

Ćwiczenie 4. Korelacja elektronowa. Metoda MP2 dla molekuly wody.

Wstęp

Celem ćwiczenia jest obliczenie energii korelacji dla molekuly wody w ramach metody perturbacyjnej MP2 (rachunku zaburzeń Møller-Plesseta drugiego rzędu). Jako punkt startowy do obliczeń przyjmujemy wynik uzyskany metodą RHF uzyskany w poprzednim ćwiczeniu (baza atomowa cc-pVDZ).

Korelacja elektronowa

Metoda Hartree-Focka oparta jest na przybliżeniu jenoelektronowym, konsekwencją czego jest szczególny opis ruchu elektronów: każdy z nich porusza się w uśrednionym potencjale pochodzącym od pozostałych elektronów. Inymi słowami w metodzie Hartree-Focka zaniedbujemy całkowicie wpływ chwilowego, natychmiastowego oddziaływania elektronów – korelacji elektronowej. Energię korelacji definiuje się jako różnicę energii dokładnej (występującej w równaniu Schrödingera) a energii Hartree-Focka:

$$E_{\text{corr}} = E - E_{\text{HF}}. \quad (1)$$

Jakie znaczenie ma ta wielkość? Chociaż energia uzyskana w metodzie Hartree-Focka stanowi około 90% energii całkowitej układu, w opisie zjawisk chemicznych nie interesują nas bezwzględne wartości energii, a **różnice** energii, czyli wielkości względne. Okazuje się, że wkład energii korelacji do różnic energii jest kluczowy, wobec czego niezbędne jest jej poprawne uwzględnienie w obliczeniach kwantowomechanicznych. Na dzisiejszych zajęciach zajmiemy się jedną z metod pozwalającą na uwzględnienie korelacji elektronowej: metodą wielociałowego rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta.

Metoda MP2

Całkowity hamiltonian dla układu N -elektronowego ma postać:

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^n \hat{h}(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^n \sum_{\substack{\nu=1 \\ \mu \neq \nu}}^n \hat{g}(\mu, \nu). \quad (2)$$

W metodach perturbacyjnych dzielimy całkowity hamiltonian na część niezaburzoną \hat{H}^0 i małe zaburzenie \hat{W} :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{W}. \quad (3)$$

Metoda MP2 jest taką metodą perturbacyjną, w której punktem wyjścia (układem niezaburzonym) jest układ opisany hamiltonianem będącym sumą jednocząstkowych operatorów Focka:

$$\hat{H}^0 = \sum_{\mu}^n \hat{F}(\mu) = \sum_{\mu}^n \left(\hat{h}(\mu) + \hat{J}(\mu) - \frac{1}{2} \hat{K}(\mu) \right) \quad (\text{dla RHF}). \quad (4)$$

Zaburzenie \hat{W} (tzw. potencjał fluktuacyjny) przyjmuje postać:

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^n \sum_{\substack{\nu=1 \\ \mu \neq \nu}}^n \hat{g}(\mu, \nu) - \sum_{\mu}^n \left(\hat{J}(\mu) - \frac{1}{2} \hat{K}(\mu) \right). \quad (5)$$

W metodzie Hartree-Focka energia układu nie jest sumą energii orbitalnych. W języku rachunku zaburzeń energia E_{HF} zawiera wkłady zerowego i pierwszego rzędu. Metoda MP2 uwzględnia kolejny wkład do energii.

Użycie potencjału z równania (5) we wzorze na poprawkę drugiego rzędu w rachunku zaburzeń, a następnie rozwinięcie uzyskanego wyrażenia w bazie orbitali molekularnych (MO) daje podstawowy wzór na energię korelacji MP2. W przypadku układów zamkniętopowłokowych w bazie MO przyjmuje on postać:

$$E_{\text{MP2}} = \sum_{ia} \sum_{jb} \frac{(ai|bj) [2(ai|bj) - (aj|bi)]}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \quad (6)$$

gdzie ε_n oznaczają energię n -tego orbitalu molekularnego. Całki dwuelektronowe:

$$(ai|bj) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2). \quad (7)$$

wyrażone są w rzeczywistych orbitalach przestrzennych, indeksy i, j przebiegają po orbitalach zajętych, natomiast a, b po wirtualnych. Przypomnijmy, że orbitale przestrzenne $\varphi_p(\mathbf{r})$ otrzymujemy w metodzie Hartree-Focka.

