

Interacción de configuraciones

Correlación electrónica

El concepto de correlación electrónica podemos visualizarlo partiendo de un determinante de Slater para dos electrones:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} |\chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2)|$$

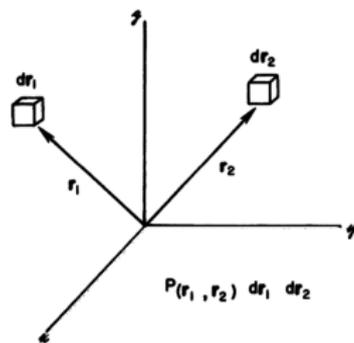
si los dos electrones tienen espines opuestos y ocupan diferentes orbitales espaciales:

$$\begin{aligned}\chi_1(\vec{x}_1) &= \psi_1(\vec{r}_1)\alpha(\sigma_1) \\ \chi_2(\vec{x}_2) &= \psi_2(\vec{r}_2)\beta(\sigma_2)\end{aligned}$$

y, expandiendo el determinante se tiene:

$$|\Psi|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 = \frac{1}{2} \left(\psi_1(\vec{r}_1)\alpha(\sigma_1)\psi_2(\vec{r}_2)\beta(\sigma_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\alpha(\sigma_2)\psi_2(\vec{r}_1)\beta(\sigma_1) \right)^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$$

para la probabilidad simultánea de tener el electrón 1 en $d\vec{x}_1$ y el electrón 2 en $d\vec{x}_2$ y sea $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ esta misma probabilidad integrando sobre los espines de los electrones:



$$\begin{aligned}P(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 &= \int d\sigma_1 d\sigma_2 |\Psi|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ &= \frac{1}{2} \left(|\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 + \right. \\ &\quad \left. + |\psi_1(\vec{r}_2)|^2 |\psi_2(\vec{r}_1)|^2 \right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\end{aligned}$$

el primer término es el producto de la probabilidad de encontrar el electrón 1 en $d\vec{r}_1$ por la probabilidad de encontrar el electrón 2 en $d\vec{r}_2$, en el segundo término el electrón 1 ocupa ψ_2 mientras que el electrón 2 ocupa ψ_1 , como son indistinguibles la probabilidad da la media de las dos, lo que implica que el movimiento de ambos electrones no está correlacionado.

Correlación electrónica

Esto es más evidente si tomamos $\psi_1 = \psi_2$:

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_1(\vec{r}_2)|^2$$

entonces notar que $P(\vec{r}_1, \vec{r}_1) \neq 0$ de forma que hay una probabilidad finita de encontrar dos electrones con espines opuestos en el mismo punto del espacio, es decir, el movimiento de ambos electrones no está correlacionado. Pongamos ahora dos electrones con el mismo spin:

$$\begin{aligned} \chi_1(\vec{x}_1) &= \psi_1(\vec{r}_1)\alpha(\sigma_1) \\ \chi_2(\vec{x}_2) &= \psi_2(\vec{r}_2)\alpha(\sigma_2) \end{aligned}$$

entonces, siguiendo los mismos pasos que antes:

$$\begin{aligned} P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{2} \left(|\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 + |\psi_1(\vec{r}_2)|^2 |\psi_2(\vec{r}_1)|^2 \right. \\ &\quad - \{ \psi_1^*(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_2) \psi_1(\vec{r}_2) + \\ &\quad \left. + \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2^*(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \psi_1^*(\vec{r}_2) \} \right) \end{aligned}$$

donde ahora aparece un nuevo término cruzado. Notar que ahora $P(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = 0$, y la probabilidad de encontrar dos electrones con el mismo spin en el mismo punto es cero.

Se dice que un **hueco de Fermi** existe en torno al electrón, es decir, el movimiento de los electrones con el mismo spin está **correlacionado** mientras que esto no se cumple con electrones de diferente spin no existiendo **hueco de Coulomb** como debería.

Desde un punto de vista energético se define la energía de correlación electrónica como la diferencia entre la energía exacta y la energía Hartree-Fock:

Energía de correlación

$$E_{corr} = \mathcal{E} - E_0$$

La aproximación Hartree-Fock tiene sus limitaciones, como ejemplos el método Hartree-Fock restringido no puede describir la disociación de moléculas en fragmentos de capas abiertas (ejemplo: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$), además el método Hartree-Fock predice resultados cualitativamente incorrectos en el orden de los potenciales de ionización del N_2 .

