

# QFL-5608 e QFL-1515: Resumindo....

## Introdução à Química Quântica Computacional

**Antonio Carlos Borin**

Universidade de São Paulo - Instituto de Química  
Av. Prof. Lineu Prestes, 748. 05508-900, São Paulo, SP, Brasil  
[ancborin@iq.usp.br](mailto:ancborin@iq.usp.br)

São Paulo, 06/06/2018

# Tópicos

- 1 Teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger.
- 2 Expansão (perturbação) para obter energia de correlação.
- 3 Escolha de  $H_0$ : hamiltoniano Hartree-Fock.
- 4 C. Møller e M. S. Plesset: teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP).

# Introdução

- O método HF fornece o melhor valor de energia para uma função de onda com um único determinante de Slater, com um determinado conjunto base.
- Para obter resultados melhores: empregar mais determinantes.
- Função de onda com vários determinantes:

$$\Psi = a_0\Phi_{HF} + \sum_{i=1} a_i\Phi_i$$

- Métodos correlacionados diferem na forma de obter os coeficientes  $a_j$ .
- Métodos perturbativos ou métodos variacionais.
- Base atômica: determina o tamanho da *base de um elétron*; limita a descrição das funções de um elétron, os orbitais moleculares.
- Base de muitas partículas: número de determinantes empregados na função de onda; limita a descrição da energia de correlação.
- Tipos de determinantes:

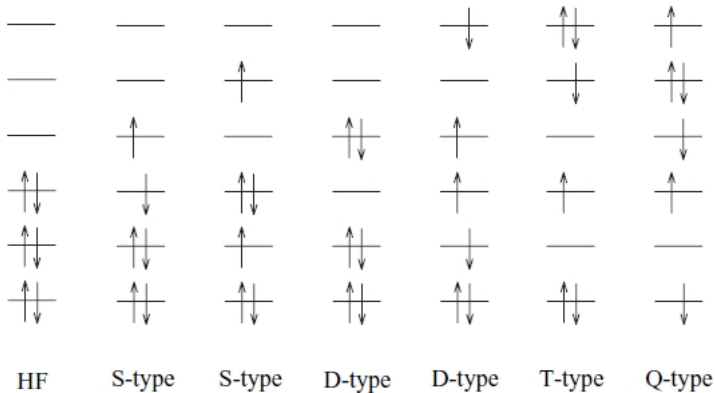
$$\chi \rightarrow \phi \rightarrow \Phi \rightarrow \Psi$$

$$\text{AO} \rightarrow \text{MO} \rightarrow \text{SD} \rightarrow \text{ME}$$

$$\phi = \sum_{\alpha=1} c_{\alpha} \chi_{\alpha}$$

$$\Psi = \sum_{i=1} a_i \Phi_i$$

- Solução HF para N elétrons e M funções bases:  $(1/2) N$  OM ocupados e  $(M_{base} - (1/2) N)$  OM vazios (virtuais).



# A energia de correlação

- Hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ne}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$$

- Operador é linear; energia eletrônica pode ser decomposta numa soma de termos:

$$E_{el} = \underbrace{E_T + E_V}_{\hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ne}(\mathbf{r}; \mathbf{R})} + \underbrace{E_J + E_K + E_C}_{\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})}$$

- A energia de repulsão foi dividida em três partes:  $E_J + E_K + E_C$ :
  - $E_J$ : energia de repulsão de Coulomb; correto no Hartree-Fock
  - $E_K$ : energia de troca, proveniente da função de onda ser antissimetrizada; correto no Hartree-Fock
  - $E_C$ : energia de correlação. Erro associado à aproximação do campo médio, que ignora as interações instantâneas dos elétrons.

