

Nad rámec Hartreeho-Fockovy aproximace

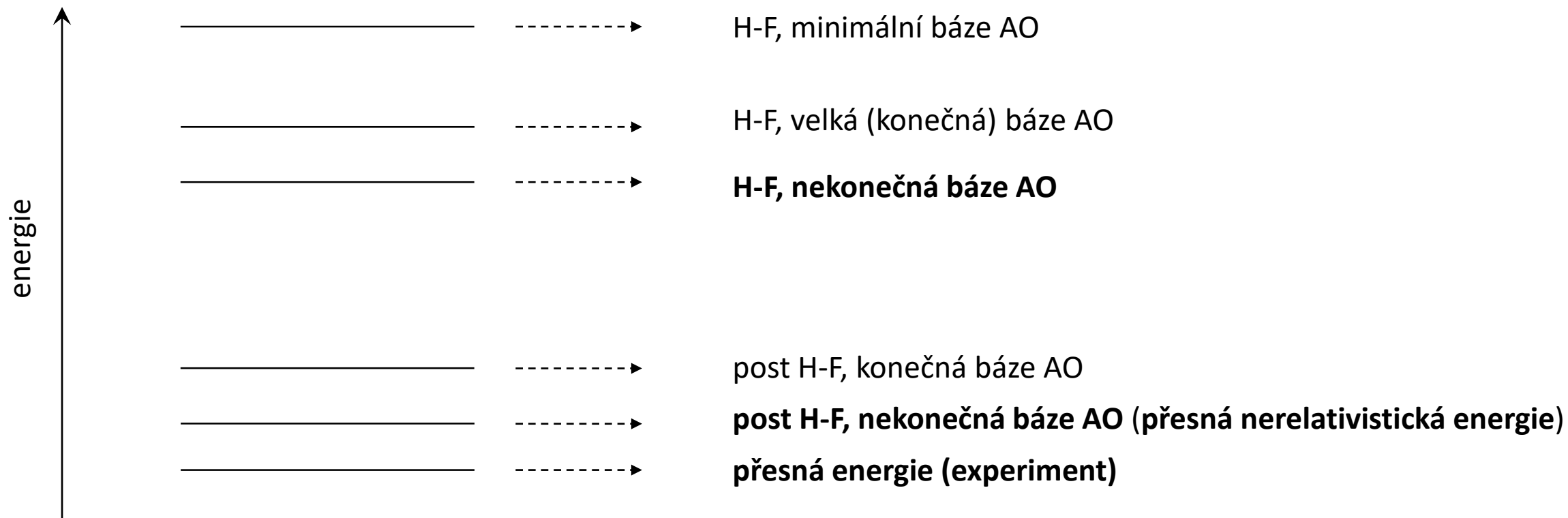
Kvantová chemie

Lekce 11

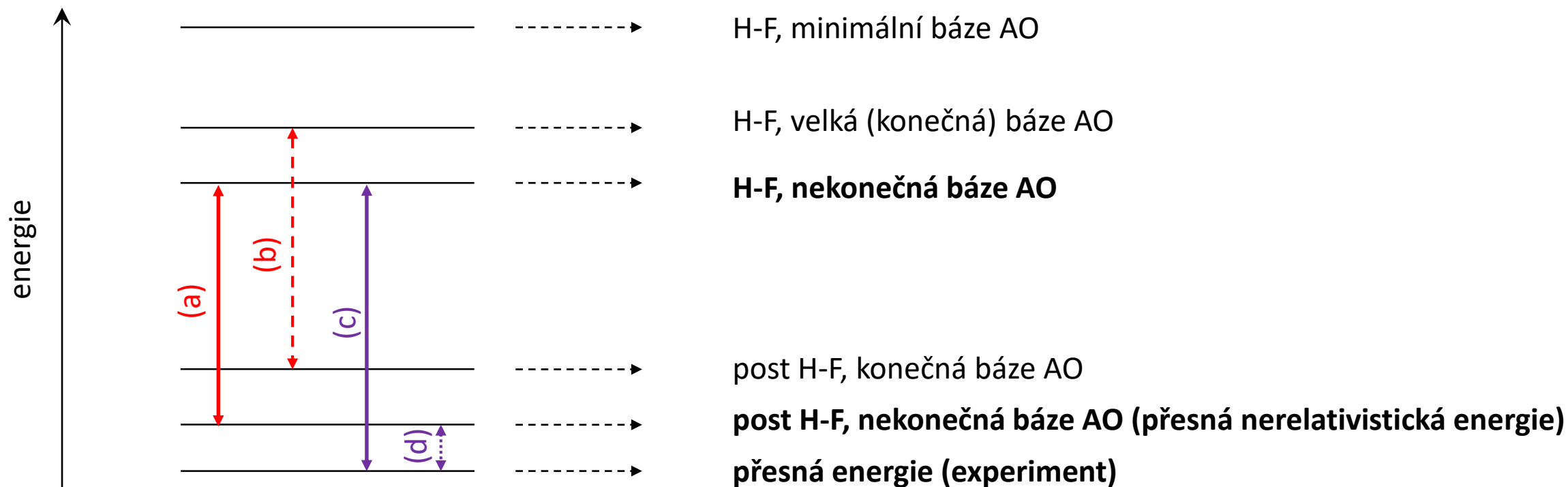
Osnova

1. Korelační energie
2. Post H-F metody
3. Metody DFT
4. Výpočetní složitost
5. Kvantověchemický software

Korelační energie



Korelační energie



- (a) korelační energie (dynamická elektronová korelace)
- (b) odhad korelační energie
- (c) „experimentální“ korelační energie
- (d) relativistické efekty, efekty B-O aproximace atd.

Post H-F metody

Dynamická elektronová korelace

- *statická korelace* – antisymetrie vlnové funkce (zahrnuta v H-F metodě)
- *dynamická korelace* – elektrostatická interakce elektronů (silně omezená H-F vlnová funkce neumožňuje plně zahrnout)

- *Jak z toho ven?*

jeden Slaterův determinant → více Slaterových determinantů

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \begin{pmatrix} \varphi_1(1) & \cdots & \varphi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(n) & \cdots & \varphi_n(n) \end{pmatrix} \rightarrow \psi = \sum_{\alpha} C_{\alpha} \det \begin{pmatrix} \cdots \\ \vdots \\ \cdots \end{pmatrix}_{\alpha}$$

- *Jak na to?*

Post H-F metody

Elektronové excitace

- molekulové spin-orbitaly získané řešením H-F rovnic

- $\underbrace{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n}_{\text{H-F Slaterův det}}, \underbrace{\varphi_{n+1}, \dots, \varphi_m}_{\text{navíc}}, \quad \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_n \leq \varepsilon_{n+1} \leq \dots \leq \varepsilon_m$

- využití „nadbytečných“ spin-orbitalů ($p, q = n + 1, \dots, m$)

- $\psi^{(0)} \sim \det \begin{pmatrix} \varphi_1(1) \cdots \varphi_k(1) \cdots \varphi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(n) \cdots \varphi_k(n) \cdots \varphi_n(n) \end{pmatrix} \rightarrow \psi_{k \rightarrow p}^{(1)} \sim \det \begin{pmatrix} \varphi_1(1) \cdots \varphi_p(1) \cdots \varphi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(n) \cdots \varphi_p(n) \cdots \varphi_n(n) \end{pmatrix}$

