

METODY  
POSTHARTREE-FOCKOWSKIE

Monika Musiał

Jednym z ważniejszych zadań chemii kwantowej jest opracowywanie nowych metod obliczeniowych umożliwiających bardzo dokładne wyznaczenie energii korelacji gdyż obliczenia jakie się często przeprowadza przy użyciu metody Hartree-Focka (HF) obarczone są błędem spowodowanym tym, iż zakłada się, że każdy elektron porusza się w uśrednionym (a nie w aktualnym) polu pochodzącym od pozostałych elektronów. Dopuszcza się więc sytuacje, w której elektrony o spinach antyrównoległych mogą znajdować się blisko siebie. Ten błąd liczbowo ujmuje **energia korelacji**, która jest różnicą między energią dokładną (w przybliżeniu nierelatywistycznym) a energią Hartree-Focka:

$$E_{\text{korelacji}} = E_{\text{dokładna}} - E_{\text{HF}}$$

Stanowi ona niewielką część całkowitej energii układu kwantowochemicznego i z reguły jej wartość nie przekracza 1% całkowitej energii ale w sytuacjach interesujących chemika jej obliczanie ma ogromne znaczenie np. przy wyznaczaniu:

- energii dysocjacji
- energii stanów przejściowych
- własności molekularnych, takich jak częstości harmoniczne a także optymalne geometrie
- własności elektryczne
- oraz wielu innych sytuacjach

Można więc powiedzieć, iż energia korelacji jest miarą niedoskonałości przybliżenia jednoelektronowego (modelu cząstek niezależnych) gdyż w rzeczywistości z powodu kulombowskiego odpychania elektrony nie poruszają się niezależnie i stan każdego z nich zależy od aktualnego a nie uśrednionego położenia wszystkich pozostałych elektronów. Mówimy wówczas, iż ruchy elektronów w układzie wieloelektronowym są skorelowane.

# METODY KWANTOWOCHEMICZNE

## Wave Function Theory WFT

metody oparte na  
funkcji falowej



metody *ab initio*



Hartree-Fock



Metoda oddziaływania konfiguracji (CI)

Rachunek zaburzeń Moellera-Plesseta (MPn)

Metoda sprzężonych klasterów (CC)

## Density Functional Theory DFT

metody oparte na  
gęstości elektronowej

metody półempiryczne

# Metody obliczeniowe oparte na funkcji falowej – $\Psi$

Równanie Schrödingera:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Komplet informacji znajdujemy poprzez  
znajomość funkcji falowej

