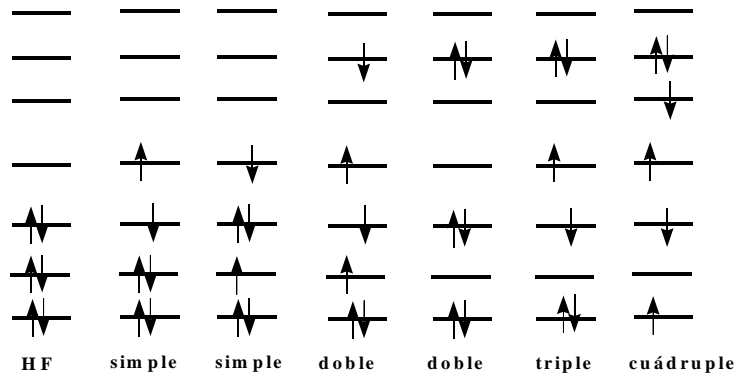




**Interacción de Configuraciones (CI):**

Química Cuántica



$$n \text{ electrones, } M \text{ orbitales } (M > n)$$

Cada uno de los posibles arreglos de los n electrones en los M orbitales recibe el nombre de **configuración electrónica**.

**Interacción de Configuraciones (CI):**

Química Cuántica

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

Notas importantes:

- No hay acoplamiento entre el estado base y las excitaciones simples:  $\langle\Psi_0|\hat{H}|S\rangle = 0$  (teorema de Brillouin)
- No hay acoplamiento entre el estado base y las excitaciones triples, cuádruples, ... (todos los elementos matriciales entre determinantes de Slater que se diferencian entre más de 2 espín-orbitales son = 0)
- No hay acoplamiento entre excitaciones simples y cuádruples, dobles y quintuples, ...

	$ \Psi_0\rangle$	$ S\rangle$	$ D\rangle$	$ T\rangle$	$ Q\rangle$	...
$ \Psi_0\rangle$	$\langle\Psi_0 \hat{H} \Psi_0\rangle$	0	$\langle\Psi_0 \hat{H} D\rangle$	0	0	...
$ S\rangle$		$\langle S \hat{H} S\rangle$	$\langle S \hat{H} D\rangle$	$\langle S \hat{H} T\rangle$	0	...
$ D\rangle$			$\langle D \hat{H} D\rangle$	$\langle D \hat{H} T\rangle$	$\langle D \hat{H} Q\rangle$	...
$ T\rangle$				$\langle T \hat{H} T\rangle$	$\langle T \hat{H} Q\rangle$	...
$ Q\rangle$					$\langle Q \hat{H} Q\rangle$	...
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$

- Como las excitaciones simples no se mezclan directamente con  $|\Psi_0\rangle$ , estas tienen poco efecto en la energía del estado base (su efecto no es nulo porque se mezclan indirectamente a través de las dobles y tienen influencia en la distribución de carga, en el momento dipolar, etc)
- Como las excitaciones dobles son las únicas que se mezclan directamente con  $|\Psi_0\rangle$ , juegan un papel determinante en la energía de correlación del estado base

### Interacción de Configuraciones (CI):

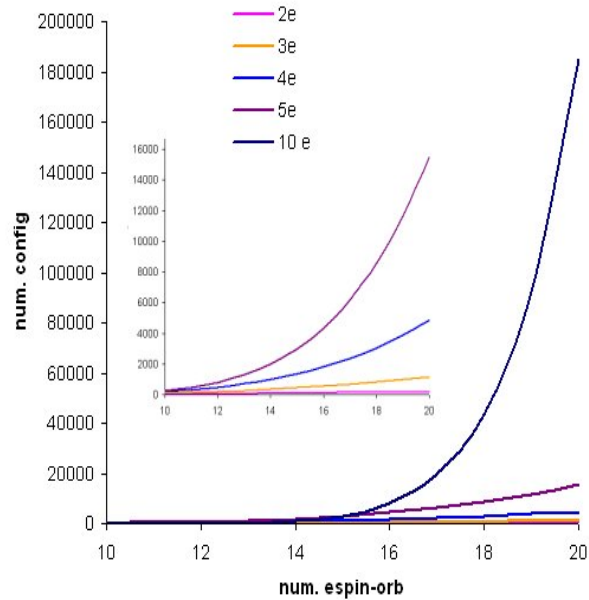
Química Cuántica

Para un sistema con:  
 $n$  electrones  
 $M$  orbitales

El número total de configuraciones posibles:

$$\binom{M}{n} = \frac{M!}{n!(M-n)!}$$

Full CI  
Computacionalmente  
Imposible



### Interacción de Configuraciones (CI):

Química Cuántica

El número total de configuraciones posibles:  $\binom{M}{n} = \frac{M!}{n!(M-n)!}$

de ellas:

Estado base  $\rightarrow C^0 = 1$

Simplex exit  $\rightarrow C^1 = \binom{M-n}{1} \binom{n}{1} = (M-n)(n)$

Dobles exit  $\rightarrow C^2 = \binom{M-n}{2} \binom{n}{2} = \frac{(M-n)!}{2!(M-n-2)!} \frac{n!}{2!(n-2)!}$

