

Hierarchia baz gaussowskich (5)

Bazy split-valence czyli **VDZ**, **VTZ**, etc. (np. bazy Pople'a 6-31G, 6-311G, etc)

Bazy split-valence spolaryzowane **VDZP**, **VTZP**, etc.

Bazy bazy **Dunninga** (konsystentne korelacyjnie) cc-pVXZ, $X=D, T, Q, 5, 6, \dots$

- baza cc-pVDZ to baza VDZP $3s2p1d$ dla Li – Ne
- baza cc-pV(X+1)Z zawiera dla każdego l po jednej funkcji więcej od bazy cc-pVXZ
- bazy cc-pVTZ i cc-pVQZ mają np. kompozycję $4s3p2d1f$ i $5s4p3d2f1g$
- bazy aug-cc-pVXZ mają jedną dodatkową funkcję z małym wykładnikiem dla każdego l
- bazy d-aug-cc-pVXZ mają dwie dodatkowe funkcje z małymi wykładnikami dla każdego l

Bazy aug-cc-pVXZ i d-aug-cc-pVXZ używane są w obliczeniach polaryzowalności i oddziaływań międzycząsteczkowych

Bazy Dunninga umożliwiają ekstrapolację wyników obliczeń do wyniku kompletnej bazy

Correlation-consistent basis sets

	H-He	Li-Ne	Na-Ar
cc-pVDZ	$[2s1p] \rightarrow 5$ func.	$[3s2p1d] \rightarrow 14$ func.	$[4s3p1d] \rightarrow 18$ func.
cc-pVTZ	$[3s2p1d] \rightarrow 14$ func.	$[4s3p2d1f] \rightarrow 30$ func.	$[5s4p2d1f] \rightarrow 34$ func.
cc-pVQZ	$[4s3p2d1f] \rightarrow 30$ func.	$[5s4p3d2f1g] \rightarrow 55$ func.	$[6s5p3d2f1g] \rightarrow 59$ func.

To understand how to get the number of functions take the cc-pVDZ basis set for H:
There are two s ($L = 0$) orbitals and one p ($L = 1$) orbital that has 3 components along the z -axis ($m_L = -1, 0, 1$) corresponding to p_x , p_y and p_z . Thus, five spatial orbitals in total. Note that each orbital can hold two electrons of opposite spin.

Bazy Dunninga. Ekstrapolacje CBS

Bazy Dunninga umożliwiają **ekstrapolację CBS** (Complete Basis Set) ze względu na systematyczną zależność energii od X (opracowano bazy aż do $X=8$).

W obliczeniach energii korelacji zakłada się zwykle wzór ekstrapolacyjny:

$$E(X) = E(\infty) + A X^{-3}$$

Po dopasowaniu parametrów A oraz $E(\infty)$ do dwóch obliczonych energii (dla X i dla $X-1$) dostajemy:

$$E(\infty) = E(X - 1) + \frac{E(X) - E(X - 1)}{1 - (1 - 1/X)^3}$$

Dla $X \geq 4$ taka **dwupunktowa procedura ekstrapolacyjna** daje zwykle bardzo dobre wyniki.

Stosuje się też **trójpunktowe procedury ekstrapolacyjne** oparte na wzorach

$$E(X) = E(\infty) + A X^{-\alpha} \quad \text{lub} \quad E(X) = E(\infty) + A e^{-\alpha X}$$

W obliczeniach energii SCF odpowiednia jest **ekstrapolacja eksponencjalna**.

Korelacja elektronowa

Nazwa “korelacja elektronowa” wywodzi się z rachunku prawdopodobieństwa i statystyki. Zmienne losowe x i y są niezależne jeśli

$$\rho(x, y) = \rho_1(x) \rho_2(y)$$

Oznacza to, że prawdopodobieństwo warunkowe

$$\rho(x|y_0) = \frac{\rho(x, y_0)}{\int \rho(x, y_0) dx} = \rho_1(x)$$

nie zależy od y_0 .

Jeśli te równości nie zachodzą to zmienne są losowe są skorelowane.

