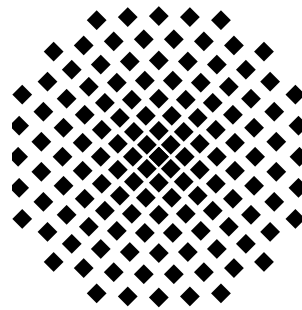


Jenseits von Hartree-Fock: Elektronenkorrelation

Martin Schütz

Institut für theoretische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart



Probevorlesung Regensburg 30. Juni, 2003

Die Hartree-Fock Methode

- Slaterdeterminante $\Psi(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_N(N)$ (Pauli)
- Minimiere den Energieerwartungswert über den **exakten** Hamiltonoperator (d.h. inklusive $\hat{g}(i, j)$)

$$E = \frac{\langle \Psi(1, 2, \dots, N) | \hat{H} | \Psi(1, 2, \dots, N) \rangle}{\langle \Psi(1, 2, \dots, N) | \Psi(1, 2, \dots, N) \rangle} = \sum_i^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{ij} (ii|jj) - (ij|ji),$$

variationell bezüglich der Eielektronenfunktionen (Orbitalen) ψ_i
 \Rightarrow **Hartree-Fock** oder **Self-consistent field (SCF)** Methode.

- Variationsbedingungen ergeben **effective 1-Electron Schrödingergleichung** für jedes Orbital (Feld: Kerne plus **gemittelt**es Feld der anderen Elektronen).

$$\begin{aligned} \hat{f}(1)|\psi_i(1)\rangle &= \epsilon_i|\psi_i(1)\rangle, \quad \hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_k^N \int d\mathbf{x}_2 \psi_k^*(2) r_{12}^{-1} (1 - \hat{\mathcal{P}}_{12}) \psi_k(2) \\ &= \hat{h}(1) + \hat{v}^{\text{HF}}(1). \end{aligned}$$

\Rightarrow **Reduktion des N -Teilchen Problems auf N 1-Teilchen Probleme.**

Einführung einer endlichen 1-Teilchen Basis (LCAO Ansatz)

- Die Molekülorbitale (MOs) werden (als Vektor) in einer **finiten Basis** entwickelt: die Basisfunktionen spannen einen Vektorraum auf

$$\psi_i(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\mu}^M \chi_{\mu}(\vec{\mathbf{r}}) C_{\mu i}$$

⇒ Differentialgleichungsproblem ⇒ Matrix-Eigenwertproblem !

$$\sum_{\nu}^M F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu}^M S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad \text{or } \mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad \text{mit}$$

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{f}(1) | \chi_{\nu} \rangle, \quad \text{und } S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle,$$

Lösung des Eigenwertproblems: **MO Koeffizientenmatrix C**.

- Als Basisfunktionen χ_{μ} werden meist atomzentrierte Gaussfunktionen (und fixe Linearkombinationen davon) verwendet.
- ⇒ 2-Elektronenabstoßungsintegrale, die beim Aufbau der Fockmatrix \mathbf{F} auftreten, können analytisch sehr effizient berechnet werden.