Do tej pory używaliśmy jedynie całek typu AO. Aby obliczyć energię korelacji w metodzie MP2 (6) konieczna jest znajomość całek po zajętych/wirtualnych orbitalach MO. Przyjmuje się następującą konwencję użyteczną w oznaczeniu tych dwóch typów całek:

- obsadzone MO oznacza się literami alfabetu łacińskiego i, j, k, l, \dots ,
- wirtualne MO oznacza się literami alfabetu łacińskiego a, b, c, d, \dots ,
- dowolne MO oznacza się literami alfabetu łacińskiego p, q, r, s, \dots ,
- AO oznacza się literami alfabetu greckiego $\mu, \nu, \kappa, \lambda, \dots$

Warto podkreślić raz jeszcze, że energia MP2 wyrażona jest poprzez całki w bazie **orbitali molekularnych MO**, nie zaś w bazie **orbitali atomowych**.

Pierwszym krokiem, który należy wykonać w obliczeniach metodą MP2, jest transformacja całek znanej postaci w bazie AO do bazy $\{i, j, a, b\}$, czyli bazy zajętych/wirtualnych MO. Orbitale molekularne konstruujemy w metodzie LCAO MO jako:

$$\varphi_p = \sum_{\mu}^M c_{\mu p} \chi_{\mu}, \quad (8)$$

gdzie $c_{\mu p}$ są elementami macierzy MO uzyskanej w metodzie Hartree-Focka. Korzystając z (8), całkę $(pq|rs)$ można wyrazić w bazie atomowej jako:

$$g_{pqrs} = (pq|rs) = \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} c_{\mu p} c_{\nu q} (\mu\nu|\kappa\lambda) c_{\kappa r} c_{\lambda s} = \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} c_{\mu p} c_{\nu q} g_{\mu\nu\kappa\lambda} c_{\kappa r} c_{\lambda s}. \quad (9)$$

Podana transformacja AO→MO ta polega na wymnożeniu (w odpowiedniej kolejności) czterech macierzy $M \times M$ z jedną *super-macierzą* $M \times M \times M \times M$. Bezpośrednia transformacja (9) jest niezwykle kosztowna obliczeniowo: skaluje się jak $\mathcal{O}[M^8]$ z wymiarem bazy. Warto zauważyć, że metoda RHF skaluje się jak $\mathcal{O}[M^4]$.

Aby przyspieszyć obliczenia, zamiast bezpośredniej transformacji czteroindeksowej (9) zastosujemy cztery transformacje jednoindeksowe. Zauważmy, że poszczególne indeksy możemy transformować niezależnie:

$$\begin{aligned} g_{\mu\nu\kappa s} &= (\mu\nu|\kappa s) = \sum_{\lambda} g_{\mu\nu\kappa\lambda} c_{\lambda s}, \\ g_{\mu\nu r s} &= (\mu\nu|r s) = \sum_{\kappa} g_{\mu\nu\kappa s} c_{\kappa r}, \\ &\dots \end{aligned} \quad (10)$$

Korzystając z całek $(pq|rs)$ można łatwo policzyć energię MP2.

Programowanie energii korelacji w metodzie MP2

Musimy dokonać dwóch istotnych kroków:

- Przetransformować znane nam całki w AO typu $(\mu\nu|\kappa\lambda)$ do bazy obsadzonych/wirtualnych MO.
- Używając przetransformowanych całek, policzyć energię MP2 ze wzoru (6).

Inicjalizacja

1. Wykonaj obliczenia RHF dla molekuly wody, używając plików całkowych zamieszczonych pod adresem:
`http://tiger.chem.uw.edu.pl/staff/hapka/CALKI.h5`.
2. Do obliczeń potrzebne będą: całki dwuelektronowe w bazie AO (ERI), uźbieźnione energie oraz współczynniki orbitalne uzyskane z w metodzie RHF.
3. Zdefiniuj liczbę AO (wymiar bazy, `nao`) oraz liczbę obsadzonych orbitali MO (`nocc`).
4. Zdefiniuj trzy pośrednie **czteroindeksowe** macierze AO-MO (10) oraz wynikową macierz całek MO i nadaj wszystkim ich elementom wartość 0.0.

Transformacja AO→MO

1. Posługując się poleceniem `Table` dokonaj kolejno transformacji poszczególnych indeksów, np:
`Table[AOM01[[μ, ν, κ, i]] = Sum[twoel[[μ, ν, κ, λ]]*evec[[λ, i]], {λ, 1, nao}], {κ, 1, nao}, {ν, 1, nao}, {μ, 1, nao}, {i, 1, nao}]`
2. Poszczególne indeksy można też transformować szybciej, wykorzystując mnożenie macierzowe:
`Table[AOM01[[μ, ν, κ, All]] = twoel[[μ, ν, κ, All]].evec, {μ, nao}, {ν, nao}, {κ, nao}]`
3. Możesz również wykonać powyższą transformację poprzez użycie zagnieżdżonych pętli `For`.

Obliczenie energii MP2

1. Oblicz energię MP2 (6), korzystając z polecenia `Sum` lub zagnieżdżonych pętli `For`. Pamiętaj o zakresach indeksów i, j, a, b .