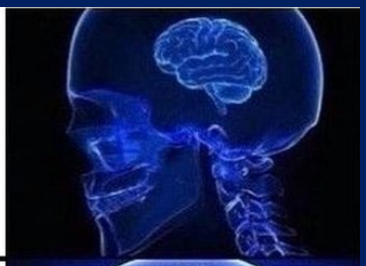
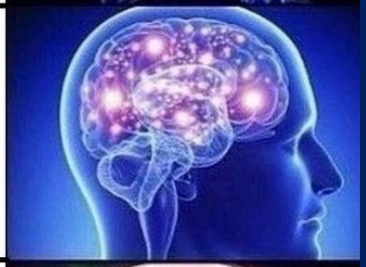
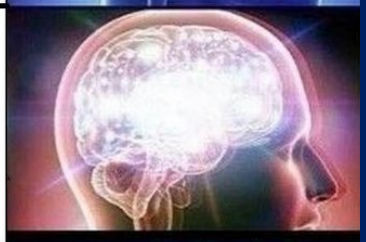
Summary of Quantum Chemistry

สรุปเคมีควอนตัม

Semi-empirical	
Hartree-Fock	
DFT, MP2	
CISD	
CCSD(T)	

ฉบับอ่านก่อนนอน z z Z . .

Summary of Quantum Chemistry

สรุปเคมีควอนตัม

รังสิมันต์ เกษแก้ว

ฉบับอ่านก่อนนอน

เผยแพร่ครั้งแรกวันที่ 11 กรกฎาคม 2566

สิ่งที่ควรทราบเกี่ยวกับหนังสือเล่มนี้

เอกสารชุดนี้เป็นการสรุปเนื้อของเคมีควอนตัมโดยเน้นไปที่อธิบายภาพรวมของทฤษฎีและวิธีการคำนวณต่าง ๆ ของโครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (Electron structure) ของโมเลกุล มีการสรุปและอธิบายการใช้ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนและพลังงานของระบบซึ่งคุณสมบัติเกือบทั้งหมดของโมเลกุล (โมเลกุลเดี่ยว ๆ) นั้นสามารถคำนวณได้โดยการใช้วิธีทางเคมีควอนตัม แต่ว่าถ้าเป็นระบบที่มีหลาย ๆ โมเลกุลแล้วเราต้องการคำนวณคุณสมบัติที่อุณหภูมิที่แน่นอนนั้นเราจะต้องใช้วิธีพิเศษที่เรียกว่าการจำลองแบบ dynamics เข้ามาช่วยซึ่งจะเกี่ยวข้องกับการคำนวณเอนโทรปีของระบบนั่นเอง สำหรับการจำลอง dynamics นั้นสามารถทำได้ 2 วิธีคือใช้การจำลอง Molecular Dynamics (MD) กับ Monte Carlo (MC) ซึ่งทั้งสองวิธีนี้ผมไม่ได้อธิบายไว้เพราะว่ายังไม่มีเวลาเขียน (แนะนำให้ผู้อ่านไปหาอ่านเพิ่มเติมเองก่อนนะครับ)

เนื้อหาของสรุปเล่มนี้นั้นมีน้อยมาก ๆ เมื่อเทียบกับเนื้อทั้งหมดที่มีในวิชาเคมีควอนตัมและโครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์แล้ว ยิ่งไปกว่านั้น งานวิจัยทางด้านนนี้ในปัจจุบันถือได้ว่าก้าวไปไกลและเร็วมาก ๆ แม้แต่หนังสือต่างประเทศก็อัพเดทไม่ทัน ดังนั้นถ้าหากผู้อ่านต้องการติดตามงานวิจัยใหม่ ๆ ผมแนะนำให้ตามอ่านงานวิจัยตามวารสารชั้นนำของเคมีเชิงฟิสิกส์ เคมีเชิงทฤษฎีและเคมีคำนวณอย่างต่อเนื่องและสม่ำเสมอครับ

โชคดีมีชัย โชคชัยมีวัว ขอให้มีความสุขกับการอ่าน ... Enjoy ครับ!

บทที่ 1

พลังงานรวมของโมเลกุล

1.1 เกริ่นนำ

สิ่งที่สำคัญที่สุดในวิชากลศาสตร์ควอนตัม (Quantum Mechanics) โดยเฉพาะอย่างยิ่งเคมีควอนตัมนั้นก็คือฟังก์ชันคลื่น (Wavefunction) เพราะว่า Wavefunction เป็นเสมือนตู้เซฟที่เก็บความลับต่าง ๆ ของอะตอมหรือโมเลกุลเอาไว้ ถ้าหากเราสามารถหากุญแจหรือรู้รหัสในการไขตู้เซฟได้เราก็จะสามารถทำความเข้าระบบต่าง ๆ ทางเคมีได้อย่างทะลุปรุโปร่ง ประเด็นคือเราไม่รู้หน้าตาของ Wavefunction นี่สิ ในปัจจุบันสิ่งที่เราทำได้คือแค่หา Approximation ของ Wavefunction ได้เท่านั้น ดังนั้นวิชาโครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์จึงถือว่าเป็นแขนงนึงของเคมีควอนตัมที่มุ่งเน้นไปที่การพัฒนาทฤษฎีต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับคุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมหรือโมเลกุลที่สอดคล้องกับพฤติกรรมของอิเล็กตรอนของระบบนั้น ๆ รวมไปถึงการพัฒนาวิธีจำลองทางคอมพิวเตอร์แบบต่าง ๆ เพื่อนำมาใช้เป็นเครื่องมือในการนำทฤษฎีต่าง ๆ ที่ถูกพัฒนาขึ้นมานั้น ไปใช้ในการคำนวณและศึกษาคุณสมบัติของระบบทางเคมีต่าง ๆ ต่อไป

1.2 Total Energy

ก่อนที่จะเข้าสู่เนื้อหาที่เราจะต้องไปเจอกับฟังก์ชันคลื่นหรือ Wavefunction และสมการชโรดิงเงอร์หรือ Schrödinger Equation นั้นผมอยากให้มาทำความเข้าใจกับพลังงานรวมของอะตอมกันก่อน เริ่มต้นก็คือเราจะทำการ Assume ว่าอิเล็กตรอนนั้นจะมีสภาวะปกติที่สภาวะพื้น (Ground State) ซึ่งพลังงานรวมของมันนั้นจะขึ้นอยู่กับ Atomic Coordinates

$$E_{tot}^{el}(R_1, \ldots, R_N) \tag{1.2.1}$$

โดยเราจะเริ่มด้วยนำการประมาณแบบแรกเข้ามาใช้เพื่อทำให้การแก้สมการของเรานั้นทำได้ง่ายขึ้นซึ่งวิธีการประมาณนั้นก็คือ Born-Oppenheimer Approximation นั่นเองซึ่งเป็นการ Assume ว่า “สำหรับมุมมองของอิเล็กตรอนนั้น นิวเคลียสก็เป็นเพียงแค่จุด ๆ หนึ่งเท่านั้นเอง ดังนั้นเราจึงสามารถแยก Wavefunction ของอิเล็กตรอนออกมาจาก Wavefunction ของนิวเคลียสได้” ซึ่ง Approximation อันนี้มีประโยชน์มาก ๆ เพราะว่ามันช่วยทำให้ชีวิตเราง่ายขึ้นเยอะเลยในการศึกษาหรือคำนวณคุณสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ ของอะตอมอื่น ๆ ที่มีอิเล็กตรอนมากกว่า 1 ตัว