Intrinsische Fehler des Hartree-Fock Modells

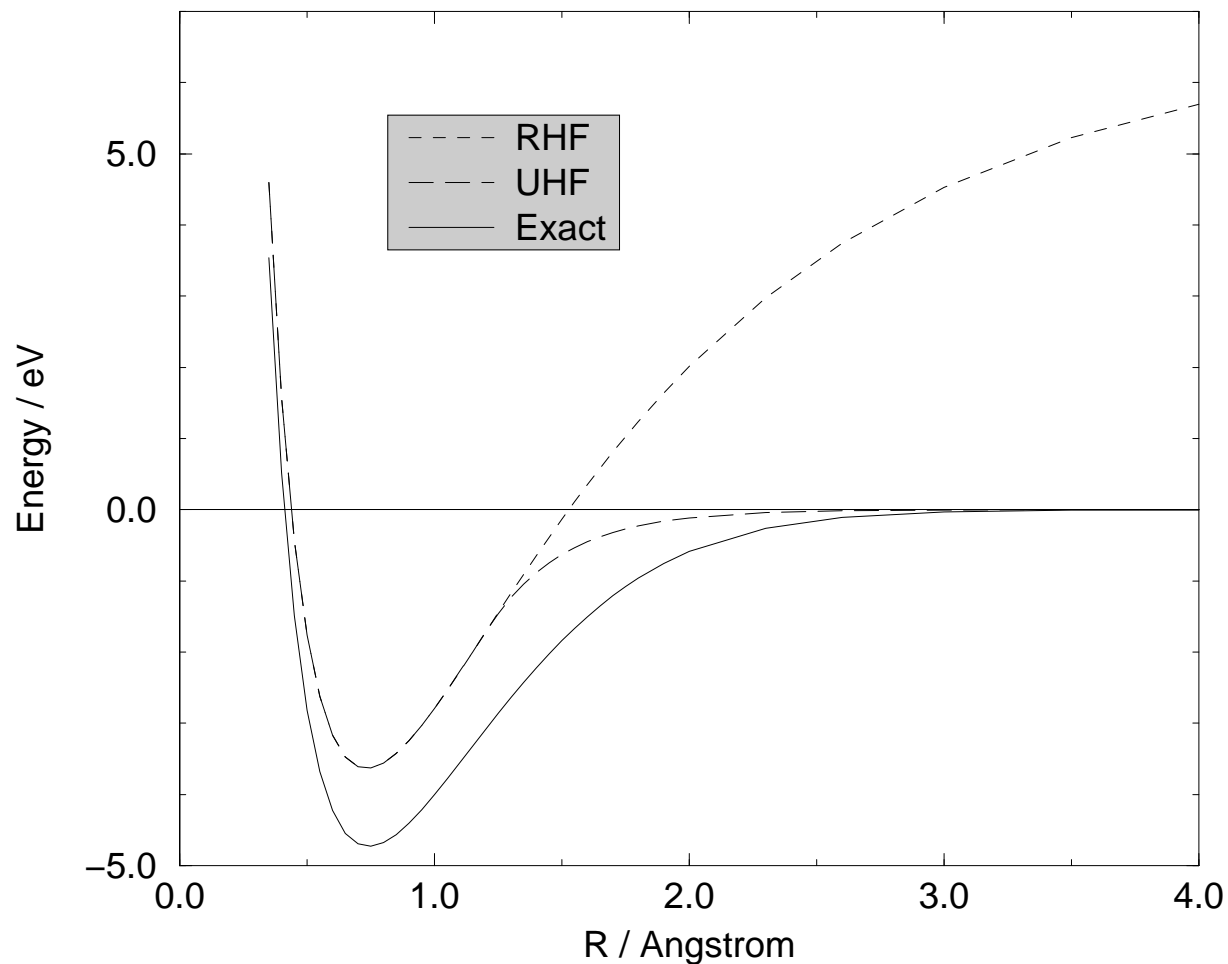
”Mean Field” Näherung:

- Jedes Elektron bewegt sich im Feld der Kerne und dem *gemittelten Feld* der restlichen Elektronen
- ⇒ Die Wahrscheinlichkeitsdichte eines gegebenen Elektrons ist *unabhängig* von den aktuellen Positionen der restlichen Elektronen, d.h.,
 $P(r_1, r_2) = P(r_1)P(r_2)$.

In Wirklichkeit:

- Die Elektronen ”spühren”, ob ein anderes Elektron nah oder fern ist,
Die Bewegungen der Elektronen sind *korreliert*
- ⇒ Die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(r_1, r_2)$ wird in der Nähe von $r_1 = r_2$ **stark reduziert**.

Intrinsische Fehler des Hartree-Fock Modells



1. Bei Gleichgewichtsabständen: Die gegenseitige Abstoßung der Elektronen wird überschätzt
2. Qualitativ falsche Beschreibung von Bindungsdissoziation

Langreichweitige Korrelation – Dissoziation

- RHF Wellenfunktion für Grundzustand von H_2 :

$$\Psi_X = \hat{A} \sigma_g^\alpha(1) \sigma_g^\beta(2), \quad \text{mit} \quad \sigma_g = Z_{\sigma_g} (\chi_A + \chi_B),$$

wobei χ_A ein auf Atom A zentriertes s Atomorbital ist.

