

TEORIA DE PARES ELETRÔNICOS

(XIII)

- FOI MOSTRADO QUE, PARA UMA FUNÇÃO DE ONDA CI PSEUDO-NORMALIZADA:

$$E_{\text{CORR}} = \sum_a \sum_{b>a} \sum_r \sum_{s>r} c_{ab}^{rs} \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_{ab}^{rs} \rangle = \frac{1}{4} \sum_a \sum_b \sum_r \sum_s c_{ab}^{rs} \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_{ab}^{rs} \rangle$$

- NÓS PODEMOS REESCREVER ESTA EQUAÇÃO COMO UM SOMATÓRIO DE CONTRIBUIÇÕES DE PARES DE ELETRONS:

$$e_{ab} = \sum_r \sum_{s>r} c_{ab}^{rs} \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_{ab}^{rs} \rangle$$

← ENERGIA DE CORRELAÇÃO DO PAR DE SPIN-ORBITAIS OCUPADO (a, b)

- ENTÃO:

$$E_{\text{CORR}} = \sum_a \sum_{b>a} e_{ab}$$

← ESTA EXPRESSÃO É EXATA, MAS DEPENDE DOS COEFICIENTES c_{ab}^{rs} OBTIDOS EM UM CÁLCULO CI COMPLETO.

APROXIMAÇÃO DOS PARES DE ELETRONS INDEPENDENTES (IEPA)

- NESTA APROXIMAÇÃO, CADA PAR DE ELETRONS É TRATADO DE FORMA INDEPENDENTE DOS DEMAIS PARES.
- PARA DETERMINAR e_{ab} É REALIZADO UM CÁLCULO CISD ONDE SOMENTE O PAR DE ELETRONS NOS SPIN-ORBITAIS a E b PODEM SER EXCITADOS PARA SPIN-ORBITAIS VIRTUAIS. A FUNÇÃO DE ONDA CORRELACIONADA PARA O PAR (a, b) É DADA POR:

$$|\psi_{ab}\rangle = |\psi_0\rangle + \sum_r \sum_{s>r} c_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle$$

← PSEUDO-NORMALIZADA

AS EXCITAÇÕES SIMPLES FORAM DESPREZADAS PARA SIMPLIFICAR.

USANDO ESTA FUNÇÃO DE ONDA CI E AS EQS. OBTIDAS DO MÉTODO CI:

$$\sum_t \sum_{m>t} c_{ab}^{tm} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{ab}^{tm} \rangle = e_{ab} = E_{\text{CORR}}^1 \quad (1)$$

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_t \sum_{m>t} c_{ab}^{tm} \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{tm} \rangle = c_{ab}^{rs} E_{\text{CORR}}^1 = c_{ab}^{rs} e_{ab} \quad (2)$$

DEFININDO AS MATRIZES E VETORES:

$$(D_{ab})_{rs,tm} = \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{tm} \rangle$$

$$(B_{ab})_{rs} = \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

$$(C_{ab})_{rs} = c_{ab}^{rs}$$

E_{CORR}^1 ⇒ ENERGIA DE CORRELAÇÃO PARA A FUNÇÃO CI PROPOSTA

ID ⇒ MATRIZ
IB E C ⇒ VETORES COLUMNA

ENTÃO, AS EQS. (1) E (2) PODEM SER REESCRITAS COMO:

$$\begin{pmatrix} 0 & B_{ab}^+ \\ B_{ab} & D_{ab} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ C_{ab} \end{pmatrix} = e_{ab} \begin{pmatrix} 1 \\ C_{ab} \end{pmatrix}$$

ESTA EQUAÇÃO DEVE SER RESOLVIDA PARA CADA UM DOS $N(N-1)/2$ PARES DE ELÉTRONS EM SPIN-ORBITAIS OCUPADOS.

