

Los métodos configuracionales pueden considerarse como métodos CI donde no sólo los coeficientes de la combinación lineal de determinantes de Slater se optimizan por el principio variacional, sino que en cada ciclo se optimizan los coeficientes de los orbitales moleculares individuales (en lugar de dejarlos fijos a sus valores HF como en una CI).

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \sum_{r,a} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \dots$$

$$\Psi_0 = \sum_k^n c_k \phi_k = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + \dots + c_n \phi_n$$

Determinante de Slater:

$$\Phi_{el} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \psi_3(1) & \dots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \psi_3(2) & \dots & \psi_n(2) \\ \psi_1(3) & \psi_2(3) & \psi_3(3) & \dots & \psi_n(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \psi_3(n) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{Orbitales vacíos de} \\ \psi_{n+1} \text{ a } \psi_M \end{array}$$

$$\Psi_{el}^{CI} = c_0 \Phi_{el}^0 + c_1 \Phi_{el}^S + c_2 \Phi_{el}^D + c_3 \Phi_{el}^T + \dots$$

Un solo determinante

$$\Psi_{el}^{MCSCF} = c_I \Phi_I + c_{II} \Phi_{II} + c_{III} \Phi_{III} + \dots$$

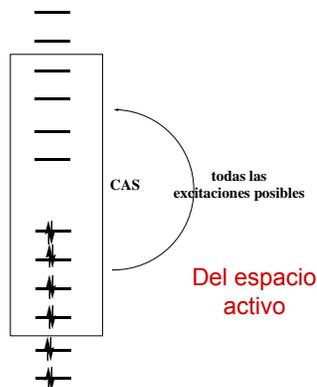
Múltiples determinante

CASSCF: Complete Active Space SCF

Se dividen los OM en subconjuntos dependiendo de cómo van a ser usados para construir la función de onda en:

1. Orbitales activos
2. Orbitales inactivos y
3. Orbitales externos (secundarios o virtuales)

- (1) + (2) orbitales ocupados
- (3) Orbitales vacíos o virtuales
- (2) Se mantienen doblemente ocupados en todas las configuraciones



CASSCF: Complete Active Space SCF

Se utiliza la nomenclatura (n,m) para definir el número de electrones activos (n) y el número de orbitales activos (m) que definen el espacio activo.

Se deben incluir los orbitales moleculares cuya ocupación es diferente a cero o dos, o que cambian de ocupación o de forma (*enlaces que se rompen o se forman*) a lo largo de la reacción en estudio.

El método CASSCF realiza un *Full-CI* con los orbitales moleculares activos y los electrones que los ocupan en la configuración de referencia, de modo que la elección del espacio activo en el método CASSCF es crucial si se desea describir correctamente la redistribución electrónica en el proceso químico de interés.

Generalmente, esta elección se realiza utilizando la intuición química, esto implica enlaces que se forman o se rompen, sistemas π electrónicos, etc., pero a veces se debe llegar a una situación de compromiso cuando se necesitan espacios activos muy grandes o la reacción transcurre a través de muchas etapas.

Esto es debido a las dificultades técnicas inherentes en el método CASSCF ya que la expansión CI aumenta enormemente con el tamaño del espacio activo.

En la práctica el límite en el tamaño de este espacio se alcanza alrededor de 10-12 orbitales activos.

CASSCF: Complete Active Space SCF

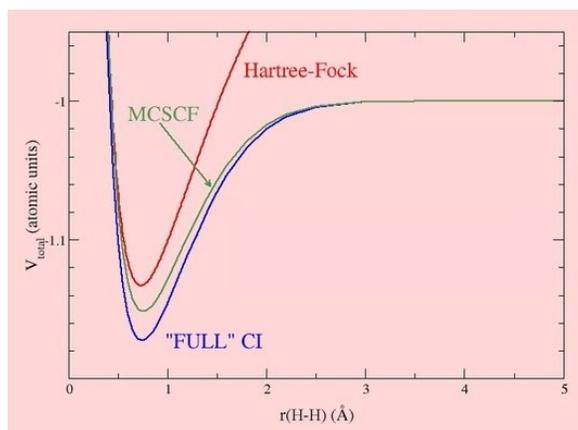
La ventaja del método CASSCF frente al SCF simple es que las diferencias de energía de interés se calculan con una gran precisión.