นอกจากพลังงานรวมแล้วเรายังสามารถคำนวณแรงที่กระทำต่ออะตอม (Atomic Force) แต่ละตัวในโมเลกุลได้ด้วย โดย Atomic Force นั้นก็คือเกี่ยวข้องกับการหาอนุพันธ์อันดับที่ 1 ของพลังงานรวมเทียบกับ Atomic Coordinate ของอะตอมนั้น ๆ ที่เราสนใจ ซึ่งเราสามารถหาได้โดยได้ผลเฉลยแบบแม่นตรง (Exact Solution) หรือจะใช้วิธี Numerical Method ก็ได้

สำหรับอัลกอริทึมที่เรานำมาใช้ในการปรับโครงสร้างของโมเลกุลหรือ minimization algorithms นั้นมีเยอะมาก ๆ โดยการปรับโครงสร้างของโมเลกุลนั้น

ก็คือเราทำการหาจุดที่ต่ำที่สุดในพื้นผิวพลังงานศักย์ซึ่ง ณ จุด ๆ นั้นโมเลกุลจะมีพลังงานที่ต่ำที่สุด อย่างไรก็ตามบ่อยครั้งเรามักจะมีโมเลกุลที่มี Local Minima หลายอัน สำหรับโมเลกุลเล็ก ๆ หรือโมเลกุลที่มีโครงสร้างไม่ซับซ้อนนั้นเราสามารถหาจุด minima ได้ง่ายเมื่อเทียบกับโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ พูดง่าย ๆ คือเมื่อโมเลกุลมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นจำนวน Local Minima นั้นก็จะมากขึ้นตามไปด้วย โดยหนึ่งในตัวอย่างที่น่าสนใจก็คือสำหรับโมเลกุลหรือคลัสเตอร์ที่มี 55 อะตอมนั้นสามารถมีจำนวน minima ได้มากถึง 10^{21} เลยทีเดียว

1.3 ความถี่ (Frequencies)

Vibrational Frequencies สามารถคำนวณได้จากพลังงานรวมเชิงอะตอม โดย Vibration นั้นจะได้จากการคำนวณอนุพันธ์อันดับ 2 ของพลังงานรวมเทียบกับ Atomic Coordinates ของอะตอมคู่ในโมเลกุลซึ่งสามารถทำได้โดยใช้วิธี finite difference

1.4 Transition States

ในความเป็นจริงนั้นคุณสมบัติต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างของโมเลกุลนั้นสามารถคำนวณได้จาก Atomic Total Energy โดยคุณสมบัติอันหนึ่งที่น่าสนใจมาก ๆ ก็คือ Chemical Reactivity หรือความว่องไวในการทำปฏิกิริยา โดยค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิริยานั้นสามารถคำนวณได้ง่าย ๆ แต่ว่าผลการคำนวณนั้นจะไม่ค่อยแม่นยำมากนัก สำหรับปฏิริยาเคมีนั้นสารตั้งต้นจะมีโครงสร้างของโมเลกุลที่ค่อนข้างแน่นอนเพราะว่ามักจะเป็นโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุด แต่ว่าโครงสร้างของ Transition States นั้นจะมี Geometry ที่ต่างออกไป โดยกรณีทั่ว ๆ ไปนั้นโมเลกุลที่ไม่เป็นเส้นตรงนั้นจะมี degree of freedom คือ $3N - 6$ แต่ว่าจะมี Transition State ได้เพียงแค่ Geometry เดียวเท่านั้น

(ระหว่าง Reaction และ Product) ถ้าหากว่า minima ของ Reaction กับ Product นั้นอยู่ห่างกันมาก ๆ ก็อาจจะมี Transition State หลายอันก็ได้ซึ่งก็หมายความว่าปฏิกิริยานั้นมี Intermediates เกิดขึ้นระหว่าง reactant และ Product นั่นเอง

ประเด็นที่สำคัญอีกอันก็คือพลังงานที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีนั้นไม่ใช่พลังงานแต่ว่าเป็นพลังงานอิสระหรือ $F = H - TS$ ดังนั้นเราจึงต้องทำการประมาณค่า Entropy ของระบบนั่นเอง สำหรับโมเลกุลที่อยู่ใน Gas Phase และโมเลกุลที่อยู่บน Surface สามารถทำได้ไม่ยาก (เราแค่ต้องคำนวณ Molecular Vibration ออกมา) แต่ว่าโมเลกุลที่อยู่ในของเหลวหรือ Liquid นั้นทำได้ยาก

อัลกอริทึมที่ใช้ในการคำนวณหาโครงสร้างของ Transition State นั้นมีความซับซ้อนกว่าอัลกอริทึมของการทำ Minimization เยอะมาก ๆ โดยเรามีวิธีหลาย ๆ วิธีด้วยกันหนึ่งในนั้นก็คือ Nudge Elastic Band (NEB) สำหรับวิธี NEB นั้นก็คือเราใช้ไอเดียของ Reaction Path ที่เป็นการเชื่อมโยงจุดหลาย ๆ จุดเข้าด้วยกัน ในทางปฏิบัตินั้นพลังงานที่เราคำนวณนั้นจะเป็นพลังงาน ไม่ใช่พลังงานอิสระ

ในการคำนวณ NEB นั้นเราจะคิดว่ามีสปริงที่เชื่อมระหว่างจุดโดยสปริงแต่ละอันจะมีค่าคงที่หรือความแข็งของสปริงเท่ากับค่า ๆ หนึ่ง คราวนี้เราจะต้องทำการ Minimize พลังงานของ Path ทั้งหมดโดยที่จุดที่ทั้งสองด้านนั้นจะถูกตรึงไว้ ตามหลักการนั้น (ตามอุดมคติ) Path เริ่มต้นหรือ original Path นั้นจะถูกปรับและขยับเข้าใกล้กับ Path ที่ถูกต้องของปฏิกิริยามากขึ้นเรื่อย ๆ ถ้าหากว่าผู้อ่านสนใจศึกษารายละเอียดเพิ่มเติมของ NEB ลองอ่านได้ที่ http://www.openmx-square.org/tech_notes/NEB.pdf

จริง ๆ แล้วสิ่งที่วิธี NEB ทำนั้นก็คือไม่ได้เป็นการหา Transition State ที่ถูกต้องมากซะทีเดียวนักแต่ว่าเป็นการใช้ Polynomial Interpolation สำหรับการประมาณค่าเพื่อให้ผลที่สมเหตุสมผล

โดยทั่วไปนั้นการหา Transition State นั้นไม่ได้สามารถได้ง่าย ๆ จึงได้มีการ

พัฒนาวิธีการอื่น ๆ ขึ้นมารวมไปถึงปรับปรุงให้ NEB นั้นให้ผลที่ถูกต้องมากขึ้น แต่สิ่งที่เราควร Note ไว้ก็คือ NEB นั้นให้พลังงานรวมออกมา ไม่ใช่พลังงานอิสระ ดังนั้นถ้าเราต้องการคำนวณพลังงานอิสระปฏิกิริยาเคมีเราจะต้องคำนวณ Entropy ของระบบแยกต่างหาก แล้วก็วิธี NEB มีความสิ้นเปลืองและกินเวลามาก ๆ เพราะว่าจุดแต่ละจุดใน Path ที่ถูกกำหนดขึ้นมานั้นจะเป็นการคำนวณด้วยวิธี Quantum Mechanics พร้อม ๆ กัน