Przykład zmiennych niezależnych: składowe wektora prędkości v_x , v_y , v_z cząstki gazu o temperaturze T (rozkład Maxwella):

$$\rho(v_x, v_y, v_z) \sim e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} \sim e^{-mv_x^2/2kT} e^{-mv_y^2/2kT} e^{-mv_z^2/2kT}$$

Przykład zmiennych zależnych: współrzędne x , y i z elektronu w atomie wodoru:

$$\rho(x, y, z,) = |\psi(x, y, z,)|^2 = \frac{1}{\pi} e^{-2\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

Korelacja elektronowa, atom helu

Czy współrzędne elektronu 1 i elektronu 2 w atomie helu są zmiennymi losowymi skorelowanymi? Odpowiedź daje kwadrat funkcji falowej $|\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2)|^2$ (wyciąkowny po spinach).

W przybliżeniu Hartree-Focka (RHF) $\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) = |\psi_\alpha \psi_\beta|$, skąd gęstość prawdopodobieństwa $\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ma dla helu postać:

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = |\psi(\vec{r}_1)|^2 |\psi(\vec{r}_2)|^2 = \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)$$

W przypadku dokładnej funkcji falowej tak nie jest.

Gęstość $\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ nie faktoryzuje się ponieważ elektrony się odpychają.

Dla atomu helu efekt tej korelacji nie jest duży:

Wielkość	SCF	Schrödinger	błąd
energia całkowita	-2.8617	-2.9037	1.5%
potencjał jonizacji	0.8617	0.9037	4.9%

W atomach rozróżniamy **korelację radialną i kątową**.

Korelacja elektronowa, molekuly linowe

W przypadku molekul bład w energii całkowitej E (w hartree) jest mały:

Molekuła	SCF	Schrödinger	bład
H ₂	-1.134	-1.174	-3.4%
Li ₂	-14.872	-14.994	-0.8%
N ₂	-108.996	-109.586	-0.6%
F ₂	-198.768	-199.670	-0.5%

ale bład energii wiązania D_e (w eV) jest bardzo duży:

Molekuła	SCF	Schrödinger	bład
H ₂	3.65	4.75	-23%
Li ₂	0.17	1.05	-84%
N ₂	5.27	9.90	-47%
F₂	-1.37	1.68	-182%

Korelacja elektronowa, molekuly liniowe, c.d.

W molekułach liniowych mamy następujące rodzaje korelacji:

- korelacja kątowna
- korelacja radialna (in-out)
- korelacja “left-right”

Brak uwzględnienia korelacji “left-right” powoduje, że:

Metoda RHF nie jest konsyistentna rozmiarowo

Metoda obliczeniowa jest konsyistentna rozmiarowo (ekstensywna) jeśli

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E(A-B) = E(A) + E(B)$$

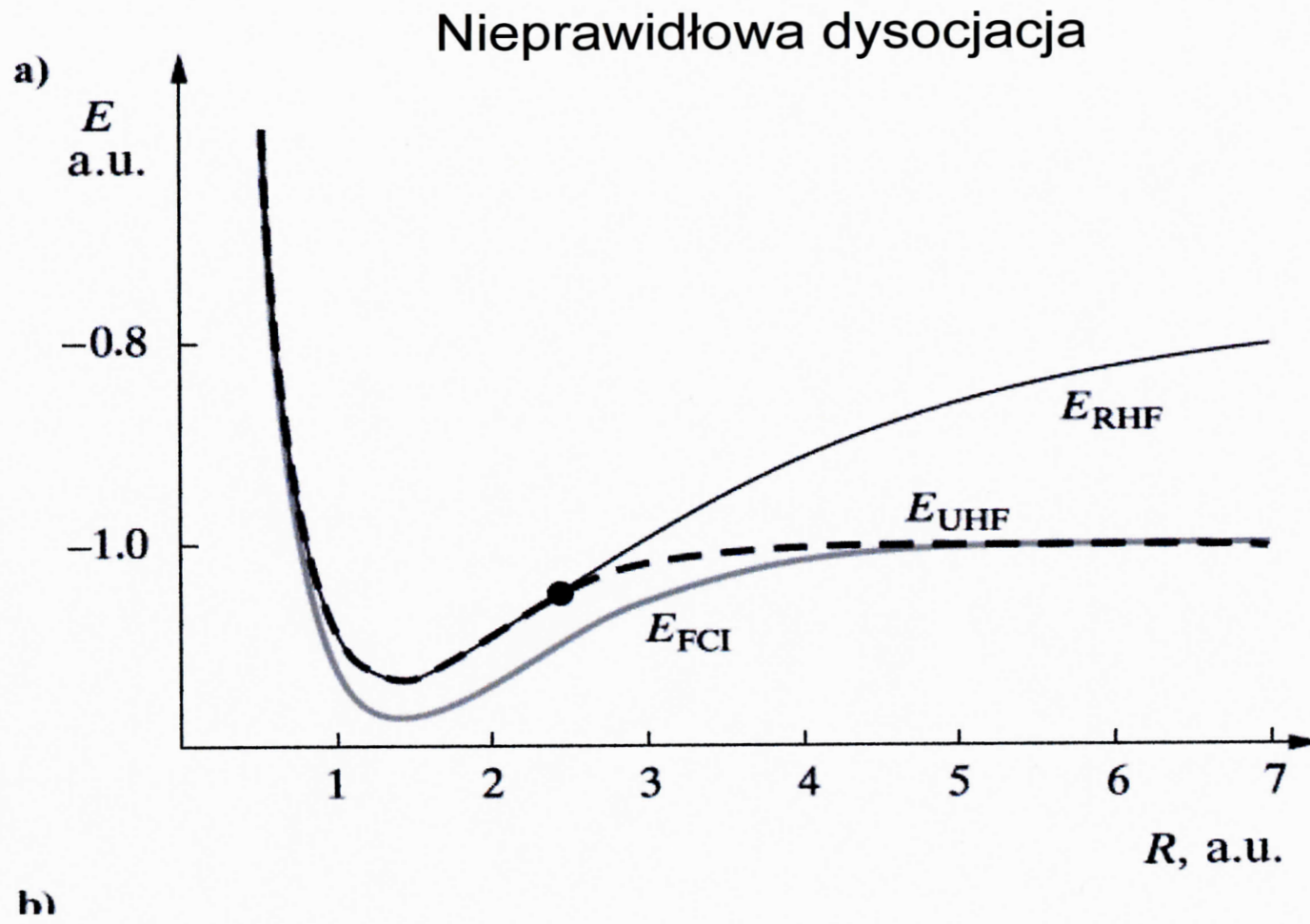
gdzie $E(A-B)$, $E(A)$, i $E(B)$ są wynikami obliczeń dla dimeru A–B oraz dla monomerów A i B, odpowiednio.