La ventaja con respecto a una interacción de configuraciones completa es que resulta mucho más económico desde el punto de vista computacional.

La principal desventaja es que la elección del espacio activo reviste una importancia crucial, y debe depender tanto de la molécula (o fragmento de cristal) sobre la que se está trabajando como del fenómeno que se esté estudiando.

Cuando el espacio activo no incluye toda la física relevante para el fenómeno en estudio, los resultados que se obtienen pueden ser engañosos, y no existe un método sistemático para detectar esto.

CASSCF: Complete Active Space SCF



RASSCF (Restricted Active Space SCF)

Divide los orbitales moleculares en 5 secciones:

Los orbitales ocupados de menor energía (permanecen doblemente ocupados en todas las configuraciones)

Los otros orbitales ocupados (que pueden quedar vacíos o con simple ocupación en algunas configuraciones) RAS1

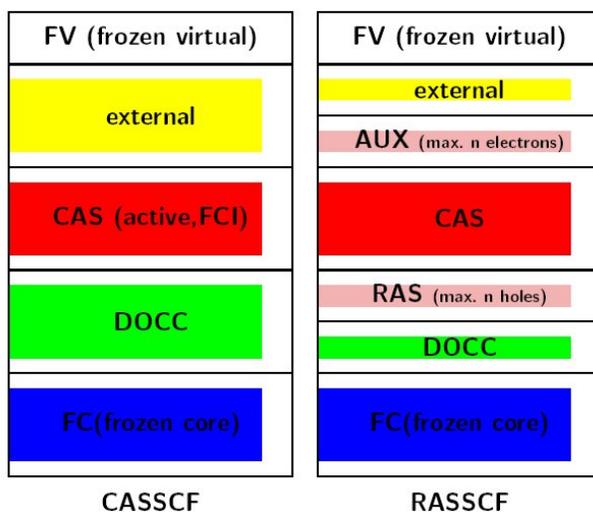
Los orbitales más importantes para el sistema que se estudia RAS2

Los orbitales débilmente ocupados RAS3

Los orbitales virtuales restantes

De este modo el espacio activo CASSCF se divide en tres espacios

Las configuraciones permitidas se definen especificando el número mínimo de electrones que tienen que estar presentes en el espacio RAS1 y el número máximo de electrones que pueden estar en el espacio RAS3, además del número total de electrones que conforman el espacio RAS



Los métodos MCSC son de especial importancia para sistemas donde 2 estados con diferente multiplicidad tienen energías muy similares (*ambos están significativamente poblados*) y \therefore se necesita más de un determinante para describirlos correctamente.

$$\text{Multiplicidad} = 2S+1 \quad \text{donde } S = \sum m_s$$

Para un sistema de capa cerrada (todos los electrones apareados):

$$\text{Multiplicidad} = 1 \quad S = n(1/2) + n(-1/2) = 0 \quad \text{singlete}$$

Para un sistema de capa abierta con 1 electrón desapareado:

$$\text{Multiplicidad} = 2 \quad S = (n+1)(1/2) + n(-1/2) = 1/2 \quad \text{doblete}$$

Para estudios de estados excitados, reacciones fotoquímicas, y de sistemas con carácter birradical (por ejemplo el ozono) es necesario utilizar métodos que incluyan más de un determinante.

Full CI: computacionalmente imposible

DCI: no consistente con el tamaño

Además la energía de sistemas macroscópicos es una propiedad extensiva (es proporcional al número de partículas) \therefore DCI no describe satisfactoriamente a sistemas extendidos

Es deseable un método que permita comparar energías correspondientes a sistemas de diferente tamaño

Las aproximaciones de pares acoplados cumplen este requerimiento

Pero no son variacionales de modo que la energía de correlación electrónica obtenida puede ser en algunos casos hasta de un 120 % de la real

En la mayoría de los casos los resultados son muy buenos y permite comparaciones teoría-experimentos así como predicciones teóricas de sistemas de interés químico

En general son computacionalmente costosos y casi nunca se emplean para optimizaciones de geometrías en sistemas de tamaño correspondiente a problemas químicos concretos. En lugar de esto un procedimiento común es optimizar las geometrías (y calcular las frecuencias) con un método menos costoso y luego mejorar las energías con cálculos de punto simple.

