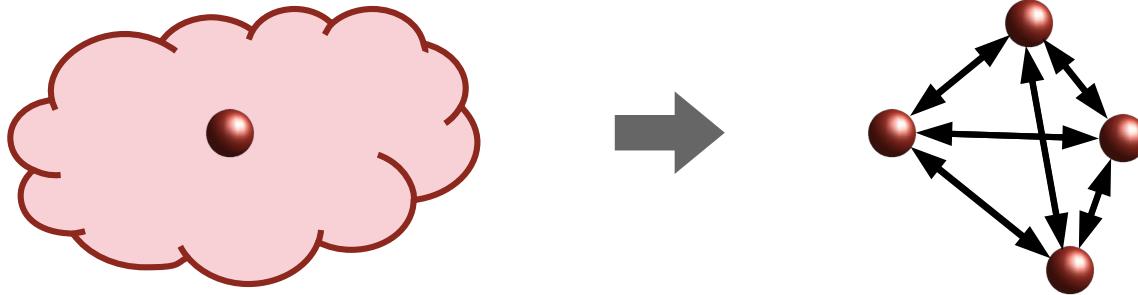


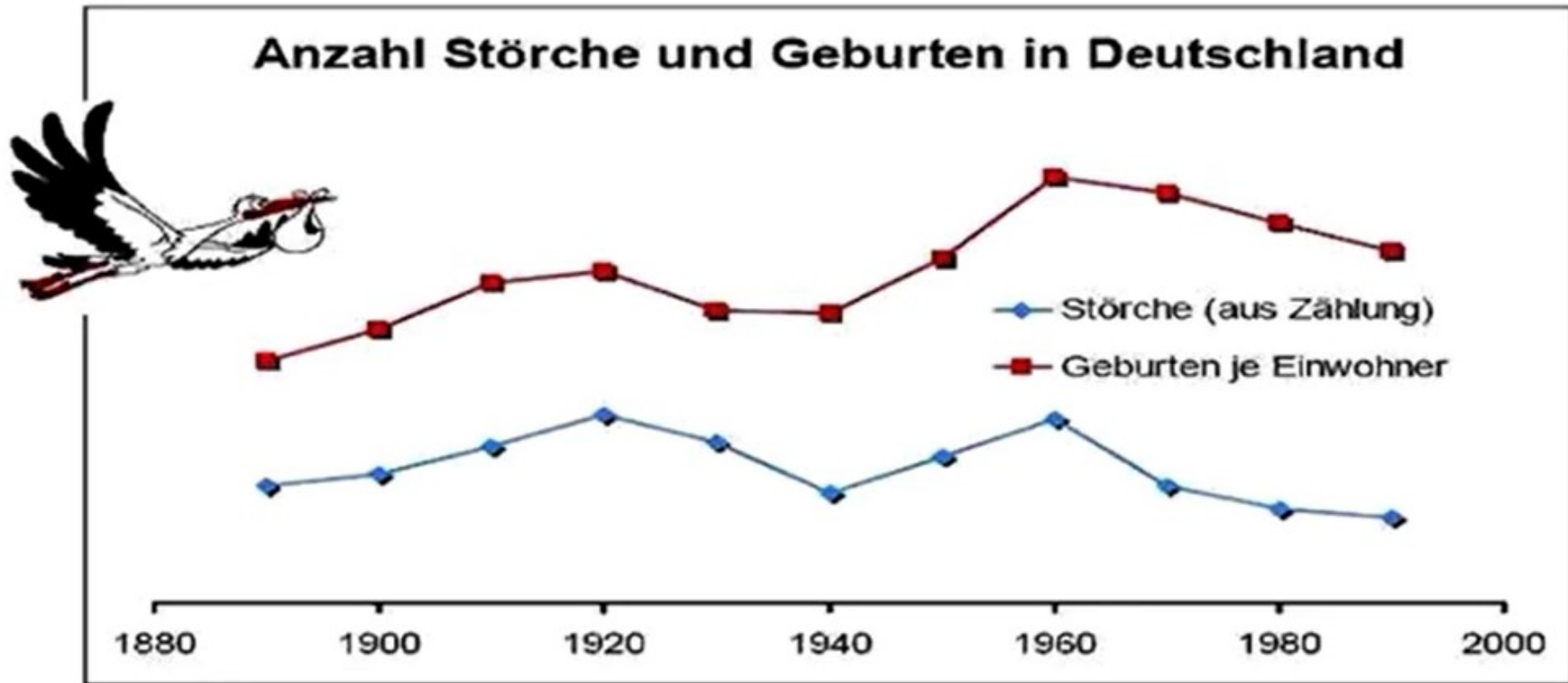
Elektronenkorrelation



Philipp Marquetand

philipp.marquetand@univie.ac.at

Begriffsklärung: Korrelation



Quelle: Statistisches Bundesamt

<https://eike-klima-energie.eu>

Weiterführend: Korrelationskoeffizient z.B. <https://www.crashkurs-statistik.de/der-korrelationskoeffizient-nach-pearson/>



Ziele heute:

- Verstehen des Konzepts der **Elektronenkorrelation**
- Verschiedene **Arten der Einteilung** unterscheiden können

Warum ist das wichtig?

- Maß für Genauigkeit einer Methode
(wichtig z.B. um chemische Reaktionen zu beschreiben)

Themen:

- Hartree-Fock ist falsch
- Korrelation, Korrelationsenergie
- Fermi-Korrelation und Coulomb-Korrelation
- Statische vs dynamische Korrelation
- Praktische Aspekte

Literatur: I. Levine, Quantum Chemistry, Pearson (2013);
A. Szabo, N. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Dover Publications (1996);
P. Atkins, M. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press (2010);
<http://vergil.chemistry.gatech.edu/courses/chem6485/pdf/intro-e-correlation.pdf> , ...



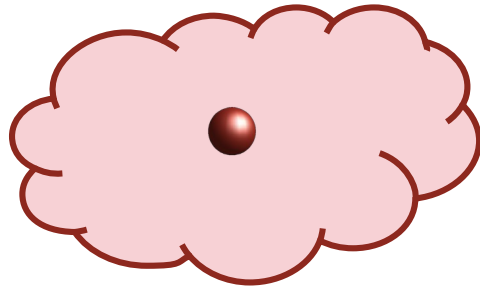
Hartree-Fock (HF) ist eine Näherung,