โดยสรุปก็คือ NEB นั้นเป็นหนึ่งในหลายวิธี ๆ ที่ใช้ในการหา Transition State หรือ TS Search แล้วก็การใช้ NEB ไม่ง่ายเท่าไหร่สำหรับผู้ที่เริ่มต้นศึกษาเคมีคำนวณแล้วก็พลังงานที่เราได้ออกมานั้นเป็นพลังงานรวม ไม่ใช่พลังงานอิสระ

1.5 Potential Energy Surface

สิ่งที่ตรงไปตรงมาที่เราใช้ในการอธิบานพลังงานรวมของโมเลกุลมากที่สุดนั้นก็คือพื้นผิวพลังงานศักย์หรือ Potential Energy surface (PES) โดยกรณีทั่วไปเกือบทั้งหมดนั้นจริง ๆ แล้ว PES ก็คือ Atomic Total Energy นั่นเอง แล้วก็เนื่องจากว่า Total Energy นั้นเป็นพารามิเตอร์หรือปริมาณที่มีมิติสูง (High Dimensional) ดังนั้น PES Approach นั้นจึงทำได้ค่อนข้างลำบากและยากในทางปฏิบัติแม้แต่กรณีง่าย ๆ เช่นโมเลกุลที่มีอะตอมเพียงแค่สองอะตอมเองก็ตาม โดย Coordinate Space นั้นมีจำนวนมิติถึง 6 มิติ ถ้าหากว่าเราใช้ 10 จุดในแต่ละมิติก็เท่ากับว่าเราจะต้องคำนวณทั้งหมด 10^6 เพื่อทำการ Map PES อันนี้ จริง ๆ แล้วตัวเลขมันฟังดูเยอะแต่ว่าในทางปฏิบัตินั้นทำได้แต่ว่าทำได้สำหรับระบบเล็กเท่านั้น (ไม่ได้สำหรับระบบใหญ่ ๆ) โดย PES แบบสมบูรณ์หรือ Full PES นั้นไม่ค่อยได้รับความนิยมในการคำนวณมากนักเพราะว่ามันสิ้นเปลืองแต่ว่าก็พอมีประโยชน์อยู่บ้าง

1.6 สรุป

โดยสรุปก็คือ Atomic Total Energy นั้นเป็นปริมาณที่มีประโยชน์มาก ๆ เพราะว่ามันเป็นกุญแจที่เราสามารถใช้ในการคำนวณหาปริมาณอื่น ๆ ที่เราสนใจได้เยอะเลย เช่น โครงสร้างเชิงโมเลกุล, โหมดการสั่น, พลังงานรวมของระบบ รวมไปถึงการประมาณค่าของ Reaction Barriers แต่สิ่งที่ยังเป็นปัญหาหรือข้อจำกัดก็คือเรามักจะต้องการ Free Energy มากกว่า Total Energy นั่นเอง

บทที่ 2

Hartree-Fock

2.1 เกริ่นนำ

เรามีนิยามทางคณิตศาสตร์ของ Hamiltonian ของโมเลกุล (แบบ Non-relativistic) สำหรับระบบหลายอิเล็กตรอนก็คือ

$$\begin{aligned} H = [& -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|} \\ & + \sum_{j<i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon r_{ij}} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_9 |R_I - R_J|}] \end{aligned} \tag{2.1.1}$$

สำหรับสมการข้างต้นนี้เราจำเป็นที่จะต้องรู้ Atomic Type แล้วก็พิกัดหรือตำแหน่งของอะตอม (นิวเคลียส) โดย Position นั้นไม่จำเป็นที่ต้องรู้แบบเป๊ะ ๆ ก็ได้แต่ว่าควรจะต้องเป็นพิกัดที่สมเหตุสมผลเพราะว่าเราสามารถทำการปรับ Geometry ของโมเลกุลทีหลังได้ แล้วก็ Exact Wavefunction ของระบบหลายอิเล็กตรอนนั้นไม่สามารถแก้ได้ ดังนั้นเราจึงจำเป็นที่จะต้องใช้การประมาณหรือ Approxima-

tions หลาย ๆ อันเข้ามาช่วย นอกจากนี้เรายังใช้หลักการผันแปร (Variational Principle) ด้วยเพื่อช่วยในการหา Trial Wavefunction ที่ดีที่สุดจาก Function class

Variational Principle ก็คือ ยิ่ง Trial Function นั้นเข้าใกล้ True Wavefunction มากเท่าไหร่ พลังงานรวมของระบบหรือ Energy expectation value เราจะยิ่งมีค่าต่ำลงเท่านั้น หรือถ้าตีความง่าย ๆ ก็คือพลังงานของ Trial Wavefunction นั้นจะไม่มีทางที่จะต่ำไปว่าพลังงานของ True Wavefunction ได้

สำหรับการพิสูจน์ของ Variational Principle นั้นสามารถหาอ่านรายละเอียดได้ตามหนังสือ Electronic structure

สรุปหลักการ Variational ก็คือ ยิ่งพลังงานต่ำยิ่งดีเพราะว่าเรายิ่งได้ Wavefunction ที่ถูกต้องมากขึ้น

2.2 สมการ Hartree=Fock

เราสามารถเขียน Wavefunction ได้ในรูปฟังก์ชันของผลคูณแบบ anti-symmetric ได้นั่นก็คือ Slater Determinant โดยองค์ประกอบสำคัญของ Slater Determinant ก็คื Atomic Orbital ซึ่งในเบื้องต้นนั้นเราจะทำการ ignore สปินออกไปก่อนเพื่อความง่ายในการอธิบาย โดยเราจะทำการ Assume ว่าสถานะหรือ State ทั้งหมดนั้นจะเป็นแบบ Doubly Occupied ก็คือจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดของระบบนั้นเท่ากับ $2N!$ แล้วก็ Atomic Orbital นั้นเป็น Orthonormal (Orthogonal + Normality)

ในการปฏิบัตินั้นการแก้สมการ Hartree-Fock (HF Equation) ยังไม่สามารถแก้ออกมาได้แบบถูกต้อง 100% เนื่องจากว่าการคำนวณที่เกี่ยวข้องกับ Wavefunction นั้นยังต้องมีการใช้ Numerical Representation เข้ามาช่วย

จริง ๆ แล้ว Atomic Orbitals นั้นก็คือ Wavefunction นั่นเอง โดยเราสามารถเขียน Wavefunction ได้โดยใช้ฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ที่เรียกว่า Basis Function ซึ่งจริง ๆ แล้วเราจะใช้ฟังก์ชันอะไรก็ได้มาเป็น Basis Function แต่ฟังก์ชันที่ได้รับความนิยมและมีความสมเหตุสมผลนั้นก็คือฟังก์ชัน Gaussian เพราะว่าเป็นฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ที่มีคุณสมบัติหลาย ๆ อย่างตรงกับพฤติกรรม (behavior) ของ Wavefunction แล้วก็มีพารามิเตอร์ที่สามารถปรับค่าได้