ENTÃO:

$$E_{\text{CORR}}(\text{IEPA}) = \sum_a \sum_{b>a} e_{ab}$$

ESTE MÉTODO NÃO É VARIACIONAL, EMBORA CADA ENERGIA e_{ab} SEJA OBTIDA DE FORMA VARIACIONAL

IEPA É EQUIVALENTE A FAZER UM CÁLCULO DCI PARA CADA PAR SEPARADAMENTE

IEPA É CONSISTENTE COM O TAMANHO.

ENTRETANTO, IEPA NÃO É INVARIANTE COM RESPEITO ÀS TRANSFORMAÇÕES UNITÁRIAS DOS SPINS-ORBITAIS OCUPADOS NO DETERMINANTE HF. (2)

• SIMPLIFICANDO AS EXPRESSÕES IEPA:

① VAMOS DESPREZAR O ACOPLAMENTO ENTRE DETERMINANTES EXCITADOS:

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = 0$$

• ASSIM A EQ. (2) SE TORNA:

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + c_{ab}^{rs} \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle \approx c_{ab}^{rs} e_{ab}$$

• ISOLANDO c_{ab}^{rs} E SUBSTITUINDO NA EQ. (1):

$$c_{ab}^{rs} = \frac{\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{(-\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle + e_{ab})} = \frac{-\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle - e_{ab}}$$

$$e_{ab} = - \sum_r \sum_{s>r} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle - e_{ab}}$$

• COMO e_{ab} É PEQUENO EM RELAÇÃO AO TERMO $\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle$:

$$e_{ab} \approx - \sum_r \sum_{s>r} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle}$$

• MAS:

$$E_{\text{CORR}} = \sum_a \sum_{b>a} e_{ab} \quad \bullet \text{ E, APROXIMANDO A SEGUINTE INTEGRAL:}$$

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle = \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle - E_0 \approx \epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_a - \epsilon_b$$

• ENTÃO:

$$E_{\text{CORR}} \approx \sum_a \sum_{b>a} \sum_r \sum_{s>r} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \approx \sum_a \sum_{b>a} \sum_r \sum_{s>r} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

• COM ESTAS APROXIMAÇÕES, A ENERGIA DE CORRELAÇÃO IEPA SE TORNA IGUAL À ENERGIA DE CORRELAÇÃO MP.

ENERGIA DE CORRELAÇÃO DE PARES ELETRÔNICOS VIA IEPA (STOs) PARA Be (a.u.)

PAR	ENERGIA DE CORRELAÇÃO
(1s, $\bar{1}s$)	-0,0418
(1s, 2s)	-0,0008
(1s, $\bar{2}s$)	-0,0021
($\bar{1}s$, 2s)	-0,0021
($\bar{1}s$, $\bar{2}s$)	-0,0008
(2s, $\bar{2}s$)	-0,0454
TOTAL	-0,0930

• CORRELAÇÃO ENTRE ESTAS CONTIDA ENTRE ELÉTRONS DE MESMO SPIN CONTIDA NO MÉTODO HF.

DISTINTOS

ACOPLAMENTO ENTRE PARES ELETRÔNICOS EM ORBITAIS OCUPADOS

① IEPA NÃO INCLUI TAIS ACOPLAMENTOS

② DCI INCLUI TAIS ACOPLAMENTOS

VIA TERMOS COMO:

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_{cd}^{tu} \rangle$$

• PARA AVANÇAR EM TEORIA DE PARES E⁻ PRECISO CONSIDERAR UMA FORMA DE INCLUIR TAIS ACOPLAMENTOS.

TEORIA DE PARES ACOPLADOS

• VAMOS CONSIDERAR A SEGUINTE FUNÇÃO DE ONDA:

$$|\Phi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_a \sum_b \sum_r \sum_s c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_a \sum_b \sum_c \sum_d \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots$$

• AS EXCITAÇÕES SIMPLES, TRIPLAS, ETC FORAM DESPREZADAS.
 • NESTE CASO:

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

EXCITAÇÕES DE 6, 8, ETC ELÉTRONS

$$E = \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_c \sum_{d>c} \sum_t \sum_u c_{cd}^{tu} \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle + \sum_c \sum_{d>c} \sum_t \sum_u c_{abcd}^{rstu} \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_{abcd}^{rstu} \rangle = E_{\text{CORR}} c_{ab}^{rs} \quad (2)$$

E ASSIM POR DIANTE.

