

# Metoda funkcji jawnie skorelowanych

W metodzie tej funkcja falowa (i funkcje bazy  $\Phi_k$ ) zależą jawnie od odległości międzyelektronowych  $r_{ij} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ .

Na ogół funkcję falową  $\Psi$  rozwija się na funkcje bazy  $\Phi_k$  :

$$\Psi = \sum_k C_k \Phi_k$$

a współczynniki  $C_k$  i energię układu znajduje się wariacyjnie diagonalizując macierz:

$$H_{kl} = \int \Phi_k \hat{H} \Phi_l d\tau$$

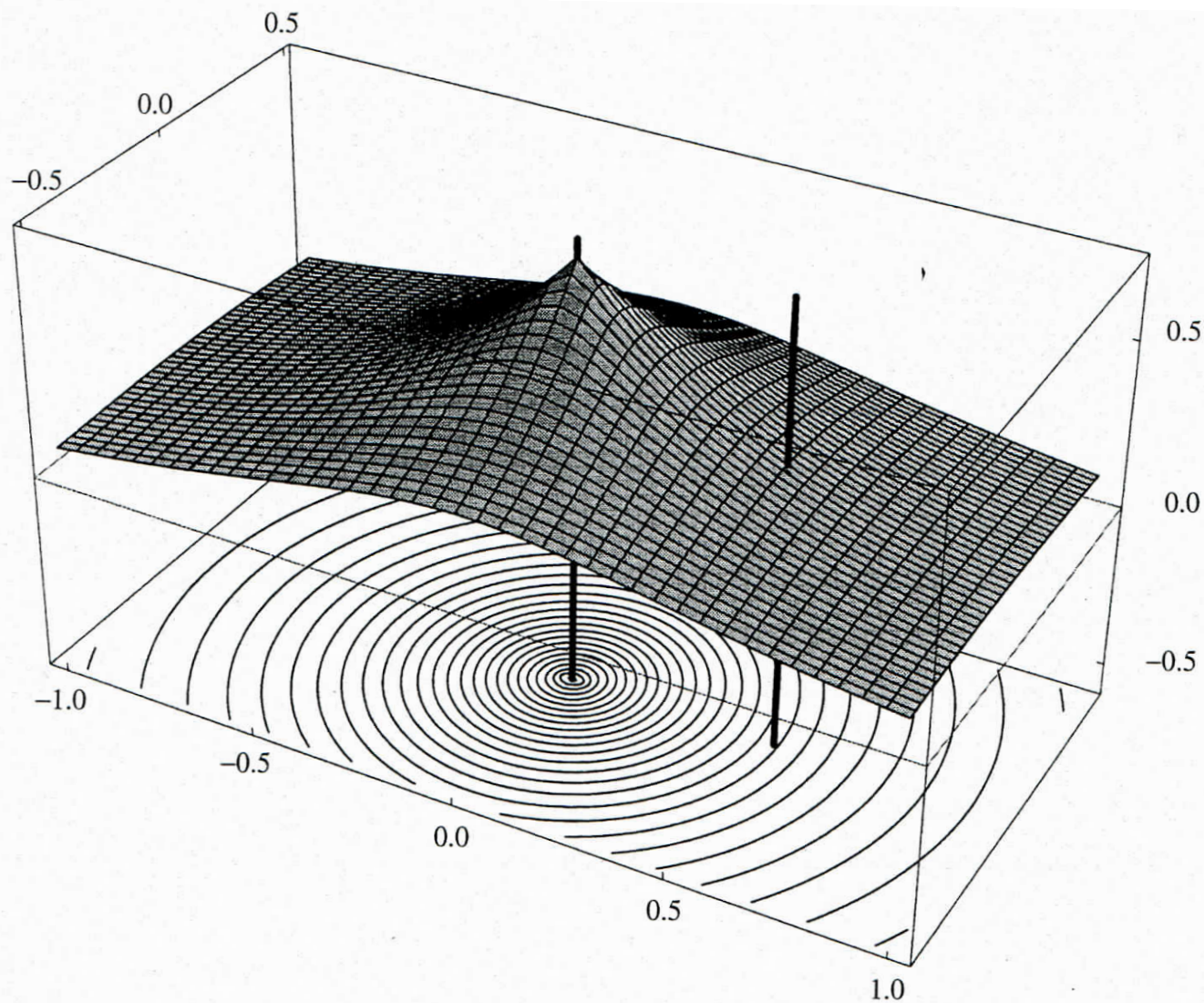
Funkcje bazy tworzymy mnożąc iloczyn orbitali (lub cały wyznacznik Slatera) przez funkcję  $f(r_{ij})$  zwaną **czynnikiem korelacyjnym**, np.

$$\Phi_k = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) f(r_{12})$$

Funkcja  $f(r_{12})$  dużo lepiej niż iloczyn orbitali opisuje tzw. **dziurę korelacyjną**.

