

1. Teorie

1.1 Popis problému

Základní cíl kvantově chemických výpočtů je najít řešení stacionární Schrödingerovy rovnice

$$\hat{\mathbf{H}}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (1.1)$$

kde $|\Psi\rangle$ je mnohačasticová vlnová funkce a $\hat{\mathbf{H}}$ je hamiltonián popisující danou molekulu, který při zanedbání magnetických i relativistických efektů nabývá tvaru

$$\hat{\mathbf{H}} = -\sum_j \frac{1}{2M_j} \Delta_j - \sum_e \frac{1}{2m_e} \Delta_e - \sum_{j,e} \frac{Z_j}{R_{je}} + \sum_{j_1,j_2} \frac{Z_{j_1}Z_{j_2}}{R_{j_1j_2}} + \sum_{e_1,e_2} \frac{1}{R_{e_1e_2}}, \quad (1.2)$$

kde sčítání přes j znamená sčítání přes všechna jádra, e přes všechny elektrony a sčítání přes dvojici indexů odpovídá sčítání přes všechny dvojice různých částic daného typu. R_{ab} pak značí $|\vec{x}_a - \vec{x}_b|$, kde $\vec{x}_{a,b}$ jsou polohy jednotlivých částic.

Protože se jedná o dost složitý problém na numerické výpočty, je nutné zavést několik zjednodušení.

Prvním je Born-Oppenheimerova aproximace, která vzhledem k řádově rozdílným hmotnostem jader a elektronů rozděluje pohyb jader a elektronů, čímž pádem $|\Psi\rangle$ závisí na souřadnicích jader jen parametricky, a nevystupují jako proměnné v řešené rovnici.

Další snahou je popis mnohaelektronové vlnové funkce $|\Psi\rangle := f(\vec{x}_1 \dots \vec{x}_N)$, kde \vec{x}_i jsou polohy jednotlivých elektronů, pomocí součinu jednoelektronových funkcí $|\Psi\rangle := \phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2) \dots \phi_N(\vec{x}_N)$. Pak ale narážíme na požadavek antisymetrie vlnové funkce vůči prohození libovolných 2 elektronů. Proto používáme vlnové funkce ve tvaru Slaterova determinantu

$$|\Psi\rangle_{\text{SD}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.3)$$

který vzhledem k matematickým vlastnostem determinantu antisymetrii zajistí. Dále musíme tuto funkci rozvinout do nějaké báze. Úplná báze prostoru, na kterém pracujeme, by byla nekonečná. Proto musíme najít takovou bázi, která umožňuje problém řešit s dostatečně přesně s konečným počtem prvků.¹

1.1.1 Vibrační hladiny

Pokud u dvouatomové molekuly známe pro každou vzdálenost jader energii celého systému, nechovají se ani jádra jako klasické částice, ale popisují se kvantově pomocí jedné částice, pohybující se v daném potenciálu. Je třeba ovšem pracovat v těžišťové soustavě, čímž této částici je nutné přiřadit redukovanou hmotnost

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}, \quad (1.4)$$

¹I když pořad platí: „Čím víc, tím líp.“

kde M_1, M_2 jsou hmotnosti jader. Poté řešíme jednočásticovou Schrödingerovu rovnici pro pohyb v daném potenciálu, jejímž řešením získáme energetické hladiny a jim odpovídající pravděpodobnostní rozložení mezijaderné vzdálenosti.

1.1.2 Molekulová symetrie

Symetrie zkoumané molekuly se projeví invariancí jejího hamiltoniánu vůči některým operacím, která se pak určitým způsobem promítne do symetrie vlnové funkce. Molekuly, jimiž se zabýváme, jsou heteronukleární diatomika, které patří do bodové grupy symetrie $C_{\infty h}$. Tato symetrie se projeví možností klasifikovat vlastní stavy pomocí symetrie vlnové funkce vůči rotaci kolem spojnice jader, což odpovídá přiřazení určité hodnoty průmětu momentu hybnosti do této osy. Používá se značení molekulových stavů

$$^{2S+1}\Lambda^{+/-}, \text{ kde } \Lambda \in \{\Sigma, \Pi, \Delta, \dots\} \quad (1.5)$$

a S je celkový spin molekuly. $+/-$ pak značí změnu znaménka při zrcadlení v rovině obsahující osu symetrie, kterou má význam uvažovat jen u Σ stavu.

