

Teoría de Perturbaciones de muchos cuerpos

Química Cuántica

La teoría de perturbaciones es otra aproximación que permite el cálculo de la energía de correlación electrónica

No lo hace variacionalmente

Es consistente con el tamaño

El Hamiltoniano se divide en 2 partes: el de orden cero (\hat{H}_0) correspondiente al sistema no perturbado de soluciones exactas y la perturbación

La energía exacta se expresa como una suma de contribuciones de complejidad creciente

Las expresiones de estas contribuciones contienen los autovalores de \hat{H}_0 y elementos de matriz asociados a perturbaciones entre estos

Los términos que involucran productos de k de estos elementos se agrupan y constituyen la energía de perturbación de orden k

Si el \hat{H}_0 se ha escogido adecuadamente, la perturbación será pequeña y la expansión (suma de términos de primer, segundo... orden) convergerá rápidamente

Rayleigh-Schrödinger (RS) o Møller-Plesset perturbation theory (MPk)

Teoría de Perturbaciones de muchos cuerpos

Química Cuántica

Para el problema de autovalores:

$$\hat{H}|\Phi_i\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{P})|\Phi_i\rangle = \varepsilon_i|\Phi_i\rangle \quad \text{Correspondiente al estado } i$$

donde las funciones y valores propios de \hat{H}_0 son conocidas:

$$\hat{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad \text{ó} \quad \hat{H}_0|i\rangle = E_i^{(0)}|i\rangle$$

Si la perturbación es suficientemente pequeña es de esperar que $|\Phi_i\rangle$ y ε_i sean cercanas a $|i\rangle$ y E_i

Queremos un procedimiento que permita mejorar sistemáticamente las funciones y valores y propios de modo que se acerquen cada vez más a las funciones y valores propios de

Para ello introducimos el parámetro λ según: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{P}$

Y expandimos las funciones y valores propios en series de Taylor:

$$|\Phi_i\rangle = |i\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3|\Psi_i^{(3)}\rangle + \dots$$
$$\varepsilon_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots$$

donde:

$$E_i^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k E_i}{\partial \lambda^k} \quad \quad \quad |\Psi_i^{(k)}\rangle = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k |\Psi_i^{(k)}\rangle}{\partial \lambda^k}$$

Energía de orden k Función de onde de orden k

Teoría de Perturbaciones de muchos cuerpos

Química Cuántica

Las funciones de onda del sistema no perturbado están normalizadas:

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(0)} \rangle \equiv \langle i | i \rangle = 1$$

Y establecemos la condición de normalización intermedia:

$$\langle i | \Phi_i \rangle = 1$$

Que es válida siempre y cuando $|\Phi_i\rangle$ e $|i\rangle$ no sean ortogonales

Y como:

$$|\Phi_i\rangle = |i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_i^{(3)}\rangle + \dots$$

Entonces:

$$\langle i | \Phi_i \rangle = \langle i | i \rangle + \lambda \langle i | \Psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle i | \Psi_i^{(2)} \rangle + \lambda^3 \langle i | \Psi_i^{(3)} \rangle + \dots = 1$$

Por lo tanto

$$\langle i | \Psi_i^{(1)} \rangle = 0 \quad \langle i | \Psi_i^{(2)} \rangle = 0 \quad \langle i | \Psi_i^{(3)} \rangle = 0 \quad \dots \quad \langle i | \Psi_i^{(k)} \rangle = 0$$

ortogonalidad

Teoría de Perturbaciones de muchos cuerpos

Química Cuántica

Substituyendo $|\Phi_i\rangle = |i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_i^{(3)}\rangle + \dots$ en $(\hat{H}_0 + \lambda \hat{P})|\Phi_i\rangle = \varepsilon_i |\Phi_i\rangle$

$$\varepsilon_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots$$

Llegamos a:

$$\begin{aligned} (\hat{H} + \lambda \hat{P})(|i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_i^{(3)}\rangle + \dots) \\ = (E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots)(|i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_i^{(3)}\rangle + \dots) \end{aligned}$$

Y agrupando por ordenes de λ

para $k=0$ $\hat{H}_0 |i\rangle = E_i^{(0)} |i\rangle$

para $k=1$ $\hat{H}_0 |\Psi_i^{(1)}\rangle + \hat{P}|i\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |i\rangle$ (a)

para $k=2$ $\hat{H}_0 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \hat{P}|\Psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |i\rangle$

para $k=3$ $\hat{H}_0 |\Psi_i^{(3)}\rangle + \hat{P}|\Psi_i^{(2)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(3)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(2)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(3)} |i\rangle$