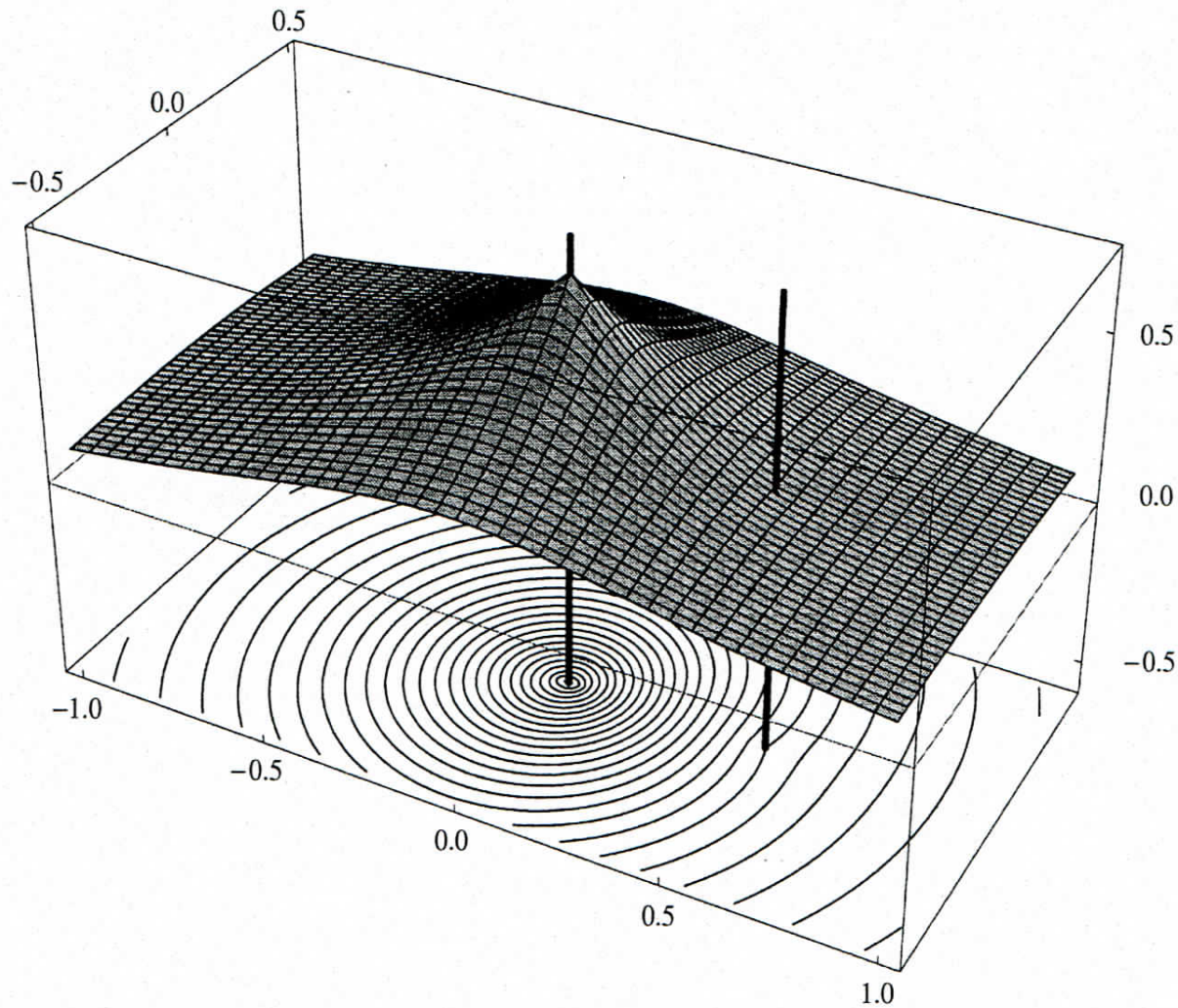
Ma też na ogół poprawne ostrze dla  $r_{12}=0$  podczas gdy iloczyn orbitali jest analityczny dla  $r_{12}=0$ .