โดยปกติแล้ว Basis Function นั้นจะถูกกำหนดให้มีจุดศูนย์กลางอยู่ที่อะตอม (Centered on Atom) ทีนี้เราก็ทำการยัด Atomic Orbital (Wavefunction) ที่เราใช้ Basis Function เข้าไปใน Slater Determinant แล้วก็เอาใส่เข้าไปใน Variation Equation (หรือสมการ Schrödinger) แล้วก็เราใช้คณิตศาสตร์นิดหน่อยในการจัดรูปสมการแล้วเราก็จะได้สมการ Roothaan-Hall (R-H) ดังนี้

$$FC = \epsilon SC \tag{2.2.1}$$

โดยที่ C คือเมทริกซ์ที่เก็บค่าสัมประสิทธิ์ของ Molecular Orbitals เอาไว้ แล้วก็ F คือ Fock Matrix ซึ่งก็จะเป็นตัวแทนของ Hamiltonian ส่วน S ก็คือ Overlap Matrix

สมการ R-H นั้นมีความซับซ้อนระดับนึงจึงทำให้การแก้สมการนั้นทำได้ยาก แต่ว่านักวิทยาศาสตร์ก็หาวิธีจะได้ ประเด็นก็คือการแก้สมการ R-H นั้นมันมีตัวที่เป็นปัญหาก็คือ Fock Matrix ซึ่งจะมีการคำนวณ One-Electron และ two-Electron Integral เข้ามาเกี่ยวข้องซึ่งเป็นการ Integral ของฟังก์ชัน 4 อันคูณกัน (มีทั้งหมด 6 มิติ) ดังนั้นถ้าหากเรามีจำนวน Basis Function ทั้งหมด N ฟังก์ชัน การคำนวณนั้นจะมีความซับซ้อนถึง M^4 เลยทีเดียว ซึ่งเราไม่สามารถแบบตรงไปตรงมาได้

เริ่มต้นเลยคือเราจะทำการกำหนด initial Guess หรือ C Matrix เริ่มต้นขึ้น

มาก่อนแล้วก็ทำการแก้หา Fock Matrix โดยใช้ Guess Matrix อันนี้ หลังจากนั้นจึงเป็นการแก้สมการ R-H แล้วก็หา C Matrix อันใหม่ออกมา แล้วก็ทำแบบนี้วนไปเรื่อย ๆ เราเรียกวิธีการแบบนี้ว่า Self-Consistent Loop

2.3 Basis Functions

ปัญหาถัดไปก็คือ Basis Function!! จริง ๆ แล้วมีวิธีหลาย ๆ อันมาก ๆ ที่เราสามารถใช้ในการสร้างหรือกำหนด Basis Function ขึ้นมาได้แต่ว่าวิธีที่ง่ายที่สุดนั้นก็คือใช้ Slater Function เป็น Basis Function

HF Theory และ Basis Function นั้นเป็นตัวที่ทำให้เกิด Limit ของ Accuracy ของการคำนวณ ถ้า Basis Function ที่ใช้นั้นดีอยู่แล้วก็ไม่ทำให้เกิด Error ใด ๆ เลยนั้นจะกลายเป็นว่า Accuracy นั้นจะมี Limitation ที่ถูกจำกัดด้วย HF Theory เท่านั้น สำหรับปัญหาที่เป็นที่ทราบกันดีนั้นก็คือปริมาณบางอย่างที่ได้จากการคำนวณด้วย HF นั้นไม่ถูกต้องและคลาดเคลื่อนไปเยอะ เช่น พลังงานการยึดเหนี่ยว (Binding Energies) แต่ว่าก็มีปริมาณ เช่น ความยาวพันธะ (Bond Distance) ที่ HF ค่อนข้างให้ผลการคำนวณที่ถูกต้อง

สำหรับการคำนวณปริมาณอื่น ๆ ก็เช่น HF นั้นจะ overestimate ค่า Frequencies ประมาณ 10% แต่เราก็สามารถใช้ Scaling Factor มาทำ Correlation ได้ อย่างไรก็ตามถ้าพูดกันแบบแฟร์ ๆ ก็คือ Vibrational Frequencies เป็นปริมาณที่คำนวณได้ค่อนข้างยากเพราะว่าจะขึ้นอยู่กับผลต่างของระดับพลังงานที่เล็กมาก ๆ

2.4 สรุป

วิธี HF (แบบ Unrestricted) นั้นเป็นวิธีพื้นฐาน (Basis) ของ Quantum Chemical Methods ซึ่งวิธี HF เองนั้นให้ผลการคำนวณที่ไม่ถูกต้องดังนั้นสำหรับการคำนวณทางเคมีควอนตัมที่ต้องการความแม่นยำนั้นเราจะใช้วิธี Post-HF แทน

บทที่ 3

Post Hartree-Fock

3.1 เกริ่นนำ

ในปัจจุบันมีวิธีมีต่าง ๆ มากมายที่ทำให้วิธี HF นั้นสามารถคำนวณ Electronic structure ของโมเลกุลได้ถูกต้องมากขึ้น เริ่มต้นผมขอพูดถึงคำว่า “Correlation Energy” หรือพลังงานสหสัมพันธ์ก่อน ซึ่งนิยามของ Correlation Energy นั้นก็คือส่วนต่างระหว่างพลังงานรวมของโมเลกุล (Total Energy) กับพลังงาน Hartree-Fock (HF Energy) หรือก็คือพลังงานที่หายไปที่ทำให้วิธี HF นั้นให้ผลการคำนวณที่ไม่ถูกต้องนั่นเอง โดยเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$E_{corr} = E_{tot} - E_{HF} < 0 \qquad (3.1.1)$$

ตามที่เห็นก็คือว่านิยามดังกล่าวไม่ได้ช่วยให้เข้าใจอะไรเพิ่มขึ้นเลยแต่ว่าถ้าหากว่าเราสังเกตดี ๆ จะพบว่าถ้าเรามีวิธีที่ดี ๆ บวกกับ Basis Set ที่สามารถคำนวณ Correlation Energy ได้แล้วล่ะก็เราจะสามารถทราบได้ว่าพลังงานที่ต่ำที่สุดนั้นก็คือค่าที่ดีที่สุดนั่นเอง ซึ่งก็คือไอเดียของ Variational Principle นั่นเอง

3.2 Configuration Interaction

วิธีการต่าง ๆ ที่ถูกพัฒนาขึ้นมาต่อยอดเพิ่มจากวิธี HF นั่นเรียกว่า Post Hartree-Fock (Post HF) โดยวิธี Post HF อันหนึ่งที่มีแนวคิดเรียบง่ายที่สุดนั้นเรียกว่า Configuration Interaction (CI) โดยวิธี CI นี้จะเป็นการสร้าง Wavefunction จาก Determinants หลาย ๆ อันดังนี้

$$\Psi(r_1, \ldots, r_n) = a_0\Psi^0 + \sum_{i,a} a_i^a \Psi_i^a + \sum_{ij,ab} a_{ij}^{ab}\Psi_{ij}^{ab} + \ldots \quad (3.2.1)$$