## • Energia de Correlação Eletrônica

- A energia de correlação é sensível a mudanças no número de pares de elétrons
- A energia de correlação é sempre negativa
- Dividir a energia de correlação em dois tipos:
  - **dinâmica**: energia associada ao movimento dos elétrons quando eles tentam evitar uns aos outros
  - **não dinâmica (ou estática)**: relacionada à deficiências na função de onda descrita por um único determinante de Slater
- correlação eletrônica dá origem ao *cusp*
- cálculo da correlação eletrônica é um dos mais importantes

## Alguns métodos correlacionados

- Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP<sub>n</sub>)
- Interação de Configurações (CI)
- *Quadratic Configuration Interaction* (QCISD)
- *Coupled-Cluster*
- *Multiconfigurational self-consistent-field* (MCSCF, CASSCF)
- Teoria do Funcional Densidade (DFT)



# Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger

## Resumo da Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger

- Obter a solução para

$$\hat{H}|\phi_i\rangle = (\hat{H}_0 + \vartheta)|\phi_i\rangle = \varepsilon_i|\phi_i\rangle$$

$$\hat{H}_0|\psi_i^0\rangle = E_i^0$$

- Se a perturbação  $\vartheta$  for pequena:

$$|\phi_i\rangle \sim |\psi_i^0\rangle; \varepsilon_i \sim E_i^0$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\vartheta$$

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

$$|\phi_i\rangle = |\psi_i^0\rangle + \lambda|\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_i^{(2)}\rangle + \dots$$

- $E_i^{(n)}$  : energia de ordem-n;  $|\psi_i^{(n)}\rangle$  : função de onda de ordem-n.

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

$$E_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | \mathcal{V} | \psi_i^{(0)} \rangle$$

$$E_i^{(2)} = \langle \psi_i^{(0)} | \mathcal{V} | \psi_i^{(1)} \rangle$$

## A correção em 1a. ordem na energia

$$E_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | \vartheta | \psi_i^{(0)} \rangle$$

- A perturbação foi aplicada, mas o sistema é mantido no estado quântico  $\psi_i^{(0)}$ .
- A perturbação faz com que a energia deste estado aumente de  $\langle \psi_i^{(0)} | \vartheta | \psi_i^{(0)} \rangle$
- O verdadeiro *shift* na energia é ligeiramente diferente, porque o estado perturbado não é o mesmo que  $\psi_i^{(0)}$
- Os próximos *shifts* na energia serão obtidos pelas correções de segunda-ordem e ordem superiores na energia

## A correção em 1a. ordem na função de onda

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \vartheta | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^{(0)}$$

A variação de primeira ordem na autofunção  $\psi_n^{(1)}$  tem contribuições de cada um dos autoestados de energia com  $m \neq n$

## A correção em 2a. ordem na energia

$$E_i^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \vartheta | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}$$

# Conclusões

- Cada termo é proporcional ao elemento de matriz  $\langle \psi_m^{(0)} | \vartheta | \psi_n^{(0)} \rangle$
- Esse termo representa uma medida da mistura entre os autoestados  $n$  e  $m$
- Também é inversamente proporcional à diferença de energia entre os autovalores  $m$  e  $n$ , o que significa que a deformação do autoestado causada pela perturbação será maior se houver autoestados com energias muito próximas
- A expressão será singular se qualquer um dos estados tiver a mesma energia que o estado  $n$ ; por isso, assumimos que os estados não são degenerados
- Correções de ordens superiores também podem ser obtidas

# Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

- $\hat{H}_0$ : soma de hamiltonianos de uma única partícula.
- Operador de Hartree-Fock: soma de hamiltonianos de uma única partícula.
- $\hat{H}_0$ : operador de Hartree-Fock!

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N f_i$$

$$f_i = h(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1)$$

- $\psi_i^{(0)}$  : determinante de Slater (Hartree-Fock)
- Energia de correlação: expansão em termos da perturbação.
- MPn: n ordem que a expansão é truncada.

- Usando  $\hat{H}_0$  e o determinante de Slater, temos a energia de ordem zero ( $E_i^0$ ):

$$E_i^0 = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_i^{(0)} \rangle = \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i$$

- Portanto:  $E_i^0$  é a soma das energias dos orbitais moleculares ocupados.
- $E_i^0$  não é a energia eletrônica calculada no método HF
- Para obter o valor da energia eletrônica: Hamiltoniano *correto* e a função de onda HF.
- Erro: cada energia orbital inclui a repulsão do elétron(s) que ocupa o orbital com todos os outros elétrons.
- Ou seja, a repulsão e – e é considerada duas vezes.
- Correção:

$$V = \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j>i}^{\text{occ}} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{occ}} \left( J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right)$$