# Funkcja HF dla atomu helu. Brak korelacji



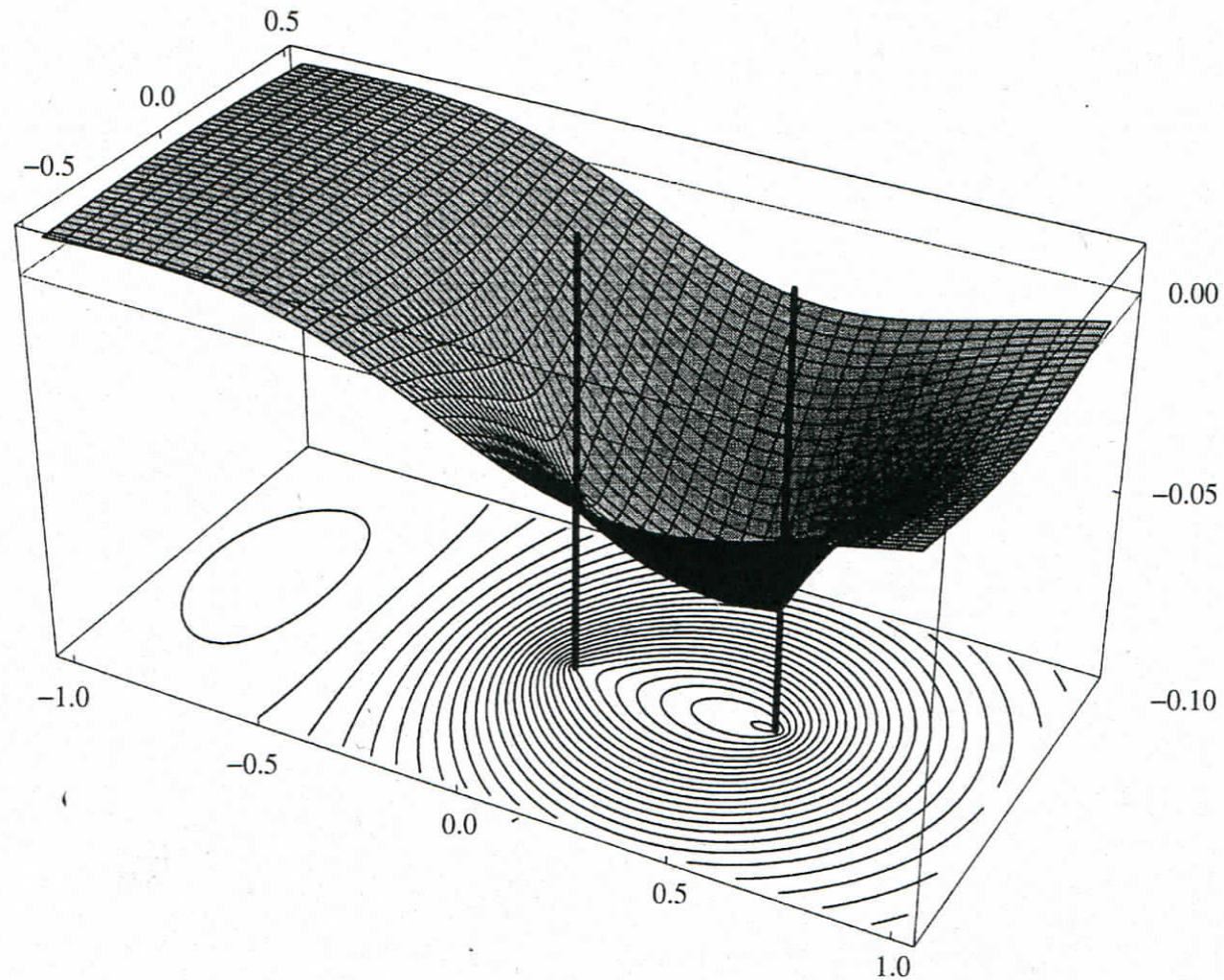
**Fig. 7.1.** The Hartree-Fock ground-state wave function of the helium atom with one electron fixed at a position  $0.5a_0$  away from the nucleus. The wave function is plotted (in atomic units) in a plane that contains the nucleus and the fixed electron, the positions of which are indicated by vertical bars.