$\vdots$

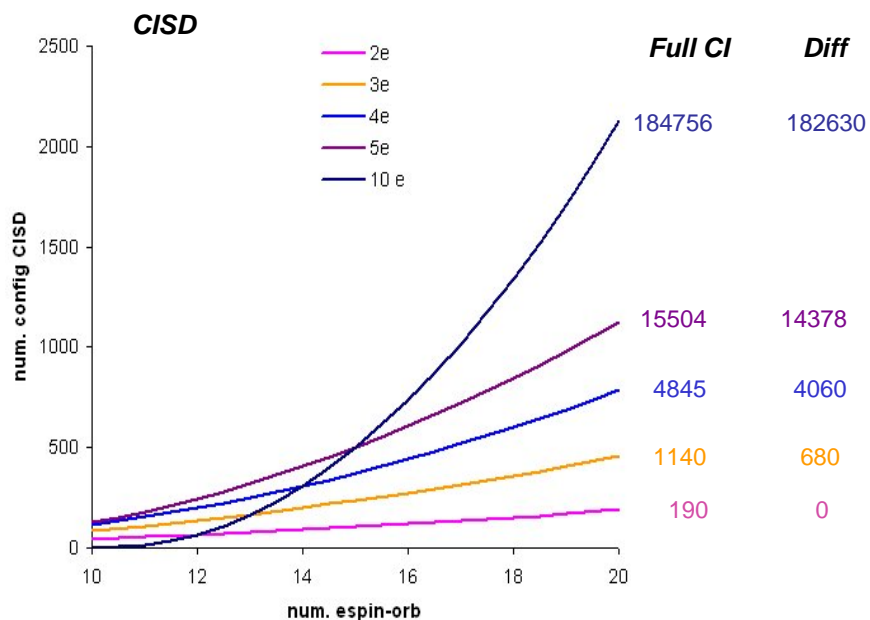
n-ples  $\rightarrow C^n = \binom{M-n}{n} \binom{n}{n} = \binom{M-n}{n}$

De forma general para  $e$  excitaciones el número de configuraciones es

$$C^e = \binom{M-n}{e} \binom{n}{e}$$

### Interacción de Configuraciones (CI):

Química Cuántica



### Interacción de Configuraciones (CI):

Química Cuántica

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

Estado Base

Excitaciones Simples

Dobles

Triples

Full CI → Computacionalmente Imposible

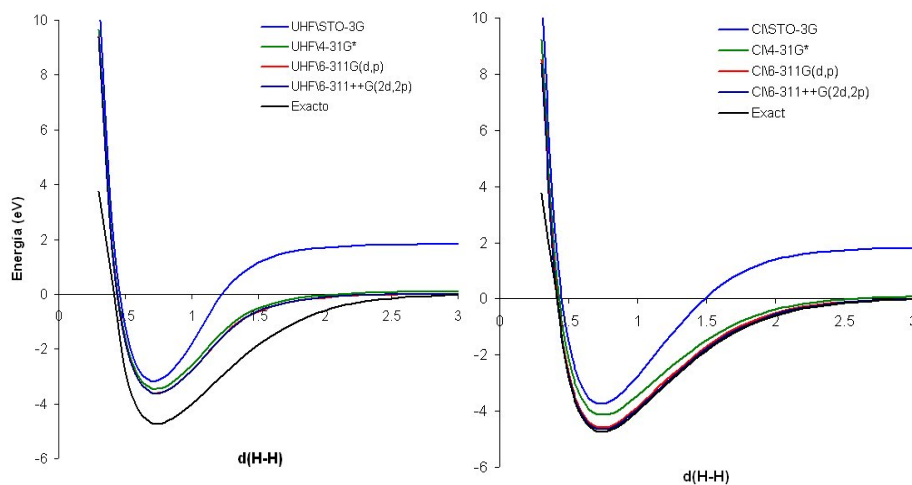
Solución: Truncamiento

$$\Psi_{CISD} = c_0 \Psi_0 + \sum_{r,a} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs}$$

**Geometrías muy buenas incluso con bases pequeñas**  
**Propiedades como PI, momento dipolo, etc. con buena exactitud**  
**Incluye ~ el 93 % de la E correlación**  
**No es consistente con el tamaño**

### Interacción de Configuraciones (CI):

*Química Cuántica*



Las soluciones CISD empleando base mínima sobreestiman la energía de enlace

Las soluciones CISD empleando bases relativamente pequeñas describen la geometría y la energía de enlace adecuadamente

### Interacción de Configuraciones (CI):

*Química Cuántica*

HF				
opt geom	d	E	eV	kcal
sto-3g	0.71224	-1.1175059	-3.198	-73.74
4-31g*	0.7301	-1.1268278	-3.451	-79.59
6-311g(d,p)	0.7355	-1.1324909	-3.605	-83.14
6-311++g(2d,2p)	0.7342	-1.1330245	-3.620	-83.47
exacto	0.7419	-1.1738674	-4.731	-109.10
	0.7412		-4.747	-109.46