Metoda UHF jest konsyistentna rozmiarowo

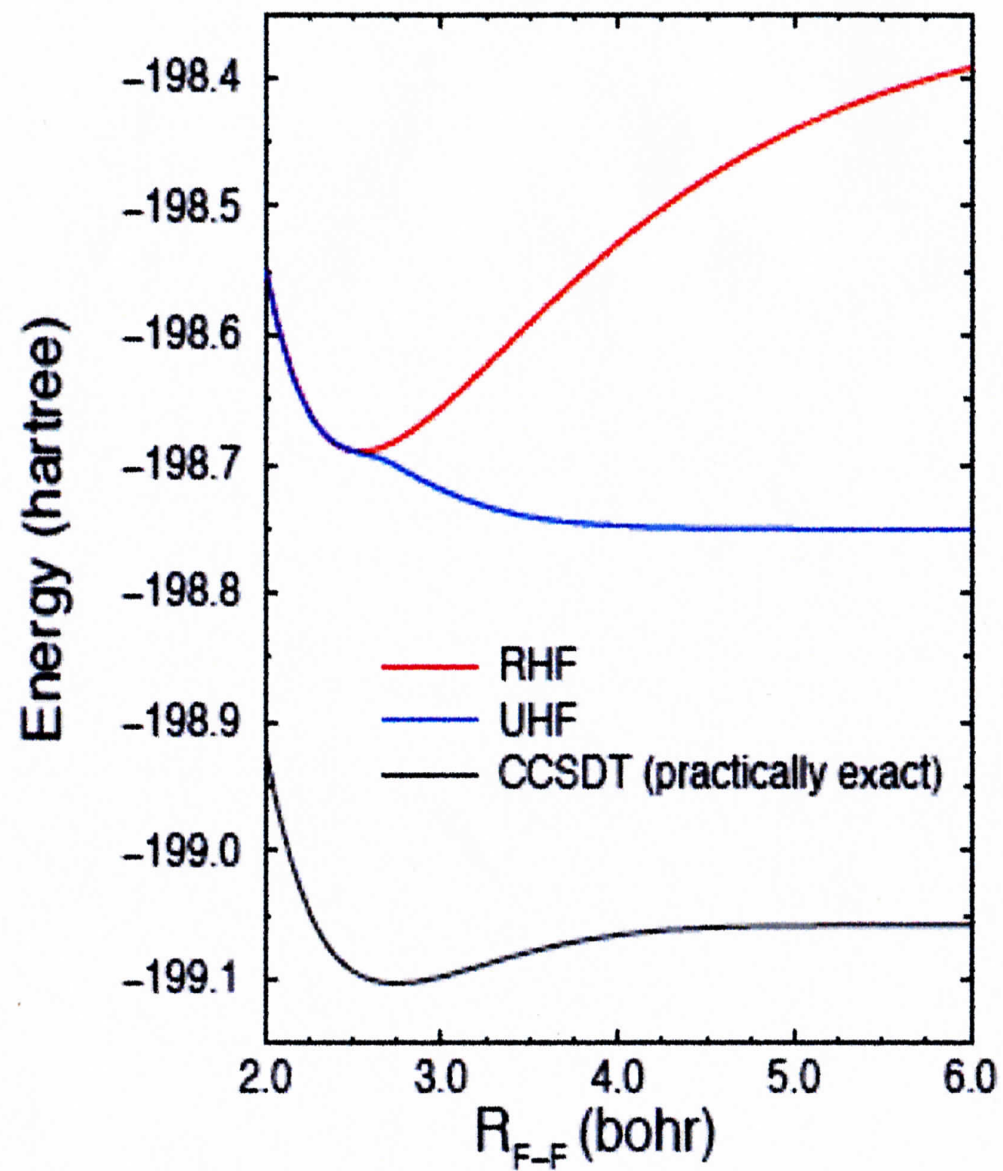
Ściśle rzecz biorąc metoda HF uwzględnia tzw. **korelację Fermiego** ale zawsze zaniedbuje **korelację kulombowską**.

Definicja energii korelacji: $E_{\text{corr}} = E_{\text{HF}} - E_{\text{exact}}$

Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki wodoru



ELECTRONIC STRUCTURE: Bond breaking in F_2



Zalety metody Hartre-Focka

Mimo wspomnianych wcześniej wad metoda HF ma szereg zalet. Oto one:

- Prostota obliczeń. Czas konwencjonalnych obliczeń skaluje się jak M^4 , ale linowe skalowanie jest możliwe przy zachowaniu kontroli dokładności
- Metoda HF daje dobre:
 - geometrie molekuł (długości wiązań i kąty pomiędzy wiązaniami)
 - gęstości elektronowe (momenty dipolowe)
 - energie wiązań wodorowych
 - energie zmian konformacyjnych
 - energie reakcji izodesmicznych
- Nieco mniej dokładnie ale nieźle wychodzą też:
 - geometrie stanów przejściowych (punktów siodłowych)
 - polaryzowalności
 - stałe siłowe
 - stałe ekranowania
 - energie reakcji których substraty i produkty są zamkniętopowłokowe
- Zależna od czasu metoda HF (metoda TDHF) pozwala często dobrze oszacować energie wzbudzeń elektronowych
- Wyniki metody HF stanowią punkt wyjścia do obliczeń energii korelacji

Poważne wady metody Hartre-Focka

- Bardzo niedokładne lub zupełnie złe energie dysocjacji molekuł
- Niedokładne energie aktywacji (bariery reakcji)
- Zupełnie złe energie oddziaływania atomów i molekuł niepolarnych
- Bardzo niedokładne wyższe polaryzowalności (hiperpolaryzowalności)
- Złe energie kryształów i polimerów o zerowej przerwie energetycznej
- Częste łamanie symetrii molekularnej i spinowej
- Nawet gdy metoda HF działa, nigdy nie daje bardzo dokładnych wyników

Główne metody uwzględniania korelacji elektronowej

- Metoda funkcji jawnie skorelowanych (zależących jawnie od $r_{ij}=|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$)
- Metoda rozwinięcia orbitalnego (około 10% wszystkich obliczeń)
- Metoda funkcjonału gęstości – metoda DFT (około 90% wszystkich obliczeń)
- Metoda kwantowego Monte Carlo (QMC)