โดย Determinants อันใหม่ที่ถูกสร้างขึ้นมานี้นั้นได้มาจาก HF Orbitals แต่ว่าอิเล็กตรอนนั้นจะสามารถเข้าไปอยู่ใน Excited States ได้ด้วย (มี Configuration เพิ่มขึ้นมาจากเดิมที่ Electron นั้นจะอยู่ใน Ground State เท่านั้น) แล้วเราก็คำนวณอันตรกิริยาระหว่าง Configurations ทั้งหมดซึ่งก็คือ Interaction ดังนี้วิธีนี้จึงเรียกว่า Configuration Interaction นั่นเอง

สำหรับการ interpret notation ของ Ψ_i^a นั้นก็คือ Wavefunction อันนี้อธิบายอิเล็กตรอน 1 ตัวที่ถูกกระตุ้นจาก State i ไปยัง State a

ส่วน Ψ_{ij}^{ab} นั้นก็เหมือนกันคือเป็น Wavefunction ที่อธิบายอิเล็กตรอน 2 ตัวถูกกระตุ้นจาก State i กับ j ไปยัง State a กับ b โดยเราจะเรียก Wavefunction อันนี้ว่า CISD (CI ที่มี Singlet and Doublet Excitations) ส่วน Ψ^0 นั้นก็คือ Slater Determinant (หรือ HF Wavefunction) นั่นเอง

ในการคำนวณของวิธี CI นั้น เราจะคอย keep ให้ HF Orbitals นั้นคงที่ (ไม่มีการเปลี่ยรแปลง) ส่วนตัวที่เราจะทำการ Optimize นั่นก็คือ Coefficient a โดยเมื่อเรานำ Variational Principle เข้ามาใช้นั้นจะได้ว่า

$$E_{CIS} = \min_{a}(\left\langle \Psi^0 \middle| H \middle| \Psi^0 \right\rangle + \sum_{i,a} a_i^a \left\langle \Psi^0 \middle| H \middle| \Psi_i^a \right\rangle) \qquad (3.2.2)$$

หรืออาจจะใช้ Matrix formalism ก็ได้เช่นกัน ดังนี้

$$H_{ij} = \left\langle \Psi_i \middle| H \middle| \Psi_j \right\rangle \qquad (3.2.3)$$

โดย Ψ_J จะเป็น Determinant ของ Excited ที่ Level ไหนก็ได้ ในส่วนของการคำนวณนั้นเมทริกซ์อันนี้มีขนาดที่ใหญ่มากแต่ว่าสมาชิกส่วนใหญ่นั้นเป็น 0 ทำให้เมทริกซ์อันนี้เป็นแบบ Sparse Matrix ดังนั้นเราจึงมีเทคนิคพิเศษบางอย่างที่สามารถเพิ่มความในการคำนวณที่มี Sparse Matrix เข้ามาเกี่ยวข้องได้

วิธี CISD นั้นนั้นสามารถให้ผลการคำนวณ Correlation Energy ที่ถูกต้องและสมเหตุสมผลสำหรับโมเลกุลที่มีขนาดเล็ก ๆ เท่านั้น สำหรับโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่นั้นวิธี CISD จะไม่ค่อยเวิร์คเท่าไหร่ (ไม่แง่ที่ว่าให้ผลการคำนวณที่ไม่ถูกต้องและคำนวณได้ช้าหรือสิ้นเปลืองนั่นเอง) ดังนั้นเราจึงมีการเพิ่มเทอม On Top เข้าไปใน CISD เช่น เพิ่มเทอม Triplet Excitation เข้าไปก็จะได้เป็นวิธี CISDT แต่ปัญหาคือวิธี CISDT นั้นสิ้นเปลืองมาก ๆ เพราะว่ามันมีจำนวนของ Excitations เยอะมาก ๆ ที่จะต้องถูกคำนวณ ดังนั้นโดยทั่วไปแล้ววิธี CI จะสิ้นเปลืองมากขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อขนาดของโมเลกุลใหญ่ขึ้น โดยวิธี CI ที่ดีที่สุดนั้นเรียกว่า Full CI หรือ FCI ซึ่งเป็นการรวมการคำนวณ Excitation ทั้งหมดที่เป็นไปได้เข้าไว้ด้วยกันซึ่งตามหลักการแล้ว FCI นั้นเป็น Exact Method ของทุก ๆ ระบบเลยแต่ว่าในทางปฏิบัตินั้นเราสามารถทำ FCI ได้เฉพาะกับโมเลกุลเล็ก ๆ เท่านั้น

สำหรับวิธี FCI นั้นจำนวนของ Determinants ของ Excitation นั้นมีดังนั้น

$$N_{det} = \binom{n}{k}^2 \tag{3.2.4}$$

โดย n คือจำนวนของออร์บิทัล, k คือจำนวนของอิเล็กตรอน ซึ่งจำนวนของ Determinant นั้นจะเพิ่มขึ้นแบบ Exponentially และสำหรับกรณีที่ $n = 2k$ เมื่อ k มีค่าเยอะ ๆ นั้น เราจะได้ว่า

$$N_{det} = \binom{n}{k}^2 \approx \frac{16^k}{k\pi} \tag{3.2.5}$$

ถ้าสมมติว่าระบบเรามีจำนวน 10 Electrons ($k = 10$) จำนวนของ N_{det} จะเท่ากับ 3.4×10^{10} ซึ่งมันเป็นไปไม่ได้เลยที่จะคำนวณได้จริง ๆ

วิธีที่ใช้ในการคำนวณ Correlation Energy นั้นก็จะมี Computational scaling ที่แตกต่างกันออกไปแต่ส่วนใหญ่ก็มักจะสิ้นเปลืองทั้งนั้น แต่ในปัจจุบันเรามีโปรแกรม เช่น ORCA, Turbomole, Molcas, Molpro หรืออื่น ๆ ที่ทำให้เราสามารถใช้วิธีเหล่านี้กับโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่มากขึ้นได้แล้วก็สามารถทำได้ในเชิงปฏิบัติ (Practically Possible) โดยเฉพาะกับวิธี MP2 และ CCSD(T) ที่สามารถถูกทำให้มีความสิ้นเปลืองของการคำนวณเทียบเท่าหรือพอ ๆ กับวิธี HF

Scaling	Method
N^4	HF
N^5	MP2
N^6	MP3, CISD, CCSD
N^7	MP4, CCSD(T)
N^8	(MP5), CISDT, CCSDT
N^10	(MP7), CISDTQ, CCSDTQ

วิธี CI นั้นมีปัญหาอย่างนึงที่เรียกว่า Size Consistency Problem เช่น เรามีโมเลกุล He Dimer (He 2 อะตอม) ซึ่ง He แต่ละอันอะตอมนั้นจะมีอิเล็กตรอน 2 ตัว ดังนั้นวิธี CISD นั้นจึงเป็น Exact Method สำหรับแค่อะตอม He 1 อะตอมเท่านั้นนั่นก็คือ CISD = FCI แต่เมื่อเรานำ CISD มาใช้กับโมเลกุล He_2 เราจะพบว่าค่าพลังงานที่คำนวณได้จะยังไม่ใช่คำตอบแบบ Exact นั่นก็เพราะว่าเทอม Triple กับ Quadruple Excitations นั้นไม่มีซึ่งก็คือ CISDTQ = FCI นั่นเอง

โดยทั่วไปแล้วความถูกต้องของวิธี CI นั้นจะลดลงตามขนาดที่ใหญ่มากขึ้นของโมเลกุลและการคำนวณทุกแบบนั้นก็เกี่ยวข้องกับ size consistency ด้วย ซึ่งนี่ก็เป็นหนึ่งในปัญหาหลักสำหรับวิธี Post-HF แบบต่าง ๆ ในการคำนวณ binding Energy