Interacción de configuraciones

Excitaciones

El método de Interacción de Configuraciones (CI) es conceptualmente el más simple (no desde el punto de vista del cálculo). La idea básica es diagonalizar un Hamiltoniano n -electrónico en una base de funciones n -electrónicas (determinantes de Slater). En otras palabras, representamos la función de onda exacta como una combinación lineal de determinantes de partida y usamos el método variacional. Si la base fuera completa obtendríamos las energías exactas.

En principio el método CI da una solución exacta al problema multi-electrónico, en la práctica sólo podemos manejar un conjunto finito de determinantes de prueba. Sea $|\Phi_0\rangle$ la función de onda exacta, entonces:

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r|\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs}|\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \\ + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst}|\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu}|\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots$$

Incluso para un número pequeño de funciones de base el número de determinantes es excesivamente grande de forma que la matriz full-CI resulta muy grande para más de tres electrones. Para examinar la estructura de la matriz full-CI es conveniente reescribir la expansión anterior en una forma simbólica:

$$|\Phi_0\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + c_S|S\rangle + c_D|D\rangle + c_T|T\rangle + c_Q|Q\rangle + \dots$$

donde $|S\rangle$ representa los términos en **simples excitaciones**, $|D\rangle$ representa los términos en **dobles excitaciones**, ..., usando esta notación la matriz full-CI tiene la forma:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle\Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_0\rangle & 0 & \langle\Psi_0|\mathcal{H}|D\rangle & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \langle S|\mathcal{H}|S\rangle & \langle S|\mathcal{H}|D\rangle & \langle S|\mathcal{H}|T\rangle & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \langle D|\mathcal{H}|D\rangle & \langle D|\mathcal{H}|T\rangle & \langle D|\mathcal{H}|Q\rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \langle T|\mathcal{H}|T\rangle & \langle T|\mathcal{H}|Q\rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \langle Q|\mathcal{H}|Q\rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Excitaciones

Puesto que la matriz que representa al Hamiltoniano en esa base es Hermítica sólo se muestra el triángulo superior. Las siguientes observaciones son importantes:

- 1 No hay acoplamiento entre el estado fundamental Hartree-Fock y las simples excitaciones, $\langle \Psi_0 | \mathcal{H} | S \rangle$, a consecuencia del teorema de Brillouin.
- 2 No hay acoplamiento entre $|\Psi_0\rangle$ y triples o cuádruples excitaciones, tampoco entre simples y cuádruples, consecuencia de que todos los elementos de matriz del Hamiltoniano entre determinantes que difieren en más de dos spinorbitales son cero.
- 3 Debido a que las simples excitaciones no se mezclan directamente con $|\Psi_0\rangle$ se espera que tengan muy poco efecto en la energía del estado fundamental, no es cero ya que se mezclan indirectamente a través de las dobles excitaciones. Sin embargo, las simples excitaciones son muy necesarias para una correcta descripción del momento dipolar. Además, juegan un papel primordial en el cálculo de los estados excitados.

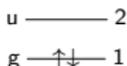
- 4 Como las dobles excitaciones se mezclan directamente con $|\Psi_0\rangle$, éstas juegan un papel predominante en la energía de correlación. Además las cuádruples excitaciones son más importantes que las simples y las triples para la energía del estado fundamental.
- 5 Los elementos de matriz requeridos para los cálculos pueden calcularse usando configuraciones adaptadas al spin en sistemas multielectrónicos, como ya vimos a veces hay que construir combinaciones lineales de determinantes para que sean autofunciones del operador de spin total (\hat{S}^2).

