

Notatki do wykładu XII

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 losowe są skorelowane.

Korelacja elektronowa, atom helu

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

Definicja energii korelacji: $E_{\text{kor}} = E_{\text{HF}} - E_{\text{dok}}$,

gdzie E_{dok} oznacza dokładne rozwiązanie równania Schrödingera.

Dla atomu helu efekt korelacji elektronowej 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%
F ₂	-1.37	1.68	-182%

W molekułach liniowych mamy następujące rodzaje korelacji:

- korelacja kątowa
- korelacja radialna (in-out)
- korelacja "left-right" ("lewy-prawy")

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

Metoda RHF nie jest konsystentna rozmiarowo

Metoda obliczeniowa jest konsystentna 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 konsystentna rozmiarowo

Zalety metody Hartre-Focka

Mimo wspomnianych wcześniej wad metoda HF ma szereg zalet, takich jak:

- Prostota obliczeń. Czas konwencjonalnych obliczeń skaluje się jak M^4 , ale liniowe skalowanie jest możliwe (M -liczba orbitali).
- 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)
 - stałe siłowe
 - energie reakcji, których substraty i produkty są zamkniętopowłokowe

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)

Przykłady metod *ab initio* uwzględniających korelację elektronową

- Funkcje falowe jawnie skorelowane - zależą jawnie od odległości międzyelektronowych

$$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

- Metoda rozwinięcia orbitalnego.

Funkcje falowe w postaci kombinacji liniowej wielu wyznaczników. Konstrukcja wyznaczników ze spinorbitali obsadzonych w stanie podstawowym i spinorbitali niezajętych (wirtualnych) Metody:

- CI (metoda oddziaływania konfiguracji): CISD, CISDT, CISDTQ, FCI
 - MCSCF (wielokonfiguracyjna metoda SCF)
 - Coupled Cluster (sprzężonych klastrów): CCSD, CCSDT itd.
- metody rachunku zaburzeń: MP2, MP4

Przykłady funkcji jawnie skorelowanych:

Funkcje Hylleraasa (He, Li): $\Phi_k = r_1^n r_2^l r_{12}^m e^{-\alpha r_1 - \beta r_2}$

Funkcje Kołosa-Wolniewicza (H₂): $\Phi_k = r_{1a}^i r_{2a}^l r_{1b}^{i'} r_{2b}^{l'} r_{12}^n e^{-\alpha r_{1a} - \beta r_{2a} - \alpha' r_{1b} - \beta' r_{2b}}$

Energia wiązania D_e uzyskana dla H₂ dowolną metodą wariacyjną:

$$D_e \leq D_e^{ex}, \text{ gdzie } D_e^{ex} \text{ - dokładna wartość energii wiązania}$$

W 1964 Kołos i Wolniewicz uzyskali dla H₂ $D_0 = 4,7474 \text{ eV} = 36117,3 \text{ cm}^{-1}$

Uzyskany w 1960 przez Herzberga (Nobel 1971) i Monfilsa z bardzo dokładnych pomiarów spektroskopowych wynik dla H₂ $D_0 = 36113,6 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$

Niezgodność z zasadą wariacyjną ?!

1968 - Kołos i Wolniewicz dla H₂ $D_0 = 36117,4 \text{ cm}^{-1}$

(lepszy wynik teoretyczny większy od mniej dokładnego - zgodnie z zasadą wariacyjną!)

1970 Herzberg $D_0 = 36118,3 \text{ cm}^{-1}$ (wynik eksperymentalny z r. 1960 był błędny)

**Przykłady metod, w których funkcje falowe mają postać kombinacji
liniowej wielu wyznaczników:**

$\{\varphi_i\}, i = 1, \dots, m$ - spinorbitale, zajęte w stanie podstawowym od $i=1$ do $i = h$ ($\varepsilon_h = \varepsilon_{HOMO}$), niezajęte (wirtualne) dla $i > h$. Na przykład, niech $h=10$

$$\Phi_0(1, 2, \dots, 10) = \frac{1}{\sqrt{10!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(10) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(10) \\ \varphi_3(1) & \varphi_3(2) & \dots & \varphi_3(10) \\ \varphi_4(1) & \varphi_4(2) & \dots & \varphi_4(10) \\ \varphi_5(1) & \varphi_5(2) & \dots & \varphi_5(10) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{10}(1) & \varphi_{10}(2) & \dots & \varphi_{10}(10) \end{vmatrix} \quad (1)$$