# Funkcja dokładna dla atomu helu.



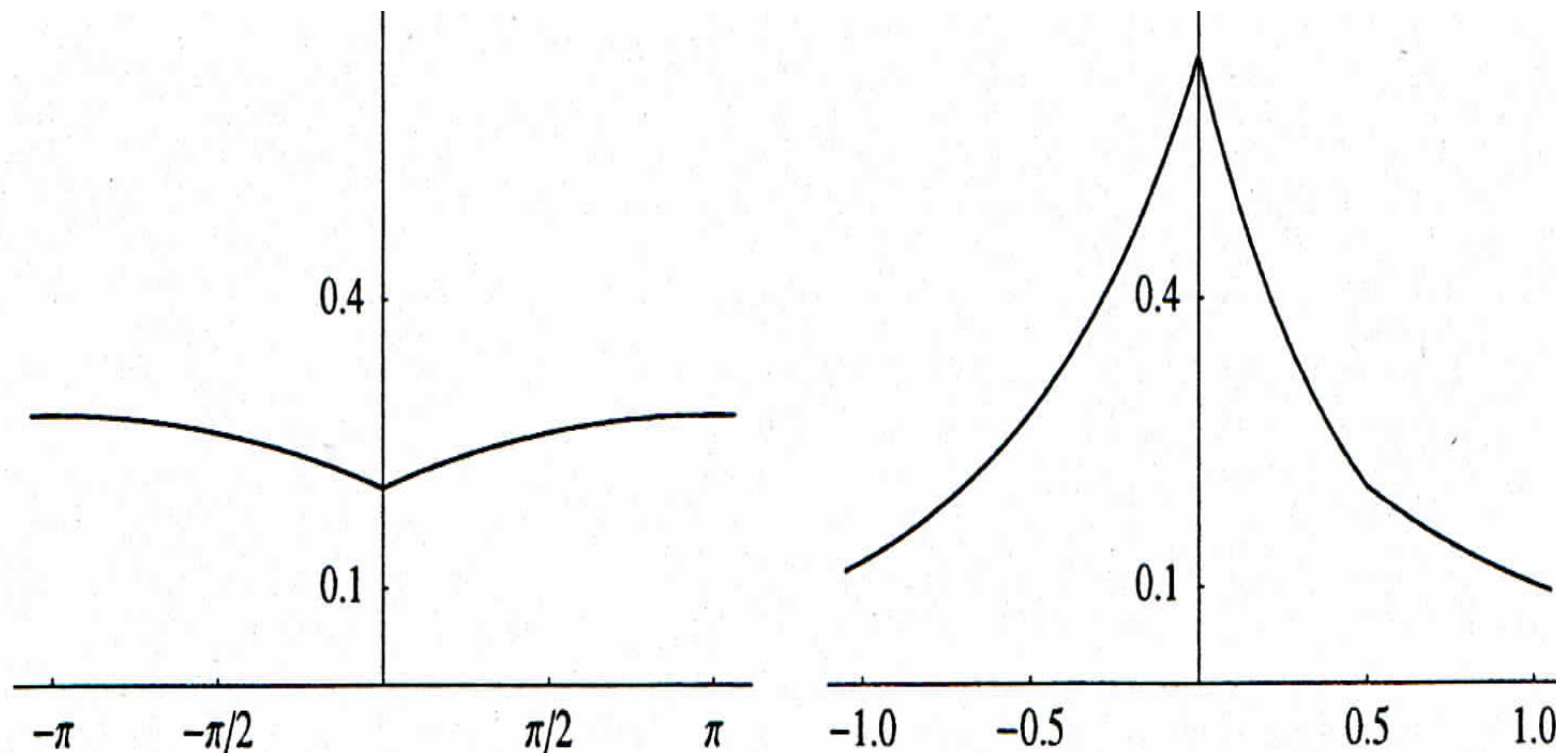
**Fig. 7.2.** The exact ground-state wave function of the helium atom with one electron fixed at a position  $0.5a_0$  away from the nucleus. The wave function is plotted (in atomic units) in a plane that contains the nucleus and the fixed electron, the positions of which are indicated by vertical bars.