Vamos a ilustrar todo lo anterior con un sencillo ejemplo: Sea la molécula de H_2 con base mínima de orbitales $1s$ en cada átomo de Hidrógeno. El método Hartree-Fock produce dos orbitales moleculares σ_g (o 1) y σ_u (o 2) que dan lugar a cuatro espinorbitales moleculares $(1, \bar{1}, 2, \bar{2})$. La función de onda Hartree-Fock siendo $|\Psi_0\rangle = |1\bar{1}\rangle$, como hay dos electrones se pueden formar $\binom{4}{2} = 6$ configuraciones:

Ejemplo: H₂

Determinante Hartree-Fock:

$$|\Psi_0\rangle = |1\bar{1}\rangle, \quad M_S = 0$$

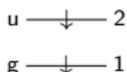


Simple excitaciones:

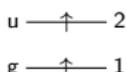
$$|\Psi_1^2\rangle = |2\bar{1}\rangle, \quad M_S = 0$$



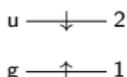
$$|\Psi_1^{\bar{2}}\rangle = |\bar{2}\bar{1}\rangle, \quad M_S = -1$$



$$|\Psi_1^2\rangle = |12\rangle, \quad M_S = +1$$

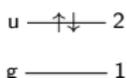


$$|\Psi_1^{\bar{2}}\rangle = |\bar{1}\bar{2}\rangle, \quad M_S = 0$$



Dobles excitaciones:

$$|\Psi_{11}^{2\bar{2}}\rangle = |2\bar{2}\rangle, \quad M_S = 0$$



Todos los determinantes son función propia del operador \hat{S}_z pero no necesariamente de \hat{S}^2 por lo que hay que aplicar este último operador a los determinantes anteriores para obtener estados puros de spin (aplicamos sólo a los dos determinantes de simples excitaciones con $M_S = 0$):

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |\Psi_1^2\rangle &= (\hat{S}_+ \hat{S}_- - \hat{S}_z + \hat{S}_z^2) |2\bar{1}\rangle = \\ &= (\hat{S}_+(1) + \hat{S}_+(2))(\hat{S}_-(1) + \hat{S}_-(2)) |\beta(1)\alpha(2)\rangle = \\ &= (\hat{S}_+(1) + \hat{S}_+(2))(0 + |\beta(1)\beta(2)\rangle) = \\ &= |\alpha(1)\beta(2)\rangle + |\beta(1)\alpha(2)\rangle \neq S(S+1) |\beta(1)\alpha(2)\rangle \end{aligned}$$

lo que indica que no es función propia de \hat{S}^2 , igualmente:

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |\Psi_1^{\bar{2}}\rangle &= (\hat{S}_+ \hat{S}_- - \hat{S}_z + \hat{S}_z^2) |\bar{1}\bar{2}\rangle = \\ &= (\hat{S}_+(1) + \hat{S}_+(2))(\hat{S}_-(1) + \hat{S}_-(2)) |\alpha(1)\beta(2)\rangle = \\ &= (\hat{S}_+(1) + \hat{S}_+(2))(0 + |\beta(1)\beta(2)\rangle) = \\ &= |\alpha(1)\beta(2)\rangle + |\beta(1)\alpha(2)\rangle \neq S(S+1) |\alpha(1)\beta(2)\rangle \end{aligned}$$

que tampoco es función propia de \hat{S}^2 , sin embargo si hacemos dos combinaciones lineales normalizadas de ambos determinantes (suma y diferencia) y aplicamos \hat{S}^2 , tenemos:

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}} (|\beta(1)\alpha(2)\rangle + |\alpha(1)\beta(2)\rangle) &= \\ &= (\hat{S}_+ \hat{S}_- - \hat{S}_z + \hat{S}_z^2) \frac{1}{\sqrt{2}} (|\beta(1)\alpha(2)\rangle + |\alpha(1)\beta(2)\rangle) = \\ &= 1 \cdot (1+1) \frac{1}{\sqrt{2}} (|\beta(1)\alpha(2)\rangle + |\alpha(1)\beta(2)\rangle) \end{aligned}$$

lo que implica que $S = 1$ que es la tercera componente de un estado triplete con $M_S = 0$