Wyznaczniki jednokrotnie wzbudzone (jeden wirtualny spinorbital zamiast jednego zajętego, np. 11 zamiast 2)

$$\Phi(1, 2, \dots, 10) = \frac{1}{\sqrt{10!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(10) \\ \varphi_{11}(1) & \varphi_{11}(2) & \dots & \varphi_{11}(10) \\ \varphi_3(1) & \varphi_3(2) & \dots & \varphi_3(10) \\ \varphi_4(1) & \varphi_4(2) & \dots & \varphi_4(10) \\ \varphi_5(1) & \varphi_5(2) & \dots & \varphi_5(10) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{10}(1) & \varphi_{10}(2) & \dots & \varphi_{10}(10) \end{vmatrix} \quad (2)$$

Wyznaczniki dwukrotnie wzbudzone (dwa wirtualne spinorbitale zamiast dwóch zajętych, np. 11 i 12 zamiast 5 i 10)

$$\Phi(1, 2, \dots, 10) = \frac{1}{\sqrt{10!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(10) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(10) \\ \varphi_3(1) & \varphi_3(2) & \dots & \varphi_3(10) \\ \varphi_4(1) & \varphi_4(2) & \dots & \varphi_4(10) \\ \varphi_{11}(1) & \varphi_{11}(2) & \dots & \varphi_{11}(10) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{12}(1) & \varphi_{12}(2) & \dots & \varphi_{12}(10) \end{vmatrix} \quad (3)$$

Wyznaczniki trójrotnie wzbudzone ...

Metody oddziaływania konfiguracji (CI).

CISD - funkcja falowa to kombinacja liniowa wyznacznika Φ_0 i wyznaczników jednokrotnie (S-single) i dwukrotnie (D-double) wzbudzonych

CIS - nie daje energii korelacji (tw. Brillouina), ale dość dobre energie wzbudzeń elektronowych

CISDT (T-triple, trójrotnie wzbudzone), CISDTQ, (Q-quadruple, czterokrotnie wzbudzone) itd. coraz bardziej dokładne i coraz bardziej czaso-(i koszt)ochłonne

FCI -full configuration interaction (wszystkie wyznaczniki, jakie można zbudować dla n elektronów stosując m spinorbitali)

W metodach CI - funkcja falowa to kombinacja liniowa wyznaczników zbudowanych ze spinorbitali, które nie ulegają zmianie w czasie obliczeń. Poszukiwane są współczynniki (liczby), przez które mnożone są wyznaczniki zbudowane z (cały czas takich samych) spinorbitali.

Metoda MCSCF - Metoda wielokonfiguracyjnego SCF

Funkcja falowa to kombinacja liniowa wyznaczników zbudowanych ze spinorbitali, które są reoptymalizowane w czasie obliczeń (zgodnie z zasadą wariacyjną)

Metody teorii sprzężonych klasterów - metody CC (Coupled Cluster)

CCSD, CCSDT, CCSDTQ

Funkcje falowe konstruowane z wyznaczników, ale w inny sposób niż w metodach CI. Metody CC nie są metodami wariacyjnymi.

Energia korelacji obliczona metodami CC w poprawny sposób (liniowo) zależy od liczby atomów np. w kryształce albo polimerze.

Nie jest tak dla energii korelacji obliczonej metodami CI innymi niż FCI!

Metody CC są konsystentne rozmiarowo (size-consistent)

$$E_{AB} = E_A + E_B,$$

gdy odległość między A i B staje się tak duża, że wzajemne oddziaływanie A i B jest zaniedbywalne.

Wpływ bazy na dokładność obliczeń

Wynik obliczeń (zarówno na poziomie HF, jak i z uwzględnieniem korelacji) jest tym lepszy, im większa i lepszej jakości jest baza, użyta do przybliżenia orbitali atomowych.