# Strategia obliczeniowa w metodach kwantowochemicznych

## 1. Wyznaczanie (spin)orbitali molekularnych

Metoda Hartree-Focka

$E_{\text{HF}} \sim 99\%$  energii całkowitej molekuly

## 2. Wyznaczanie korelacji elektronowej

Oddziaływanie konfiguracji

Rachunek zburzeń

Sprężone klastery

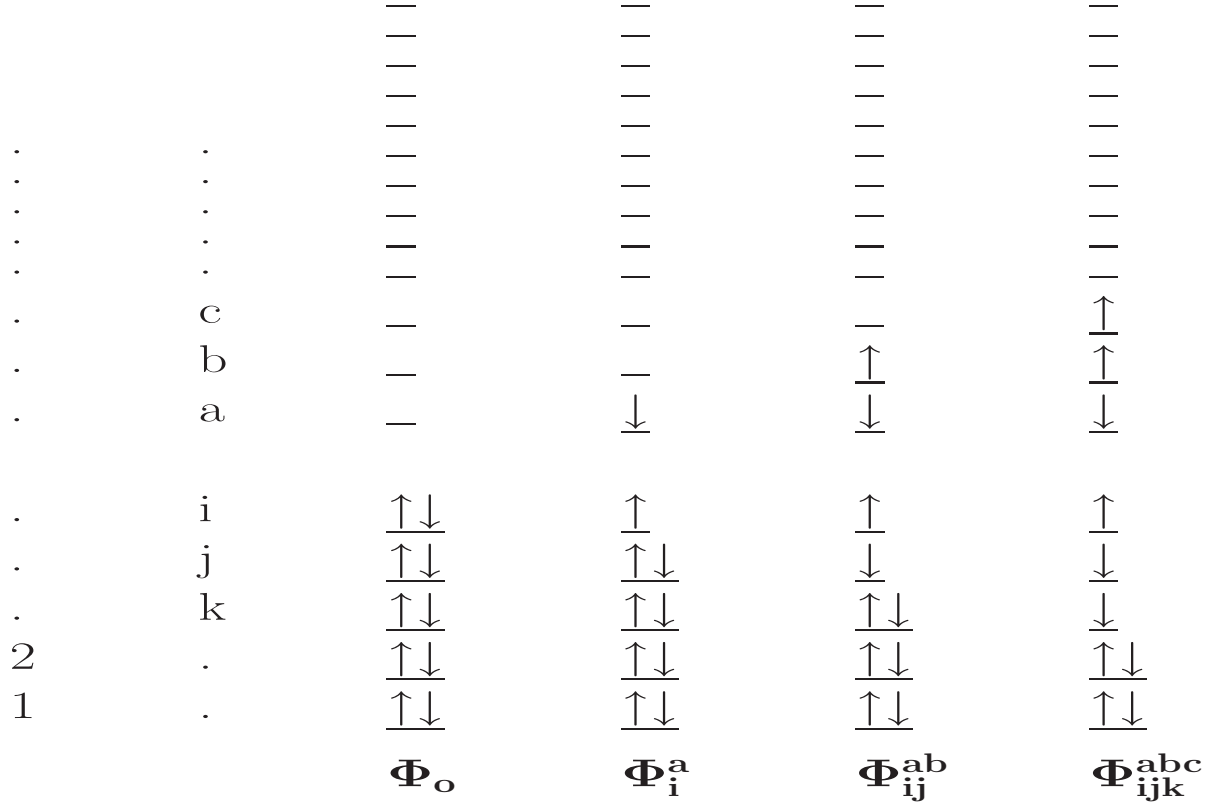
# Energia korelacji

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Rozwijamy funkcję falową  $\Psi$  na konfiguracje wzbudzone:

$$\begin{aligned}\Psi &= \Phi_0 + \sum_{ai} c_i^a \Phi_i^a \\ &+ \sum_{abij, a>b, i>j} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \\ &+ \sum_{abcijk, a>b>c, i>j>k} c_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} \\ &+ \dots\end{aligned}$$





## Współczynniki rozwinięcia znajdziemy:

1. stosując rachunek zaburzeń  $\longrightarrow$  poprawki Moellera-Plesseta: MP2, MP3, ...

