

## ENERGIAS DE TRANSIÇÃO USANDO FUNÇÕES DE ONDA CORRELACIONADAS, COM CONFIGURAÇÕES SELECIONADAS PELO MÉTODO $B_k$ CUMULATIVO\*

Marco Antonio Chaer Nascimento

*Departamento de Físico-Química  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio de Janeiro  
21910 - Rio de Janeiro (RJ).*

### 1. INTRODUÇÃO

A técnica de interação de configurações (CI) está hoje bem consolidada como um poderoso instrumento para o cálculo de energia de correlação<sup>1</sup>. Formalmente bem estabelecida, sua aplicação fica freqüentemente dificultada, face ao tamanho do espaço configuracional necessário para descrever a correlação, mesmo para sistemas simples<sup>2</sup>.

U'a maneira de reduzir o tamanho do espaço configuracional é limitar o "grau de excitação", isto é, o número de elétrons que são simultaneamente levados a ocupar orbitais diferentes daqueles ocupados na configuração de referência. Tornaram-se então bastante comuns cálculos incluindo excitações simples (CI-S) e simples + duplas (CI-SD), muito embora excitações simples, somente, não descrevam correlação mas sim um *reajuste* de forma dos orbitais. Há entretanto, um sério problema com este tipo de cálculo (CI-S e CI-SD): as energias assim obtidas para um conjunto de partículas que não interagem, é diferente do valor correto, que seria dado pela soma das energias de cada uma das partículas (size-inconsistency). Este problema foi muitas vezes reconhecido<sup>3-5</sup> e vários esquemas foram propostos para corrigir os resultados CI-SD<sup>4,6,7</sup>.

Outra possibilidade seria incluir configurações de maior grau de excitação (principalmente triplas e quádruplas), mas de u'a maneira selecionada, de forma a manter o problema computacionalmente tratável. Esta é a filosofia do método  $B_k$ , um dentre os vários esquemas introduzidos por Gershgorin e Shavitt<sup>8</sup>. Outros métodos de selecionar configurações foram propostos na literatura<sup>9</sup>. Neste artigo examinamos uma aproximação  $B_k$  cumulativa para selecionar configurações para o cálculo CI de energias de transição.

### 2. AS APROXIMAÇÕES $B_k$ e $B_k$ CUMULATIVA

A aproximação  $B_k$  foi introduzida por Gershgorin e Shavitt<sup>8</sup> e desenvolvida por Eberhart<sup>10</sup>, Segall<sup>11</sup>, Dunning<sup>12</sup> e Nitzsch e Davidson<sup>13</sup>. Ela foi utilizada para calcular propriedades do estado fundamental de moléculas<sup>10</sup>, energias de transição<sup>13,14</sup>, superfícies de potencial<sup>15</sup> e também para estimar o limite de convergência de cálculos CI-SD.

O método consiste em dividir a lista de configurações para o cálculo CI em dois conjuntos; um contendo as configurações denominadas principais ou dominantes, {D}, e o outro contendo as configurações secundárias, {m}. Todas as configurações possíveis são incluídas no cálculo, porém a matriz CI é construída desprezando-se os elementos de matriz entre duas quaisquer configurações pertencentes a m:

$$H_{m_i m_j} = E_{m_i} \delta_{ij}$$

A aproximação  $B_k$  cumulativa é um processo para reduzir seletivamente o número de configurações para o cálculo CI. Dentre as possíveis configurações, algumas são selecionadas e a matriz CI é construída computando-se todos os elementos entre as configurações selecionadas.

Partindo da forma mais geral de uma função de onda,

$$\Psi = \sum_R a_R \phi_R, \quad (1)$$

separamos as configurações em dois conjuntos, {D} e {m}:

$$\Psi = \sum_D a_D \phi_D + \sum_m a_m \phi_m. \quad (2)$$

Dentre as configurações em {m}, algumas contribuem apreciavelmente para a energia total do sistema. O conjunto {m} é então subdividido nos conjuntos {S}, que contém as configurações selecionadas por um determinado critério, e {R}, contendo as configurações rejeitadas pelo mesmo critério:

$$\Psi = \sum_D a_D \phi_D + \sum_S a_S \phi_S + \sum_R a_R \phi_R, \quad S+R=m. \quad (3)$$

A energia associada à função de onda (3) é obtida variacionalmente,

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle. \quad (4)$$

Suponhamos que exista um critério para determinar o aumento de energia,  $\delta E$ , resultante de se desprezar uma configuração qualquer da função de onda (3). Como a contribuição das configurações de {R} para a energia de

\* Marco A.C. Nascimento, Int. J. Quantum Chem., 23, 1011 (1983).

