

Korelační energie

Referenční stavy

Energii molekul a atomů lze vyjádřit vzhledem k různým referenčním stavům.

V kvantové mechanice za referenční stav s nulovou energií bereme stav odpovídající neinteragujícím elementárním částicím, kdy je interakční potenciál v mnohačasticové Schrödingerově rovnici roven nule. To vede k tomu, že ve výrazu pro energii molekuly jsou zahrnuty i relativně velké interakční energie vnitřních elektronů atomů s jádry, jejichž příspěvek k chemické vazbě mezi atomy je zanedbatelný. Důsledkem tohoto je, že při porovnávání energie izolovaných atomů a molekuly odečítáme dvě velmi blízká velká čísla a musíme proto počítat celkové energie s vysokou relativní přesností řádu 10^{-7} a vyšší. Referenčním stavem s nulovou energií pro molekuly jsou navzájem neinteragující protony a elektrony.

Složky celkové energie

Celková energie atomu je z experimentálního hlediska dána součtem příslušných ionizačních potenciálů.

Celkovou elektronovou energii molekuly lze experimentálně určit ze vztahu

$$E = E_{at} - (E_{at} - E_{vib} - E) - E_{vib} = E_{at} - E_d - E_{vib} , \quad (1)$$

kde E_{at} je součet celkových energií atomů, $E_d = E_{at} - E_{vib} - E$ je *disociační energie* molekuly a E_{vib} je *energie nulových kmitů*. E_d lze experimentálně určit z reakčních tepel a E_{vib} z frekvence nulových kmitů ($E_{vib} = 1/2 \sum_i \hbar \omega_i$, kde se sčítá přes stupně volnosti molekuly).

Například pro metan CH_4 máme: $E = -40,524$, $E_{at} = -39,856$, $E_d = 0,625$ a $E_{vib} = 0,043$. Pro čpavek NH_3 : $E = -56,578$, $E_{at} = -56,098$, $E_d = 0,447$ a $E_{vib} = 0,033$. Pro molekuly obsahující atomy s vyššími atomovými čísly Z je E_d vzhledem k E relativně mnohem menší.

Chemicky zajímavé procesy se tedy odehrávají na poměrně velmi úzkém intervalu celkových energií získaných řešením příslušné Schrödingerovy rovnice.

Z teoretického hlediska lze celkovou energii v Born-Oppenheimerově aproximaci rozložit na tři části:

$$E \equiv E_{RL} = E_{HFL} - (E_{HFL} - E_{NRL}) - (E_{NRL} - E_{RL}) = E_{HFL} - E_{kor} - E_{rel} , \quad (2)$$

kde E_{RL} označuje celkovou relativistickou energii, E_{NRL} je celková nerelativistická energie a E_{HFL} je energie v tzv. Hartreeho-Fockově limitě, odpovídající přesnému řešení Hartree-Fockových rovnic. $E_{kor} = E_{HFL} - E_{NRL}$ je tzv. *korelační energie* a $E_{rel} = E_{NRL} - E_{RL}$ je *relativistická korekce* k energii.

Tabulka 1: Velikost jednotlivých složek energie pro několik atomů.

Z	atom	E_{HFL}	$-E_{kor}$	$-E_{rel}$	E
1	H	-0,5	0	-0,000007	-0,500007
2	He	-2,8616	-0,0421	-0,0001	-2,9039
3	Li	-7,4327	-0,0455	-0,0006	-7,4788
4	Be	-14,5730	-0,0943	-0,0022	-14,6695
5	B	-24,5290	-0,1248	-0,0061	-24,6599
6	C	-37,6885	-0,1581	-0,0138	-37,8605
7	N	-54,4009	-0,1883	-0,0274	-54,6166
8	O	-74,8093	-0,2575	-0,0494	-75,1162
9	F	-99,4092	-0,3236	-0,0829	-99,8158
10	Ne	-128,5469	-0,3927	-0,1313	-129,0710
11	Na	-161,8585	-0,4040	-0,2008	-162,4624

Relativistické korekce jsou důsledkem relativistických efektů, které ovlivňují stav elektronů při pohybu okolo jader. Je zřejmé, že velikost relativistických korekcí stoupá rychle se Z . Relativistické korekce jsou velké zejména pro vnitřní elektrony, které se pohybují blízko jader rychlostmi, blízcími se u těžkých atomů rychlostí světla (pro základní 1s stav vodíku podobného atomu platí pro střední rychlost $\langle v^2 \rangle^{1/2} = Z e^2 / \hbar \approx Zc/137$). Valenční elektrony přispívají k relativistickým korekcím jen málo. Z tohoto důvodu lze s dosti dobrou přesností vypočítat E_{rel} molekuly jako součet relativistických korekcí pro atomy.