• PARA SIMPLIFICAR O PROBLEMA:

① $c_{abcd}^{rstu} = 0 \Rightarrow \text{DCI}$

② $c_{abcd}^{rstu} \approx c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \Rightarrow \text{CCA}$

ÚNICAS EXCITAÇÕES QUÁDRUPLAS QUE PODEM SE MISTURAR COM Ψ_{ab}^{rs}

TIPO DE PRODUTO ENTRE COEFICIENTES DE EXCITAÇÕES DUPLAS

EXCITAÇÕES

$$|\Psi_0\rangle \rightarrow |\dots abcd \dots\rangle$$

$$\begin{cases} a \rightarrow r \\ b \rightarrow s \\ c \rightarrow t \\ d \rightarrow u \end{cases}$$

$$|\dots rstu \dots\rangle$$

$$\begin{cases} a \rightarrow r \\ b \rightarrow t \\ c \rightarrow s \\ d \rightarrow u \end{cases}$$

$$|\dots rtsu \dots\rangle$$

• TAIS DETERMINANTES SÃO IDÊNTICOS COM EXCEÇÃO DE UMA TROCA DE SINAL:

$$|\dots rstu \dots\rangle = - |\dots rtsu \dots\rangle$$

INCLUI OS
DEMAIS PRODUTOS
ALÉM DE
 $C_{ab}^{rs} \cdot C_{cd}^{tu}$

• ENTÃO:

$$C_{abcd}^{rstu} \approx C_{ab}^{rs} * C_{cd}^{tu} = C_{ab}^{rs} C_{cd}^{tu} - \langle C_{ab}^{rs} * C_{cd}^{tu} \rangle$$

$$C_{abcd}^{rstu} \approx C_{ab}^{rs} C_{cd}^{tu} - C_{ac}^{rs} C_{bd}^{tu} + C_{ad}^{rs} C_{bc}^{tu} - C_{ab}^{rt} C_{cd}^{su} + \dots$$

18 PRODUTOS DIFERENTES

• USANDO ESTA APROXIMAÇÃO VAMOS REESCREVER A EQ. (2):

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_c \sum_d \sum_t \sum_u C_{cd}^{tu} \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \\ & + \sum_c \sum_d \sum_t \sum_u (C_{ab}^{rs} * C_{cd}^{tu}) \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_{abcd}^{rstu} \rangle = E_{\text{corr}} C_{ab}^{rs} \\ & = \left(\sum_c \sum_d \sum_t \sum_u C_{cd}^{tu} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \right) C_{ab}^{rs} \end{aligned} \quad (3)$$

• QUANDO $ab \neq cd$ E $rs \neq \lambda\mu$, TEMOS QUE:

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_{abcd}^{rs\lambda\mu} \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{cd}^{\lambda\mu} \rangle = \langle cd || \lambda\mu \rangle$$

VEJA ANEXO I

• ALÉM DISTO, COMO $C_{ab}^{rs} \neq C_{cd}^{\lambda\mu}$ SE TORNA NULO QUANDO $ab=cd$ E $rs=\lambda\mu$, VAMOS REESCREVER A EQ. ③ COMO:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_c \sum_{d>c} \sum_t \sum_{\mu>t} C_{cd}^{\lambda\mu} \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{cd}^{\lambda\mu} \rangle \\ & - \sum_c \sum_{d>c} \sum_t \sum_{\mu>t} \langle C_{ab}^{rs} \neq C_{cd}^{\lambda\mu} \rangle \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{cd}^{\lambda\mu} \rangle \\ & + \underbrace{\sum_c \sum_{d>c} \sum_t \sum_{\mu>t} C_{ab}^{rs} C_{cd}^{\lambda\mu} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{cd}^{\lambda\mu} \rangle}_{\substack{\nearrow \\ \text{ESTES TERMOS} \\ \text{SE CANCELAM.}}} = \underbrace{\left(\sum_c \sum_{d>c} \sum_t \sum_{\mu>t} C_{ab}^{rs} C_{cd}^{\lambda\mu} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{cd}^{\lambda\mu} \rangle \right)}_{\nearrow} \end{aligned}$$

