

Multideterminantální metody: CASSCF

Multikonfigurační (mnohadeterminantální MC SCF) metody používají rozdíl od metody Hartreeho-Focka pro popis N-elektronového systému větší počet Slaterových determinantů. Takovýto typ vlnové funkce vede k mnohem složitějším rovnicím.

Studujeme-li disociační povrch molekuly vodíku, víme již, že HF metoda vede ke špatnému limitnímu chování v důsledku přecenění iontových stavů. Použijeme-li však navíc ještě determinant dvakrát excitovaného stavu, kde oba elektrony jsou v antivazebném orbitalu, a spojíme oba determinanty do výsledné funkce

$$\Phi_{MC} = C_1\Psi(1,1) + C_2\Psi(2,2)$$

získali jsme nejjednodušší MC vlnovou funkci, která správně popisuje celý rozsah disociační koordináty. V tomto případě je MC řešení totožné s CI metodou, protože z důvodů symetrie úlohy nezbyvá žádný stupeň volnosti na optimalizaci jednoelektronových MO.

Nyní můžeme ukázat na podstatu HF selhaní. Spočívá ve skutečnosti, že při oddalování obou jader dochází k přiblížení vazebného a antivazebného stavu (hladiny) a tím k jejich degeneraci. V takovéto případě nelze uvažovat jen jednu z těchto hladin, ale potřeba zahrnout do výpočtu obě konfigurace. V oblasti optimální geometrie

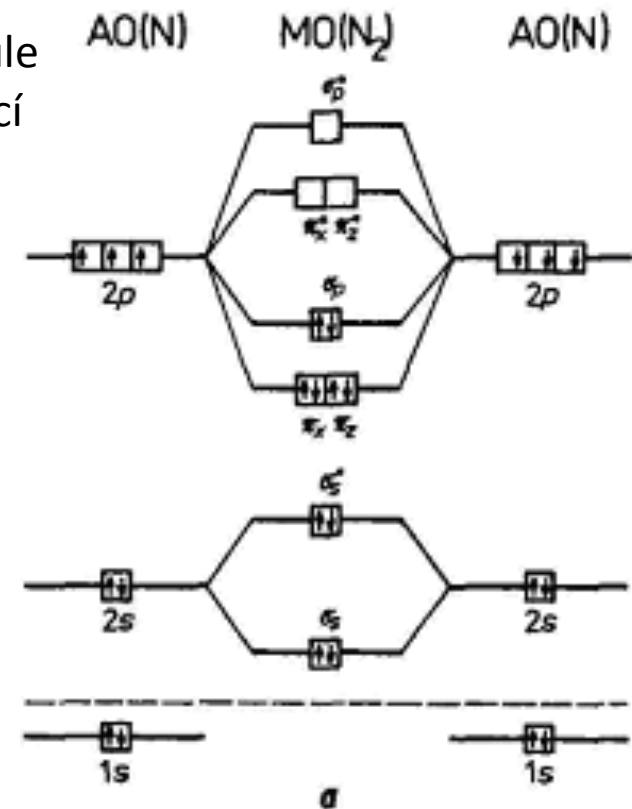
Disociace jednoduché vazby je tedy možné popsat za použití dvou elektronových konfigurací.

Složitější situace nastane v případě disociace násobných vazeb, jako je tomu např. u molekuly dusíku. Na delších mezijaderných vzdálenostech spolu slabě interagují dva kvartetní stavy dusíkových atomů, které plynule přechází v singletní uspořádání molekuly dusíku. Odpovídající vlnvá funkce se získá transformací z 2p (a 2s) AO báze do MO:

$$\begin{aligned}
 2\sigma_g &\approx (2sAz - 2sBz) \\
 2\sigma_u &\approx (2sAz + 2sBz) \\
 3\sigma_g &\approx (2pAz - 2pBz) \\
 3\sigma_u &\approx (2pAz + 2pBz) \\
 1\pi_{ux} &\approx (2pAx + 2pBx) \\
 1\pi_{uy} &\approx (2pAy + 2pBy) \\
 1\pi_{gx} &\approx (2pAx - 2pBx) \\
 1\pi_{gy} &\approx (2pAy - 2pBy)
 \end{aligned}$$