- Für unendlichen Abstand R zwischen A und B, $\chi_A \rightarrow s_A$, $Z_{\sigma_g} \rightarrow 1/\sqrt{2}$ wird

$$\Psi_X = \frac{1}{2} \hat{A} \left(s_A^\alpha s_B^\beta + s_B^\alpha s_A^\beta + s_A^\alpha s_A^\beta + s_B^\alpha s_B^\beta \right)$$

- **Kovalente Terme OK**, **aber unphysikalische ionische Terme ($H^+ \dots F^-$)** verursachen unphysikalisches R^{-1} Abklingverhalten des Potentials.
 \Rightarrow **Dissoziationsenergie wird überschätzt !**
- **Scheitern RHF wegen Vernachlässigung von Korrelationseffekten:**
 Beide Elektronen haben dieselbe Wahrscheinlichkeitsdichte auf A und B, unabhängig von der Position des anderen Elektrons \Rightarrow ionische Beiträge.
- Teillösung: "spin-unrestricted" HF (UHF). Problem hier: Spinkontamination !
 (UHF ist nicht mehr Eigenfunktion von \hat{S}^2)

Langreichweitige Korrelation – Dissoziation

- RHF Wellenfunktion für doppelt angeregten Zustand $^1\Sigma_g^+$ von H_2 :

$$\Psi_E = \hat{A}\sigma_u^\alpha(1)\sigma_u^\beta(2), \quad \text{mit } \sigma_u = Z_{\sigma_u}(\chi_A - \chi_B),$$

- Für unendlichen Abstand R zwischen A und B wird

$$\Psi_X \sim \frac{1}{2}\hat{A}\left(s_A^\alpha s_B^\beta + s_B^\alpha s_A^\beta - s_A^\alpha s_A^\beta - s_B^\alpha s_B^\beta\right), \quad \text{also wieder}$$

eine unphysikalische Mischung von **kovalenten** und **ionischen Anteilen**,
aber letztere diesmal mit entgegengesetztem Vorzeichen.

⇒ Linearkombination Ψ von Ψ_X und Ψ_E , d.h., $\Psi = c_X\Psi_X + c_E\Psi_E$ ist flexibel genug für korrekte Beschreibung des Potential bis zur Dissoziationsgrenze:

Bei Gleichgewichtsabständen: ionische und kovalente Terme ähnlich groß
An der Dissoziationsgrenze: ionische Terme heben sich gegenseitig auf

⇒ Einfaches Beispiel für *Konfigurationswechselwirkung* (CI),
Wellenfunktion ist Mischung *verschiedener Slaterdeterminanten*. Die CI-Koeffizienten (hier c_X und c_E) werden gemäß Variationsprinzip bestimmt.

Kurzreichweitige Korrelation – der interelektronische "cusp"

- Korrelation sogar wichtig, wenn das HF-Modell eine vernünftige Näherung liefert (d.h. nahe Gleichgewichtsabständen). Da der Hamiltonoperator r_{ij}^{-1} enthält, hat das Verhalten der elektronischen Wellenfunktion nahe $r_{ij} = 0$ einen starken Einfluss auf die Energie.
- Betrachte Hamiltonoperator für He Atom in internen Koordinaten r_1, r_2 (Kernabstände), und r_{12} (interelektronischer Abstand)

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{2Z}{r_i} \right) - \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} - \frac{1}{r_{12}} \right) - \left(\frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_{12}}{r_1 r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\vec{r}_2 \cdot \vec{r}_{21}}{r_2 r_{21}} \frac{\partial}{\partial r_2} \right) \frac{\partial}{\partial r_{12}}$$

- Keine Singularität in Energie \Rightarrow **Coulomb Singularitäten** in \hat{H} müssen sich gegenseitig aufheben, \Rightarrow **Kern** - und **interelektronischer "cusp"**.

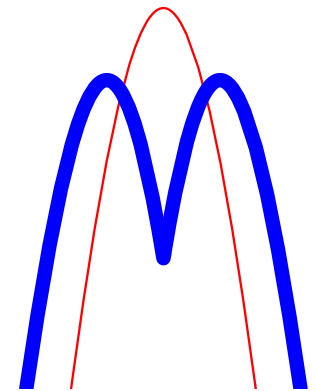
$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \right|_{r_i=0} = -Z \Psi(r_i = 0), \quad \text{and} \quad \left. \frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right|_{r_{12}=0} = \frac{1}{2} \Psi(r_{12} = 0)$$

- **interelektronischer "cusp"**: Ψ nimmt $\propto r_{12}$ (*linear*) zu nahe $r_{12} = 0$!