Bohužel většina kvantově-chemických programů neumí pracovat s neabelovskými grupami, proto je třeba vzít největší abelovskou bodovou grupu do které molekula náleží. V tomto případě je to C_{2h} , která má 4 ireducibilní reprezentace umožňující klasifikaci stavů, značené A_1, A_2, B_1, B_2 . Je tedy třeba před výpočtem hledaný stav molekuly vyjádřit v této reprezentaci.

1.2 Metody

1.2.1 Báze

Jako základ pro konstrukci řešení se v kvantové chemii berou orbitály vodíku podobných atomů, se středem na jednotlivých jádrech. Jejich lineární kombinací získáváme molekulové orbitály, kde optimalizací koeficientů této lineární kombinace se snažíme dosáhnout toho, aby získané orbitály byly vlastními stavy hamiltoniánu dané molekuly. Prvním krokem ovšem je napočítat skalární součiny mezi jednotlivými bázeovými vektory a maticí hamiltoniánu v dané bázi. To se ukazuje být výpočetně náročné, neboť je třeba numericky řešit velké množství integrálů. Proto se radiální část aproximuje lineární kombinací několika gaussovských funkcí, kde již velká část integrálů má analytické vyjádření, čímž se řádově snižuje doba výpočtu.

Bylo již vyvinuto nespočetné množství různých bází lišících se v přesnosti, výpočetní náročnosti i metodami, pro které jsou primárně určené. V našich výpočtech jsme používaly báze vyvíjené skupinou T. Dunninga²[1], které jsou určené pro výpočet post-Hartree-Fockovskými metodami a umožňují extrapolaci energie na limitu úplné báze. Pro popis vlnové funkce ve velkých vzdálenostech od jádra se pak přidávají takzvané difuzní funkce, čímž pak získáváme augmented báze³

²cc-pVXZ, $X \in \{D, T, Q, 5, \dots\}$

³aug-cc-pVXZ

1.2.2 Hartree-Fock

Hartree-Fockova metoda (HF), též nazývaná metoda self-konzistentního pole (SCF), je jedna z nejjednodušších ab-initio metod, spočívající v optimalizaci jedineho Slaterova determinantu. Dále uvažuje, že každý elektron se pohybuje ve zprůměrovaném poli ostatních elektronů, které je stacionární. Definujeme pak Fockův operátor

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{F}}|\phi_{e_i}\rangle = & -\frac{1}{2m_e}\Delta|\phi_{e_i}\rangle - \sum_j \frac{Z_j}{R_{je_i}}|\phi_{e_i}\rangle + \sum_{e \neq e_i} |\phi_{e_i}\rangle \langle \phi_e | \frac{1}{R_{ee_i}} |\phi_e\rangle + \\ & + \sum_{e \neq e_i} \delta_{\sigma_e \sigma_{e_i}} |\phi_e\rangle \langle \phi_{e_i} | \frac{1}{R_{ee_i}} |\phi_e\rangle,\end{aligned}\tag{1.6}$$

pomocí nějž pak zavádíme soustavu nazývanou Hartree-Fockovy rovnice

$$\hat{\mathbf{F}}|\phi_{e_i}\rangle = \epsilon_i |\phi_{e_i}\rangle.\tag{1.7}$$

Metoda postupuje iterativně, kdy pro nějaký počáteční odhad jednoelektronových funkcí vytvoříme Fockův operátor, u něj najdeme vlastní stavy, které pak použijeme pro vytvoření Fockova operátoru do další iterace. Řešení pak získáme, pokud funkce získané řešením (1.7) budou dostatečně blízké těm použitým ke konstrukci příslušného Fockova operátoru.

Molekulové orbitály vystupující v Slaterově determinantu hledáme jako lineární kombinaci orbitalů atomových, kde variací koeficientů této kombinace hledáme řešení problému. Metoda je variační, což způsobuje, že energie získaná touto metodou je nutně vyšší než správné vlastní stavy zkoumaného hamiltoniánu.

Zatím jsme zanedbávali efekt elektronového spinu. Ten je nutný uvažovat především v případě, že není obsazená valenční vrstva. Pak je nutné mít jednu sadu orbitalů pro každou projekci spinu zvlášť. Získáme pak dvě různé metody nazývané restricted-Hartree-Fock (RHF), která uvažuje stejný tvar orbitalů pro obě projekce stejné a unrestricted-Hartree-Fock (UHF), která je má obecně různé pro každou projekci.