- Correção de energia em primeira-ordem:

$$\begin{aligned}
 E_i^{(1)} &= \langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle \\
 E_{Tot} &= E_i^0 + E_i^{(1)} \\
 &= \langle \psi_i^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_i^{(0)} \rangle \\
 &\quad + \langle \psi_i^{(0)} | \sum_i^{occ} \sum_{j>i}^{occ} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \left( J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right) | \psi_i^{(0)} \rangle \\
 E_{Tot} &= E_{HF}
 \end{aligned}$$

- Correção em primeira-ordem é a energia Hartree-Fock!
- MP1 não fornece resultado novo. É preciso ir além!

$$\begin{aligned}
 \text{MP0} &= \sum_i^{occ} \varepsilon_i \\
 \text{MP1} &= \text{HF}
 \end{aligned}$$

- Correção de 2a. ordem na energia:



- ortogonalidade dos determinantes de Slater
- regras de Condon-Slater
- teorema de Brillouin

$$E_i^{(2)} = \sum_i^{occ} \sum_{j>i}^{occ} \sum_a^{vir} \sum_{b>a}^{vir} \frac{[(ij|ab) - (ia|jb)]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

$$MP2 = MP0 + MP1 + E_i^{(2)} = HF + E_i^{(2)}$$

- MP2: envolve apenas determinantes duplamente excitados.
- A contribuição MP2 descreve a correlação entre pares de elétrons.
- Integrais de dois elétrons:  $M_{base}^4 \rightarrow M_{base}^5$  para transformação de orbitais atômicos para moleculares.
- Apenas integrais de dois elétrons envolvendo dois orbitais ocupados e dois virtuais: menos do que  $M_{base}^5$ .
- Similar ao do HF para bases atômicas contendo centenas de funções.
- 80 – 90% da energia de correlação.

# Cuidados com a MBPT

- **Limitação:** muito dependente da escolha de  $\psi_i^{(0)}$ .
  - boa aproximação para sistemas bem descritos por um único determinante de Slater: participação de  $\psi_i^{(0)}$  na expansão da ordem de 90%.
  - boa aproximação para estado fundamental; não é bom para estados excitados.
  - função HF não for boa: necessário um número cada vez maior de termos (excitações).
  - teoria de perturbação poderá não ser válida.
  - lembre que a perturbação é a energia de repulsão total  $e - e$ , que é uma contribuição relativamente grande.
- estudos sistemáticos indicam que a teoria MPn não é, necessariamente, uma teoria convergente em ordens superiores. A convergência em ordens superiores pode ser lenta, rápida, oscilatória, regular, altamente errática, ou nem mesmo convergir, dependendo do sistema químico ou conjunto base.
- Várias propriedades moleculares importantes calculadas empregando MP3 e MP4 não são melhores do que as obtidas com o MP2, mesmo para moléculas pequenas.

- Convergência será melhor em torno da região de equilíbrio: p.ex.,  $\text{H}_2\text{O}$  em  $2R_e$ , participação de  $\psi_i^{(0)}$  na expansão da ordem de 58%; logo, não é uma boa função de ordem zero e a convergência será ruim.
- **Validade:** o MBPT é válido apenas se a perturbação (operador) for pequena.
- A expansão converge apenas se nenhum estado excitado for degenerado (ou muito próximo) com o estado fundamental: *intruder state*. (ver denominador na expressão de MP2).
- Alterar a função  $\psi_i^{(0)}$  para incluir o estado intruso: teoria de perturbação multiconfiguracional.
- Não é um método variacional:
  - energia pode não ser superior ao valor exato;
  - interesse: diferenças entre valores de energia, que também não é *upper bound* variacional.
- MP2: existem gradientes analíticos e derivadas segundas; otimização de geometria.
- MPn: expressões para várias ordens podem ser obtidas.
- MP2: códigos são eficientes e a recuperação da energia de correlação é da ordem de 90%. É a aproximação usualmente empregada em química quântica.

# Notação

- A qualidade do cálculo depende do nível da teoria (correlação eletrônica) e do tamanho do conjunto base.
- Notação normalmente empregada (Pople): "nível/base".
- Se não houver outra indicação, a geometria foi otimizada no mesmo nível e com o mesmo conjunto base.
- A geometria é menos sensível ao nível de teoria, do que as diferenças de energia. Portanto, a geometria pode ser obtida em um nível inferior.
- Notação: "nível2/base2//nível1/base1", sendo (2) nível de cálculo para a energia e (1) nível de cálculo para otimização de geometria.