3.3 Active space

Active Space SCF เป็นอีกวิธีหนึ่งสำหรับคำนวณ Correlation โดย assumption แรกของวิธีก็คือว่าจริง ๆ แล้วเราไม่จำเป็นต้องนำ Excitation ทั้งหมดที่มีอยู่นั้นเข้ามาใช้ในการคำนวณ โดยเราสามารถกำหนด (Limit) จำนวนของอิเล็กตรอนและจำนวนของ State ที่เราต้องการที่จะพิจารณา Configuration และ Excitation ที่เกี่ยวข้องได้ โดยกระบวนการแบบนี้มีชื่อเรียกว่า Complete Active Space (CAS) และสำหรับโมเลกุลที่มีจำนวนอิเล็กตรอนและ State ที่เยอะนั้นจะมี Excitations เพียงแค่ N Excitations เท่านั้นที่จะถูกพิจารณาและคำนวณซึ่งเราจะเรียกกระบวนการนี้ว่า Restricted Active Space (RAS)

นอกจากนี้แล้วเรายังสามารถทำการ Optimize ออร์บิทัลสำหรับ Excitation แต่ละอันได้ด้วยซึ่งเราเรียกกระบวนการนี้ว่า Multi Reference Method (MRSCF)[1] นี่จึงทำให้การคำนวณ total Electronic Energy ด้วยวิธี Active Space SCF นั้นมีความถูกต้องและแม่นยำสูงมาก

[1]สำหรับวิธี CI นั้นออร์บิทัลจะไม่ถูก Optimized นะ

โดยปกติแล้ววิธี CAS นั้นใช้ไม่ค่อยง่ายเท่าไหร่โดยเฉพาะสำหรับมือใหม่ที่เพิ่งเริ่มศึกษาเคมีคำนวณ สาเหตุนึงก็คือว่าการเลือกพารามิเตอร์ต่าง ๆ สำหรับ CAS นั้นไม่มีสูตรตายตัว ขึ้นอยู่กับโมเลกุลแต่ละประเภท แล้วก็มีปัญหาอื่น ๆ เช่น Numerical Problems ที่เกี่ยวข้องกับ Orbital Optimization ตามมาอีกด้วย ดังนั้นวิธี CASSCF นั้นจึงไม่เหมาะคนที่เพิ่มเริ่มศึกษา

นอกจากนี้ยังมีเทคนิคพิศดารอีก เช่น เราสามารถนำ CI มารวมกับวิธี MR ได้ด้วยซึ่งก็จะได้เป็น MRCI เช่น MRCISD (นำ CISD มารวมกับ MR) แต่ว่าไม่ค่อยมีคนใช้เท่าไหร่เพราะว่าเป็นวิธีที่ใช้งานยากแล้วก็สิ้นเปลืองการคำนวณระดับนึงเลย

3.4 Coupled Cluster

วิธี Coupled Cluster (CC) เป็นวิธีขั้นสูงวิธีหนึ่งที่ถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อ CI Wavefunctions โดยวิธี CC จะทำการนิยามหรือ Represent Wavefunction ด้วยการใช้ Operator ดังต่อไปนี้

$$\Psi_{CC} = e^{T}\Psi_{HF} \tag{3.4.1}$$

โดยที่ $T = 1 + T_1 + T_2 + \cdots + T_n$ โดยที่ T_n นั้นคือ Operator ที่จะทำการสร้าง Excited States ทั้งหมด n อัน

ตัวอย่างเช่น

$$T_2 = \sum_{ij,ab} t_{ij,ab}\tau_a^i\tau_b^j \tag{3.4.2}$$

จะเป็นการสร้าง Determinant ที่มีอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้น (Excited Elec-

trons) จำนวน 2 ตัว ส่วน exponent ของ Operator นั้นมีความซับซ้อนทางคณิตศาสตร์มาก ๆ แต่ประเด็นหลักก็คือ CC Wavefunctions นั้นจะมีความสมบูรณ์ (Completeness) มากกว่า CI Wavefunctions

โดย CC Wavefunction นั้นมี Contribution ดังนี้

$$\hat{C}\Psi_{HF} = e^{T}\Psi_{HF} \tag{3.4.3}$$

แล้วก็

$$C_0 = 1 \tag{3.4.4}$$

$$C_1 = T_1 \tag{3.4.5}$$

$$C_2 = T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 \tag{3.4.6}$$

$$C_3 = T_3 + T_1T_2 + \frac{1}{6}T_1^3 \tag{3.4.7}$$

$$C_4 = T_4 + T_1T_3 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_1^2T_2 + \frac{1}{24}T_1^4 \tag{3.4.8}$$

ตัวอย่างเช่น ถ้าเราใช้วิธี Coupled Cluster with Singles and Doubles (CCSD) เราจะมี Operator แค่ 2 อันเท่านั้นคือ T_1 กับ T_2 แล้วก็เราจะมีเทอมที่สูงขึ้นไปอีกในระดับ C_3 กับ C_4 แล้วก็วิธีการหาคำตอบของ Amplitude นั้นจะต้องใช้ทริคเข้ามาช่วย (ไม่ขอพูดถึง) แล้วก็วิธี CC นั้นไม่มีปัญหาเรื่อง Size Consistent ซึ่งดีกว่าวิธี CI

ในแง่ของการใช้งานจริงนั้นวิธี CC คือกล่องดำของเคมีควอนตัม ถ้าให้ขยายความ + ยกตัวอย่างก็คือ CCSD นั้นเป็นวิธีที่โอเคเพราะให้ผลที่แม่นยำระดับนึง

ส่วนวิธี CCSDT และ CCSDTQ นั้นเป็นวิธีที่โคตรดีแต่ว่าสิ้นเปลืองสุด ๆ เหมือนกันโดยเฉพาะ CCSDTQ ดังนั้นการนำวิธี Perturbation เข้ามาใช้ในการจัดการ (treat) Triplet Excitation นั้นช่วยทำให้ประสิทธิภาพของวิธีดีขึ้น ซึ่งเราเรียกว่า CCSD(T) ซึ่งมีความน่าเชื่อถือมาก ๆ

คำถามคือทำไม CCSD(T) จึงได้รับความนิยมมากกว่า CCSDT คำตอบก็คือ CCSD(T) นั้นจะให้ค่า Correlation ที่ Overestimate เพียงแค่นิดหน่อยเท่านั้นเมื่อเทียบกับ CCSDT โดย CCSD(T) ได้รับการยอมรับว่าเป็น **Golden Standard** ของเคมีควอนตัมเลยทีเดียว นั่นหมายความว่าวิธี CCSD(T) นั้นมีความถูกต้องเกือบเทียบเท่ากับ FCI เลยแต่ว่าประหยัดเวลาในการคำนวณเยอะกว่ามาก นอกจากนี้เมื่อเทียบกับวิธี MRSCF แล้ววิธี CC นั้นใช้งานง่ายเยอะกว่ามาก อย่างไรก็ตาม CCSD(T) นั้นก็ไม่ได้ Cheap ซะทีเดียวดังนั้นจึงได้มีวิธีใหม่ที่ถูกพัฒนา On Top ขึ้นมาเรียกว่า DLPNO-CCSD(T) สำหรับโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ไปจนถึงโคตรใหญ่ แล้วก็มีความสิ้นเปลืองเทียบเท่ากับ HF ดังนั้นจึงไม่มีเหตุผลที่เราจะต้องไปใช้ CCSD