sogar wenn ein unendlich großer Basissatz verwendet würde.

- HF nimmt an, dass die Wellenfunktion als **eine** Slater-Determinante geschrieben werden kann. Das ist (meistens) falsch!

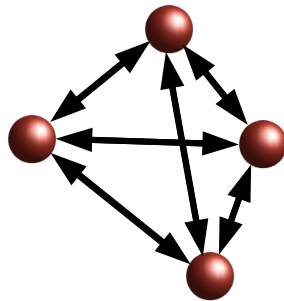
 äquivalent

- HF nimmt an, dass jedes Elektron mit einer gemittelten Ladungsverteilung der anderen Elektronen wechselwirkt. Das ist falsch!

Hartree-Fock



Realität



Elektronen können nicht dorthin, wo schon ein anderes Elektron sitzt.

→ **Elektronen sind korreliert!**

→ bessere Methoden benötigt

Du sitzt auf meinem Platz.





- Korrelationsenergie definiert als Differenz zwischen exakter (nicht-relativistischer) Energie und HF-Energie für kompletten (unendlich großen) Basissatz (“Hartree-Fock-Limit”)

$$E_{\text{Korr}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{HF}}^{\infty}$$

- Weil HF-Energie obere Grenze der exakten Energie (Variationsprinzip)
→ E_{Korr} negativ.
- Diese Definition ist anders als z.B. in der Statistik, aber es ist die einzige mit weitreichender Akzeptanz in der Quantenchemie.



E_{Korr} als **die** Korrelationsenergie zu bezeichnen, ist ungenau.

Welcher Ansatz für die Wellenfunktion führt zu unkorrelierten Elektronen?