V případě korelačních energií je situace podstatně složitější a představuje jeden z hlavních problémů kvantové chemie. V Hartree-Fockových rovnicích se bere v potaz pouze statická korelace. Opustíme-li jednodeterminantové přiblížení k vlnové funkci, respektujeme dynamickou korelaci mezi elektrony. Velikost korelační energie souvisí s počtem elektronových párů a jejich prostorovým uspořádáním. Korelační energie atomu vodíku je nulová, neboť jeden elektron nemá s čím být korelován. Z tabulky vidíme, že korelační energie roste s velikostí Z . Kromě závislosti na Z závisí korelační energie také na tom, jak jsou elektrony na hladinách uspořádány (tj. na elektronové konfiguraci). Například, vzrůst korelační energie při přechodu od He k Li nebo od Ne k Na je malý, neboť elektron, který přibude je nepárový a je na energeticky podstatně vyšší hladině. Vzrůst korelační energie od Li k Be (nebo od Na k Mg) je větší, protože se vytvářejí nové elektronové páry.

Hartreeho-Fockovy limity dosáhneme přesně vzato jen pro úplnou nekonečnou bázi AO. Při reálných výpočtech se této limitě podle variačního principu blížíme shora. Prakticky se odhad této limity provádí postupným zvětšováním báze a extrapolací.

Jako další příklad uvedeme molekulu CO, kde celkovou energii lze z experimentálního a teoretického hlediska získat následujícím způsobem.

E_{at}	-112,977
$-E_d$	-0,413
$-E_{vib}$	-0,010
E	-113,400

E_{HFL}	-112,786
$-E_{kor}$	-0,551
$-E_{rel}$	-0,063
E	-113,400

Vidíme, že velikost korelační energie je v tomto případě větší než disociační energie. Podobně, velikost relativistické korekce k energii je větší než energie nulových kmitů. Pokud nám jde o absolutní hodnotu energií, nelze se zřejmě spokojit s vyřešením Hartree-Fockových rovnic. Pokud nám však jde pouze o relativní změny celkové energie, lze se v případech, kdy se korelační energie příliš nemění, omezit na řešení Hartree-Fockových rovnic. To nastává v případech kdy jsou splněny následující podmínky.

- Počet elektronových párů zůstává zachován.
- Zůstává přibližně zachováno i prostorové uspořádání sousedních elektronových párů.

V případech kdy se mění korelace mezi elektrony (např. při excitaci, disociaci) je nutné korelační energii započítat a jít za Hartree-Fockovo přiblížení.

Původ korelační energie

Jednoelektronová hustota (hustota pravděpodobnosti nalézt libovolný z elektronů v místě \mathbf{r} ; obecněji vzato diagonální element matice hustoty 1. řádu) normovaná na počet částic N se dostane jako střední hodnota operátoru

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) , \quad (3)$$

počítaná s pomocí mnohaelektronové vlnové funkce $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Podobně lze zavést i dvouelektronovou hustotu pravděpodobnosti (diagonální element matice hustoty druhého řádu) jako střední hodnotu operátoru

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i < j}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \quad (4)$$

normovanou na počet párů částic $N(N-1)/2$.

V případě Hartreeho metody dostaneme pro střední hodnoty těchto operátorů

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5)$$

a

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i < j} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 . \quad (6)$$

V souladu s předpokládaným tvarem mnohačasticové vlnové funkce není vzájemný pohyb dvou elektronů, navzdory jejich coulombovské repulzi, vůbec korelován. Dvoučasticová hustota $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ je dána prostými součiny odpovídajících jednoelektronových hustot, jako by šlo o nezávislé částice. Pravděpodobnost nalézt dva elektrony v témže místě je nenulová

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \neq 0 . \quad (7)$$

Pro Hartree-Fockovu metodu s vlnovou funkcí

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \epsilon_P P \{ \psi_1(\mathbf{r}_1) \chi_1(\sigma_{z1}) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N) \chi_N(\sigma_{zN}) \} \quad (8)$$

dostaneme analogicky

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (9)$$

a

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i < j} [|\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 - \delta(\sigma_{zi}, \sigma_{zj}) \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')]. \quad (10)$$

Z (10) vidíme, že v Hartree-Fockově metodě je korelován pohyb elektronů s paralelním spinem a že pro paralelní spiny

$$|\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 - \delta(\sigma_{zi}, \sigma_{zj}) \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') = 0. \quad (11)$$

To odpovídá existenci tzv. *Fermiho díry* pro elektrony s paralelním spinem. Tento výsledek je důsledkem antisymetrie vlnové funkce, tj. respektování statické korelace. Nejsou-li spiny elektronů paralelní, dostaneme stejný výsledek jako u Hartreeho metody, tzn. že v takovém případě není pohyb elektronů korelován.

Zanedbání dynamické korelace elektronů je závažným nedostatkem, který je v rozporu s existencí coulombovské repulze elektronů, která jejich vzájemný pohyb koreluje bez ohledu na jejich spin. Přiblížení elektronů není energeticky výhodné, což vede k existenci tzv. *coulombovské díry* okolo elektronů. Ta musí být v přesném výpočtu respektována.