2. stosując rozwinięcie liniowe na konfiguracje wzbudzone

$$\Psi = (1 + \hat{C})\Phi_0$$

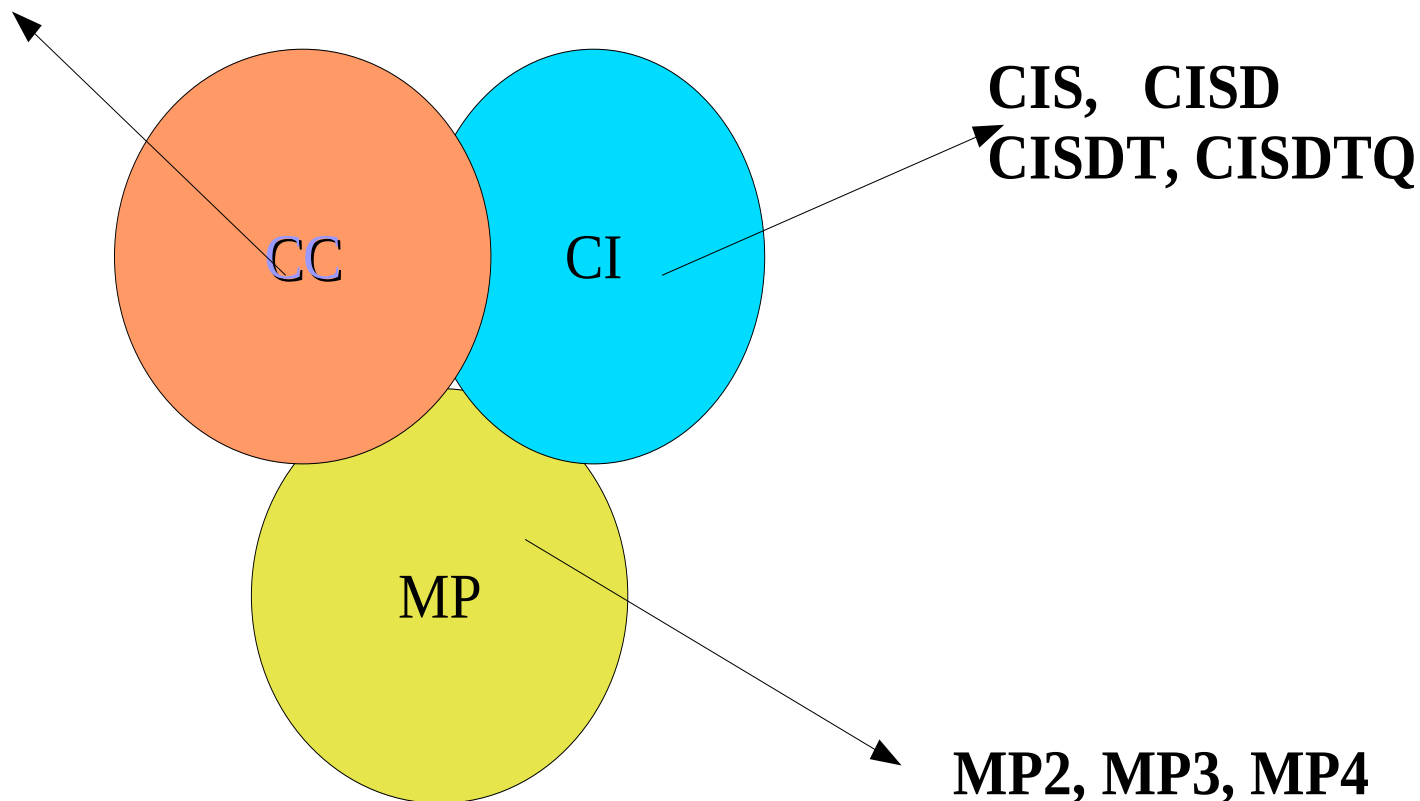
metoda oddziaływania konfiguracji (CI)

3. stosując rozwinięcie wykładnicze

$$\Psi = \exp(\hat{T})\Phi_0$$

metoda sprzężonych klasterów (CC)

**CCD, CCSD, CCSDT  
CCSDTQ, CCSDTQP  
LCCD, LCCSD, QCISD**



S - Singles, D - Doubles, T - Triples, ...  
L-Linear

# METODA MIESZANIA KONFIGURACJI

Configuration Interaction (CI)

(ujęcie wyznacznikowe)

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$$

W metodzie mieszania konfiguracji wariacyjna funkcja falowa, jest liniową kombinacją wyznaczników Slatera:

$$\Psi_i = \sum_{r=0}^K c_{ri}\Phi_r$$

lub

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

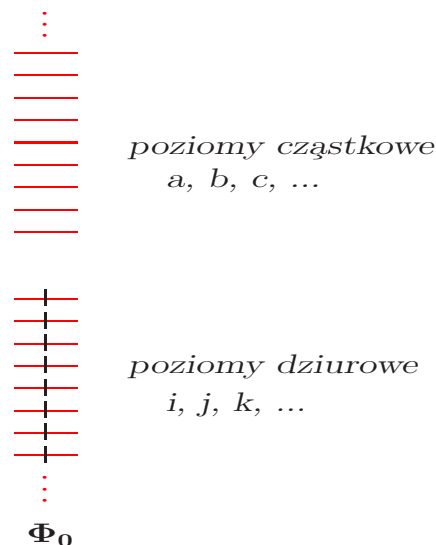
$$\Psi = c_0\Phi_0 + \sum_{ia} c_i^a\Phi_i^a + \sum_{ijab, i>j, a>b} c_{ij}^{ab}\Phi_{ij}^{ab} + \dots$$

Funkcje  $\Phi_r$  ( $\Phi_{ij..}^{ab..}$ ) są w ogólnym przypadku wyznacznikami wzbudzonymi (otrzymanymi przez przeniesienie jednego lub więcej elektronów z poziomu zajętego w funkcji referencyjnej na poziomy wirtualne – na wszystkie możliwe sposoby).