Multiplicando c/u de estas ecuaciones por $\langle i |$ y empleando las condiciones de ortogonalidad, se llega a las expresiones de energías de orden k

$$E_i^{(0)} = \langle i | \hat{H}_0 | i \rangle$$

$$E_i^{(1)} = \langle i | \hat{P} | i \rangle$$

$$E_i^{(2)} = \langle i | \hat{P} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad \Rightarrow$$

$$E_i^{(3)} = \langle i | \hat{P} | \Psi_i^{(2)} \rangle$$

Todo lo que falta es resolver el conjunto de ecuaciones (a) y calcular las energías

Para determinar la energía de orden k es necesario conocer las funciones de onda de orden $k-1$

Teoría de Perturbaciones de muchos cuerpos

La corrección de primer orden a la energía del estado base sería:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0^{(1)} &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} & \text{y como } E_i^{(0)} &= \langle i | \hat{H}_0 | i \rangle \\ \varepsilon_0^{(1)} &= \langle i | \hat{H}_0 | i \rangle + \langle i | \hat{P} | i \rangle & E_i^{(1)} &= \langle i | \hat{P} | i \rangle \\ &= \langle i | \hat{H}_0 + \hat{P} | i \rangle \\ &= \langle i | \hat{H} | i \rangle \end{aligned}$$

Que es la energía HF, por lo que la corrección de orden 1 no contribuye a mejorar la E_{HF} y la primera corrección con sentido es la de orden 2 (MP2)

Recordar que se necesitan las funciones de onda de orden 1 para obtener la energía de orden 2

$$\begin{aligned} \varepsilon_0^{(2)} &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \\ \varepsilon_0^{(2)} &= \langle i | \hat{H}_0 | i \rangle + \langle i | \hat{P} | i \rangle + \langle i | \hat{P} | \Psi_i^{(1)} \rangle \end{aligned}$$

Teoría de Perturbaciones de muchos cuerpos**Problemas de contaminación de espín:**

Las funciones de onda que aparentemente representan un estado de multiplicidad dada, están mezcladas con estados de mayor multiplicidad

Ejemplo:

dobletes con cuartetos, de modo que el valor de $\langle S^2 \rangle [s(s+1)]$ que se obtiene difiere del valor esperado (es mayor que 0.75)

Son inherentes al formalismo UHF, mientras que la función de onda UHF es función propia de S_z , no lo es de $\langle S^2 \rangle$, sin embargo son especialmente importantes en MPn

En general se considera que si el valor obtenido de $\langle S^2 \rangle$ difiere del valor esperado en menos de un 10%, la contaminación de espín puede considerarse despreciable

En general los cálculos UHF incluyen pasos de aniquilación que remueven gran parte de esta contaminación

Luego de correr un calculo de capa abierta muchos programas eliminan la contaminación de espín por proyección de la función de onda obtenida

Una alta contaminación de espín puede afectar geometrías, analisis de población, de densidades de espín, etc

En particular la energía que se predice está en general sobreestimada debido a la pequeña mezcla con estados de mayor energía, o en unos pocos casos puede predecirse subestimada por la mayor libertad variacional de la función de onda. En cualquier caso estas variaciones en la E son un artefacto del cálculo. Como el error no es sistemático afecta los valores de energías relativas

Contaminación de espín:

Grafito, UHF

Estado	Num e- desap	s	s(s+1)	<S ² >	dif
singlete	0	0	0	2.2	2.2
triplete	2	1	2	5.6	3.6
quintuplete	4	2	6	8.8	2.8
septuplete	6	3	12	13.0	1.0

<S²> y energías de algunos radicales libres
(1 electrón desapareado, s=½, s(s+1)=0.75)

Radical		HF	MP2	MP2 proy
H	<S ² >	0.75	0.75	0.75
	E	-0.4998	-0.4998	-0.4998
OH	<S ² >	0.756	0.756	0.750
	E	-75.4171	-75.5974	-75.5992
CH ₃	<S ² >	0.761	0.761	0.750
	E	-39.5763	-39.7204	-39.7223
CN	<S ² >	1.081	1.004	0.789
	E	-92.2308	-92.4881	-92.5047

No hay otros estados que contaminen
 No correlación electrónica

En general este método converge en la mayoría de los casos y da buenos resultados para propiedades moleculares

Es consistente con el tamaño

Cálculos MP2 en sistemas de capa cerrada producen del 85 al 95% de la Ecorr de la base utilizada

Es el método más económico que recupera la energía de correlación

No deben emplearse con bases menores a 6-31G(d) ya que en estos casos el error de truncar la base es mayor que el de truncar el tratamiento de la correlación

Los cálculos MP2 de capa abierta pueden tener errores de contaminación de espín (utilizar energías proyectadas)

Este método funciona bien cuando la geometría de partida es cercana a la de equilibrio

