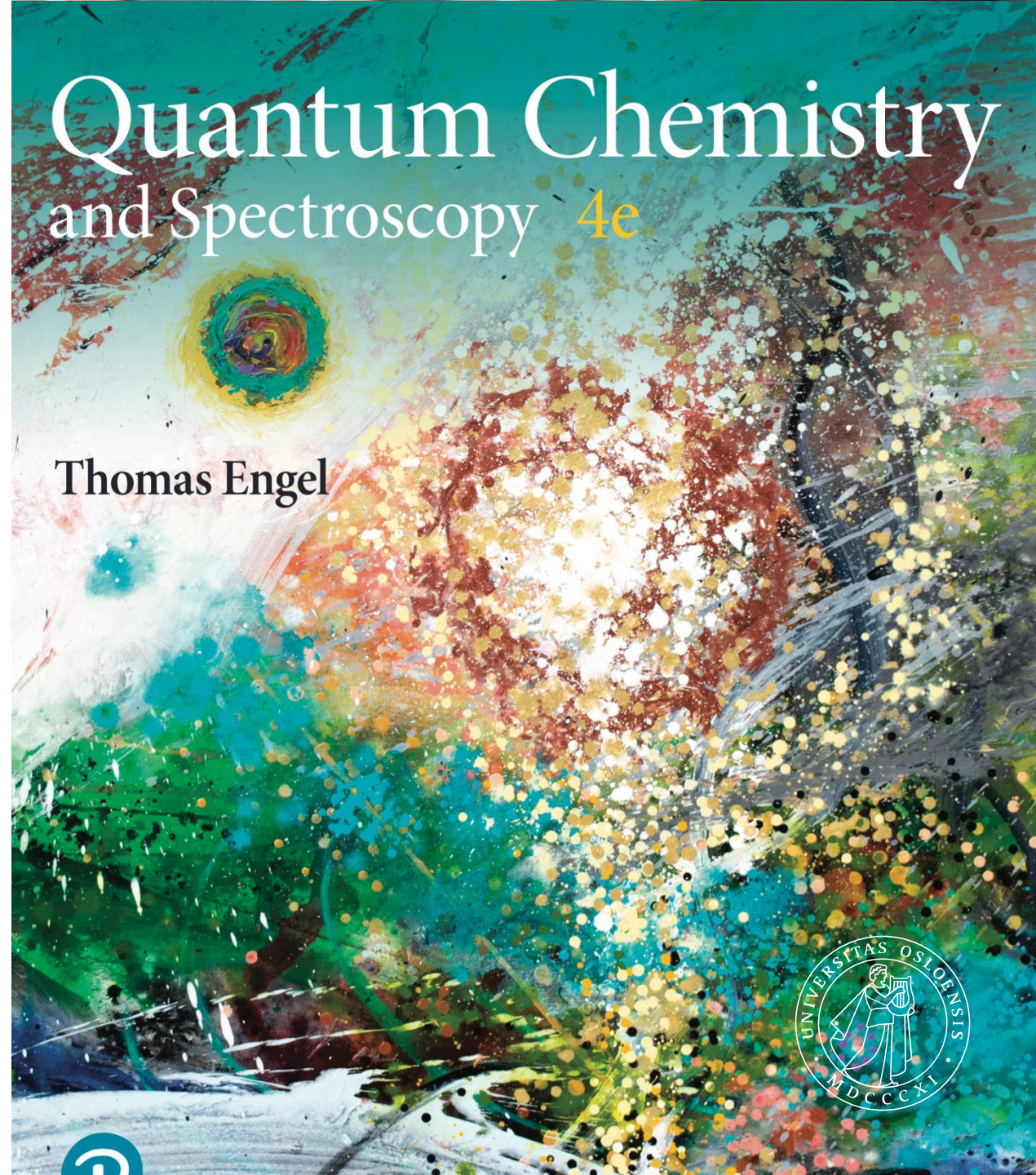


# UNIVERSITETET I OSLO

## KJM2601 – forelesning 21

Simen Kvaal ([simen.kvaal@kjemi.uio.no](mailto:simen.kvaal@kjemi.uio.no))  
Førsteamanuensis  
Hylleraassenteret