3.5 Perturbation Method

อีกวิธีหนึ่งที่สามารถคำนวณ Correlation ได้ก็คือ Perturbation Method ซึ่งมีไอเดียที่ง่ายมาก ๆ และสามารถใช้ในการแก้ปัญหาทางเคมีควอนตัมอื่น ๆ ได้อีกด้วย เริ่มต้นเรากำหนดให้ Hamiltonian $H^{(0)}$ ที่เราต้องการจะแก้นั้นมีการถูกรบกวนหรือ Perturb จากแหล่งกระตุ้นภายนอก โดย Full Hamiltonian นั้นจะเป็นผลรวมของ Hamiltonian บวกกับ Perturbation ค่าน้อย ๆ ที่มีการถูกสเกลด้วย λ Parameter ซึ่ง Hamiltonian อันใหม่ที่ได้นี้ (Perturbed Hamiltonian) จะรวมผลของการตอบสนองของโมเลกุลต่อการกระตุ้น (Response) เข้าไปด้วยแล้ว โดยมีสมการทั่วไปดังนี้

$$H = H^{(0)} + \lambda V \tag{3.5.1}$$

เราสามารถเขียนพลังงานและ Wavefunction ได้ในรูปของอนุกรมกำลัง (Power Series) ของ λ ดังนี้

$$E = E^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \tag{3.5.2}$$

และ

$$\Psi_0 = \Psi_0^0 + \lambda \Psi_0^{(1)} + \lambda^2 \Psi_0^{(2)} + \dots \tag{3.5.3}$$

คราวนี้เราสามารถทำการเขียนสมการตามขั้นลำดับสำหรับ Power ของ λ แต่ละอันได้

$$H^{(0)}\Psi_0^{(0)} = E^{(0)}\Psi_0^{(0)} \tag{3.5.4}$$

$$H^{(0)}\Psi_0^{(1)} + V\Psi_0^{(0)} = E^{(0)}\Psi_0^{(1)} + E^{(1)}\Psi_0^{(0)} \tag{3.5.5}$$

$$H^{(0)}\Psi_0^{(2)} + V\Psi_0^{(1)} = E^{(0)}\Psi_0^{(2)} + E^{(1)}\Psi_0^{(1)} + E^{(2)}\Psi_0^{(0)} \tag{3.5.6}$$

โดยตรงนี้เราจะหมายเหตุเอาไว้ว่า Notation $\Psi_0^{(n)}$ นี้หมายความว่าเป็น Wavefunction ของ Ground State Wave ที่มี Perturbation Level คือ n นอกจากนี้แล้ว Wavefunction ที่อยู่กันคนละ Level นั้นยังเป็น Orthogonal ซึ่งกันและกันด้วย $\left\langle \Psi_0^{(n)} \mid \Psi_0^{(0)} \right\rangle = \delta_{n0}$

แล้วเราก็สามารถแก้หาพลังงาน $E^{(1)}, \Psi^{(1)}, E^{(2)}, \dots$ ได้ด้วย

$$E^{(1)} = \left\langle \Psi_0^{(0)} V \Psi_0^{(0)} \right\rangle \tag{3.5.7}$$

$$E^{(2)} = \left\langle \Psi_0^{(0)} V \Psi_0^{(1)} \right\rangle \tag{3.5.8}$$

$$\Psi_0^{(1)} = \sum_{n>0} \frac{\left\langle \Psi_n^{(0)} V \Psi_0^{(0)} \right\rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \Psi_n^{(0)} \tag{3.5.9}$$

$$E^{(2)} = \sum_{n>0} \frac{\left\langle \Psi_n^{(0)} V \Psi_0^{(0)} \right\rangle^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \tag{3.5.10}$$

Note ไว้ว่า $\Psi_n^{(0)}$ คือ Non-Ground State Wavefunction ที่ Iteration Level = 0

Perturbtation Theory นั้นสามารถนำไปใช้ในการคำนวณว่า Correlation Energy ได้ ซึ่งเราเรียกวิธีนี้ว่า Mollor-Presset Theory (MPn) ดังนั้นจริง ๆ แล้ว $H^{(0)}$ คือ HF และ Perturbation นั้นก็คือ

$$V = \sum_{i<j} \frac{1}{r_i - r_j} - \sum_{nm} (J_{nm} - \frac{1}{2} K_{nm}) \tag{3.5.11}$$

โดยวิธี MPn นี้สุดยอดมาก ๆ เพราะว่ามันแก้ปัญหา HF Error ได้โดย Second-order MP หรือ MP2 นั้นมี Correlation ดังไปต่อนี้

$$E^{(2)} = \sum_{i<j,a<b} \frac{[(ij|ab) - (ia|jb)]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \tag{3.5.12}$$

i, j คือ Occupied State และ a, b คือ Unoccupied State (State ในที่นี้ก็คือออร์บิทัลนั่นแหละ) ดังนั้น MP2 ก็คือ $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)}$ (ในความเป็นจริงแล้ว $E^{(0)} + E^{(1)}$ ก็คือพลังงานของ HF นั่นเอง)

นอกจาก MP2 แล้วเราสามารถเพิ่ม Correlation Terms ด้วย Order ที่สูงกว่านี้ได้ เช่น MP3, MP4, หรือ MP5 แต่เหตุผลที่ MP2 ได้รับความนิยมสูงมากนั่นก็เพราะว่ามันคำนวณได้เร็วแล้วก็เพียงพอแล้วต่อการทำ Correlation ให้กับ HF ส่วนวิธี MP3 นั่นไม่ค่อยเวิร์คเท่าไหร่เพราะว่ามันไม่ได้ทำให้ MP2 นั้นมีความถูกต้องเพิ่มมากขึ้น ส่วนวิธี MP4 นั้นให้ผลที่ดีค่อนข้างถูกต้องกว่า MP2 เลยทีเดียว แต่ว่าเป็นวิธีที่สิ้นเปลืองมาก ๆ ดังนั้นยิ่งเป็น MPn ที่มี Correlation Terms สูง ๆ นั้นไม่ได้ถูกใช้เยอะนักเพราะว่ามันไม่ได้ Converge นั่นเอง

รายละเอียดของ Convergence ของ MPn Series นั้นสามารถอ่านเพิ่มเติมได้จากหนังสือ Molecular Electronic-Structure Theory แต่งโดย Trygve Helgaker, Poul Jørgensen, Jeppe Olsen

3.6 RI-Approximation

เทคนิค Resolution of Identity หรือ RI ถูกนำมาใช้ในการเพิ่มความเร็วในการคำนวณ MP2 แล้วก็ยังคงมีความถูกต้องเทียบเท่ากับ MP2 สำหรับโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่มาก ๆ นั้น part ที่ใช้เวลาในการคำนวณนานมากที่สุดคือ HF