# Dziura korelacyjna dla atomu helu.



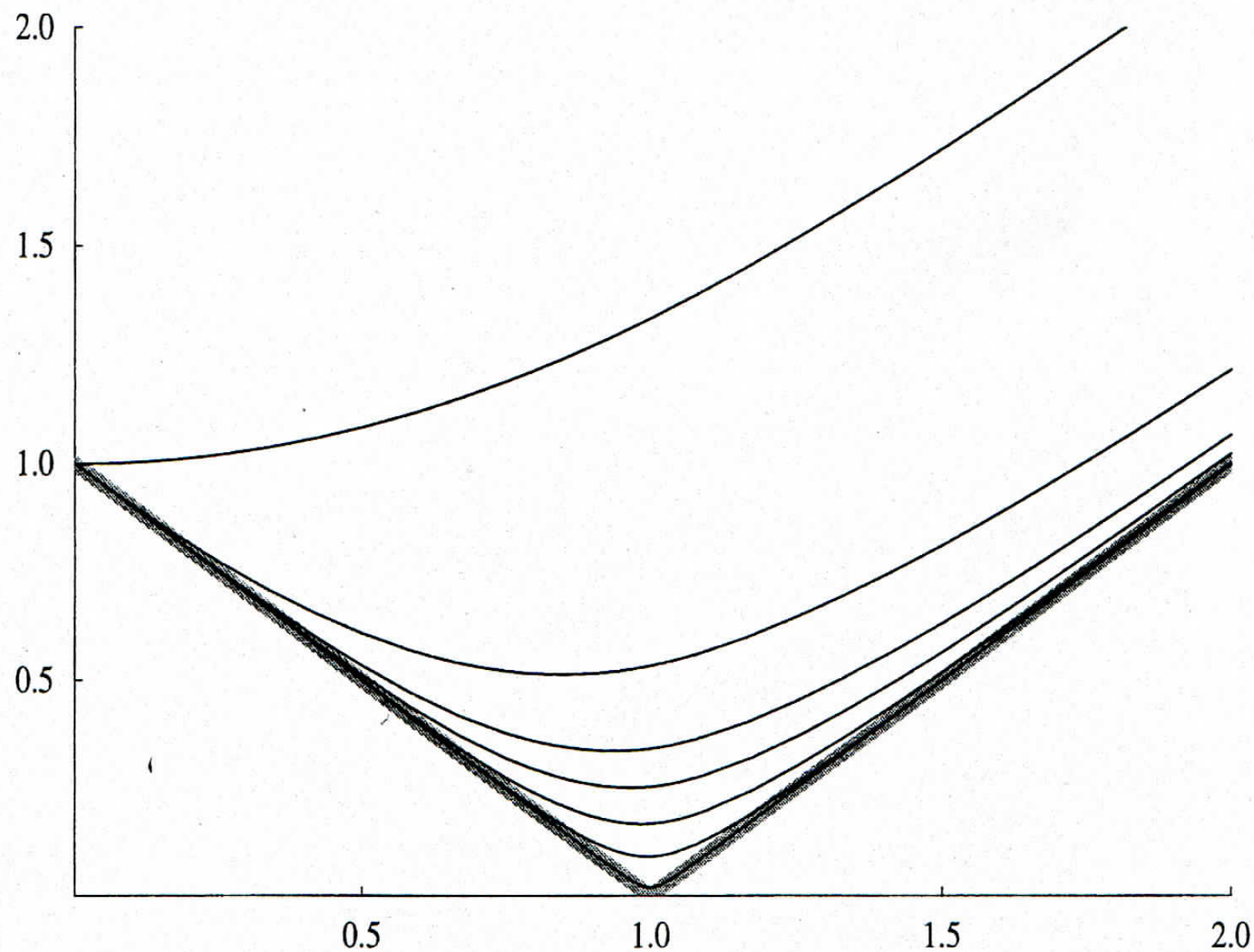
**Fig. 7.3.** The Coulomb hole in the ground-state helium atom. The plotted function represents the difference between the exact wave function and the Hartree-Fock wave function in a plane that contains the nucleus and the fixed electron, the positions of which are indicated by vertical bars (atomic units).