30/10/2024







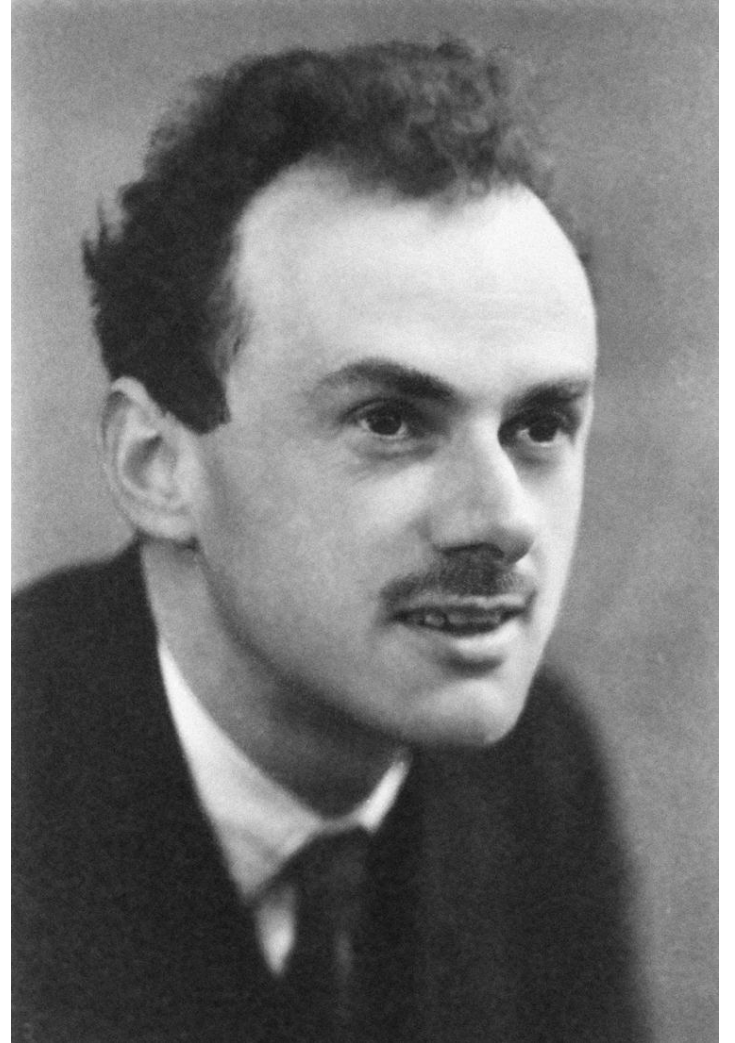
# Introduksjon til Post-Hartree-Fock-metoder