Hartree-Produkt (normalerweise nicht verwendet):

$$\Psi = \chi_1(1)\chi_2(2) \cdots \chi_N(N)$$

Slater-Determinante (HF-Methode):

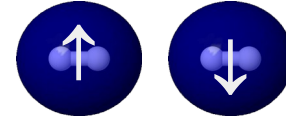
$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix}$$

verschiedene χ \rightarrow

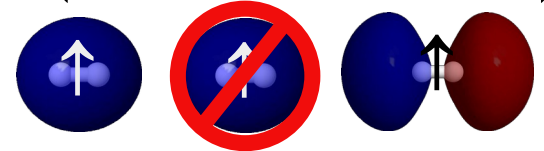
\downarrow verschiedene e⁻

keine Korrelation

$\uparrow\downarrow$: keine Korrelation



$\uparrow\uparrow$: Korrelation
(Fermi-Korrelation)



Summe von vielen Slater-Determinanten (post-HF-Methoden):

$$\Psi = c_1 \begin{vmatrix} \chi_i(1) & \cdots \\ \vdots & \ddots \end{vmatrix} + c_2 \begin{vmatrix} \chi_j(1) & \cdots \\ \vdots & \ddots \end{vmatrix} + \cdots$$

$\uparrow\uparrow + \ominus\ominus$: Korrelation
(Fermi-Korrelation
+ Coulomb-Korrelation)



Typen der Korrelation:

- Fermi-Korrelation $\uparrow\uparrow$
- Coulomb-Korrelation $\ominus\ominus$

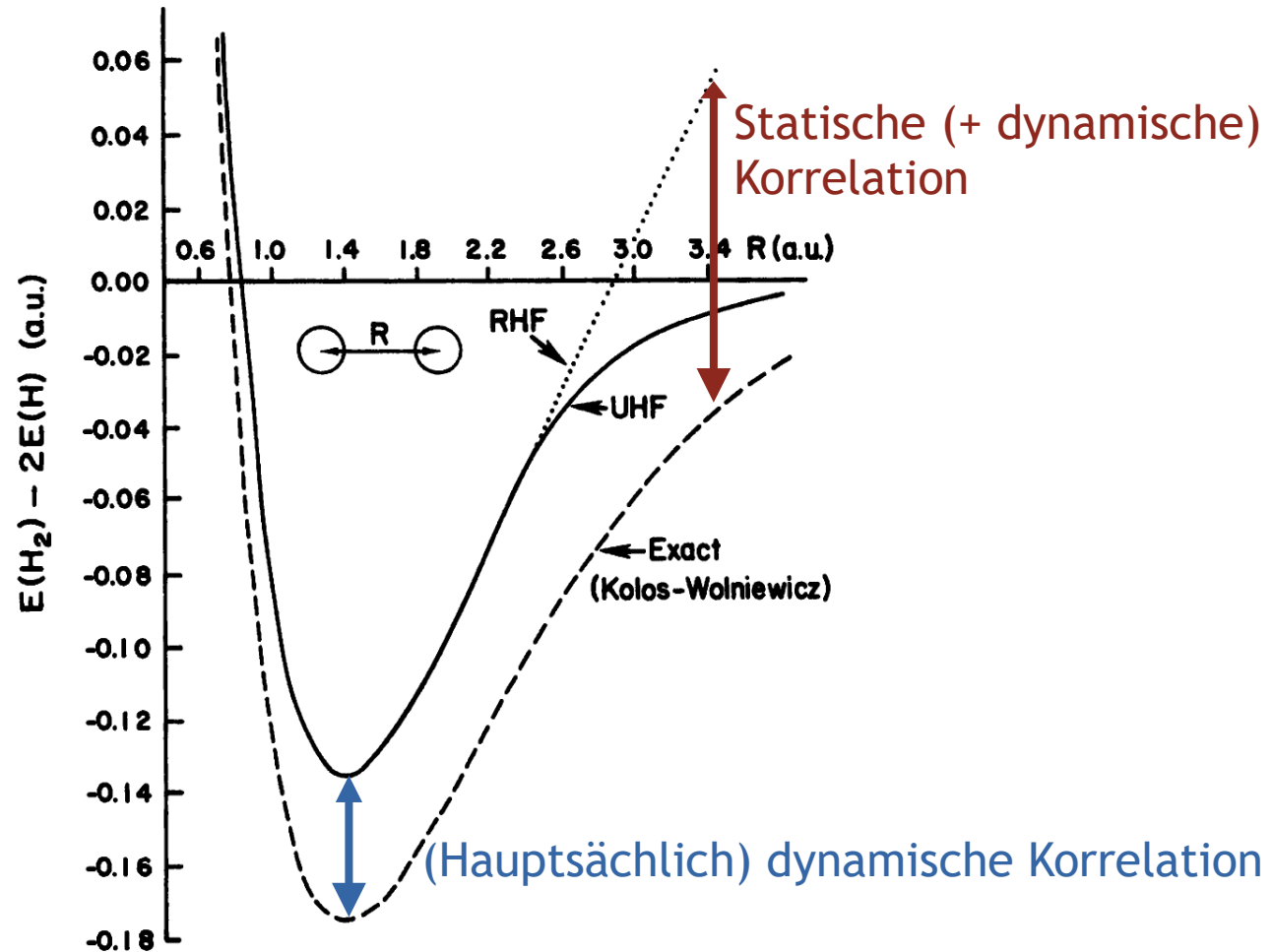
Weitere Unterteilung:

- **Dynamische Korrelation:** Bewegung der Elektronen hängt von den instantanen Positionen der anderen Elektronen ab.
- **Statische Korrelation:** Eine Konfiguration (Slater-Determinante) kann unterschiedliche Geometrien nicht gleichermaßen beschreiben.

Bsp.: H₂-Dissoziation → RHF: 2 e⁻ in einem Raumorbital
Gut für Gleichgewichtsgeometrie,
falsch im Dissoziationslimit



Korrelationsenergie



aus: A. Szabo, N. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Dover Publications (1996).



- Genaue Quantifizierung von statischer und dynamischer Korrelation so gut wie unmöglich
 - Daher Beschränkung auf Korrelationsenergie: $E_{\text{Korr}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{HF}}^{\infty}$
- Normalerweise E_{exakt} unbekannt und kompletter Basissatz unmöglich
- Manchmal E_{exakt} annähernd für gegebenen Basissatz bestimmbar.
Daher Basissatz-Korrelationsenergie:

$$E_{\text{Korr}}^{\text{Basis}} = E_{\text{exakt}}^{\text{Basis}} - E_{\text{HF}}^{\text{Basis}}$$



Praktische Aspekte:

- Fehler in HF ca. ungefähr vielleicht 1 eV pro Valenzelektronenpaar. Relative Energien sind genauer! (Fehlerkompensation)
- Dispersionskräfte durch Elektronenkorrelation
HF schlecht für z.B. van-der-Waals-Komplexe
- Oft E_{exakt} nicht bestimmbar, trotzdem
Verbesserung von HF-Energie als Korrelationsenergie bezeichnet



z.B. auf <https://colab.research.google.com>:

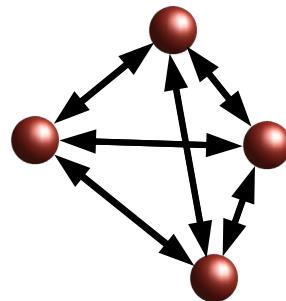
```
!pip install pyscf
import pyscf

mol = pyscf.M(
    atom = 'H 0. 0. 0.; H 0.74 0. 0.',
    basis = 'ccpvdz')

molhf = mol.RHF().run()

molcc = molhf.CCSD().run()
```

Realität



Elektronen können nicht dorthin, wo schon ein anderes Elektron sitzt.
→ **Elektronen sind korreliert!**

$$E_{\text{Korr}} = E_{\text{exakt}} - E_{\text{HF}}^{\infty}$$