No se aplica a estados excitados

No es variacional

Teoría de Perturbaciones de muchos cuerpos

Química Cuántica

Energía de correlación MPn de la molécula de H₂ a R=0.74 Å

Base	$E_0^{(2)}$	% de full CI	$E_0^{(2)} + E_0^{(3)}$	% de full CI	Full CI
Sto-3g	-0.0132	64	-0.0180	87	-0.0206
4-31g	-0.0174	70	-0.0226	91	-0.0249
6-31g(d,p)	-0.0263	78	-0.0319	94	-0.0339
10s,5p,1d	-0.0321	81	-0.0376	95	-0.0397
Exacto			-0.0409		

Distancia de enlace (Å) de equilibrio en la molécula de H₂

Base	HF	$E_0^{(2)}$	Full CI
Sto-3g	0.712	0.724	0.735
4-31g	0.730	0.737	0.746
6-31g(d,p)	0.733	0.734	0.738
Exacto		0.741	

Teoría de Perturbaciones de muchos cuerpos

Química Cuántica

Distancias de enlace (Å) en la serie de 10 electrones

	STO-3G	4-31G	6-31G(d)	6-31G(d,p)	Exp
<i>CH₄</i>					
HF	1.083	1.081	1.083	1.083	
MP2	1.099	1.092	1.090	1.083	1.084
<i>NH₃</i>					
HF	1.033	0.991	1.004	1.004	
MP2	1.056	1.009	1.017	1.011	1.012
<i>H₂O</i>					
HF	0.990	0.951	0.947	0.943	
MP2	1.014	0.974	0.969	0.961	0.957
<i>HF</i>					
HF	0.959	0.922	0.911	0.901	
MP2	0.974	0.947	0.934	0.920	0.917

Distancias de enlace (Å) de N₂ y CO

Base	N ₂			CO		
	HF	MP2	MP3	HF	MP2	MP3
STO-3G	1.134	1.228	1.175	1.146	1.198	1.172
4-31G	1.084	1.148	1.110	1.128	1.172	1.147
6-31G(d)	1.079	1.128	1.116	1.114	1.151	1.135
Exp		1.097			1.128	

Comparación Métodos Post HF

Química Cuántica

Energías de correlación para la molécula de H₂O

Método	E _{corr}	% de full CI
MP2	-0.2818	94.6
MP3	-0.2850	95.6
SDCI	-0.2756	92.5
IEPA	-0.3274	109.9
CCA	-0.2862	96.0
Full CI	-0.2980	

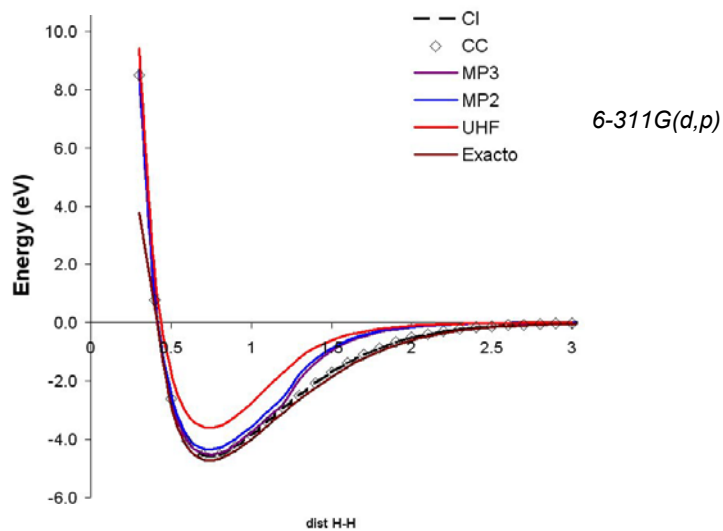
Geometría de equilibrio y algunas constantes de fuerza para la molécula de H₂O

Met	R _e	diff	θ _e	diff	f _{RR}	diff	f _{θθ}	diff
HF	0.940	-0.017	106.1	1.6	9.79	1.3	0.88	0.12
MP2	0.958	0.001	104.4	-0.1	8.55	0.1	0.78	0.02
MP3	0.954	-0.003	104.8	0.3	8.80	0.4	0.81	0.05
SDCI	0.952	-0.005	104.9	0.4	8.88	0.4	0.81	0.05
CCA	0.955	-0.002	104.7	0.2	8.67	0.2	0.80	0.04
Exp	0.957		104.5		8.45		0.76	

Comparación Métodos Post HF

Química Cuántica

Superficie de E potencial H₂



Ab-initio: o de primeros principios, no incluyen parámetros

Exactitud relativa:

$HF < MP2 < CISD \cong MP4 \cong CCSD < CCSD(T) < Full CI$

Fuentes de error:

1. La aproximación de Born-Oppenheimer
2. El uso de conjuntos de base incompletos
3. Correlación electrónica incompleta
4. No inclusión de efectos relativistas

Desventaja: *Computacionalmente caros*

Ventaja: *Para moléculas muy pequeñas (<15 e-) resultados muy exactos*
Para muchas moléculas de interés real, resultados de exactitud comparable al experimento