# Kvantekjemi

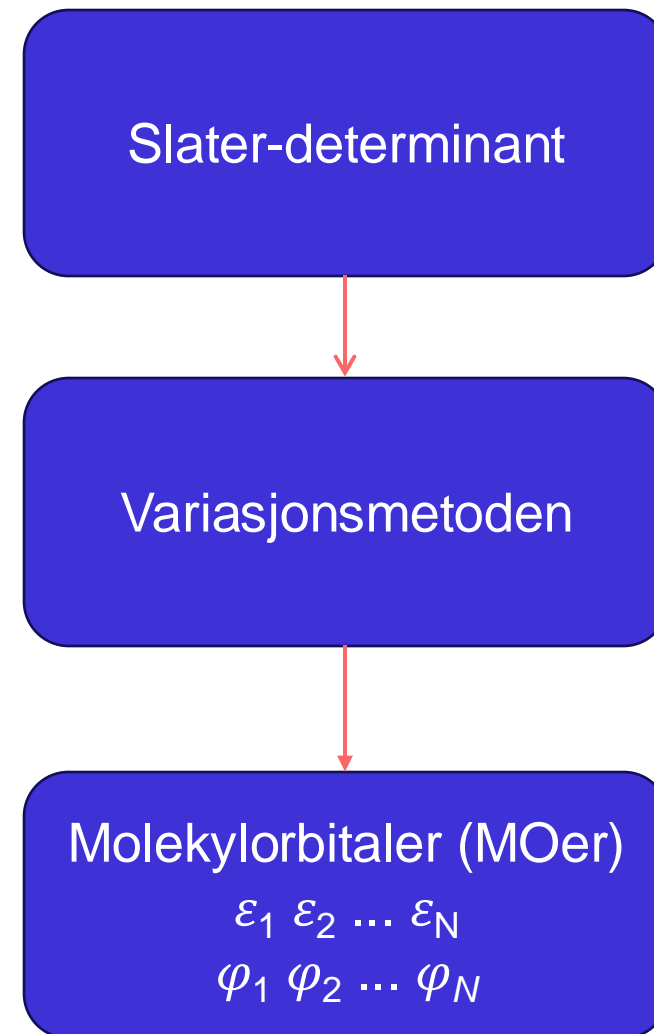
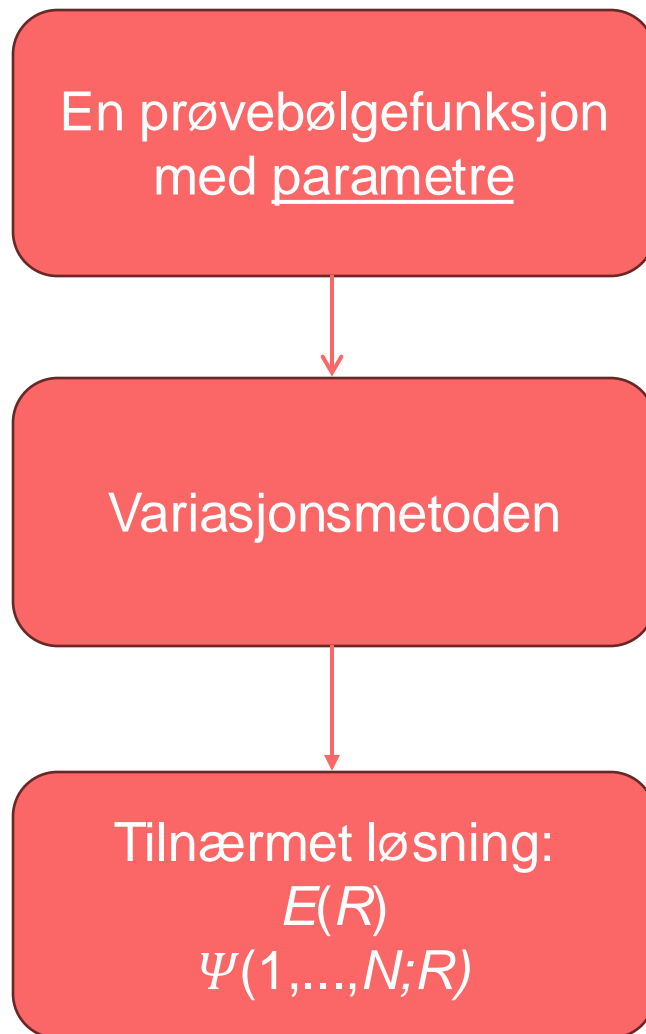
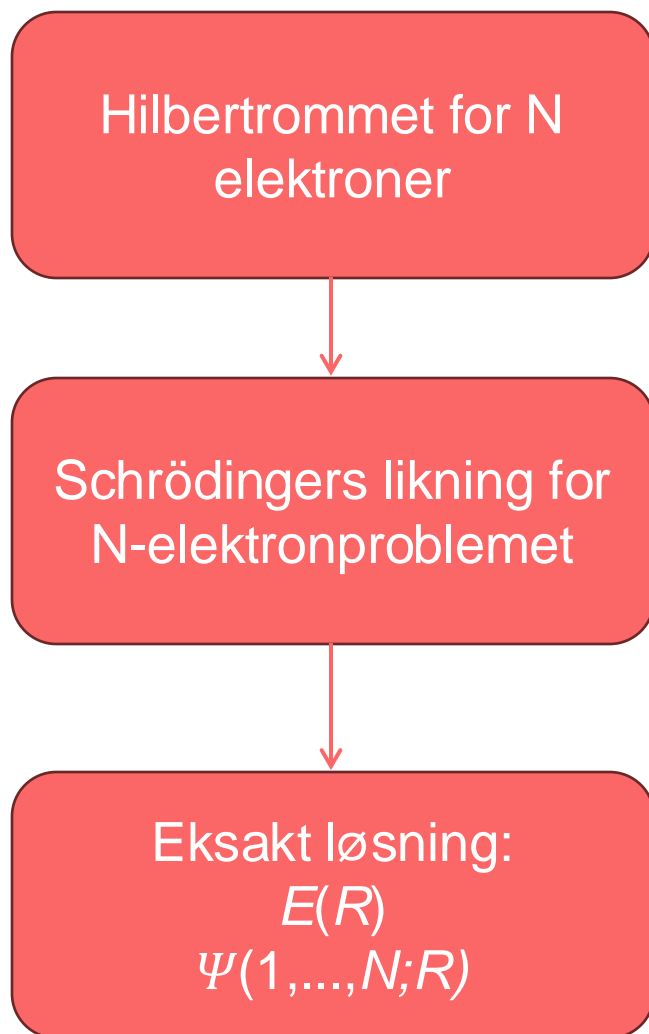
- I dag skal vi snakke om kvantekjemiske beregningsmetoder
- I KJM2601 dekkes deler av Kap. 15 i Engel
  - Kap. 15.1, 15.2.1, 15.3, 15.5, 15.6
  - Notat om DFT gitt tidligere
  - Noen ord om CC i denne forelesningen
- Vi sikter på kvalitativ forståelse av metodene
- En slags forsmak på «KJM5600 – Kvantekjemi»
  - KJM5600 går mer i dybden