Aproximación de pares electrónicos independientes*IEPA (Independent Electron Pair Approximation)*

Asume que la energía de correlación total de un sistema es la suma de las contribuciones correspondientes a la correlación electrónica entre pares de e-

De modo que se calcula la correlación de cada par como si fuera independiente de la presencia de los otros $n-2$ electrones del sistema:

$$E_{corr} = \sum_{a<b} e_{ab}$$

La correlación entre los electrones en los orbitales a y b se obtiene por excitaciones de estos a los orbitales virtuales, mientras los otros electrones permanecen en sus espín orbitales HF

De modo que para cada par se construye la función correlacionada, teniendo en cuenta dobles excitaciones, ya que las simples tienen poco efecto sobre la energía de correlación:

$$|\Psi_{ab}\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle$$

Aproximación de pares electrónicos independientes*IEPA (Independent Electron Pair Approximation)*

Si bien la energía de correlación de cada par se obtiene variacionalmente, la suma de ellas no se optimiza variacionalmente de modo que puede estar por encima de la energía de correlación total real y llevar a valores de energía del sistema de interés menores que la energía total real.

La IEPA es computacionalmente equivalente a realizar cálculos DCI para cada par electrónico separadamente

Es computacionalmente menos costosa, y hasta aquí no incorpora acoplamiento entre pares

En el marco de esta aproximación la energía de correlación correspondiente al dímero H_2-H_2 es el doble de la E_{corr} de la molécula de hidrógeno y en general la energía de correlación correspondiente a N moléculas iguales es igual a N veces la energía de correlación de una molécula aislada

La aproximación IEPA es consistente con el tamaño y la E_{corr} calculada con esta metodología es una propiedad extensiva

Aproximación de pares electrónicos independientesIEPA (*Independent Electron Pair Approximation*)

Esta aproximación tiene el problema de no ser invariante con respecto a transformaciones unitarias de los espín orbitales ocupados en los determinantes HF

Si se transforma el conjunto de espín orbitales ocupados $\{\psi_a\}$ entre si la función de onda del sistema $|\Psi_0\rangle$ no cambia, sin embargo la E_{corr} obtenida utilizando la IEPA sería diferente

Como los orbitales HF son únicos (con excepción de los degenerados) la IEPA da valores únicos en el caso que involucre exclusivamente orbitales no degenerados

En el caso en que hay orbitales degenerados, estos se mezclan en el proceso SCF y los valores de E_{corr} obtenidos por IEPA no permanecen invariantes

Aproximación de pares electrónicos independientesIEPA (*Independent Electron Pair Approximation*)

<i>Par electrónico</i>	E_{corr}	
(1s α , 1s β)	-0.0418	La E_{corr} IEPA del átomo de Be incluye el 98.9% de la exacta
(1s α , 2s α)	-0.0008	Los mayores valores de E_{corr} corresponden a pares electrónicos con espín opuesto que ocupan el mismo orbital
(1s α , 2s β)	-0.0021	
(1s β , 2s α)	-0.0021	Los menores valores de E_{corr} se corresponden a pares electrónicos de espines paralelos (HF ya tiene en cuenta la repulsión entre estos, huecos de Fermi)
(1s β , 2s β)	-0.0008	
(2s α , 2s β)	-0.0454	
E_{corr} total	-0.0930	
E_{corr} exacta	-0.0940	

Para átomos de mayor tamaño, la IEPA funciona peor

Para el átomo de Ne da una $E_{corr} = 107\%$ de la E_{corr} exacta

Los resultados empeoran en moléculas y en general con el tamaño del sistema

Para la molécula de N₂ da una sobrevaloración de la E_{corr} del 18%

Esta aproximación necesita mejoras que incluyan el acoplamiento entre pares

En sistemas multielectrónicos reales dos pares de electrones ab y cd no son independientes

Un modo de incluir el acoplamiento entre estos es a través de las excitaciones cuádruples, sextúples, etc:

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

Sin embargo como la aproximación IEPA funciona bastante bien se puede hacer la siguiente aproximación:

$$c_{abcd}^{rstu} \cong c_{ab}^{rs} \cdot c_{cd}^{tu}$$

Esta notación no representa el simple producto de $c_{ab}^{rs} \cdot c_{cd}^{tu}$ ya que una configuración cuádruplemente excitada se puede obtener de diferentes maneras

r s t u	r t s u
↑ ↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↑ ↑
a b c d	a b c d

De hecho existen 18 maneras diferentes de obtener excitaciones cuádruples a partir de dobles excitaciones y c_{abcd}^{rstu} es la suma de todas ellas:

$$\begin{aligned} c_{abcd}^{rstu} &\cong c_{ab}^{rs} c_{cd}^{tu} - \langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle \\ &= c_{ab}^{rs} c_{cd}^{tu} - c_{ac}^{rs} c_{bd}^{tu} + c_{ad}^{rs} c_{bc}^{tu} - c_{ab}^{rt} c_{cd}^{su} + c_{ac}^{rt} c_{bd}^{su} - c_{ad}^{rt} c_{bc}^{su} \\ &\quad + c_{ab}^{ru} c_{cd}^{st} - c_{ac}^{ru} c_{bd}^{st} + c_{ad}^{ru} c_{bc}^{st} + c_{ab}^{tu} c_{cd}^{rs} - c_{ac}^{tu} c_{bd}^{rs} + c_{ad}^{tu} c_{bc}^{rs} \\ &\quad - c_{ab}^{su} c_{cd}^{rt} + c_{ac}^{su} c_{bd}^{rt} - c_{ad}^{su} c_{bc}^{rt} + c_{ab}^{st} c_{cd}^{ru} - c_{ac}^{st} c_{bd}^{ru} + c_{ad}^{st} c_{bc}^{ru} \end{aligned}$$

donde los diferentes signos son el resultado de las propiedades de simetría de los determinantes de Slater

$$\langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} \langle \Psi_{ab}^{rs} | \hat{H} - E_0 | \Psi_{cd}^{tu} \rangle c_{cd}^{tu} - \sum_{\substack{c<d \\ t<u}} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{cd}^{tu} \rangle \langle c_{ab}^{rs} * c_{cd}^{tu} \rangle = 0$$

Aproximación de pares acoplados

CCA (Coupled-Cluster Approximation)

Aproximación de pares acoplados

CCA (*Coupled-Cluster Approximation*)

CCD incluye sólo dobles excitaciones
CCSD incluye excitaciones simples y dobles
CCSD(T) incluye excitaciones simples, dobles y triples
⋮

Si bien la aproximación CC es computacionalmente costosa y complicada tiene una serie de características atractivas:

- incluye acoplamientos entre pares electrónicos, por lo que disminuye las exageraciones en E_{corr} , a pesar de no ser un esquema variacional
- es consistente con el tamaño por lo que permite analizar comparativamente energías de sistemas de diferente tamaño
- es invariante con respecto a transformaciones unitarias de orbitales degenerados

Aproximación de pares acoplados

CCA (*Coupled-Cluster Approximation*)

CCD incluye sólo dobles excitaciones
CCSD incluye excitaciones simples y dobles
CCSD(T) incluye excitaciones simples, dobles y triples
⋮

Si bien la aproximación CC es computacionalmente costosa y complicada tiene una serie de características atractivas:

- incluye acoplamientos entre pares electrónicos, por lo que disminuye las exageraciones en E_{corr} , a pesar de no ser un esquema variacional
- es consistente con el tamaño por lo que permite analizar comparativamente energías de sistemas de diferente tamaño
- es invariante con respecto a transformaciones unitarias de orbitales degenerados

**Energías de correlación
Del H₂O (geom exp)**

	E_{corr}
SDCI	-0.2756
IEPA	-0.3274
CCA	-0.2862
Full CI	-0.298

Geometría de equilibrio y constants de fuerza del H₂O

	SCF	SDCI	CCA	Exp
$r(O-H)$	0.940	0.952	0.955	0.957
$angulo$	106.1	104.9	104.7	104.5
f_{RR}	9.79	8.88	8.67	8.45
$f_{\theta\theta}$	0.88	0.81	0.80	0.76