Kurzreichweitige Korrelation – der interelektronische "cusp"

- Die Hartree-Fock Wellenfunktion, andererseits, hängt nicht von r_{12} nahe $r_{12} = 0$ ab. Die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen nahe beieinander zu finden (und damit die Elektronenabstoßungsenergie) wird deshalb überschätzt.
- Für die Ableitung der Wellenfunktion nach dem Elektron-Elektron Abstand erhält man deshalb die **Hartree-Fock** und die **exakte** Wellenfunktion

$$\left. \frac{\partial \Psi_{\text{HF}}}{\partial r_{12}} \right|_{r_{12}=0} = 0, \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right|_{r_{12}=0} = \frac{1}{2} \Psi(r_{12} = 0),$$



- Korrelationseffekte sind besonders wichtig für Elektronen mit entgegengesetztem Spin.
- Für Elektronenpaare mit gleichem Spin sorgt bereits das Pauliprinzip (fest eingebaut in die Slaterdeterminante), dass die Elektronen sich nicht zu nahe kommen (*Pauli correlation*).
 \Rightarrow (Coulomb) Korrelationseffekte sind deshalb deutlich schwächer.

CI für kurzreichweitige Korrelationseffekte ?

- Die CI Wellenfunktion für He atom in Basis von Slaterorbitalen (STOs)

$$\chi_{nlm}(\vec{\mathbf{r}}) = r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad n > l \geq |m| \geq 0$$

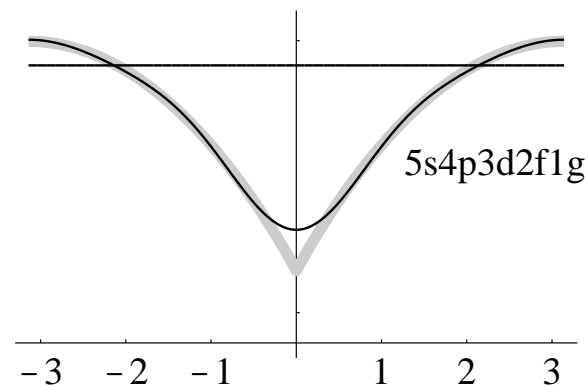
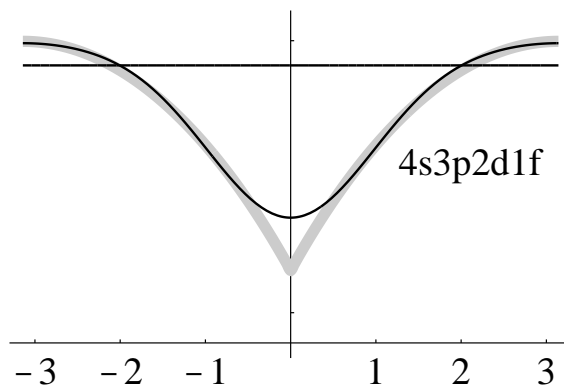
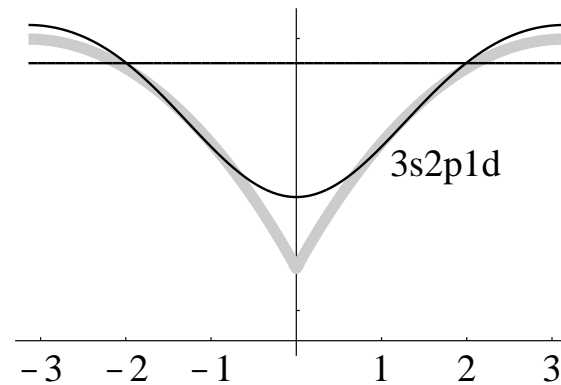
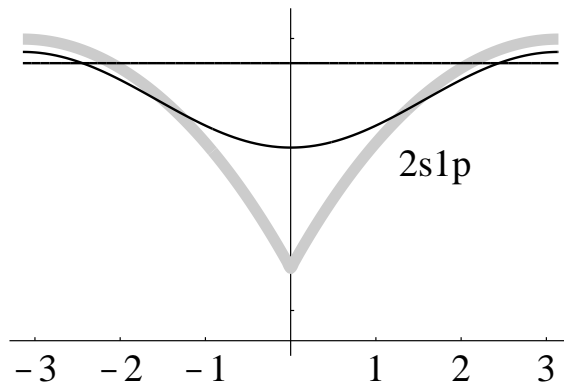
kann auf folgende Form gebracht werden [Helgaker, Jørgensen, Ohlsen, Molecular Electronic Structure Theory (2000)]:

$$\Psi_{\text{CI}} = \exp[-\zeta(r_1 + r_2)] \sum_{ijk} (r_1^i r_2^j + r_1^j r_2^i) r_{12}^{2k}, \quad i, j, k = 0, 1, \dots$$