Przy obliczaniu energii korelacji bardzo ważna jest obecność w bazie funkcji, odpowiadających wyższym wartościom l .

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

Bazy Dunninga - przypomnienie

Bazy niesystematycznie korelacyjne (bazy Dunninga) cc-pVXZ i aug-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 $5s4p3d2f1g$.

Ekstrapolacje CBS

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**.

Rachunek zaburzeń

NIE są znane rozwiązania równania:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (4)$$

Znane są (ściśle) rozwiązania równania:

$$\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (5)$$

przy czym

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}' \quad (6)$$

$\lambda\hat{H}'$ - zaburzenie musi być małe

λ - pomocniczy parametr

Rachunek zaburzeń Rayleigha-Schrödingera

Jak znaleźć przybliżone rozwiązania równania (4)?

Rozwiniecie nieznanych dokładnych rozwiązań ψ_n i E_n w szereg potęg λ

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots \quad (7)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (8)$$

Podstawienie rozwinięć (7) i (8) do równania (4):

$$\sum_i \lambda^i (\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}')\psi_n^{(i)} = \sum_{ij} \lambda^{i+j} E_n^{(j)}\psi_n^{(i)} \quad (9)$$

λ - dowolne

Równanie (9) spełnione, jeśli współczynniki przy λ^i równe dla dowolnego i .

Aby równe były współczynniki przy λ^0 musi być:

$$\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (10)$$

(identyczne z równ. (5), a więc spełnione)

Analogicznie, ze względu na warunki równości współczynników przy $\lambda^1, \lambda^2, \dots$ muszą być spełnione równania:

$$\hat{H}^0 \psi_n^{(1)} + \hat{H}' \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \quad (11)$$

$$\hat{H}^0 \psi_n^{(2)} + \hat{H}' \psi_n^{(1)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \quad (12)$$

.....

Po pomnożeniu równania sprzężonego do (10) przez $\psi_n^{(1)}$ i scałkowaniu otrzymuje się:

$$\int \psi_n^{(1)} \hat{H}^0 \psi_n^{(0)*} d\tau = E_n^{(0)} \int \psi_n^{(1)} \psi_n^{(0)*} d\tau \quad (13)$$

Po pomnożeniu równania (11) przez $\psi_n^{(0)*}$ i scałkowaniu otrzymuje się:

$$\int \psi_n^{(0)*} \hat{H}^0 \psi_n^{(1)} d\tau + \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau = E_n^{(0)} \int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} d\tau + E_n^{(1)} \int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(0)} d\tau \quad (14)$$

Po odjęciu stronami równań (13) i (14) i skorzystaniu z tego, że operator \hat{H}^0 jest hermitowski ($\int \psi_n^{(1)} \hat{H}^0 \psi_n^{(0)*} d\tau = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}^0 \psi_n^{(1)} d\tau$) otrzymuje się:

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (15)$$

Pierwsza poprawka do energii to wartość średnia operatora zaburzenia obliczona dla funkcji falowej układu niezaburzonego.

Wykorzystując możliwość przedstawienia pierwszej poprawki do funkcji falowej $\psi_n^{(1)}$ w postaci kombinacji liniowej funkcji falowych dla układu niezaburzonego $\psi_k^{(0)}$ oraz równania (11) i (10), można otrzymać wyrażenie na pierwszą poprawkę do funkcji:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{\int \psi_k^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} \quad (16)$$

Pomnożenie równania sprzężonego do (10) przez $\psi_n^{(2)}$ i scałkowanie, pomnożenie równania (12) przez $\psi_n^{(0)*}$ i scałkowanie, a następnie odjęcie stronami otrzymanych równań prowadzi do wyrażenia na drugą poprawkę do energii:

$$E_n^{(2)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(1)} d\tau \quad (17)$$

Szczegóły wyprowadzeń (dla chętnych) \rightarrow W. Kołos, J.Sadlej *Atom i cząsteczka* (Uzupełnienia)

W metodzie MP2 (Møllera-Plesseta) operator dla układu niezaburzonego \hat{H}^0

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^N \hat{F}(i) \quad (18)$$

jest sumą operatorów Focka, $\hat{F}(i)$, dla wszystkich (N) elektronów

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 \quad (19)$$