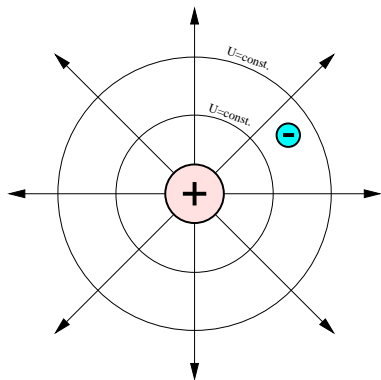


# Ab initio meetodid.

Indrek Mandre

13. mai, 2009



Erwin Schrödinger, 1925/26.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{r},$$

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

$$E_n = -\frac{M_e e^4}{2\hbar^2 n^2},$$

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l e^{-\frac{r}{na}} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right)$$

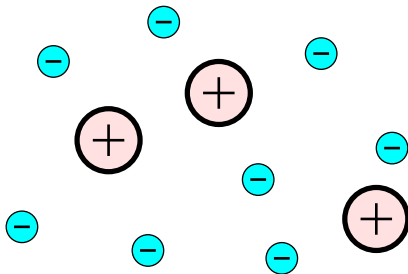
$$\gamma \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}.$$

- “Ab initio”, ladina keeles “algusest peale”, tähendab aine omaduste leidmist arvutuste teel, mis lähtuvad ainult põhiprintsiipidest ehk elementaarsetest looduseadustest.

- “Ab initio”, ladina keeles “algusest peale”, tähendab aine omaduste leidmist arvutuste teel, mis lähtuvad ainult põhiprintsiipidest ehk elementaarsetest looduseadustest.
- Aine kristalliline struktuur ja aatomite asukohad kristallivõres ei ole lähtepunkt, vaid juba elementaarsete looduseaduste poolt tekitatud olukord - me ei fikseeri enam kristallivõret.

- “Ab initio”, ladina keeles “algusest peale”, tähendab aine omaduste leidmist arvutuste teel, mis lähtuvad ainult põhiprintsiipidest ehk elementaarsetest looduseadustest.
- Aine kristalliline struktuur ja aatomite asukohad kristallivõres ei ole lähtepunkt, vaid juba elementaarsete looduseaduste poolt tekitatud olukord - me ei fikseeri enam kristallivõret.
- Näide: leidmaks vedeliku kujul oleva vee omadused, alustaksime vesiniku ja hapniku aatomite...

# Mitme keha probleem



$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} -$$
$$-\sum_l \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 + \frac{1}{2} \sum_{l \neq J} \frac{Z_l Z_J e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_J|}.$$
$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = \hat{H}\psi$$
$$\psi = ???$$

- Mitme keha probleem on väga raske. Kui lahendi leiate, saate kohe Nobeli preemia.

- Mitme keha probleem on väga raske. Kui lahendi leiate, saate kohe Nobeli preemia.
- Tuleb kasutada lihtsustusi või kitsendusi, spetsiaalseid matemaatilisi tehnikaid, numbrilisi meetodeid.

- Mitme keha probleem on väga raske. Kui lahendi leiate, saate kohe Nobeli preemia.
- Tuleb kasutada lihtsustusi või kitsendusi, spetsiaalseid matemaatilisi tehnikaid, numbrilisi meetodeid.
- Üldjuhul lähtume Coulombi seadusest ja kvantmehaanikast, osakeste magnetilisi efekte tavaliselt ignoreeritakse.

- Mitme keha probleem on väga raske. Kui lahendi leiate, saate kohe Nobeli preemia.
- Tuleb kasutada lihtsustusi või kitsendusi, spetsiaalseid matemaatilisi tehnikaid, numbrilisi meetodeid.
- Üldjuhul lähtume Coulombi seadusest ja kvantmehaanikast, osakeste magnetilisi efekte tavaliselt ignoreeritakse.
- Arvutused on väga mahukad ja seoses arvutite arenguga on viimastel aastatel tehtud hulk läbimurdeid.

- Elektronide mass on aatomi tuumade massist palju väiksem ja elektronid liiguvad palju kiiremini.

- Elektronide mass on aatomi tuumade massist palju väiksem ja elektronid liiguvad palju kiiremini.
- Et leida mingil hetkel elektronide asukohad või jaotuse aines, võib aatomite tuumad fikseerida kindlatele positsioonidele ja arvutada elektronide jaotuse põhiolek (*ground state*) nende tuumade suhtes.

# Born-Oppenheimeri lihtsustus

- Elektronide mass on aatomi tuumade massist palju väiksem ja elektronid liiguvad palju kiiremini.
- Et leida mingil hetkel elektronide asukohad või jaotuse aines, võib aatomite tuumad fikseerida kindlatele positsioonidele ja arvutada elektronide jaotuse põhiolek (*ground state*) nende tuumade suhtes.
- Enamik ab initio meetodeid fikseeribki tuumad paigale ja üritab minimiseerida nende ümber olevate elektronide energiat.