# P.A.M. Dirac om kvantemekanikk (1929)

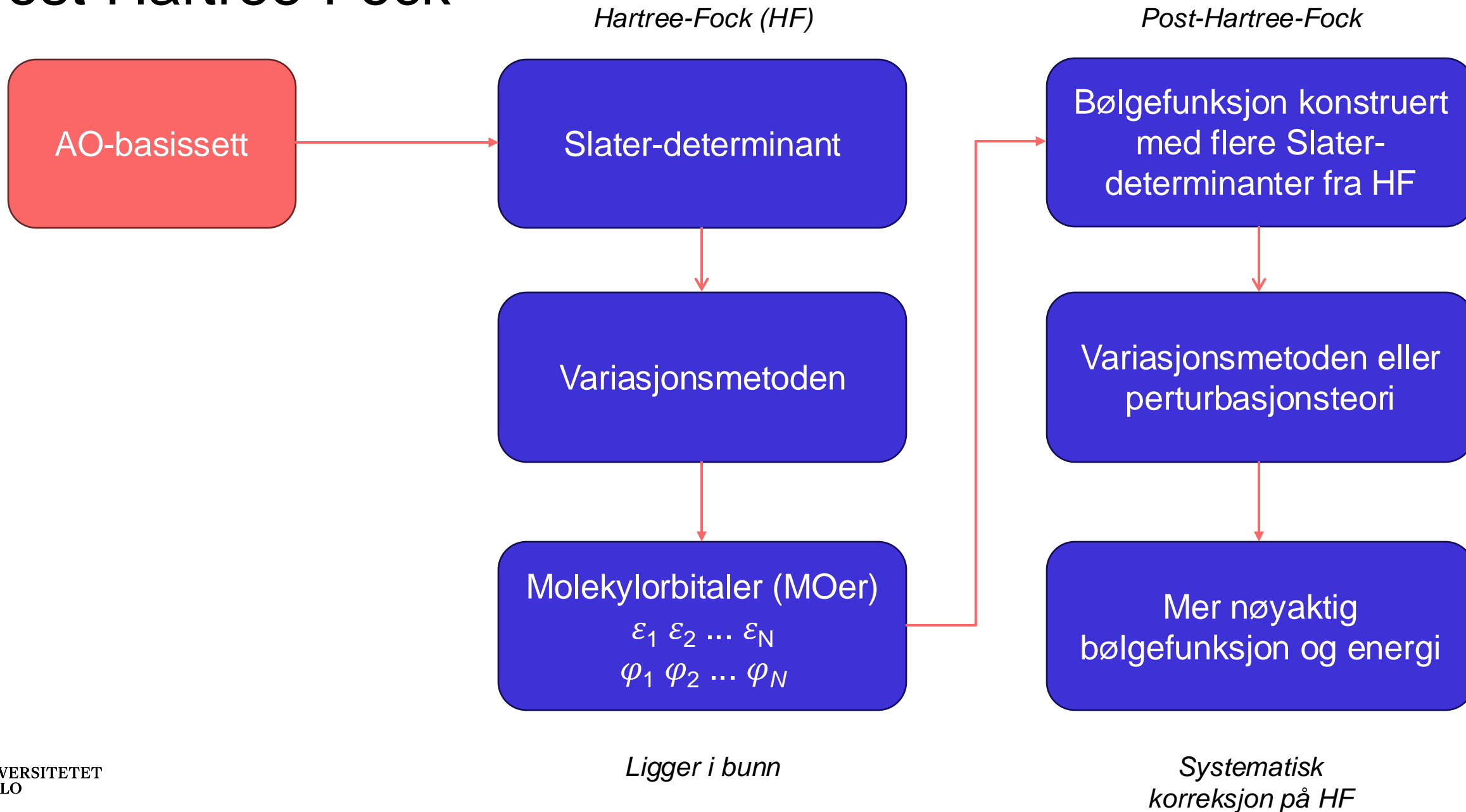
*«The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.»*



# Hva vi har sett til nå



# Post-Hartree-Fock



# Metoder, en grov oversikt

- Møller-Plesset perturbasjonsteori ( $MP_n$ )
  - Lineærkombinasjon av Slater-determinanter
  - Perturbasjonsteori  $\rightarrow$  summasjon av «diagrammer»
- Configuration-Interaction (CI)
  - Lineærkombinasjon av Slater-determinanter
  - Variasjonsprinsippet  $\rightarrow$  egenverdiproblem
- Coupled-Cluster-teori (CC)
  - «Eksponentiell ansats»
  - Prosjeksjonsmetode  $\rightarrow$  algebraisk sett med likninger