Na disociační koordinátě molekuly N_2 dojde s rostoucí meziatomovou vzdáleností k degeneraci dvojice a všech čtyřech MO. Základním stavu molekuly dusíku odpovídá elektronové konfiguraci:

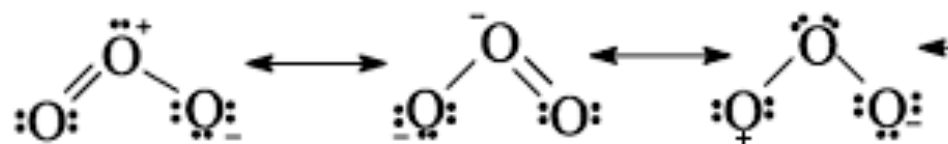
$$\Phi_{RHF} = (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4.$$



Molekula N_2
MO diagram

Od tohoto stavu (s šesti vazebnými elektrony) se odvíjí excitace pro popis na CASSCF úrovni. Ty by měly obsahovat všechny Slaterovy determinanty odpovídající $1x - 6x$ excitovaným konfiguracím. Celkový počet CSF funkcí (configuration state function), což jsou spinově a symetricky adaptované (lineární kombinace) Slaterových determinantů odpovídajících singletní vlnové funkci je 175 i u takto jednoduché vysoce symetrické molekuly.

Ještě názorněji je nutnost vícedeterminantální vlnové funkce patrná z příkladu molekuly ozonu (typ molekuly s tzv. rezonanční valenční strukturou. V těchto případech dochází k "blízké degeneraci", kdy se jeden nebo více virtuálních MO nachází v blízkosti HOMO a to i v případě optimální geometrie. Pak obvykle nelze jednoznačně rozhodnout, které MO by měly být RHF řešení obsazeny. Lze ukázat, že u molekuly O_3 existují tři rezonanční struktury, které se významnou měrou podílí na popisu základního stavu molekuly:



První struktura je biradikálové uspořádání s nesvázanými elektrony, druhé dvě struktury obsahují dvojnou vazbu O=O na úkor jednoho elektronu, který se přesune na zbývající třetí atom molekuly. Blízká degenerace těchto valenčních struktur souvisí s pseudodegenerací hraničních 2 a 3 MO na atomech $O_A:O_B:O_C:$

$$\pi_1 = c_{11}\pi_A + c_{12}(\pi_B + \pi_C)$$

$$\pi_1 = c_{22}(\pi_B - \pi_C)$$

$$\pi_3 = c_{31}\pi_A - c_{32}(\pi_B + \pi_C)$$

Základní stav RHF řešení odpovídá elektronové konfiguraci $(\pi_1)^2 (\pi_2)^2$. Nicméně z MC SCF řešení vyplývá, že také konfigurace $(\pi_1)^2 (\pi_3)^2$ je obsažena v optimální MC SCF vlnové funkci podstatnou měrou:

$$\Phi_{MCSCF} \approx 0.89 (\pi_1)^2 (\pi_2)^2 - 0.45 (\pi_1)^2 (\pi_3)^2,$$

což odpovídá asi 40% biradikálového charakteru ve vlnové funkci, zatímco v RHF řešení je biradikálový charakter zastoupen pouze z 12%.