Přímé započtení korelace

Přímý způsob jak zahrnout korelaci do vlnové funkce je zahrnout explicitně do vlnové funkce závislost na vzájemné vzdálenosti elektronů r_{ij} . Například pro dva elektrony můžeme vzít dvouelektronovou vlnovou funkci ve tvaru

$$\psi = \psi_{HF} f(r_{12}), \quad (12)$$

kde ψ_{HF} je Hartree-Fockova vlnová funkce a $f(r_{12})$ vyjadřuje závislost na r_{12} . Pro mnohaelektronové systémy je takový postup nepraktický a používají se jiné metody.

Møllerova-Plessetova metoda

Møllerova-Plessetova metoda je poruchová metoda k započtení korelační energie, přičemž výchozí aproximací je řešení Hartree-Fockových rovnic.

Celkový elektronový hamiltonián si napíšeme ve tvaru

$$H = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (13)$$

kde

$$h_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|} \quad (14)$$

je jednoelektronová část hamiltoniánu.

Podobně, hamiltonián odpovídající Hartree-Fockovým rovnicím zapíšeme ve tvaru

$$H_{HF} = \sum_i (h_i + v_i), \quad (15)$$

kde formální zápis

$$v_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \sum_{j \neq i} \delta(\sigma_{iz}, \sigma_{jz}) \frac{\psi_j(\mathbf{r}_i)}{\psi_i(\mathbf{r}_i)} \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (16)$$

zahrnuje coulombovské operátory.

Vlnovou funkci v nultém přiblížení položíme rovnu Hartree-Fockově vlnové funkci

$$\psi_0 = \psi_{HF}. \quad (17)$$

Hamiltonián v nultém přiblížení zvolíme v takovém tvaru, aby celková energie v nultém přiblížení byla rovna Hartree-Fockově energii

$$H_0 = \sum_i (h_i + v_i) - \langle \psi_0 | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} | \psi_0 \rangle. \quad (18)$$

Druhý člen, který představuje střední hodnotu coulombovské interakce elektronů, odečítáme proto, že v součtu jednoelektronových energií, na který vede první člen rovnice (18), je tato interakce započtena dvakrát. Pro energii v nultém přiblížení tedy platí

$$E_0 = \langle \psi_0 | \sum_i (h_i + v_i) | \psi_0 \rangle - \langle \psi_0 | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} | \psi_0 \rangle = E_{HF}. \quad (19)$$

Pro korekci k energii v prvním přiblížení máme

$$\Delta E^{(1)} = \langle \psi_0 | W | \psi_0 \rangle, \quad (20)$$

kde

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v_i + \langle \psi_0 | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} | \psi_0 \rangle, \quad (21)$$

$$H = H_0 + W . \quad (22)$$

Je zřejmé, že

$$\Delta E^{(1)} = 0 , \quad (23)$$

neboť

$$E_0 + \Delta E^{(1)} = \langle \psi_0 | H_0 + W | \psi_0 \rangle = E_{HF} = E_0 . \quad (24)$$

Pro korekci k energii v druhém přiblížení dostáváme

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_0 | W | \psi_n \rangle|^2}{E_0 - E_n} , \quad (25)$$

kde E_n a ψ_n označuje energii a vlnovou funkci excitovaných Hartree-Fockových stavů. Je-li E_0 energie základního stavu, platí $E_n - E_0 < 0$ a tedy i $\Delta E^{(2)} < 0$. V druhém řádu teorie poruch Møllerovy-Plessetovy metody (označované jako MP2) tedy vždy dochází ke snížení celkové energie základního stavu. Vzhledem k tomu, že W je dvoučásticový a předpokládáme ortonormalitu jednočásticových funkcí $\psi_i(\mathbf{r})$, mohou se ve vzorci (25) uplatnit jen monoexcitované a biexcitované konfigurace ψ_n . Monoexcitované konfigurace ψ_n ale dávají nulové příspěvky vzhledem k tomu, že

$$\langle \psi_0 | W | \psi_n \rangle = \langle \psi_0 | H | \psi_n \rangle - \langle \psi_0 | H_0 | \psi_n \rangle = 0 . \quad (26)$$

První člen na pravé straně je rove nule díky Brillouinově větě a druhý člen je nulový díky ortonormalitě $\psi_i(\mathbf{r})$. Do druhého řádu Møllerovy-Plessetovy poruchové metody tedy přispívají jen biexcitované konfigurace.

Další metody započtení korelační energie

Mezi další důležité metody započtení korelační energie patří *Metoda konfigurační interakce* a *Metoda vázaných klastrů*. Ty sou však součástí jiných otázek – viz. otázky „Metoda konfigurační interakce“ a otázka „Přehled ab initio a semiempirických metod“

Literatura

[1] L. Skála: Kvantová teorie molekul, Karolinum, Praha, 1994