Ejemplo: H₂

Lo mismo para la combinación lineal diferencia:

$$\begin{aligned}\widehat{S}^2 \frac{1}{\sqrt{2}}(|\beta(1)\alpha(2)\rangle - |\alpha(1)\beta(2)\rangle) &= \\ &= (\widehat{S}_+ \widehat{S}_- - \widehat{S}_z + \widehat{S}_z^2) \frac{1}{\sqrt{2}}(|\beta(1)\alpha(2)\rangle - |\alpha(1)\beta(2)\rangle) = \\ &= 0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(|\beta(1)\alpha(2)\rangle - |\alpha(1)\beta(2)\rangle)\end{aligned}$$

lo que implica que $S = 0$ que es la única componente de un estado singlete con $M_S = 0$. Vamos a aplicar \widehat{S}^2 a otro de los casos de monoexcitaciones:

$$\begin{aligned}\widehat{S}^2 |\Psi_1^2\rangle &= (\widehat{S}_+ \widehat{S}_- - \widehat{S}_z + \widehat{S}_z^2) |12\rangle = \\ &= (\widehat{S}_+(1) + \widehat{S}_+(2))(\widehat{S}_-(1) + \widehat{S}_-(2)) |\alpha(1)\alpha(2)\rangle \\ &\quad - 1 |\alpha(1)\alpha(2)\rangle + 1 |\alpha(1)\alpha(2)\rangle = \\ &= (\widehat{S}_+(1) + \widehat{S}_+(2))(|\beta(1)\alpha(2)\rangle + |\alpha(1)\beta(2)\rangle) = \\ &= (|\alpha(1)\alpha(2)\rangle + 0 + 0 + |\alpha(1)\alpha(2)\rangle) = \\ &= 2 |\alpha(1)\alpha(2)\rangle = 1 \cdot (1+1) |\alpha(1)\alpha(2)\rangle\end{aligned}$$

lo que indica que es función propia de \widehat{S}^2 con $S = 1$ y $M_S = +1$, exactamente igual se aplica al determinante $|\beta(1)\beta(2)\rangle$ que dará $S = 1$ y $M_S = -1$, lo que completa las tres componentes del triplete.

Queda por ver ahora la simetría de los estados indicados, el determinante Hartree-Fock es un $^1\Sigma_g^+$, también el determinante biexcitado ya que el producto de los dos spinorbitales σ_u es un estado $^1\Sigma_g^+$. Las monoexcitaciones corresponden, sin embargo, a tres componentes de un triplete: $^3\Sigma_u^+$ y a un singlete: $^1\Sigma_u^+$, siendo los cuatro un producto $\sigma_g \times \sigma_u = \sigma_u$.

Por tanto, debido a la simetría sólo dos determinantes contribuyen al estado fundamental $^1\Sigma_g^+$ que son el determinante Hartree-Fock y la biexcitación:

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + c_{11}^{22} |\Psi_{11}^{22}\rangle$$

El valor exacto de los coeficientes c_0 y c_{11}^{22} que describen la función de onda $|\Phi_0\rangle$ y el valor de la energía exacta (correspondiente a la base mínima)

$$\langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_0 \rangle$$

puede obtenerse diagonalizando la matriz full CI, que en este caso es una matriz 2×2 :

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_{11}^{22} \rangle \\ \langle \Psi_{11}^{22} | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_{11}^{22} | \mathcal{H} | \Psi_{11}^{22} \rangle \end{pmatrix}$$

La solución de este problema requiere obtener los elementos de matriz del Hamiltoniano entre determinantes de Slater que están formados a partir de orbitales ortonormales. La evaluación de estos elementos de matriz significa reducirlos a integrales entre los spinorbitales ocupados en dichos determinantes.

MRCI

El uso directo del método Full CI es sólo posible para unos pocos electrones ya que el consumo de tiempo de cálculo y de espacio en disco es muy alto al aumentar mucho el número de determinantes. Por esta razón se han desarrollado métodos de menor consumo como el MRCI (*multi reference configuration interaction*). En este método se parte de un conjunto de determinantes que pueden provenir de excitaciones sobre el determinante Hartree-Fock o de otros métodos más elaborados (como el CASSCF). Sobre dicho conjunto se hacen todas las simples y dobles excitaciones. Es decir:

$$\begin{aligned}\Phi_{MRCI} = & \sum_i c_i |\Psi_i\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \\ & + \sum_{a<b} \sum_{r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle\end{aligned}$$

donde los parámetros variacionales son solamente los coeficientes de la combinación lineal de los determinantes.