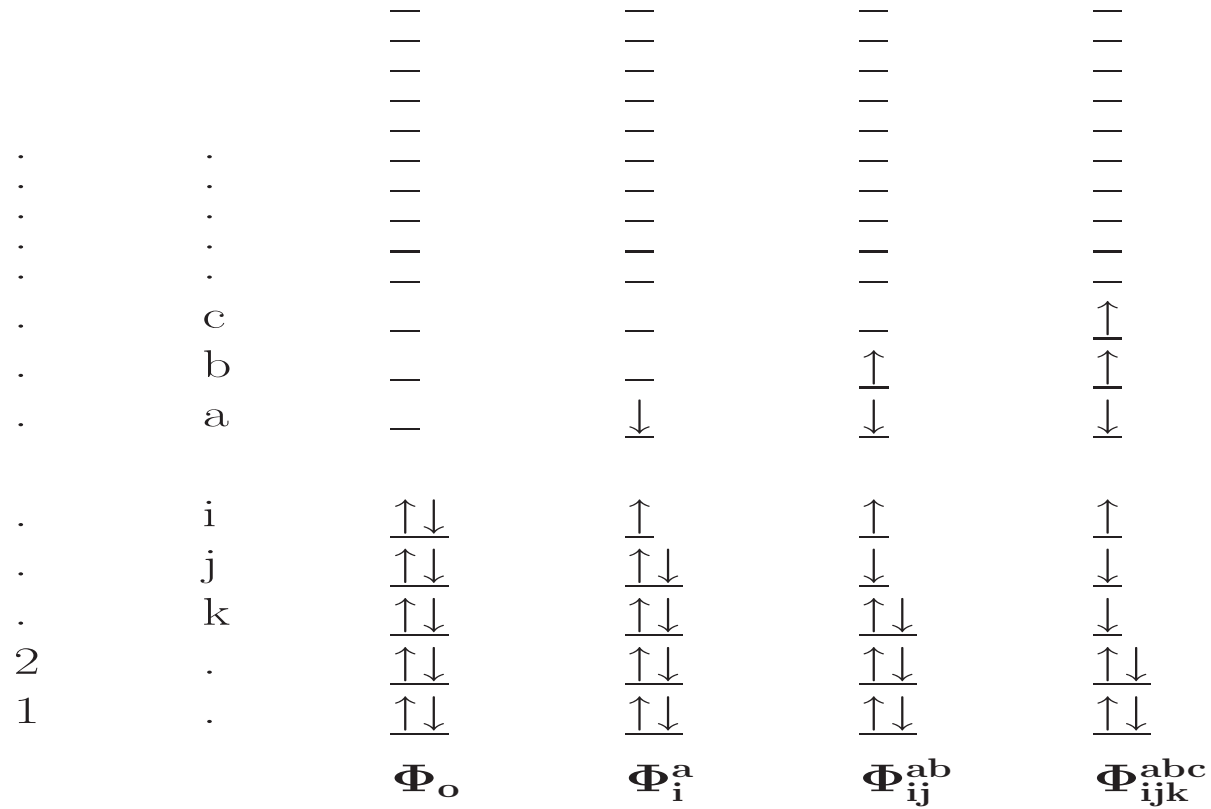
Wzbudzenia jednokrotne: *S* (*Singles*), wzbudzenia dwukrotne: *D* (*Doubles*), wzbudzenia trzykrotne: *T* (*Triples*), *etc.*

Poziomami cząstkowymi lub cząstkami będziemy nazywali poziomy jednoelektronowe niezajęte w funkcji referencyjnej  $\Phi_0$  a **poziomami dziurowymi lub dziurami** – poziomy zajęte w stanie  $\Phi_0$ .