*Enklere*

*Mer sofistikert*

# Hva med tetthetsfunksjonalteori (DFT)?

- DFT står i en særstilling
  - Arbeidshest, god balanse mellom kostnader og nøyaktighet
  - Basert på variasjonsprinsippet, men mangler en bølgefunksjon!
  - Full av ikke-systematiske tilnærminger, «hit or miss»
  - Det er mange tilfeller der DFT rett og slett ikke er brukbart
- Post-Hartree-Fock-metoder er nyttige når ...
  - Vi ønsker å benchmarke andre metoder (som DFT!)
  - Vi ønsker å studere systemer som overgangsmetaller, eksiterte tilstander, diradikaler, ladningstransport, Van der Waals-krefter, ...
  - Generelt: Molekylet har elektroner med stor grad av korrelasjon



# Elektronkorrelasjon

- RHF er bare en første tilnærming
  - Elektronene er ikke korrelerte, «mean-field»-beskrivelse
- Den eksakte bølgefunksjonen er mye mer komplisert
  - Elektronene vekselvirker, er korrelerte i virkeligheten
- To tilfeller:
  - RHF en god førstetilnærming («dynamisk korrelasjon»)
  - RHF en dårlig førstetilnærming («statisk/ikke-dynamisk korrelasjon»)

# Korrelasjonsenergi

- Følgende separasjon er nyttig:

$$E = E_{\text{HF}} + E_{\text{corr}}$$

Energibidraget fra avviket  
fra Hartree-Fock-teori

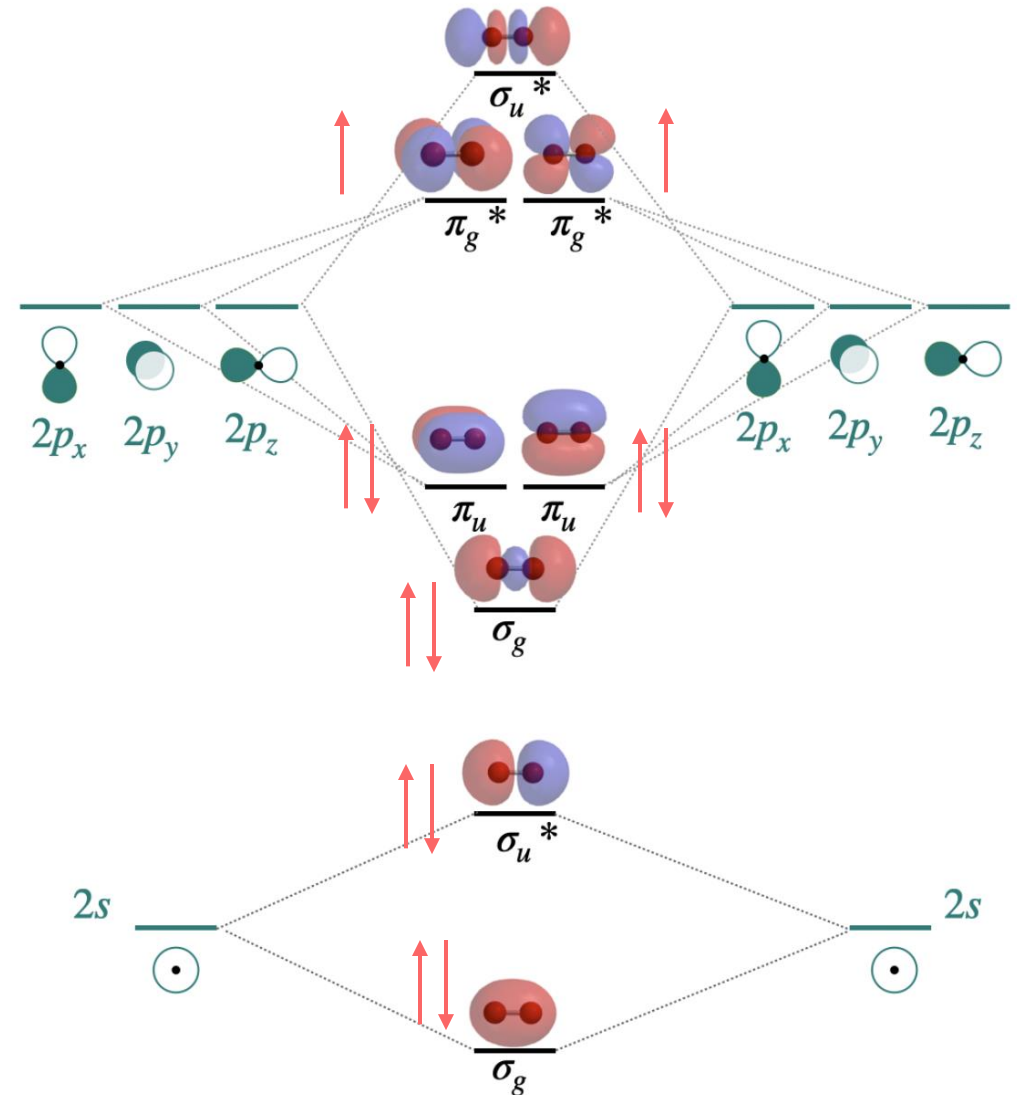
- Vi kan også splitte bølgefunksjonen tilsvarende:

$$\Psi = A_0 \Psi_0 + \Psi_{\text{corr}}$$

For å bevare normering

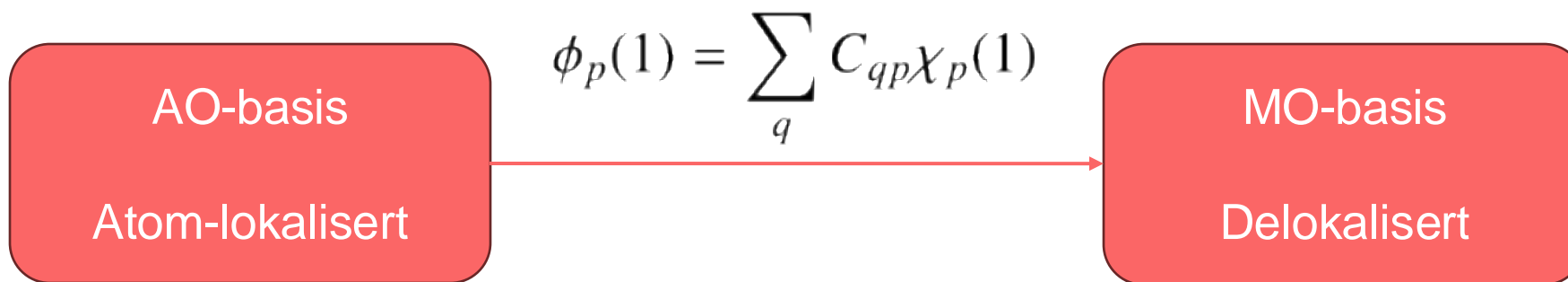
# Ikke «sære» eksempler av akademisk interesse!

- Molekylært oksygen er et diradikal!
- Figuren viser valensorbitalene  $O_2$
- $\pi_g^*$  er degenerert
- Hunds regel gir at grunntilstanden er en triplett med to uparede elektroner i disse orbitalene
- HF (RHF) kan ikke beskrive denne bølgefunksjonen!
- Ett av de enkleste eksempler på «multireferanseproblemet»



# Configuration-Interaction

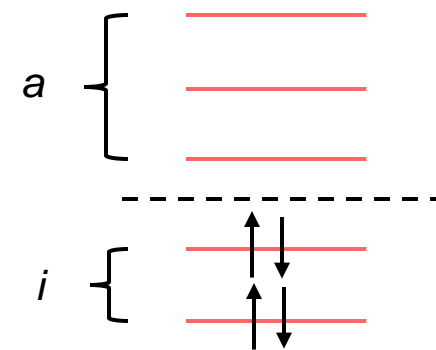
# Hva RHF gir oss



Vi skiller mellom okkuperte MOer og ikke-okkuperte MOer:

$\phi_i(1) \leftarrow$  okkupert,  $i \leq N/2$

$\phi_a(1) \leftarrow$  ikke-okkupert,  $a > N/2$



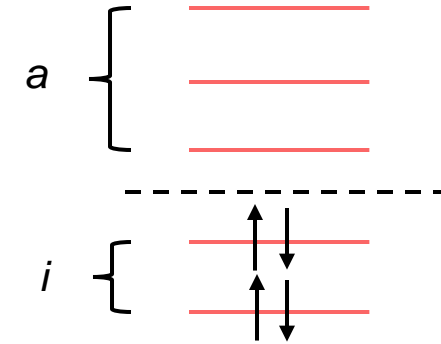
Kun de okkuperte MOene inngår i RHF-bølgefunksjonen, men de ikke-okkuperte kan brukes til å lage mer fleksible bølgefunksjoner