V kapitole zabývající se metodou Hartreeho-Focka bylo řečeno, že tato aproximace neumožňuje započítat korelační energii. Později jsme ukázali, jak lze opravit aproximaci zprůměrovaného pole tj. vliv pohybu ostatních elektronů (druhého - n-tého) - dynamickou odezvu na pohyb těchto elektronů variační metodou konfigurační interakce. Tato metoda vycházela ze znalosti (optimálních) jednoelektronových vlnových funkcí získaných na HF úrovni a pomocí excitací elektronů na energeticky vyšší (virtuální) hladiny, které nebyly obsazeny v základním stavu systému, byly vygenerovány Slaterovy determinanty vyšších excitovaných "stavů". Řešením Schrodingerovy rovnice pro tyto N-elektronové stavy (diagonalizací Hamiltoniánu) se získají energie "pravých" excitačních stavů (pro použitou úroveň CI přiblížení) a jim odpovídající vlnové funkce, tj. zastoupení jednotlivých Slaterových determinantů v dané excitaci a jejich rozvojové koeficienty.

Otázkou zůstává, zda multikonfigurační řešení přináší nějaký nový fyzikální charakter, který nelze jednodušeji získat např. metodou konfigurační interakce nebo poruchovou teorií. Ukazuje se, že multikonfigurační vlnová funkce může výrazně ovlivnit např. polarizaci chemické vazby. Rovněž lze ukázat, že statická korelace (spojená s efekty blízké degenerace) vede k větší prostorové separaci obou elektronů v páru, zatímco dynamická korelace se uplatňuje převážně při interakci dvou elektronů na kratší mezielektronové vzdálenosti - viz efekty coulombovské a fermiho jámy. Difuznější charakter multikonfiguračního řešení je rovněž důsledkem (částečného) obsazení výše ležících excitovaných (difuzních) elektronových hladin.

Cílem multikonfiguračního přístupu je zároveň optimalizovat nejenom rozvojové koeficienty N-elektronových vlnových funkcí (Slaterových determinantů) ale též jednoelektronové funkce (rozvojové koeficienty AO báze), ze kterých se tyto determinanty skládají.

Je zřejmé, že takto zvolená úloha je velmi náročná. Z historického hlediska první přístupy vycházely z nutnosti zahrnout jen několik málo determinantů (two-configuration TC-SCF, později několika elektronových konfigurací - MC SCF). Nevýhodou těchto přístupů byla často jistá nejednoznačnost, které determinanty ve výpočtu použít.

Proto navrhli Siegbahn se spolupracovníky metodu nazvanou "complete active space" SCF (CASSCF). Aktivní prostor zde představuje část (obvykle) valeční elektronové oblasti, v jejímž prostoru jsou umožněny všechny možné excitace (FCI) k vytvoření elektronových konfigurací. Ty jsou použity k optimalizování jednoelektronových funkcí (MO) a současně jsou optimalizovány i jejich rozvojové koeficienty.

Vrátíme-li se k molekule dusíku, pak valenční prostor tvoří 2s a 2p AO obsazené 5 elektrony od každého atomu. Vezměme jako aktivní prostor celou valenční oblast z MO schematu základního stavu molekuly. Pak je vidět, že můžeme provádět maximálně "hextuple"- excitace, protože v rámci valenční oblasti je volných již jen 6 pozic (do antivazebných orbitalů 2x σ^* a 4x π^*) – viz obrázek.

V CASSCF metodě máme vlnovou funkci ve tvaru:

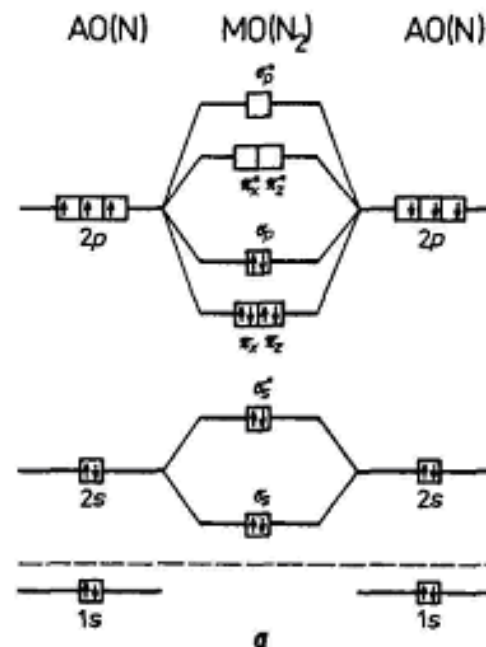
$$\Phi_0^{CAS} = \sum_{\mu} C_{\mu} \Psi_{\mu}$$

kde Ψ_{μ} reprezentuje jednotlivé Slaterovy determinanty vzniklé excitacemi z obsazených jednoelektronových hladin na hladiny virtuální a C_{μ} jsou hledané rozvojové koeficienty.