- Elektronide mass on aatomi tuumade massist palju väiksem ja elektronid liiguvad palju kiiremini.
- Et leida mingil hetkel elektronide asukohad või jaotuse aines, võib aatomite tuumad fikseerida kindlatele positsioonidele ja arvutada elektronide jaotuse põhiolek (*ground state*) nende tuumade suhtes.
- Enamik ab initio meetodeid fikseeribki tuumad paigale ja üritab minimiseerida nende ümber olevate elektronide energiat.
- Probleem on siis määrata aine elektronide struktuur (*electronic structure*).

# Hartree meetod

- 1927 Douglas Rayner Hartree.

- 1927 Douglas Rayner Hartree.
- Eeldusel, et ioonid on paigal, Hamiltoni operaator lihtsustub:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

- 1927 Douglas Rayner Hartree.
- Eeldusel, et ioonid on paigal, Hamiltoni operaator lihtsustub:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

- Variatsiooniteoreem: põhioleku energia jaoks iga hea (hästi käituv ja täidab ääritingimusi) funktsiooni  $\Psi$  korral kehtib:

$$E_{\text{põhiolek}} \leq \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}.$$

- 1927 Douglas Rayner Hartree.
- Eeldusel, et ioonid on paigal, Hamiltoni operaator lihtsustub:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

- Variatsiooniteoreem: põhioleku energia jaoks iga hea (hästi käituv ja täidab ääritingimusi) funktsiooni  $\Psi$  korral kehtib:

$$E_{\text{põhiolek}} \leq \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}.$$

- Idee: minimiseerida energia ja selle läbi leida lainefunktsioon, kus  $\Psi$  oleks määratud läbi korrutise

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N,$$

kus  $\psi_k$  on iga elektroni oma normaliseeritud lainefunktsioon.

- Iga elektroni kohta saame valemi

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U_{ioon}(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \left\langle \psi_j \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \psi_j \right\rangle \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}),$$

kus

$$U_{ioon}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|}.$$

- Iga elektroni kohta saame valemi

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U_{ioon}(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \left\langle \psi_j \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \psi_j \right\rangle \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}),$$

kus

$$U_{ioon}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|}.$$

- Lahendus oleks iteratiivne - leiame järjest uued  $\psi_k$ , kuni mingi täpsuse tingimuseni. Näiteks laengutihedus ei muutu järgmisel sammul üheski punktis rohkem kui etteantud  $\delta$ :

$$|\rho_t(\mathbf{r}) - \rho_{t-1}(\mathbf{r})| < \delta \quad (\forall \mathbf{r} \in \mathbb{R}^3).$$

# Hartree–Fock'i meetod

- 1930 täiustatud Vladimir Aleksandrovich Fock'i poolt.
- Probleem: Hartree'i meetod ei vasta Pauli keeluprintsiibile, elektronid on fermionid ja kahe osakese vahetamisel peaks lainefunktsioon märki muutma.
- Funktsioon  $\Psi$  läbi Slater'i determinandi

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}.$$

- Iga elektroni jaoks saame uue valemi

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U_{ioon}(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \left\langle \psi_j \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \psi_j \right\rangle \right] \psi_i(\mathbf{r}) - \sum_{j \neq i} \left\langle \psi_j \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \psi_i \right\rangle \psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}).$$

# Hartree–Fock'i meetod

- Meetod ei võta arvesse elektronide korrelatsiooni - elektronid mõjutavad liikudes teineteist (Coulombi seadus) ja see väljendub ka põhioleku lainefunktsioonis.

# Hartree–Fock'i meetod

- Meetod ei võta arvesse elektronide korrelatsiooni - elektronid mõjutavad liikudes teineteist (Coulombi seadus) ja see väljendub ka põhioleku lainefunktsioonis.
- Iga elektroni käsitletakse eraldi teiste osakeste väljas.

# Hartree–Fock'i meetod

- Meetod ei võta arvesse elektronide korrelatsiooni - elektronid mõjutavad liikudes teineteist (Coulombi seadus) ja see väljendub ka põhioleku lainefunktsioonis.
- Iga elektroni käsitletakse eraldi teiste osakeste väljas.
- Iga elektroni lainefunktsiooni võib esitada ka kui mingite funktsioonide (nim. baasfunktsioonideks) lineaarset kombinatsiooni, mille kordajaid me optimeerime.

$$\psi = \sum_i c_i \chi_i.$$

See võimaldab kasutada “paremaid” funktsioone, mida on kergem arvutustes kasutada.

- Meetod ei võta arvesse elektronide korrelatsiooni - elektronid mõjutavad liikudes teineteist (Coulombi seadus) ja see väljendub ka põhioleku lainefunktsioonis.
- Iga elektroni käsitletakse eraldi teiste osakeste väljas.
- Iga elektroni lainefunktsiooni võib esitada ka kui mingite funktsioonide (nim. baasfunktsioonideks) lineaarset kombinatsiooni, mille kordajaid me optimeerime.

$$\psi = \sum_i c_i \chi_i.$$

See võimaldab kasutada “paremaid” funktsioone, mida on kergem arvutustes kasutada.