- $\psi^{(0)} \sim \det \begin{pmatrix} \varphi_1(1) \cdots \varphi_k(1) \cdots \varphi_l(1) \cdots \varphi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(n) \cdots \varphi_k(n) \cdots \varphi_l(n) \cdots \varphi_n(n) \end{pmatrix} \rightarrow \psi_{kl \rightarrow pq}^{(2)} \sim \det \begin{pmatrix} \varphi_1(1) \cdots \varphi_p(1) \cdots \varphi_q(1) \cdots \varphi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(n) \cdots \varphi_p(n) \cdots \varphi_q(n) \cdots \varphi_n(n) \end{pmatrix},$

- ...

Post H-F metody

Elektronové excitace

- molekulové spin-orbitaly získané řešením H-F rovnic

- $$\underbrace{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n}_{\text{H-F Slaterův det}}, \underbrace{\varphi_{n+1}, \dots, \varphi_m}_{\text{navíc}}, \quad \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_n \leq \varepsilon_{n+1} \leq \dots \leq \varepsilon_m$$

- využití „nadbytečných“ spin-orbitalů ($p, q = n + 1, \dots, m$)

- $$\psi^{(0)} \sim \det \begin{pmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_k(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ \varphi_1(n) & \dots & \varphi_k(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{pmatrix} \rightarrow \psi_{k \rightarrow p}^{(1)} \sim \det \begin{pmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_p(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ \varphi_1(n) & \dots & \varphi_p(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{pmatrix}$$

jednoelektronové
excitace

dvouelektronové
excitace

- $$\dots \varphi_k(1) \dots \varphi_l(1) \dots \varphi_n(1) \rightarrow \psi_{kl \rightarrow pq}^{(2)} \sim \det \begin{pmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_p(1) \dots \varphi_q(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ \varphi_1(n) & \dots & \varphi_p(n) \dots \varphi_q(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{pmatrix},$$

víceelektronové
excitace

...