Variaci prostorových orbitalů lze stejně jako v HF metodě zapsat obecně pomocí unitární transformace molekulárních orbitalů ve tvaru:

$$\delta\psi_i = (\hat{U}\psi_i) - \psi_i$$

kde unitární transformaci U lze zapsat pomocí matice pootočení x:
 $U = e^x$.



Pak můžeme zapsat variaci stavu Φ_0 pomocí analogické transformace

$$\hat{U} = e^{\hat{T}}$$

Kde T je transformační operátor vzájemné rotace orbitalů p a q :

$$\hat{T} = \sum_{pq} x_{pq} \hat{E}_{pq}$$

Kde E_{pq} je operátor jedné excitace:

$$\hat{E}_{pq} = \sum_{\sigma} \hat{a}_{p\sigma}^+ \hat{a}_{q\sigma}$$

Kreační a anihilační operátory splňují antikomutační relace:

$$a_i^+ a_j^+ |\chi_k \cdots \chi_l\rangle = -a_j^+ a_i^+ |\chi_k \cdots \chi_l\rangle$$

$$a_i^+ a_j^+ + a_j^+ a_i^+ = 0 = \{a_i^+, a_j^+\}$$

$$a_i a_j |\chi_k \cdots \chi_l\rangle = -a_j a_i |\chi_k \cdots \chi_l\rangle$$

$$a_i a_j + a_j a_i = 0 = \{a_i, a_j\}$$

$$a_i a_j^+ + a_j^+ a_i = \delta_{ij} = \{a_i, a_i^+\}$$

Relace vedou ke vztahu:

$$\hat{E}_{ij}^\dagger = \hat{E}_{ji}$$

čili je okamžitě vidět, že \hat{E} je hermitovský operátor. Rovněž platí:

$$\hat{E}_{ii} |m\rangle = n_i |m\rangle$$

kde n_i je obsazovací číslo i -tého MO (0, 1 nebo 2).

Lze ukázat, že platí komutační relace:

$$[\hat{E}_{ij}, \hat{E}_{kl}] = \hat{E}_{il} \delta_{jk} - \hat{E}_{kj} \delta_{il}$$

Zapišme nyní Fockův (jednoelektronový) operátor v reprezentaci kreačních a anihilačních operátorů:

$$\hat{F} = \sum_{i,j} F_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j = \sum_{i,j} F_{ij} \hat{E}_{ij} \quad (1.1)$$

kde F_{ij} je maticový element přes spin-orbitaly báze, jak byl zaveden v kapitole zabývající se Hatreeho-Fockovou metodou:

$$F_{ij} = \int \psi_i^*(x) \hat{F}(x) \psi_j(x) dx$$

x označuje prostorové a spinové koordináty elektronu $x = [r, \sigma]$.

Maticový element mezi dvěma Slaterovými determinanty $|\mu\rangle$ a $|\nu\rangle$ lze zapsat ve formě:

$$\langle\mu|\hat{F}|\nu\rangle = \sum_{i,j} F_{ij} \langle\mu|\hat{E}_{ij}|\nu\rangle = \sum_{i,j} F_{ij} D_{ij}^{\mu\nu}.$$