Podział poziomów jednoelektronowych na cząstki i dziury obrazuje poniższy rysunek:



Rolę próżni Fermiego w tym ujęciu pełni funkcja  $\Phi_0$ , w której jest obsadzonych  $N$  pierwszych poziomów.



Funkcje  $\Phi_r$  są ortonormalne, tzn.

$$\langle \Phi_r | \Phi_s \rangle = \delta_{rs}$$

Uwzględnienie w powyższych rozwinięciach wszystkich możliwych konfiguracji definiuje metodę **FCI (Full Configuration Interaction)**.

Liczba  $K$  wszystkich wyznaczników dla  $N$  elektronów i  $M$  funkcji bazowych określona jest wyrażeniem

$$K = \binom{2M}{N} = \frac{(2M)!}{N!(2M-N)!}$$

dlatego, iż zagadnienie zostało sformułowane dla  $M$  funkcji bazowych to liczba wszystkich spinorbitali (zajętych i wirtualnych) wynosi  $2M$ .



## Dwa przykłady:

- cząsteczka benzenu  $C_6H_6$  : 42 elektrony  
baza DZP: 120 funkcji

$$K = \binom{240}{42} = \frac{240!}{42!198!} \approx 1.4 \cdot 10^{51}$$

- jon  $CH^+$  : 6 elektronów  
baza DZ: 12 funkcji

$$K = \binom{24}{6} = \frac{24!}{6!18!} = 134596$$

Liczba wyznaczników w rozwinięciu funkcji falowej zmniejsza się po uwzględnieniu spinu elektronu.

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$$
$$\Psi_i = \sum_{r=0}^K c_{ri}\Phi_r$$

Metoda wariacyjna z liniowymi parametrami wariacyjnymi (**metoda Ritz**)

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{E}$$

gdzie **H** jest tzw. **macierzą CI** o elementach

$$H_{rs} = \langle \Phi_r | \hat{H} | \Phi_s \rangle$$

a **C** i **E** są, odpowiednio, macierzami współczynników rozwinięcia i wartości własnych.

Poszukiwanie rozwiązań w metodzie CI sprowadza się do diagonalizacji macierzy energii **H** przy pomocy macierzy **C**:

$$\mathbf{C}^T\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E}$$

## Spin w metodzie CI

Każda funkcja falowa jest funkcją własną operatora  $\hat{S}_z$ :

$$\hat{S}_z \Psi_i = S_z \hbar \Psi_i$$

a każda poprawna powinna być także funkcją własną operatora  $\hat{S}^2$ :

$$\hat{S}^2 \Psi_i = S(S + 1) \hbar^2 \Psi_i \quad (*)$$

Wartość tego wektora wynosi:

$$S = \sqrt{S(S + 1)} \hbar$$

Jeżeli równość (\*) jest spełniona to mówimy, że funkcja  $\Psi_i$  jest **spinowo zaadaptowana** i jest to funkcja np. singletowa ( $S=0$ ), dubletowa ( $S=\frac{1}{2}$ ), trypletowa ( $S=1$ ), etc..

Ogólnie multipletowość funkcji falowej określa wartość  $(2S+1)$ .

Relacja pomiędzy wartościami liczby kwantowej  $S$  i  $S_z$  jest identyczna jak w atomie tzn.

$$S_z \in \{S, S - 1, \dots, -S\}$$

Ważną relacją, wynikającą z niezależności hamiltonianu od spinu, są równości:

$$\begin{aligned}\langle \Phi_q^S | \hat{H} | \Phi_r^{S'} \rangle &= \langle \Phi_q | \hat{H} | \Phi_r \rangle \delta_{\mathbf{S}\mathbf{S}'} \\ \langle \Phi_q^{S_z} | \hat{H} | \Phi_r^{S'_z} \rangle &= \langle \Phi_q | \hat{H} | \Phi_r \rangle \delta_{\mathbf{S}_z \mathbf{S}'_z}\end{aligned}$$

gdzie  $\Phi^S$  oraz  $\Phi^{S_z}$  są funkcjami własnymi operatorów  $\hat{S}$  i  $\hat{S}_z$ , odpowiednio. Zauważmy, że jedna wartość  $S_z$  może odnosić się do kilku wartości liczby  $S$ .