(3) é pequena, parece razoável supor que as quantidades  $\delta E$  e as associadas sejam aditivas:

$$E = E_{DS} + \sum_R \delta E_R, \quad (5)$$

onde  $E_{DS}$  é a energia obtida considerando somente as configurações de {D} e {S}. Se para dois estados diferentes escolhermos o mesmo valor de  $\sum_R \delta E_R$ , a energia de transição entre eles poderá ser calculada, aproximadamente:

$$E = E_2 - E_1 \cong E_{(DS)_2} - E_{(DS)_1} \quad (6)$$

e os erros de truncamento cancelam-se exatamente.

A seguinte estratégia foi utilizada para cada estado: (a) a lista completa de configurações foi dividida em dois conjuntos, {D} e {m}, utilizando a aproximação  $A_k^p$ ; (b) em seguida a aproximação  $B_k^p$  foi utilizada com as configurações de {D} como dominantes; (c) o aumento de energia resultante de se desprezar uma configuração qualquer da lista, sem reajustar os coeficientes dos demais, foi calculada usando-se a expressão<sup>16</sup>:

$$\delta E_{ij} = C_{ij}^2(E_j - H_{ii}) / (C_{ij}^2 - 1), \quad (7)$$

onde  $\delta E_{ij}$  é o aumento de energia correspondente ao iézimo spin-orbital da raiz  $j$ ,  $C_{ij}$  o coeficiente deste spin-orbital na função de onda,  $H_{ii}$  o elemento diagonal da matriz CI correspondente a este spin-orbital e  $E_j$  a energia da raiz  $j$ ; (d) as configurações foram reordenadas em ordem crescente dos  $\delta E$ 's a elas associadas; (e) os  $\delta E$ 's foram acumulados até que um valor pré-estabelecido fosse atingido, e as configurações associadas foram retiradas da lista original. Estas configurações pertencem ao conjunto {R}; (f) com as configurações restantes (conjuntos {D} e {S}), efetuamos os cálculos CI computando *todos* os elementos da matriz.

### 3. RESULTADOS E CONCLUSÕES

A estratégia descrita acima foi aplicada ao cálculo de várias energias de transição da molécula de 1,3 trans-butadieno. Todos os cálculos foram realizados utilizando a geometria do estado fundamental, determinada experimental-

TABELA I

Energias de Transição para alguns Estados Excitados da Molécula de 1,3 Trans-Butadieno na Aproximação  $B_k$  Cumulativa

Estado	$\pi$ -CI Completo <sup>a</sup>			$B_k$ Cumulativo		
	N.C. <sup>b</sup>	$\Delta E$ (eV)	N.D. <sup>c</sup>	Truncamento(h)	$\Delta E$ (eV)	N.C. <sup>b</sup>
$X^1A_g$	266	-154,92796h	9	10 (-5)	-154,92771h	64
				10 (-4)	-154,92743h	56
				10 (-3)	-154,92681h	38
$2^1A_g$	266	6,83 <sup>d</sup>	9	10 (-5)	6,85	116
				10 (-4)	6,86	79
				10 (-3)	6,97	61
$\pi \rightarrow \pi^*$	600	6,79	7	10 (-5)	6,80	112
$^1B_\mu$				10 (-4)	6,80	76
$\pi \rightarrow 3p_x$				10 (-3)	6,81	57
$^1B_\mu$	600	8,16	7	10 (-5)	8,18	111
$\pi \rightarrow 4f_x^3$				10 (-4)	8,18	76
$^1B_\mu$				10 (-3)	8,19	57
$^1B_\mu$	600	9,00	7	10 (-5)	9,04	117
$\pi \rightarrow 4f_{xz}^2$				10 (-4)	9,05	79
$^1B_\mu$				10 (-3)	9,08	60
$1^1A_\mu$	224	6,63	8	10 (-5)	6,63	49
$\pi \rightarrow 3p_y$				10 (-4)	6,64	40
$2^1A_\mu$				10 (-3)	6,64	33
$2^1A_\mu$	224	6,80	8	10 (-5)	6,85	59
$\pi \rightarrow 2p_z$				10 (-4)	6,85	46
$1^1B_g$				10 (-3)	6,87	37
$1^1B_g$	224	6,30	7	10 (-5)	6,32	58
$\pi \rightarrow 3s$				10 (-4)	6,32	49
				10 (-3)	6,37	40

a. Ver referências 18 e 19.

b. Número de configurações espaciais. Este número não representa a dimensão da matriz CI, que é dada pelo número total de spin-orbitais obtidos a partir das configurações espaciais.

c. Número de configurações dominantes utilizadas no cálculo  $B_k$ .

d. Este estado não é corretamente descrito neste nível de excitação (veja refs. 18 e 19), mas o propósito deste artigo é de mostrar que a aproximação  $B_k$  cumulativa reproduz os resultados obtidos em nível de  $\pi$ -CI completo.