Výraz $D_{ij}^{\mu\nu} = \langle\mu|\hat{E}_{ij}|\nu\rangle$ je nazýván jednoelektronovým vazebným koeficientem (obecný překryvový integrál). Z důvodů ortonormality MO může nabývat pro Slaterovy determinanty hodnot -1, 0, 1 nebo 2. Diagonální prvky jsou rovny obsazovacím číslům daných MO, je-li $\mu = \nu$. Redukovanou matici hustoty prvního řádu daného stavu systému $\Phi_0^{(CAS)}$ lze zapsat ve tvaru:

$$D_{ij} = \langle\Phi_0|\hat{E}_{ij}|\Phi_0\rangle = \sum_{\mu,\nu} C_{\mu}^* C_{\nu} D_{ij}^{\mu\nu}$$

Analogicky s celkovým jednočásticovým elementem Fockovy matice definovat i dvouelektronový operátor:

$$\hat{G} = \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j$$

kde opět maticový element g_{ijkl} je dán vztahem:

$$g_{ijkl} = \int \int \psi_i^*(x_1) \psi_k^*(x_2) \hat{G}(x_1, x_2) \psi_j(x_1) \psi_l(x_2) dx_1 dx_2$$

Dvouelektronový operátor je operátor mezielektronové repulze $1/r_{12}$. Uvážením antikomutačních relací a symmetrických vlastností dvouelektronových integrálů lze ukázat, že pro operátor \hat{G} platí:

$$\hat{G} = 1/2 \sum_{i,j,k,l} \tilde{g}_{ijkl} (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il})$$

kde vlnovka značí, že se již jedná pouze o integrál přes prostorové souřadnice obou elektronů (dále budeme vlnovku vynechávat).

Stejně jako v případě jednoelektronového operátoru můžeme zapsat maticový element mezi dvěma Slaterovými determinanty ve tvaru:

$$\langle \mu | \hat{G} | \nu \rangle = \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} P_{ijkl}^{\mu\nu}.$$

$P_{ijkl}^{\mu\nu}$ vyjadřuje vazebný člen $\hat{E}_{ij}\hat{E}_{kl} - \delta_{jk}\hat{E}_{il}$, který po vysčítání přes všechny konfigurace μ, ν dává redukovanou dvouelektronovou matici hustoty:

$$P_{ijkl} = \sum_{\mu,\nu} c_{\mu}^* c_{\nu} P_{ijkl}^{\mu\nu}$$

Nyní můžeme pomocí tohoto formalismu zapsat celkový Hamiltonián:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} h_{ij} \hat{E}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} \hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il} \quad (1.2)$$

Předpokládáme-li úplně normalizovanou vlnovou funkci $\Phi_0^{(CAS)}$ lze vyjádřit střední hodnotu Hamiltoniánu v bázi Slaterových determinantů jako:

$$E = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = \sum_{i,j} h_{ij} D_{ij} + \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} P_{ijkl}.$$

Je vidět, že informace o hledaných molekulových orbitalech (rozvojových koeficientech MO-LCAO) je spojena s jedno- a dvou-elektronovými integrály h_{ij} a g_{ijkl} . Redukované matice hustoty pak souvisí s CI rozvojovými koeficienty (porovnej s HF metodou).

SCF procedura je spojena s optimalizací obou sad rozvojových koeficientů Newtonovou-Raphsonovou metodou, kde nový soubor parametrů se získá na základě Taylorova rozvoje energie jako funkce hledaných parametrů:

$$E(p) = E(0) + \sum_i (\partial E / \partial p_i)_0 \cdot p_i + 1/2 \sum_{i,j} p_i (\partial^2 E / \partial p_i \partial p_j)_0 \cdot p_j + \dots \quad (1.3)$$

nebo v maticové notaci:

$$E(\mathbf{p}) = E(0) + \mathbf{g}^\dagger \cdot \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{p} + \dots$$

kde jsme definovali vektor energetického gradientu a Hessovu matici druhých derivací podle parametrů \mathbf{p} vztahy:

$$\mathbf{g} = (\partial E / \partial p_i)_0$$

$$\mathbf{H} = (\partial^2 E / \partial p_i \partial p_j)_0.$$

Nalezení stacionárního bodu na povrchu energie vzhledem k hledaným parametrům \mathbf{p} je spojeno s vymizením prvních derivací: $\mathbf{g} = 0$ což vede na systém lineárních rovnic:

$$\mathbf{g} + \mathbf{H}\mathbf{p} = 0$$

MCSCF gradient

Zavedeme-li variaci vlnové funkce pomocí operátorů rotace v prostoru CI koeficientů MCSCF ve tvaru $\exp(\hat{S})$ a rotace v prostoru molekulárních orbitalů $\exp(\hat{T})$ ve tvaru:

$$|\check{\Phi}_0\rangle = \exp(\hat{T})\exp(\hat{S})|\Phi_0\rangle$$

Pořadí rotačních operátorů není libovolný, protože nekomutují. Opačné pořadí však vede na složitější výrazy Hessiánu. [Roos škola] Energie variovaného stavu $|\check{\Phi}_0\rangle$ je funkcí parametrů unitárních operátorů:

$$E(T, S) = \langle \Phi_0 | \exp(-\hat{S})\exp(-\hat{T})H\exp(\hat{T})\exp(\hat{S}) | \Phi_0 \rangle$$

Tento výraz lze rozepsat do tvaru:

$$E(T, S) = \langle \Phi_0 | \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + [\hat{H}, \hat{S}] + \frac{1}{2}[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{2}[[\hat{H}, \hat{S}], \hat{S}] + \frac{1}{2}[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{S}] + \dots | \Phi_0 \rangle$$

Porovnáním se vztahem (1.3) je vidět, že první člen z výrazu je energie $E(0,0)$, další dva členy odpovídají první derivaci podle parametrů T_{ij} :

$$\langle \Phi_0 | [\hat{H}, \hat{T}] | \Phi_0 \rangle = \sum_{i>j} T_{ij} \langle \Phi_0 | [\hat{H}, (\hat{E}_{ij} - \hat{E}_{ji})] | \Phi_0 \rangle = \sum_{i>j} T_{ij} g_{ij}^{(o)} \quad (1.4)$$

Zde si lze povšimnout podobnosti s Hartreeho-Fockovo metodou. Pro zoptimalizovanou vlnovou funkci platí totiž, že $g_{ij}^{(o)} = 0$ v analogii s Brillouinovým teorémem (Generalized Brillouin Theorem).²

Obdobně lze vyjádřit i derivace energie vzhledem CI parametrům:

$$\langle \Phi_0 | [\hat{H}, \hat{S}] | \Phi_0 \rangle = \sum_{K \neq 0} S_{K0} (\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_K \rangle + \langle \Phi_K | \hat{H} | \Phi_0 \rangle)$$

kde pro reálné vlnové funkce platí:

$$g_K^{(c)} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_K \rangle$$

což říká, že optimalizovaný MC SCF stav nebude interagovat se svým ortogonálním doplňkem, který je řešením sekulárního problému:

$$(\mathbf{H} - E.1)\mathbf{C} = \mathbf{0}$$

²Patří-li oba indexy i, j neobsazeným resp. 2x obsazeným orbitalům, tj. mimo aktivní orbitalový prostor, je výše uvedený výraz identicky rovný nule.

Dosazením do výrazu pro orbitální gradient $g_{ij}^{(o)}$ ve tvaru komutátoru (1.4 z rovnic (1.1) a (1.2) získáme výraz:

$$\frac{1}{2}g_{pq}^{(o)} = F_{pq} - F_{qp}$$

kde je maticový element definován vztahem:

$$F_{pq} = \sum_t h_{tp} D_{tq} + 2 \sum_{tuv} (tu|vp) P_{tuvq}$$

jak vyplývá z komutačních podmínek kreačních a anihilačních operátorů po dosazení z rovnice (1.2) do (1.4). F_{pq} jsou MC SCF Fockovy maticové elementy a D a P jsou redukované matice hustoty 1. a 2. řádu tak jak byly definovány výše.