$$\Psi(\mathbf{S}, \mathbf{S}_z) = c_0 \Phi_0(\mathbf{S}, \mathbf{S}_z) + \sum_{ia} c_i^a \Phi_i^a(\mathbf{S}, \mathbf{S}_z) +$$

$$\sum_{ijab, i>j, a>b} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}(\mathbf{S}, \mathbf{S}_z) + \dots$$

Tak więc mamy funkcje falowe:

- **singletowe:**

$$\Psi(S = 0, S_z = 0)$$

- **trypletowe:**

$$\Psi(S = 1, S_z = 1),$$

$$\Psi(S = 1, S_z = 0),$$

$$\Psi(S = 1, S_z = -1)$$

- **kwintetowe:**

$$\Psi(S = 2, S_z = 2),$$

$$\Psi(S = 2, S_z = 1),$$

$$\Psi(S = 2, S_z = 0),$$

$$\Psi(S = 2, S_z = -1),$$

$$\Psi(S = 2, S_z = -2)$$

- **etc.**

Z powyższych warunków wynika, że **macierz CI** powinniśmy konstruować z funkcji odpowiadających tej samej wartości własnej operatorów  $\hat{S}_z$  i  $\hat{S}$ . Pierwszy przypadek da się łatwo zrealizować, ponieważ natychmiast rozpoznajemy jakiej wartości własnej operatora  $\hat{S}_z$  odpowiada wyznacznik o  $k$  elektronach ze spinem  $\alpha$  i  $l$  elektronach ze spinem  $\beta$

$$\hat{S}_z \Phi(k\alpha, l\beta) = \frac{k-l}{2} \hbar \Phi(k\alpha, l\beta)$$

Liczba wyznaczników dla dowolnego podziału elektronów pomiędzy spiny  $\alpha$  i  $\beta$ :

$$\hat{K}(k\alpha, l\beta) = \binom{M}{k} \binom{M}{l}$$

Założmy, że mamy w układzie sześć elektronów i 12 funkcji bazowych, zatem mamy stany: septetowe, ( $S=3$ ), kwintetowe, ( $S=2$ ), trypletowe, ( $S=1$ ) i singletowe ( $S=0$ ).

Dopuszczalne wartości liczby  $S_z$  wynikają z dobrze znanych reguł:

$S=3$	$S_z =$	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>-1</b>	<b>-2</b>	<b>-3</b>
$S=2$	$S_z =$		<b>2</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>-1</b>	<b>-2</b>	
$S=1$	$S_z =$			<b>1</b>	<b>0</b>	<b>-1</b>		
$S=0$	$S_z =$				<b>0</b>			



Liczby konfiguracji dla poszczególnych wartości liczb kwantowych dla kwadratu spinu i jego składowej zetowej (dla  $N=6$  i  $M=12$ ) podaje poniższa tabela:

$S_z$	3	2	1	0	-1	-2	-3
$S=3$	924	924	924	924	924	924	924
$S=2$		8580	8580	8580	8580	8580	
$S=1$			23166	23166	23166		
$S=0$				15730			

---


$$924 + 9504 + 32670 + 48400 + 32670 + 9504 + 924 = 134596$$

W większości przypadków konfiguracje  $\Phi_r$  nie są funkcjami własnymi operatora  $\hat{S}^2$ . Możemy jednak utworzyć takie kombinacje liniowe  $\Phi'_s$  funkcji  $\Phi_r$ , które będą funkcjami własnymi operatora  $\hat{S}^2$ . Proces ten nazywa się **adaptacją spinową**, a konfiguracje  $\Phi'_s$  o tej własności — spinowo zaadaptowanymi. Jeżeli więc założymy, że funkcję  $\Psi$ , rozwijamy nie na funkcje  $\Phi_r$  lecz na funkcje spinowo zaadaptowane  $\Phi'_s$ , to liczbę konfiguracji ograniczymy do tych funkcji, które odpowiadają tym samym wartościom własnym operatorów  $\hat{S}_z$  i  $\hat{S}^2$ . Ogólnie biorąc dane są one **wzorem Wignera-Paldusa**.