• ENTÃO:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_c \sum_{d>c} \sum_t \sum_{\mu>t} C_{cd}^{\lambda\mu} \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{cd}^{\lambda\mu} \rangle \\ & - \sum_c \sum_{d>c} \sum_t \sum_{\mu>t} \langle C_{ab}^{rs} \neq C_{cd}^{\lambda\mu} \rangle \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{cd}^{\lambda\mu} \rangle = 0 \end{aligned}$$

EQUAÇÕES DA APROXIMAÇÃO CC

- VEJA QUE AS EXCITAÇÕES SIMPLES NÃO FORAM CONSIDERADAS \rightarrow CCD
- VEJA QUE A RESOLUÇÃO DESTAS EQUAÇÕES NOS FORNECE OS COEFICIENTES DAS EXCITAÇÕES DUPLAS.
- ESTA EQUAÇÃO NÃO É LINEAR POR CONTA DOS PRODUTOS DE COEFICIENTES DE EXCITAÇÕES DUPLAS. ⑦

ANEXO I:
PARA

$$a = c \quad d = b$$

$$c = a \quad d = b$$

0

$$\begin{aligned}
 C_{ab}^{rs} C_{cd}^{tu} &= C_{ab}^{rs} \cdot C_{ab}^{tu} - C_{aa}^{rs} C_{bb}^{tu} + C_{ab}^{rs} C_{ba}^{tu} \\
 &+ C_{ab}^{tu} C_{ab}^{rs} - C_{aa}^{tu} C_{bb}^{rs} + C_{ab}^{tu} C_{ba}^{rs} \\
 &- C_{ab}^{rt} C_{ab}^{su} + C_{aa}^{rt} C_{bb}^{su} - C_{ab}^{rt} C_{ba}^{su} \\
 &+ C_{ab}^{ru} C_{ab}^{st} - C_{aa}^{ru} C_{bb}^{st} + C_{ab}^{ru} C_{ba}^{st} \\
 &- C_{ab}^{su} C_{ab}^{rt} + C_{aa}^{su} C_{bb}^{rt} - C_{ab}^{su} C_{ba}^{rt} \\
 &+ C_{ab}^{st} C_{ab}^{ru} - C_{aa}^{st} C_{bb}^{ru} + C_{ab}^{st} C_{ba}^{ru}
 \end{aligned}$$

OS TERMOS SE CANCELAM DE 3 EM 3

COMO $|\psi_{ab}^{tu}\rangle = |tucd\dots\rangle$

$$|\psi_{ba}^{tu}\rangle = |tucd\dots\rangle = -|\psi_{ab}^{tu}\rangle$$

$$C_{ab}^{tu} = -C_{cb}^{tu}$$

$$C_{ab}^{rs} C_{ab}^{tu} = -C_{ab}^{rs} C_{ba}^{tu}$$

CCA:

- INCORPORA ACOPLAMENTOS ENTRE PARES ELETRÔNICOS
- NÃO SOFRE DOS PROBLEMAS DE NÃO-INVARIÂNCIA EM RELAÇÃO AOS ORBITAIS OCUPADOS COMO IEPA
- NÃO É VARIACIONAL
- É CONSISTENTE COM O TAMANHO

CONSISTÊNCIA COM O TAMANHO (CCD)

- N MOLÉCULAS DE H₂ ISOLADAS (K=2):
 $\begin{matrix} \text{---} 2_1 & \text{---} 2_2 & \text{---} 2_3 & \dots & \text{---} 2_N \\ \text{H} 1_1 & \text{H} 1_2 & \text{H} 1_3 & \dots & \text{H} 1_N \end{matrix}$