# Eksitasjoner

- RHF-determinanten er per definisjon ikke eksitert

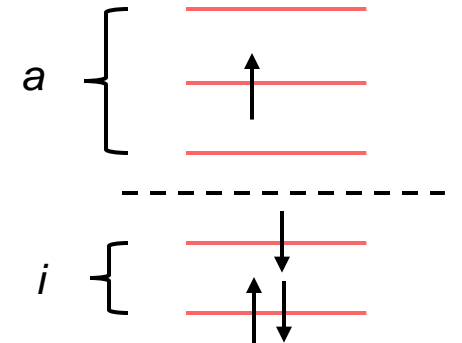
$$\Phi_0 = [\phi_1 \bar{\phi}_1 \cdots \phi_{N/2} \bar{\phi}_{N/2}]$$



- Vi kan promotere en okkupert orbital til en ikke-okkupert orbital:

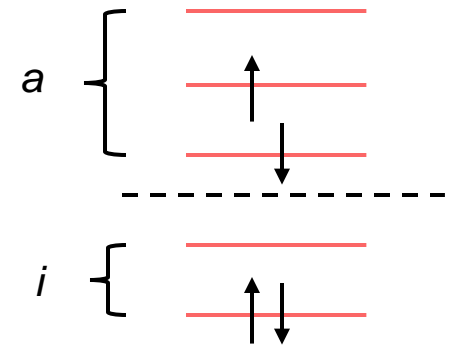
$$\Phi_i^a = [\phi_1 \bar{\phi}_1 \cdots \phi_a \bar{\phi}_i \cdots \phi_{N/2} \bar{\phi}_{N/2}]$$

$$\Phi_{\bar{i}}^{\bar{a}} = [\phi_1 \bar{\phi}_1 \cdots \phi_i \bar{\phi}_a \cdots \phi_{N/2} \bar{\phi}_{N/2}]$$



- Eller 2 orbitaler:

$$\Phi_{ij}^{ab} = [\phi_1 \bar{\phi}_1 \cdots \phi_a \bar{\phi}_i \cdots \phi_j \bar{\phi}_a \cdots \phi_{N/2} \bar{\phi}_{N/2}]$$



- På denne måten bygge alle mulige determinanter

# FCI-metoden

- Den mest generelle bølgefunksjonen for en gitt AO-basis er full CI (FCI)

$$\Psi(1, \dots, N) = A_0 \Phi_0 + \sum_{ia} A_i^a \Phi_i^a + \sum_{i < j} \sum_{a < b} A_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \sum_{i < j < k} \sum_{a < b < c} A_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} + \dots$$

«Singles»

«Doubles»

«Triples»

Her kan indeksene ha både alfa og beta-spinn

- FCI er ikke praktisk

$$\text{dimensjon} = \binom{N_{\text{spinn-orb}}}{N}$$

- Men kan brukes på små molekyl/basissett

# Trunkert CI

- Det er fornuftig å anta at hovedbidraget til bølgefunksjonen er dominert av singles (S), doubles (D), osv, i den rekkefølgen

- CIS: Kun singles
- CISD: Kun singles og doubles
- CISDT: Singles, doubles, og triples
- ...

$$\text{dimensjon} = N_{\text{occ}} \cdot N_{\text{unocc}}$$

$$\text{dimensjon} = O(N_{\text{occ}}^2 \cdot N_{\text{unocc}}^2)$$

$$\text{dimensjon} = O(N_{\text{occ}}^3 \cdot N_{\text{unocc}}^3)$$

- Kostnadene vokser raskt.

# Eksempel: CI for He

- Se tavla
- Vi bruker 1s og 2s, og vurderer hva som skjer med 2p-funksjoner (som i cc-pVDZ)

# CI-metoden: Likninger

- La oss se på CISD for å være konkrete:

$$\Psi = \sum_s^{\text{CISD}} A_s \Phi_s$$

Kort-notasjon for sum over Slater-determinanter av en viss klasse

- Hamiltonoperatoren har matriseelementer:

$$H_{st} = \langle \Phi_s | \hat{H} | \Phi_t \rangle$$

Hver av disse er en jobb å regne ut!

- Variasjonsmetoden gir egenverdiproblem av ganske høy dimensjon

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

- Implementert i, for eksempel, PySCF



# Trunkert CI er ikke størrelses-ekstensiv

- Størrelses-ekstensivitet (size-extensivity):
  - Energien for to uendelig separerte molekyler er summen av energiene:

$$E_{AB} = E_A + E_B$$

- En beregningsmetode sies å være (størrelses)-ekstensiv dersom denne oppførselen er bevart:

$$E_{AB}^{\text{tilnærmet}} = E_A^{\text{tilnærmet}} + E_B^{\text{tilnærmet}}$$

- Trunkert CI er ikke ekstensiv, vi ser på 2 He-atomer som eksempel på tavla

# Møller-Plesset-perturbasjonsteori

# Møller-Plesset-perturbasjonsteori 1

- Egenverdiproblemet er kostbart
- Perturbasjonsmetoden: Vi antar at avviket fra HF er lite

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$$

- Her er:
  - $H_0$  – Hamiltonoperatoren til Hartree-Fock
  - $V = H(1) - H_0$  – «fluktuasjonspotensial»
  - $\lambda$  – rekkeutviklingsparameter. Den har *egentlig* verdien 1, men vi tenker oss at vi kan løse Schrödingerlikninga for verdier fra 0 til 1.

