

### Wpływ zwiększania bazy funkcyjnej

W tabeli poniżej przedstawiono zmiany wartości energii całkowitych cząsteczki azotu (w eksperymentalnej geometrii, z długością wiązania 1,09768 Å) w zależności od wielkości bazy funkcyjnej. Energia obliczona metodą Hartree-Focka ( $E_{\text{HF}}$ ) staje się coraz bardziej ujemna przy przejściu od bazy cc-pVDZ aż do cc-pV5Z. Jest to częściowo efekt poprawy opisu orbitali walencyjnych (ze względów omówionych w podrozdziale 2.6), a częściowo – lepszego opisu orbitalu 1s. Funkcje polaryzacyjne poprawiają jedynie opis orbitali walencyjnych, a efekt ich użycia można oszacować na podstawie różnicy między energią w pełnej bazie cc-pVQZ (zawierającej 3 zestawy funkcji  $d$ , 2 zestawy funkcji  $f$  i jeden funkcji  $g$  na każdym atomie N) a energią w „obciętej” bazie cc-pVQZ zawierającej tylko funkcje  $s$ ,  $p$  i  $d$ .

Energia obliczona metodą CCSD oraz energia korelacji również stają się coraz bardziej ujemne ze wzrostem rozmiaru bazy. Większa baza z wieloma funkcjami polaryzacyjnymi bardzo poprawia opis korelacji elektronowej – wartość  $E_{\text{kor}}$  jest o blisko 0,1 hartree (ponad 260 kJ·mol<sup>-1</sup>) bardziej ujemna w bazie cc-pV5Z niż w bazie cc-pVDZ. Jakkolwiek usunięcie funkcji  $f$  oraz  $g$  z bazy cc-pVQZ nie wpływa zbytnio na energię obliczoną metodą Hartree-Focka, nie można tego samego powiedzieć o wpływie takiego zabiegu na energię obliczoną metodą CCSD. Można wreszcie zauważyć, że energia w bazie cc-pV5Z jest wciąż stosunkowo odległa od oszacowanej energii w bazie nieskończonej. Oszacowanie dla bazy nieskończonej pochodzi z ekstrapolacji wyników dla baz cc-pVTZ i cc-pVQZ (ekstrapolację oznaczono tu jako cc-pV[T,Q]Z). Energia w bazie cc-pVTZ, ale z jawną korelacją typu F12, jest bardzo bliska energii obliczonej standardowo dla bazy cc-pV5Z, mimo że koszt obliczeń metodą F12 jest wyraźnie mniejszy.

Baza	$E_{\text{HF}}$	$E_{\text{CCSD}}$	$E_{\text{kor}}$
cc-pVDZ	-108,95413	-109,26339	-0,30926
cc-pVTZ	-108,98347	-109,35536	-0,37188
cc-pVQZ	-108,99109	-109,38421	-0,39312
cc-pVQZ (spd)	-108,98756	-109,34447	-0,35691
cc-pV5Z	-108,99277	-109,39339	-0,40062
cc-pV[T,Q]Z	-108,99109	-109,39970	-0,40862
cc-pVTZ(F12)	-108,98914	-109,38736	-0,39822

### 3.7. Metody wieloreferencyjne

W wielu przypadkach, w szczególności dla cząsteczek o geometrii bliskiej strukturze równowagowej, efekty korelacyjne wnoszą tylko niewielką poprawkę do opisu na poziomie metody Hartree-Focka, a funkcja falowa HF stanowi dobre pierwsze przybliżenie. Jednak w miarę rozciągania wiązań i oddalania się od struktury równowagowej, efekty korelacyjne stają się coraz bardziej istotne, a opis na poziomie HF przestaje być nawet jakościowo poprawny. Typowym przypadkiem ilustrującym tego rodzaju zachowanie jest cząsteczka wodoru. Pomijając spin i antysymetryzację, funkcję wykorzystywaną w metodzie HF możemy zapisać następująco:

$$\Psi_{\text{HF}}(r_1, r_2) = \psi_{\sigma}(r_1) \cdot \psi_{\sigma}(r_2) \quad (3.8)$$

gdzie orbital molekularny  $\psi_{\sigma}$  jest kombinacją liniową będących w zgodnej fazie orbitali atomowych 1s atomu A i atomu B, co pokazuje poniższe równanie (funkcje  $\phi_A$  i  $\phi_B$  reprezentują orbitale atomowe, a  $N$  jest stałą normującą):

$$\psi_{\sigma}(r) = N(\phi_A(r) + \phi_B(r)) \quad (3.9)$$

Po wstawieniu równania (3.9) do równania (3.8) możemy zapisać funkcję falową metody HF następująco:

$$\Psi_{\text{HF}}(r_1, r_2) = N^2 [\phi_A(r_1)\phi_A(r_2) + \phi_A(r_1)\phi_B(r_2) + \phi_B(r_1)\phi_A(r_2) + \phi_B(r_1)\phi_B(r_2)] \quad (3.10)$$