• HA N EXCITAÇÕES DUPLAS DO TIPO $|\Psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i}\rangle$ COMO TODAS AS MOLÉCULAS DE H₂ SÃO IDÊNTICAS, OS COEFICIENTES DE CADA UMA DESTAS EXCITAÇÕES DUPLAS DEVE SER IGUAIS:

$$E_{\text{CORR}} = \sum_a \sum_{b>a} \sum_r \sum_{s>r} c_{ab}^{rs} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle$$

$$\boxed{E_{\text{CORR}}^N} = N \cdot c \cdot \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} \rangle = \boxed{N \cdot c \cdot K_{12}}$$

• AS INTEGRAIS ENTRE EXCITAÇÕES DUPLAS E QUÁDRUPAS SÃO DADAS POR:

$$\langle \Psi_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} | \hat{H} | \Psi_{1_j \bar{1}_j}^{2_j \bar{2}_j} \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{1_j \bar{1}_j}^{2_j \bar{2}_j} \rangle = K_{12} \quad \boxed{i \neq j}$$

• NESTE CASO, VAMOS ESCREVER OS COEFICIENTES DAS EXCITAÇÕES QUÁDRUPAS COMO:

$$c_{1_i \bar{1}_i}^{2_i \bar{2}_i} c_{1_j \bar{1}_j}^{2_j \bar{2}_j} = \boxed{c^2}$$

• ASSIM, A EQ. (3) SE TORNA :

$$K_{12} + 2bc + \underbrace{(N-1)}_{\substack{\uparrow \\ \text{Nº DE EXCITAÇÕES} \\ \text{QUADRUPLAS QUE SE} \\ \text{MISTURAM COM} \\ \text{UMA DADA EXCITAÇÃO} \\ \text{DUPLA}}} c^2 K_{12} = {}^N E_{\text{CORR}} \quad C = (NcK_{12})C$$

$$C \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{ab}^{rs} \rangle$$

Nº DE EXCITAÇÕES QUADRUPLAS QUE SE MISTURAM COM UMA DADA EXCITAÇÃO DUPLA

VIMOS QUE:

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

$$2b = 2h_{22} + J_{22} - (2h_{11} + J_{11})$$

• ENTÃO:

$$-K_{12}c^2 + 2bc + K_{12} = 0$$

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

TOMANDO A RAÍZ POSITIVA

$$c = \frac{-2b + \sqrt{4(b^2 + K_{12}^2)}}{-2K_{12}}$$

$$c = \frac{2b - 2\sqrt{b^2 + K_{12}^2}}{2K_{12}} = \frac{b - \sqrt{b^2 + K_{12}^2}}{K_{12}}$$

• ASSIM:

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

• CI COMPLETO PARA O MONÔMERO

$${}^1 E_{\text{CORR}}(\text{FCI}) = b - \sqrt{b^2 + K_{12}^2} = {}^1 E_{\text{CORR}}(\text{CCD})$$

• CONCLUSÕES:

1) CCD É UM MÉTODO EXATO PARA ESTE SISTEMA COM N MOLÉCULAS DE H₂ ISOLADAS.

2) ASSIM, ALÉM DE TERMOS APROXIMADOS OS COEFICIENTES DAS EXCITAÇÕES QUADRUPLAS PELO QUADRADO DOS COEFICIENTES DAS EXCITAÇÕES DUPLAS, NÓS APROXIMAMOS OS COEFICIENTES DAS EXCITAÇÕES DE SEIS ELÉTRONS PELO CUBO DOS COEFICIENTES (9)

DAS EXCITAÇÕES DUPLAS E ASSIM POR DIANTE.
(CCD INCLUI CONTRIBUIÇÕES APROXIMADAS DE
EXCITAÇÕES DE NÚMEROS PARES DE ELÉTRONS
DE TODAS AS ORDENS).

3) NO CASO DE N MOLECÚLAS DE H_2
ISOLADAS, A APROXIMAÇÃO DOS PRODUTOS DE
COEFICIENTES DE EXCITAÇÕES DUPLAS É EXATA.