Post H-F metody

Princip post H-F metod

- H-F výpočet v dostatečně velké bázi AO
- konstrukce „excitovaných“ Slaterových determinantů
- rozvoj vlnové funkce použité ve variační metodě podle takto získaných SD

Příklady post H-F metod

- konfigurační interakce: CI (*Configuration Interaction*)
- spřažené klastry: CC (*Coupled Clusters*) – zlatý standard kvantové chemie
 - CCSD (*CC Singles and Doubles*)
 - **CCSD(T)** (*CC Singles, Doubles, and perturbative Triples*)
 - CCSDT (*CC Singles, Doubles, and iterative Triples*)
- Møllerovy-Plessetovy metody: MP2, MP3, **MP4**, ...

Metody DFT

DFT = *Density Functional Theory* (teorie funkcionálu hustoty)

Jednoelektronová hustota

- $\rho(1) = n \int \psi^*(1,2, \dots, n) \psi(1,2, \dots, n) d2 \dots dn$, tedy $\rho = \rho[\psi]$ (funkcionál hustoty)
 - $\int \rho(1) d1 = n$
- přiblížení neinteragujících částic

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \begin{pmatrix} \varphi_1(1) & \cdots & \varphi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(n) & \cdots & \varphi_n(n) \end{pmatrix} \rightarrow \rho(1) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(1)|^2$$

Hohenbergův-Kohnův teorém

- $\psi_0 = \psi_0[\rho_0]$

Metody DFT

Kohnovy-Shamovy rovnice

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + \hat{V} \right\} \varphi_k(\vec{r}, \xi) = \varepsilon_k \varphi_k(\vec{r}, \xi) \quad \hat{V} = -\sum_{J=1}^N \frac{Z_J \tilde{e}^2}{\|\vec{r} - \vec{R}_J\|} + \sum_{\xi'} \int_{\vec{r}'} \frac{\tilde{e}^2 \varrho(\vec{r}', \xi')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' + \hat{V}_{XC}[\varrho]$$

Výměnný a korelační potenciál

- LDA (*Local Density Approximation*): $\hat{V}_{XC}[\varrho] = f(\varrho(\vec{r}, \xi))$
- GGA (*Generalized Gradient Approximation*): $\hat{V}_{XC}[\varrho] = f(\varrho(\vec{r}, \xi), \nabla \varrho(\vec{r}, \xi))$
- meta-GGA: $\hat{V}_{XC}[\varrho] = f(\varrho(\vec{r}, \xi), \nabla \varrho(\vec{r}, \xi), \text{vyšší derivace})$
- hybridní potenciály („přimíchání“ přesné H-F výměny)
- ...

Výpočetní složitost

metoda	výpočetní složitost
Hartreeho-Fockova	$\mathcal{N}^{3,5} - \mathcal{N}^4$
CI	$\mathcal{N}!$
CCSD	\mathcal{N}^6
CCSD(T)	\mathcal{N}^7
MP2	\mathcal{N}^5
DFT	$\mathcal{N}^{3,5} - \mathcal{N}^4$
difúzní Monte Carlo	$\mathcal{N}^3(\mathcal{N}^{3,5} - \mathcal{N}^4)$

\mathcal{N} = velikost systému (počet elektronů / AO)

Kvantověchemický software

- metody kvantové chemie
 - komplikované vs. potřebné
 - nutné jsou výkonné počítače a efektivní implementace
 - mimo možnosti běžného uživatele
- optimalizovaná SW řešení (placená i *Open Source*)
 - [Gaussian](#)
 - [MOLPRO](#)
 - [NWChem](#)
 - [TurboMole](#), [Gamess](#), ...
 - a mnoho dalších (viz [wiki](#))

Konec lekce 11 ...
... i celého kurzu.