## Liczba stanów elektronowych o spinie $S$ i multipletowości $2S+1$

( $N$  = liczba elektronów,  $M$  liczba wszystkich orbitali)

$$K = \frac{2S + 1}{M + 1} \binom{M + 1}{\frac{N}{2} - S} \binom{M + 1}{M - S - \frac{N}{2}}$$

## Adaptacja spinowa

Funkcja falowa powinna być funkcją własną operatora składowej zetowej wypadkowego spinu i operatora kwadratu wypadkowego spinu w cząsteczce.

$$\begin{aligned}\hat{S}_z \Psi_i &= S_z \hbar \Psi_i \\ \hat{S}^2 \Psi_i &= S(S+1) \hbar^2 \Psi_i\end{aligned}$$

a poszczególne składowe otrzymujemy przez ich zsumowanie po wszystkich elektronach w układzie:

$$\begin{aligned}\hat{S}_x &= \sum_i \hat{s}_x(i) \\ \hat{S}_y &= \sum_i \hat{s}_y(i) \\ \hat{S}_z &= \sum_i \hat{s}_z(i) \\ \hat{S}^2 &= \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2\end{aligned}$$

Działania operatorów spinu na funkcje spinowe pojedynczego elektronu:

$$\hat{s}_x \alpha = \frac{\hbar}{2} \beta$$

$$\hat{s}_x \beta = \frac{\hbar}{2} \alpha$$

$$\hat{s}_y \alpha = -\frac{i\hbar}{2} \beta$$

$$\hat{s}_y \beta = \frac{i\hbar}{2} \alpha$$

$$\hat{s}_z \alpha = \frac{\hbar}{2} \alpha$$

$$\hat{s}_z \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta$$

Dla zilustrowania wzajemnych relacji pomiędzy konfiguracjami wygodnie jest przedstawić macierz energii w następującej formie:

$\hat{H}$	$ \Phi_o\rangle$	$ \Phi_i^a\rangle$	$ \Phi_{ij}^{ab}\rangle$	$ \Phi_{ijk}^{abc}\rangle$	$ \Phi_{ijkl}^{abcd}\rangle$	$ \Phi_{ijklm}^{abcde}\rangle$	$\dots$
$\langle\Phi_o $	$E_o$	$0$	$X$	$0$	$0$	$0$	$\dots$
$\langle\Phi_i^a $	$0$	$X$	$X$	$X$	$0$	$0$	$\dots$
$\langle\Phi_{ij}^{ab} $	$X$	$X$	$X$	$X$	$X$	$0$	$\dots$
$\langle\Phi_{ijk}^{abc} $	$0$	$X$	$X$	$X$	$X$	$X$	$\dots$
$\langle\Phi_{ijkl}^{abcd} $	$0$	$0$	$X$	$X$	$X$	$X$	$\dots$
$\langle\Phi_{ijklm}^{abcde} $	$0$	$0$	$0$	$X$	$X$	$X$	$\dots$
$\vdots$							$\vdots$

Ogólne zasady zerowania się elementów macierzowych wynikają z reguł Slatera-Condon. Jeżeli różnica poziomu wzbudzenia pomiędzy konfiguracjami jest większa od dwóch – odpowiedni element macierzowy zeruje się. Ponadto dla stanów hartree-fockowskich obowiązuje tw. Brillouina, którego konsekwencją jest zerowanie się elementów pomiędzy  $\Phi_o$  oraz konfiguracjami jednokrotnie wzbudzonymi. Tak więc jeśli  $\Phi_o$  jest wyznacznikiem HF to energia stanu podstawowego nie zmienia się w metodzie CIS.