# Møller-Plesset-perturbasjonsteori 2

- Vi antar nå at vi kan løse følgende problem:

$$\hat{H}(\lambda)\Psi(\lambda) = E(\lambda)\Psi(\lambda)$$

- Illustrasjon på tavla

- Vi antar så en rekkeutvikling om  $\lambda=0$ :

$$E(\lambda) = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$

$$\Psi(\lambda) = \Phi_0 + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots$$

- Dersom  $V$  faktisk er liten, bør et fåtall av termer være tilstrekkelig

# Møller-Plesset-perturbasjonsteori 3

- Man kan utlede formler for perturbasjonsbidragene:

$$E^{(0)} + E^{(1)} = E_{\text{HF}}$$

$$E^{(2)} = \sum_{i < j} \sum_{a < b} \frac{(ij||ab)^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}$$

Elektorn-  
repulsjonsintegraler.

- Dette definerer MP2-metoden.
- $\text{MP}n$  summerer opp bidrag til nte orden
- $\text{MP}n$  er ekstensiv!
- *Men kommer ikke fra variasjonsmetoden*



# Coupled-Cluster-metoden

# Coupled-Cluster-metoden (CC)

- CI er ikke ekstensiv
- CC korrigerer dette
- Men CC er ikke variasjonell, akkurat som MP-teori
- CC introduserer eksponentiell ansats

$$\Psi = \exp(T)\Phi_0$$

$$T = \sum_{ia} t_i^a X_i^a + \sum_{i < j} \sum_{a < b} t_{ij}^{ab} X_i^a X_j^b + \dots$$

Singles

Doubles

«Cluster-operator»

$X_i^a$  promoterer okkupert orbital  
til ikke-okkupert orbital

# CI med cluster-operatorer

- Eksitasjonsoperatoren  $X_i^a$  er svært nyttig!
- Vi kan formulere CI-bølgefunksjonen:

$$A = \sum_{ia} A_i^a X_i^a + \sum_{i < j} \sum_{a < b} A_{ij}^{ab} X_i^a X_j^b + \dots$$

$$\Psi = A_0 \Phi_0 + A \Phi_0$$

- CC bygger inn korreksjoner på CI slik at den blir ekstensiv.
- CCSD = CC med singles og doubles. Implementert i feks PySCF
- Vi ser på He-He-eksempelet på tavla

# He-He-eksempel

- Vi viser på tavla hvordan CCSD på He-He-eksempelen gjenoppretter de rette kvadrupel-eksiterte termene

# Beregningskostnader



# Hva koster en kvantekjemisk modellberegning?

- DFT og Hartree-Fock:

- AO-basissett:  $N_{\text{AO}}$  orbitaler
- Ikkelineært egenverdiproblem med dimensjon  $N_{\text{AO}}$  må løses selvkonsistent
- Hvert egenverdiproblem koster et antall FLOPs:

$$O(N_{\text{AO}}^3)$$

- Men elektron-repulsjonsintegraler koster  $O(N_{\text{AO}}^4)$
- Lagringskostnadene er

$$O(N_{\text{AO}}^2)$$

- DFT-kostnadene varierer også noe avhengig av hvilken funksjonal man bruker

# MP2

- For MP2 må vi regne ut elektronrepulsjonsintegraler:

$$O(N_{\text{occ}}^2 N_{\text{unocc}}^2)$$

- Disse er allerede tilgjengelige fra HF

- Energien er en firefold-sum:

$$O(N_{\text{occ}}^2 N_{\text{unocc}}^2)$$

# CI og CC-kostnader

- Lagringskostnader (dimensjon) for S, SD, ....:

$$O(N_{\text{occ}}N_{\text{virt}}) \quad O(N_{\text{occ}}^2N_{\text{unocc}}^2) \dots$$

- Løsning av hele CI-eigenverdiproblemet er dimensjonen i 3. potens !
- Med iterative egenverdimetoder (Davidson, Lanczos ...) reduseres kostnadene betraktelig

$$O(N_{\text{AO}}^6)$$

- Samme kostnad for CC