Funkcja określona wyrażeniem (3.10) będzie jakościowo niepoprawna, gdy atomy tworzące cząsteczkę  $\text{H}_2$  znajdują się w dużej odległości od siebie. W zasadzie mamy wtedy do czynienia z dwoma odseparowanymi atomami wodoru, co oznacza, że funkcja falowa powinna prowadzić do opisu, w którym z prawdopodobieństwem 100% elektron opisany współrzędną  $r_1$  znajduje się blisko jednego z jąder, a elektron opisany współrzędną  $r_2$  znajduje się blisko drugiego z nich. Tymczasem  $\Psi_{\text{HF}}$  jest kombinacją czterech składników o równych amplitudach (i prawdopodobieństwach). Drugi ze składników ma pożądaną postać – jest duży dla elektronu 1 blisko jądra A oraz dla elektronu 2 blisko jądra B. Pierwszy składnik jednak jest duży, gdy oba elektrony są blisko jądra A. Oznaczałoby to, że wystąpienie układu  $\text{H}^- \dots \text{H}^+$  jest prawdopodobne. Podobnie niefizyczny charakter ma składnik czwarty. Rysunek 3.2 został sporządzony dla odległości równowagowej, ale podobny obraz otrzymalibyśmy dla dużych odległości między jądrami; pojawiłyby się analogiczne cztery piki o identycznej wysokości odpowiadające czterem składnikom w równaniu (3.10). Z tego powodu, stosując metodę Hartree-Focka, otrzymuje się zupełnie niepoprawną wartość energii dla cząsteczki  $\text{H}_2$  o strukturze odpowiadającej dużej długości wiązania. Energia powinna wynosić  $-1$  hartree (energia pojedynczego atomu wodoru to  $-0,5$  hartree) i nie powinna się zmieniać z odległością dla  $r_{\text{HH}}$  większych od  $3 \text{ \AA}$ . Tymczasem metoda HF daje wyższą energię (np. dla  $r_{\text{HH}} = 10 \text{ \AA}$ ,  $E = -0,74$  hartree), która wciąż wzrasta z długością wiązania. Wynika to z faktu, że energia korelacji jest duża.

Podobnie jak w przypadku równania (3.1), możemy poprawić stosowany model, używając bardziej złożonej postaci funkcji falowej, będącej kombinacją wielu wyznaczników Slatera. Rzeczywiście, znaczącą poprawę daje już uwzględnienie jednego podwójnie wzbudzonego wyznacznika, który odpowiada przeniesieniu obu elektronów na antywiązący orbital molekularny  $\sigma^*$ :

$$\Psi_{\text{CI0}}(r_1, r_2) = c_0 \{\psi_{\sigma}(r_1) \cdot \psi_{\sigma}(r_2)\} + c_D \{\psi_{\sigma^*}(r_1) \cdot \psi_{\sigma^*}(r_2)\} \quad (3.11)$$

### Bliższe spojrzenie na energie korelacji

W celu zilustrowania reguł omówionych w głównym tekście, w tabeli na następnej stronie przedstawiono wartości energii obliczone metodą HF i metodami uwzględniającymi korelację dla dwóch reakcji, które są niezodesmiczne i niezogiryczne, trzech reakcji izogirycznych i niezodesmicznych oraz dwóch reakcji izodesmicznych. Energie produktów zostały wyznaczone względem energii substratów i wyrażone w  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Oprócz wyników uzyskanych metodą Hartree-Focka przedstawiono wyniki uzyskane relatywnie prostą metodą MP2 oraz złożoną metodą CCSD(T)-F12.

Energie produktów obliczono, przyjmując dla nich geometrie bliskie strukturom wyznaczonym eksperymentalnie, a następnie dodając je do siebie. Tak zdefiniowana energia odpowiada produktom znajdującym się nieskończenie daleko od siebie (warto zauważyć, że wykorzystano tu cechę spójności rozmiarowej wszystkich zastosowanych metod). W ten sam sposób obliczono energię substratów reakcji. Następnie energię substratów odjęto od energii produktów. Tak wyznaczone różnice energii, wyrażone w  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $1 \text{ hartree} = 2625,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), zaprezentowano w poniższej tabeli. Obliczenia metodami HF i MP2 przeprowadzono z użyciem bazy 6-31G(d), stosując dla rodników podejście bez restrykcji spinowej. Do obliczeń CCSD(T)-F12 wykorzystano bazę cc-pVTZ-F12, z wyjątkiem ostatniej reakcji, dla której zastosowano bazę cc-pVDZ-F12. We wszystkich przypadkach użyto optymalnych geometrii z metody MP2/6-31G(d) i korekty na energię drgań zerowych obliczonej na tym samym poziomie teorii (rozdział 5 zawiera wyjaśnienie obecności tych członów). Dane eksperymentalne pochodzą z bazy danych NIST.