CI				
opt geom	d	E	eV	kcal
sto-3g	0.7349	-1.13730610	-3.736	-86.16
4-31g*	0.7462	-1.1516978	-4.128	-95.19
6-311g(d,p)	0.7436	-1.1683403	-4.581	-105.64
6-311++g(2d,2p)	0.7422	-1.1708646	-4.649	-107.22
exacto	0.7419	-1.1738674	-4.731	-109.10
	0.7412		-4.747	-109.46

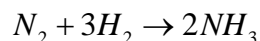
### Interacción de Configuraciones (CI):

Química Cuántica

Energías electrónicas:

HF	Sto-3g	4-31g	6-31g**	6-311++g(2d,2p)
H <sub>2</sub>	-1.117	-1.127	-1.131	-1.133
N <sub>2</sub>	-107.196	-108.754	-108.942	-108.980
NH <sub>3</sub>	-55.454	-56.102	-56.195	-56.2141

CI	Sto-3g	4-31g	6-31g**	6-311++g(2d,2p)
H <sub>2</sub>	-1.137	-1.152	-1.165	-1.171
N <sub>2</sub>	-107.659	-108.967	-109.234	-109.297
NH <sub>3</sub>	-55.526	-56.229	-56.390	-56.431



HF:	-217.2	-34.0	-25.2	-22.7	-21.9	exp (kcal/mol)
CI:	+21.7	-14.1	-21.5	-22.8		

Las diferencias de E no satisfacen principio variacional alguno

La aproximación SCF a menudo da resultados cualitativamente válidos al estudiar como cambia la energía en el transcurso de una reacción química

Como el método CI no es consistente con el tamaño, no es apropiado para el cálculo de energías relativas .

### Interacción de Configuraciones (CI):

Química Cuántica

Importancia de la energía de correlación en otras propiedades calculadas:

Potenciales de Ionización (Koopman, eV) diferentes moléculas  
Isoelectrónicas (10 e-)

HF	HF	CH4	H2O	NH3
STO-3G	12.63	14.10	10.64	9.61
4-31G	17.09	14.78	13.61	11.27
6-31G**	17.06	14.78	13.52	11.46
6-311++g(2d,2p)	17.43	14.88	13.64	11.53
Experimental	15.81	14.39	12.60	10.88

CI	HF	CH4	H2O	NH3
STO-3G	12.58	13.92	10.70	10.01
4-31G	17.02	14.74	13.50	10.78
6-31G**	17.06	14.82	13.53	11.50
6-311++g(2d,2p)	17.39	14.86	13.63	11.61

**12.30**

Se reproduce el orden correcto HF>CH<sub>4</sub>>H<sub>2</sub>O>NH<sub>3</sub> excepto con base mínima

Resultados Cualitativos

La introducción de la correlación electrónica no necesariamente mejora los resultados Koopman pero sí los obtenidos *adiabáticamente*

**Interacción de Configuraciones (CI):***Química Cuántica*

Cargas parciales sobre cada H

HF	CH4	NH3	H2O	HF
STO-3G	0.03	0.10	0.13	0.15
4-31G	0.10	0.20	0.28	0.36
6-31G**	0.11	0.18	0.23	0.27
6-311++g(2d,2p)	0.03	0.13	0.26	0.43

CI	CH4	NH3	H2O	HF
STO-3G	0.06	0.13	0.15	0.18
4-31G	0.15	0.31	0.40	0.48
6-31G**	0.11	0.26	0.37	0.40
6-311++g(2d,2p)	0.03	0.13	0.26	0.44

Resultados cualitativamente correctos (de acuerdo con electronegatividades)

No se pueden comparar resultados obtenidos con diferentes funciones de base

No se pueden comparar resultados obtenidos con diferentes métodos

**Interacción de Configuraciones (CI):***Química Cuántica*

Distancias de enlace (Å)					Angulos de enlace	
HF	CH4	NH3	H2O	HF	NH3	H2O
STO-3G	1.083	1.033	0.990	0.956	104.2	100.0
4-31G	1.081	0.991	0.951	0.922	115.8	111.2
6-31G**	1.083	1.004	0.947	0.911	107.6	106.0
6-311++G(2D,2P)	1.081	0.999	0.940	0.896	107.0	105.7
<b>Experimental</b>	<b>1.084</b>	<b>1.011</b>	<b>0.957</b>	<b>0.917</b>	<b>106.7</b>	<b>104.5</b>
CI	CH4	NH3	H2O	HF	NH3	H2O
STO-3G	1.106	1.067	1.026	0.995	100.4	96.9
4-31G	1.095	1.011	0.974	0.946	113.2	109.1
6-31G**	1.085	1.011	0.958	0.918	106.1	104.3

Resultados CISD muy buenos incluso con bases relativamente pequeñas

Las distancias de enlace que predice HF con bases grandes son más cortas que las reales ya que no incluye correlación electrónica