENOR
 ENERGIA (C_{1s}) NÃO SÃO
 INCLUÍDAS NO CÁLCULO FC

• CISD TQ E' QUASE CONSISTENTE COM O TAMANHO
 PARA MOLECULAS COM ATÉ CERCA DE 50 ELÉTRONS

MÉTODO DE INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES MULTI-REFERÊNCIA (MRCI)

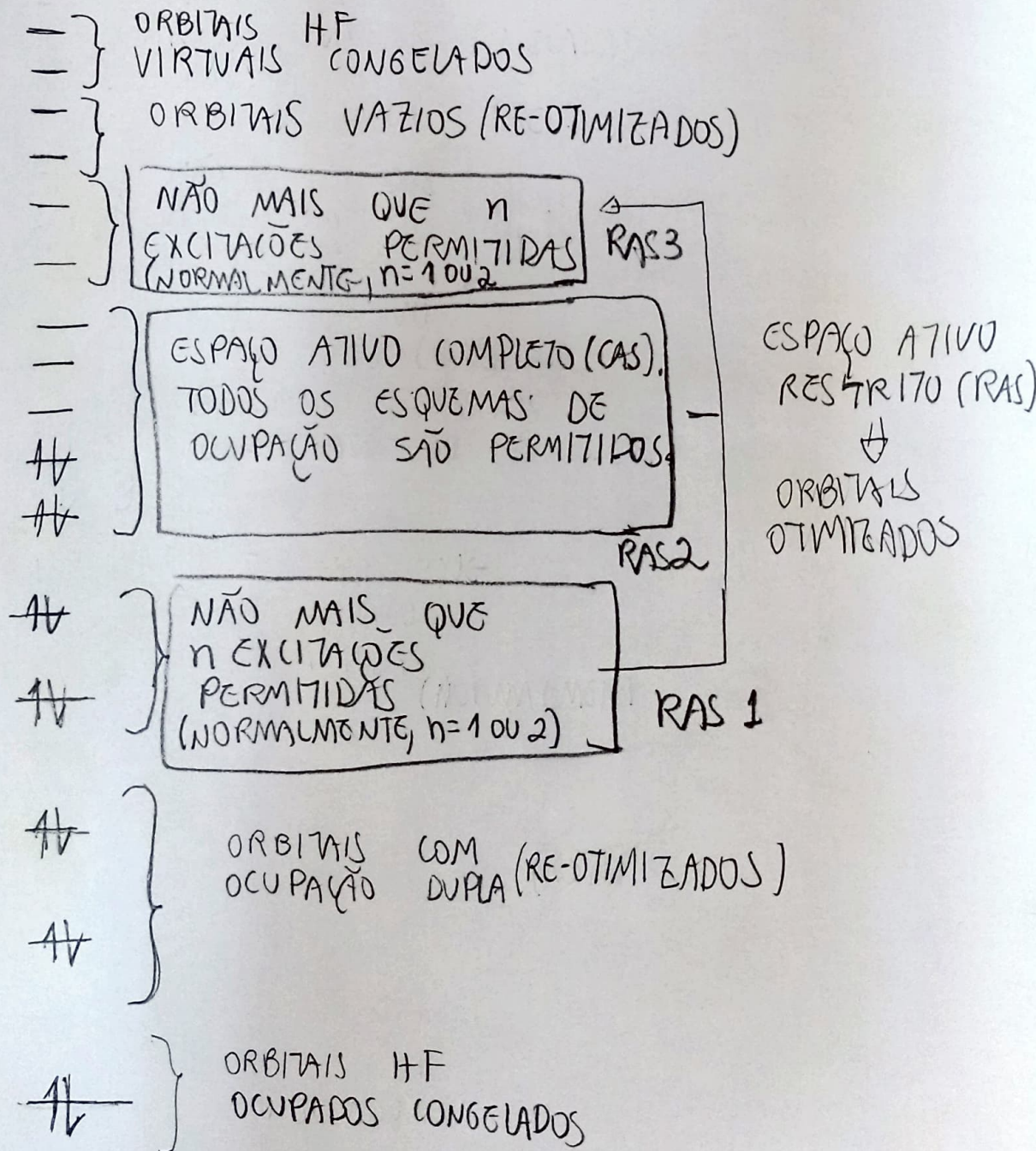
- NESTE CASO, É POSSÍVEL USAR MAIS QUE UM ÚNICO DETERMINANTE DE Slater COMO REFERÊNCIA, GERANDO EXCITAÇÕES A PARTIR DE MAIS QUE UM DETERMINANTE. POR EXEMPLO, SERIA POSSÍVEL USAR UMA FUNÇÃO MCSCF COMO PONTO DE PARTIDA PARA UM CÁLCULO CISD.
- BASTANTE ÚTIL QUANDO O ESTADO FUNDAMENTAL É "QUASE DEGENERADO". NESTE CASO, O ESTADO FUNDAMENTAL NÃO PODE SER REPRESENTADO SATISFATORIAMENTE POR UMA ÚNICA CONFIGURAÇÃO.
- POR EXEMPLO;
QUANDO UMA EXCITAÇÃO QUÁDRUPLA FOR IMPORTANTE PARA DESCREVER UM SISTEMA, O CISD NÃO SERÁ SATISFATORIO.
- MRCI É VARIACIONAL E NÃO É CONSISTENTE COM O TAMANHO (EMBORA SEJA POSSÍVEL FAZER UM CÁLCULO MRCI QUASE CONSISTENTE COM O TAMANHO A PARTIR DE UM ESPAÇO ATIVO MUITO GRANDE)

- NO MÉTODO MCSCF É UTILIZADA UMA FUNÇÃO DE ONDA DO TIPO CI TRUNCADA

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_i c_i |\Psi_i\rangle$$

NA QUAL OS COEFICIENTES DA EXPANSÃO, c_i , E OS ORBITAIS CONTIDOS EM $|\Psi_i\rangle$ SÃO OTIMIZADOS SIMULTANEAMENTE. VARIAÇÃO ATUAL DO MCSCF:

E_j ↑



- MCSCF É VARIACIONAL, MAS NÃO É CONSISTENTE COM O TAMANHO **(13)**