- Samas Hartree-Fock'i meetodit kasutatakse tihti lähtetingimuste leidmiseks teistele meetoditele.

# Post-Hartree-Fock meetodid

- Eesmärk on elektronide korrelatsiooni lisamine lainefunktsioonidesse ja seega täpsema lahendi saamine.

- Eesmärk on elektronide korrelatsiooni lisamine lainefunktsioonidesse ja seega täpsema lahendi saamine.
- Konfiguratsiooniline interaktsioon, lainefunktsioon saadakse läbi

$$\Psi = c_0\Phi_0 + c_1\Phi_1 + \dots,$$

kus  $\Phi_0$  on tavaline Hartree-Focki lainefunktsioon (Slater'i determinant) ja  $\Phi_k$  ( $k > 0$ ) - konfiguratsiooni olekufunktsioon - on saadud  $\Phi_0$  muutmise teel asendades ühe või mitu orbitaali  $\psi$  nende ergastatud variantidega.

- Eesmärk on elektronide korrelatsiooni lisamine lainefunktsioonidesse ja seega täpsema lahendi saamine.
- Konfiguratsiooniline interaktsioon, lainefunktsioon saadakse läbi

$$\Psi = c_0\Phi_0 + c_1\Phi_1 + \dots,$$

kus  $\Phi_0$  on tavaline Hartree-Focki lainefunktsioon (Slater'i determinant) ja  $\Phi_k$  ( $k > 0$ ) - konfiguratsiooni olekufunktsioon - on saadud  $\Phi_0$  muutmise teel asendades ühe või mitu orbitaali  $\psi$  nende ergastatud variantidega.

- Seotud klasteri meetod, mis sarnaselt konfiguratsioonilisele interaktsioonile toob sisse ergastatud olekuid läbi operaatori  $\hat{T}$ .

$$\Psi = e^{\hat{T}}\Phi_0; \quad \hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots; \quad e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \hat{T}^2/2! + \dots$$

- Ei ole variatsiooniline meetod.

- Post-Hartree–Fock methods
  - Møller–Plesset perturbation theory (MPn)
  - Configuration interaction (CI)
  - Coupled cluster (CC)
  - Quadratic configuration interaction (QCI)
  - Quantum chemistry composite methods
- Multi-reference methods
  - Multi-configurational self-consistent field (MCSCF)
  - Multi-reference configuration interaction (MRCI)
  - n-electron valence state perturbation theory (NEVPT)
  - Complete active space perturbation theory (CASPTn)

- Post-Hartree–Fock methods
  - Møller–Plesset perturbation theory (MPn)
  - Configuration interaction (CI)
  - Coupled cluster (CC)
  - Quadratic configuration interaction (QCI)
  - Quantum chemistry composite methods
- Multi-reference methods
  - Multi-configurational self-consistent field (MCSCF)
  - Multi-reference configuration interaction (MRCI)
  - n-electron valence state perturbation theory (NEVPT)
  - Complete active space perturbation theory (CASPTn)
- Tihedusfunktsionaalide teooria (DFT - *density functional theory*). Võib vajada kalibreerimist, ehk ei ole päris 100% ab initio.

# Kvant Monte Carlo meetodid

- Kasutab efektiivset Monte Carlo integreerimist.
- Parima lahendi leidmiseks/otsinguruumi läbimiseks kasutatakse tavaliselt Metropolisise algoritmi.
- Osad meetodid suudavad leida kuitahes täpse vastuse.
- Arvutusmahukad.

- Kasutab efektiivset Monte Carlo integreerimist.
- Parima lahendi leidmiseks/otsinguruumi läbimiseks kasutatakse tavaliselt Metropolisise algoritmi.
- Osad meetodid suudavad leida kuitahes täpse vastuse.
- Arvutusmahukad.
- Variatsiooniline Monte Carlo meetod.

$$E(a) = \frac{\langle \Psi(a) | \hat{H} | \Psi(a) \rangle}{\langle \Psi(a) | \Psi(a) \rangle} = \frac{\int \overline{\Psi(a)} \hat{H} \Psi(a) dX}{\int \overline{\Psi(a)} \Psi(a) dX} = \frac{\int |\Psi(X,a)|^2 \frac{\hat{H}\Psi(X,a)}{\Psi(X,a)} dX}{\int |\Psi(X,a)|^2 dX},$$
$$E(a) \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\hat{H}\Psi(X_i,a)}{\Psi(X_i,a)}.$$

-  Richard M. Martin, “Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods”.
-  Efthimios Kaxiras, “Atomic and Electronic Structure of Solids”.
-  Paul Richard Charles Kent, “Techniques and Applications of Quantum Monte Carlo”,  
<http://www.physics.uc.edu/~pkent/thesis/Thesis.html>.
-  Prof. Toomas Tamm, “Teoreetiline ja arvutuskeemia” loengukonspektid,  
[http://www.chem.ttu.ee/yki/teoreetiline\\_ja\\_arvutuskeemia](http://www.chem.ttu.ee/yki/teoreetiline_ja_arvutuskeemia).
-  Mitmed wikipedia artiklid kvantkeemiast.