1.2.3 Multikonfigurační-SCF

Pro mnoho molekul je popis pomocí jednoho Slaterova determinantu nedostatečný. Jedna z možností, jak toto řešit, je hledat řešení jako lineární kombinaci několika determinantů

$$|\Psi\rangle := \sum_i C_i |\Psi_i\rangle_{\text{SD}},\tag{1.8}$$

kde optimalizujeme zároveň jednotlivé determinanty spolu s koeficienty rozvoje C_i , podobným způsobem jako u HF metody. Obesně se tato metoda nazývá multikonfigurační self-konzistentní pole (MC-SCF). Tato metoda vychází z molekulových orbitalů získaných z HF metody, které používá jako prvotní odhad řešení pro optimalizaci. Pokud jako vstupní odhad použijeme všechny možné Slaterovy determinanty, které je možné vytvořit z určité množiny molekulových orbitalů, nazývá se tato metoda complete active space-SCF (CAS-SCF).

1.2.4 Konfigurační interakce

Metoda Konfigurační interakce (CI) vychází z toho, že molekulové orbitály získané z Hartree-Fockovy metody tvoří úplnou bázi daného prostoru. V této bázi se pak snažíme hledat řešení ve tvaru

$$|\Psi\rangle := \sum_i C_i |\Psi_i\rangle_{\text{SD}}, \quad (1.9)$$

Kde variujeme jen koeficienty rozvoje C_i .

Pokud použijeme všechny možné determinanty, které je možné získat v daném prostoru, získáváme metodu Full-CI (FCI). Touto metodou získáváme nejpřesnější řešení, za platnosti aproximací vyslovených v části 1.1 pro danou bázi. Tato metoda je ovšem výpočetně náročná.

Pokud použijeme funkci získanou metodou MC-SCF a vytvoříme z nich o funkce získané excitací elektronů do vyšších orbitalů, které používáme v rozvoji, získáme metodu multireferenční CI (MRCI). Je třeba ovšem specifikovat aktivní prostor, což je množina všech orbitalů, do kterých excitujeme. Určujeme jej zadáním počtu orbitalů pro jednotlivé symetrie. Tyto metody, stejně jako MC-SCF, jsou variační.

1.2.5 Metoda spřažených clusterů

Nevýhodou metody CI je, že není takzvaně size-konzistentní⁴. To znamená, že energie získaná touto metodou, pokud se použije na systém se dvěma neinteragujícími podsystémy není rovna součtu energií z každého podsystému získaných tou samou metodou.

Proto existuje metoda spřažených clusterů (CC), která zavádí excitační operátor

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots, \quad (1.10)$$

kde \hat{T}_i je lineární kombinace všech takových operátorů, které excitují i -elektronů z nějakého obsazeného orbitalu do nějakého neobsazeného. Koeficienty této lineární kombinace předem neznáme a řešení hledáme právě jejich optimalizací. Vlnovou funkci pak hledáme ve tvaru

$$|\Psi\rangle := \exp(\hat{T})|\Psi_{\text{HF}}\rangle \quad (1.11)$$

kde $|\Psi_{\text{HF}}\rangle$ je základní stav získaný Hartree-Fockovou metodou. Bohužel použít úplný excitační operátor je příliš náročné,⁵ používají se jen první dva členy, čímž získáme metodu CCSD, případně případně třetí započítáme perturbativně, čímž získáme metodu CCSD(T). Tyto metody ovšem už nejsou variační, takže mohou dát i nižší energii než je přesná hodnota.

1.2.6 Kvantová teorie na mříži

Kvantová teorie na mříži je velmi podobná metodě konečných prvků. Vlnovou funkci vyjádříme pomocí jejich hodnot v ekvidistantně rozmístěných bodech.

⁴Výjimku v tomto ohledu tvoří FCI, ale ta se nedá pro větší systémy použít

⁵Přece jen je to ekvivalentní FCI

Druhou derivaci aproximujeme pomocí hodnot v daných bodech

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}(x_i) \approx \frac{2\Psi(x_i) - \Psi(x_{i-1}) - \Psi(x_{i+1}))}{\Delta x^2}, \quad (1.12)$$

kde Δx je rozestup bodů. S touto aproximací můžeme přepsat Schrödingerovu rovnici jako maticový problém

$$-\frac{1}{2m\Delta x^2}\Psi(x_{i-1}) + \left(\frac{1}{m\Delta x^2} + V(x_i)\right)\Psi(x_i) - \frac{1}{2m\Delta x^2}\Psi(x_{i+1}) = E\Psi(x_i), \quad (1.13)$$

což je standardní problém vlastních čísel tridiagonální matice. Vlastní vektory jsou pak hodnoty vlnové funkce v daných bodech.