## Ostrze międzyelektronowe i jądrowe dla atomu helu.



**Fig. 7.5.** The electronic and nuclear cusps of the ground-state helium atom with one electron fixed at a position  $0.5a_0$  from the nucleus (atomic units). On the left, the wave function is plotted on a circle of radius  $0.5a_0$  centred at the nucleus; on the right, the wave function is plotted along the axis through the nucleus and the fixed electron.

# Rozwinięcie funkcji $r_{12}$ (model dziury korelacyjnej) w szereg iloczynów funkcji kątowych aż do momentu pędu $L$



**Fig. 7.7.** Partial-wave expansions of  $r_{12}$  in  $r_1, r_2$  and  $\theta_{12}$  for  $r_2 = 1$  and  $\theta_{12} = 0$ . The orders of the expansions are  $L = 0, 1, 2, 3, 5, 10$  and  $50$ . The exact function  $r_{12}$  is represented by a thick grey line.

# Najważniejsze bazy funkcji jawnie skorelowanych to:

Baza Hylleraasa (He, Li):

$$\Phi_k = r_1^n r_2^l r_{12}^m e^{-\alpha r_1 - \beta r_2}$$

$$\Phi_k = \phi(r_1) \phi'(r_2) r_{12}^m \quad \text{czyli } f(r_{12}) = r_{12}^m$$

Baza Kołosa-Wolniewiczza (H<sub>2</sub>):

$$\Phi_k = r_{1a}^i r_{2a}^l r_{1b}^{i'} r_{2b}^{l'} r_{12}^n e^{-\alpha r_{1a} - \beta r_{2a} - \alpha' r_{1b} - \beta' r_{2b}}$$

$$\Phi_k = \phi(\vec{r}_1) \phi'(\vec{r}_2) r_{12}^m \quad \text{czyli } f(r_{12}) = r_{12}^m$$

Baza geminali Slatera (He, H<sub>2</sub><sup>+</sup>):

$$\Phi_k = e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_{12}}$$

$$\Phi_k = \phi(r_1) \phi'(r_2) e^{-\gamma r_{12}} \quad \text{czyli } f(r_{12}) = e^{-\gamma r_{12}}$$

Baza geminali Gaussa

$$\Phi_k = e^{-\alpha r_{1a}^2 - \beta r_{2a}^2 - \alpha' r_{1b}^2 - \beta' r_{2b}^2 - \gamma r_{12}^2}$$

$$\Phi_k = \phi(\vec{r}_1) \phi'(\vec{r}_2) e^{-\gamma r_{12}^2} \quad \text{czyli } f(r_{12}) = e^{-\gamma r_{12}^2}$$

Baza geminali Gaussa nie spełnia warunku ostrza ale też daje bardzo dokładne wyniki (również dla wielu elektronów - np. metoda F12-CCSD).

## Metoda rozwinięcia orbitalnego

Najprostsza metodą uwzględnienia korelacji elektronowej jest włączenie więcej niż jednego wyznacznika w rozwinięciu funkcji falowej.

Na przykład dla  $H_2$ , dwukonfiguracyjna funkcja falowa

$$\Psi = c_1|\psi_1\alpha \psi_1\beta| + c_2|\psi_2\alpha \psi_2\beta|,$$

gdzie  $\psi_1$  to orbital  $\sigma_g$  a  $\psi_2$  to orbital  $\sigma_u$ , uwzględnia korelacje “left-right” i dobrze opisuje dysocjację (energia jest ekstensywna - „size-consistent”).

Jeśli

$$\psi_1 = (1s_a + 1s_b)/\sqrt{2} \quad \text{i} \quad \psi_2 = (1s_a - 1s_b)/\sqrt{2}$$

to  $\Psi$  jest szczególnym przypadkiem funkcji teorii wiązań walencyjnych (VB).

Jeśli orbitale  $\psi_1$  i  $\psi_2$  zoptymalizujemy tak aby zminimalizować energię

$$E = \int \Psi \hat{H} \Psi d\tau$$

to otrzymamy metodę **wielokonfiguracyjnego SCF** czyli **MCSCF**.

Dzisiaj możemy stosować metodę MCSCF optymalizując setki orbitali rozwijając przy tym  $\Psi$  na miliony wyznaczników (metoda CASSCF).