- ⇒ Good news: CI Wellenfunktion enthält r_{12} Abhängigkeit
Bad news: ... aber nur in *geraden* Potenzen von r_{12} (keine linearen Terme)
- ⇒ CI beschreibt das Coulomb Loch, aber nicht das korrekte Verhalten der WF am Cusp ($(\partial\Psi_{\text{CI}}/\partial r_{12})|_{r_{12}=0} = 0$).
- ⇒ Langsame Konvergenz von CI (und verwandten Methoden) bezüglich der finiten Einteilchenbasis (i, j, k in obigem Beispiel).
- ⇒ WF, die r_{12} *explizit* enthalten (z.B. r_{12} -CI, r_{12} -MP2), konvergieren viel besser bezüglich Einteilchenbasis, sind aber rechnerisch viel aufwendiger.

CI und das Coulomb Loch

Coulomb Loch des He Grundzustands: CI-Rechnungen mit zunehmend großen Einteilchenbasen



- Sehr langsame Konvergenz bezüglich Basissatzgröße, kein Cusp unten am Loch, da $(\partial\Psi_{\text{CI}}/\partial r_{12})|_{r_{12}=0} = 0$.
- **Intrinsisches Problem aller Wellenfunktionen, die (wie CI) auf einem Orbitalproduktansatz beruhen !**

Kurzreichweitige vs. langreichweitige Korrelationseffekte

- Kurzreichweitige (dynamische) Korrelation wird vom Coulomb Loch und dem Cusp (nahe $r_{12} = 0$) verursacht, die im Hartree-Fock Modell fehlen.
 - Größe ungefähr proportional zur Anzahl Elektronenpaare, nimmt somit ab bei Bruch einer kovalenten Bindung.
 - Ohne dynamische Korrelation (auf SCF Niveau): zu große Bindungslängen, zu niedrige Bindungsenergien.
 - Dynamische Korrelation \Rightarrow Dispersionswechselwirkungen (Ar₂ ist nicht gebunden auf SCF Niveau)

- Langreichweitige (statische) Korrelation behebt das drastische Fehlverhalten von SCF beim Bruch von kovalenten Bindungen.
 - SCF überschätzt die Dissoziationsenergie kovalenter Bindungen grob.
 - Bindungslängen sind zu kurz, vib. Frequenzen sind zu hoch
 - In manchen Fällen kann UHF benutzt werden, aber die gebrochene Spinsymmetrie kann zu großen Ungenauigkeiten führen (vor allem bei dyn. Korrelationrechnungen auf UHF Referenz).
 - Statische Korrelation: wird simultan zur Orbitaloptimierung in die Rechnung miteinbezogen, während die dyn. Korrelation nachträglich behandelt wird. \Rightarrow Multireferenzmethoden, wie z.B. CASSCF/CASPT2

Form der exakten (korrelierten) N -Electron Wellenfunktion

- Betrachte eine komplette (unendliche) Einpartikelbasis $\psi_p(\vec{r}), p = 1, 2, \dots \infty$ (z.B. die Hartree-Fock Orbitale):

- Jede Funktion von \vec{r} kann *exakt* geschrieben werden als $f(\vec{r}) = \sum_p^{\infty} c_p \psi_p(\vec{r})$

- Jede Funktion zweier Ortsvektoren \vec{r}_1, \vec{r}_2 kann *exakt* geschrieben werden als

$$f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_p c_p(\vec{r}_2) \psi_p(\vec{r}_1) = \sum_{p,q} C_{pq} \psi_p(\vec{r}_1) \psi_q(\vec{r}_2).$$

- ⇒ Jede *antisymmetrisierte* N -Electron kann *exakt* geschrieben werden als

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{p_1, p_2, \dots, p_N} C_{p_1, p_2, \dots, p_N} \hat{A} \psi_{p_1}(\vec{r}_1) \psi_{p_2}(\vec{r}_2) \dots \psi_{p_N}(\vec{r}_N),$$

d.h., alle möglichen Slaterdeterminanten gebildet von einem kompletten Satz von Hartree-Fock MOs (besetzte und virtuelle) MOs in $|\Psi_{\text{HF}}\rangle = |0\rangle$:

$$|\Psi\rangle = |0\rangle + \sum_{ia} T_a^i |\Psi_i^a\rangle + \sum_{ijab} T_{ab}^{ij} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{ijkabc} T_{abc}^{ijk} |\Psi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots$$

- ⇒ Variationelle Berechnung aller Koeffizienten $T_{ab\dots}^{ij\dots} \Rightarrow$ (Full) CI.