## Bezpośrednia metoda mieszania konfiguracji

(pozwała zapisywać stosowne równania  
bezpośrednio poprzez całki)

Metoda mieszania konfiguracji w ujęciu  
operatorów kreacji-anihilacji

$$\Psi_0 = (1 + \hat{C})\Phi_0$$

$$\hat{C} = \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots + \hat{C}_N$$

$$\hat{C}_n = (n!)^{-2} \sum_{ab\dots} \sum_{ij\dots} c_{ij\dots}^{ab\dots} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \dots \hat{j} \hat{i}$$

# Model CISD

(Singles and Doubles)

$$\hat{C} = \hat{C}_1 + \hat{C}_2$$

$$\hat{C}_1 = \sum_{ai} c_i^a \hat{a}^\dagger \hat{i}$$

$$\hat{C}_2 = \frac{1}{4} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}$$

Rezultat działania operatorów  $\hat{C}_1$  i  $\hat{C}_2$  na funkcję  $\Phi_0$  to konfiguracje jednokrotnie i dwukrotnie wzbudzone:

$$\hat{C}_1 \Phi_0 = \sum_{ai} c_i^a \Phi_i^a$$

$$\hat{C}_2 \Phi_0 = \frac{1}{4} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$



## Model CID

(Doubles)

$$\hat{C} = \hat{C}_2$$

$$\hat{C}_2 = \frac{1}{4} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}$$

Rezultat działania operatora  $\hat{C}_2$  na funkcję  $\Phi_0$  to konfiguracje dwukrotnie wzbudzone:

$$\hat{C}_2 \Phi_0 = \frac{1}{4} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

## Równania metody CI

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0$$

$$\hat{H}(1 + \hat{C}_2)\Phi_0 = E_0^{\text{CID}}(1 + \hat{C}_2)\Phi_0$$

Dokonujemy projekcji (rzutowania) powyższego równania na wektor  $\Phi_0$ :

$$\langle \Phi_0 | \hat{H}(1 + \hat{C}_2) | \Phi_0 \rangle = E_0^{\text{CID}} \langle \Phi_0 | (1 + \hat{C}_2) | \Phi_0 \rangle$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{H}(1 + \hat{C}_2) | \Phi_0 \rangle = E_0^{\text{CID}}$$

$$E_0^{\text{CID}} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}\hat{C}_2 | \Phi_0 \rangle$$

Równanie na amplitudy  $c_2$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}(1 + \hat{C}_2) | \Phi_0 \rangle = E_0^{\text{CID}} c_{ij}^{ab}$$

Ogólnie:

$$\mathbf{E} = \langle \Phi_0 | \hat{H} (1 + \hat{C}) | \Phi_0 \rangle$$

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | (\hat{H} - \mathbf{E}) (1 + \hat{C}) | \Phi_0 \rangle = \mathbf{0}$$

## Przykładowe pytania z metody mieszania konfiguracji

1. Zapisać funkcję falową w metodzie mieszania konfiguracji.
2. Równania dla metody mieszania konfiguracji.
3. Wyznaczyć liczbę konfiguracji dla układu 4 elektronów i 8 orbitali (16 spinorbitali).
4. Wyznaczyć liczbę konfiguracji dla układu 4 elektronów i 8 orbitali (16 spinorbitali), odpowiadających zerowej składowej zetowej spinu.
5. Wyznaczyć liczbę konfiguracji dla układu 4 elektronów i 8 orbitali (16 spinorbitali) dla stanów kwintetowych.
6. Wyznaczyć liczbę konfiguracji singletowych i trypletowych dla układu 2 elektronów na 3 orbitalach (6 spinorbitalach).

7. Wyznaczyć liczbę konfiguracji singletowych i trypletowych dla układu 2 elektronów na 4 orbitalach (8 spinorbitalach).
8. Wyznaczyć liczbę konfiguracji dubletowych i kwartetowych dla układu 3 elektronów na 4 orbitalach (8 spinorbitalach).
9. Które z poniższych elementów macierzowych przyjmują wartość zero ?

$$F_{ij} = \langle \Phi_{ijkl}^{abcd} | H | \Phi_i^a \rangle \quad (1)$$

$$F_{ij} = \langle \Phi_q^{S_z=0} | H | \Phi_r^{S_z=1} \rangle \quad (2)$$

$$F_{ij} = \langle \Phi_q^{S=0} | H | \Phi_r^{S=1} \rangle \quad (3)$$

10. Podać długość wektora spinu dla stanów: trypletowego i kwintetowego.