In der Praxis: Endliche Ein- and N -Teilchenräume

1. Limitierung des Einteilchenraums:

- Endliche AO-Basis für die Hartree-Fock MOs: $\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu}^{N_{\text{AOs}}} \chi_{\mu}(\vec{r}) C_{\mu i}$
 - ⇒ Endliche Anzahl von Hartree-Fock MOs $\psi_i(\vec{r})$ ($N_{\text{MOs}} \equiv N_{\text{AOs}}$)
- Langsame Konvergenz bezüglich Sättigung der Einteilchenbasis N_{AOs} (Beschreibung des interelektr. Cusps beschränkt auf *gerade Terme* in r_{12})
 - ⇒ Für genaue Rechnungen werden große Basissätze benötigt (Funktionen $\chi_{\mu}(\vec{r})$ mit hoher Drehimpulsquantenzahl, d.h., f, g für Atome der 1. Periode):
 cc-pVDZ: $3s2p1d$, cc-pVTZ: $4s3p2d1f$, cc-pVQZ: $5s4p3d2f1g$

2. Limitierung des N -Teilchenraums:

- Sogar für kleine Einteilchenbasen ist FCI viel zu aufwendig (exp. Anstieg des Rechenaufwands mit der Anz. Elektronen) !
 - ⇒ Abbruch der Reihenentwicklung bei bestimmter Anregungsklasse, z.b. nach Zweifach- oder Dreifachanregungen ⇒ CISD, CISDT.
 - ⇒ Bessere Methoden: Störungstheorie, Coupled Cluster

Das Skalierungsproblem der Elektronenkorrelationsmethoden

Hierarchie der Elektronenkorrelationsmethoden:

| Method | Scaling | CPU($2N$)/CPU(N) |
|------------------|-----------|------------------------|
| HF | $N - N^2$ | 2 - 4 |
| MP2 | N^5 | 32 |
| CCSD | N^6 | 64 |
| CCSD(T)/CCSDT-1b | N^7 | 128 |

- **Rechenaufwand (CPU, Speicher) steigt sehr schnell an mit der Größe des zu behandelnden Moleküls !**
- Je genauer die Methode, desto höher die Skalierung.
- **Sogar die größten Hochleistungsrechner bieten keine Lösung für dieses Skalierungsproblem:**

512 Prozessoren \equiv Faktor von 2.45 in N

1024 Prozessoren \equiv Faktor von 2.69 in N

Zusammenfassung

- Die Hartree-Fock Methode mit ihren intrinsischen Unzulänglichkeiten
- Statische(langreichweitige) Korrelation
- Dynamische (kurzreichweitige) Korrelation, interelektr. cusp
- Struktur der exakten korrelierten N -Elektron Wellenfunktion (FCI)
- In der Praxis:
 - Limitierung des Einteilchenraums \Rightarrow Basissätze wie cc-pVTZ etc.
 - Limitierung des N -Teilchenraums \Rightarrow Methoden wie CISD, Störungstheorie (MP2) oder Coupled Cluster
- Dilemma: das Skalierungsproblem \Rightarrow Lokale Korrelationsmethoden

Slaterdeterminanten

- Eine antisymmetrisierte Wellenfunktion kann als Determinante (Slaterdeterminante) geschrieben werden:

$$\Psi^0(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N)$$

$$= (N!)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \psi_3(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \psi_3(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \psi_1(\mathbf{x}_3) & \psi_2(\mathbf{x}_3) & \psi_3(\mathbf{x}_3) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \psi_3(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

- N Elektronen in N Spinorbitalen
- Vertauschung zweier Elektronen führt zu Vorzeichenwechsel in der Wellenfunktion: $\hat{A}\psi_1(\mathbf{x}_2)\psi_2(\mathbf{x}_1) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N) = -\hat{A}\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N)$
- \Rightarrow Für 2 identische Elektronen (gleiches Spinorbital, gleiche Raum/ Spinkoordinaten) gilt: $\hat{A}\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_1(\mathbf{x}_1) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N) = 0$

\Rightarrow Slaterdeterminanten erfüllen automatisch das Pauliprinzip!