ไอเดียของ RI-MP2 ก็คือการ Fit ฟังก์ชัน Double Wavefunction $(ia|$ กับฟังก์ชันเบสิสอันใหม่ $|P)$ หรือที่เราเรียกว่า Auxiliary Basis ซึ่งเทอม $(ia|$ นี้ใช้เวลาในการคำนวนนานมาก การทำแบบนี้คือเป็นการ Approximate เทอม Two-Electron Integral $(ij|ab)$ นั่นเอง

โดย Approximation ที่เราได้นั้นคือ

$$(ij|ab) \approx \sum_{PQ} (ij|P) V_{pQ} (Q|ab) \tag{3.6.1}$$

จะเห็นว่า Two-Electron Integral นั้นจะถูกแยกออกเป็นฟังก์ชันเบสิสย่อย 2 อัน ถึงแม้ว่า Approximation อันนี้จะดูมีความซับซ้อนแต่ว่าในทางปฏิบัติแล้วใช้เวลาในการคำนวณเร็วกว่าคำนวณ $(ij|ab)$ เยอะมาก รายละเอียดของวิธี RI นั้นซับซ้อนกว่านี้มากแต่ประเด็นหลักก็คือวิธี RI นั้นต้องการ Additional Basis

โดยสรุปก็คือ Perturbation Method สามารถช่วยแก้ปัญหาทางเคมีควอนตัมต่าง ๆ ได้เยอะเลย หนึ่งใน Applications ก็คือวิธี CI กับ CC ซึ่ง Excitations ที่เป็น Highorder นั้นสามารถแก้ได้ด้วย Perturbation Theory แล้วก็วิธี CCSD(T) คือวิธีมาตรฐาน (Golden Standard) ของเคมีควอนตัมเพราะว่ามันมี Scaling เทียบเท่ากับวิธี MP4

Basis Set ที่เหมาะสำหรับวิธี CI และ MPn เพื่อให้ค่าพลังงานที่คำนวณได้นั้น Converge ได้อย่างเหมาะสมและถูกต้องนั้นปกติแล้วจะมีขนาดใหญ่กว่า Basis Set ที่ใช้สำหรับวิธี HF ดังนั้นนี่จึงเป็นจุดอ่อนอย่างนึงของวิธี Post-HF ซึ่งมีความสิ้นเปลืองในการคำนวณสูงมาก ๆ เพราะว่า Time Scale นั้นแปรผันตามจำนวนของ Basis Set ที่ใช้ ดังนั้นยิ่งโมเลกุลมีขนาดใหญ่จำนวน Basis Set ก็เพิ่มมากขึ้นเยอะตามไปด้วยและทำให้การคำนวณ Post-HF นั้นใช้เวลานานมากขึ้นนั่นเอง

บทที่ 4

Density Functional Theory

4.1 เกริ่นนำ

ทฤษฎีทางเคมีควอนตัมแบบดั้งเดิม (Traiditional Quantum Chemical Methods) นั้นจะแสดง (Represent) ด้วยฟังก์ชันแบบต่าง ๆ แล้วก็หาคำตอบของ Correlation Energy ออกมา วิธีเหล่านี้นั้นโดยปกติแล้วจะมีความความสิ้นเปลืองในเชิงการคำนวณสูงมาก (Computational Demanding) เพราะว่ามีขั้นตอนต่าง ๆ ที่ซับซ้อนและแทบจะนำไปใช้จริงกับระบบทางเคมีไม่ได้เลย เช่น โมเลกุลที่มีจำนวนอะตอมหลักสิบขึ้นไป

Density Functional Theory (DFT) หรือทฤษฎีฟังก์ชันแนลความหนาแน่นนั้นแตกต่างออกไปจากทฤษฎีเดิม ๆ นั่นก็คือ DFT เองนั้นใช้แนวคิดที่ไม่ได้ผูกกับ Wavefunction ตามที่เราได้ศึกษากันไปแล้วในหัวข้อก่อนหน้านี้ โดยหลักการอันแรกที่เรียกได้ว่าเป็นจุดเนิดของ DFT นั้นมีอยู่ว่า “พลังงานของระบบที่สภาวะพื้นนั้นจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพียงเดียวเท่านั้น”

$$\Psi(r_1, r_2, \ldots, r_N) \rightarrow \Psi[\rho(r)] \tag{4.1.1}$$

ซึ่ง Wavefunction ในเวอร์ชันของ DFT นั้นง่ายกว่า Wavefunction ของ Schrödinger เยอะเลย แต่ปัญหาก็คือว่าเราไม่รู้สมการที่จะแก้ Wavefunction ของ DFT อันนี้ออกมาได้ ไอเดียอันนี้เริ่มต้นมาจาก Kohn, Hohenberg และ Sham (ตามปี ค.ศ. ที่ตีพิมพ์เปเปอร์ 1963, 1694) ซึ่งก็ทำให้วิธี DFT นั้นได้รางวัลโนเบลสาขาเคมีในปี 1998[1] แม้ว่าเราจะไม่รู้สมการที่ถูกต้องจริง ๆ ในการแก้ Kohn-Sham Wavefunction แต่ว่าเราก็มีการสร้าง Approximation ขึ้นมา โดย Kohn กับ Sham ได้พิสูจน์และพบว่าเพียงแค่เราใช้ Wavefunction ที่เป็น single Slater Determinant มารวมกับสิ่งที่เรียกว่า Exchange-Correlation นั้นก็ให้ค่าผลการคำนวณที่ถูกต้องแล้ว

พาร์ทที่น่าสนใจและเป็นปัญหามากที่สุดมาจนถึงปัจจุบันนั้นก็คือ Exchange-Correlation Energy (Exchange = แลกเปลี่ยน และ Correlation = สหสัมพันธ์, เรียกสั้น ๆ ว่า XC) เพราะว่า ณ ปัจจุบันนี้ยังไม่มีใครสามารถหาหน้าตาที่เป็น Exact Solution ของเทอม XC นี้ได้ ซึ่งฟังก์ชันนอล XC ที่มีให้เราเลือกใช้กันตามโปรแกรมเคมีคำนวณต่าง ๆ ในปัจจุบันนี้เป็นเพียงแค่ Approximation เท่านั้น

4.2 Orbital-free DFT

พลังงานของระบบสามารถเขียนเป็นสมการง่าย ๆ ได้ดังนี้

$$E[\rho] = T_s[\rho] + W[\rho] - \int d^3r V(r, R_I)\rho(r) \qquad (4.2.1)$$

$T[\rho]$ คือพลังงานจลน์, $W[\rho]$ คือพลังงานของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอน

[1]วิธี DFT ได้รางวัลโนเบลเพราะว่าไอเดียของวิธีไม่ใช่ความแม่นยำของวิธีเพราะว่ายังมีวิธีอื่น ๆ อีกเยอะแยะมากมายที่แม่นยำกว่าวิธี DFT แต่เป็นเพราะว่ามีคนนำไปใช้งานเยอะและใช้งานได้จริงกับระบบโมเลกุลตั้งแต่ขนาดเล็กไปจนถึงขนาดใหญ่เพราะว่าใช้เวลาในการคำนวณเร็วกว่าวิธีอื่น ๆ

(Exact Electron-Electron Interaction Energy) ซึ่งมีหน้าตาดังนี้

$$T[\rho] = -\sum_i \langle\psi|\nabla_i^2|\psi\rangle \tag{4.2.2}$$

$$W[\rho] = \int \frac{\rho(r)\rho(r)'}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{XC}(\rho) \tag{4.2.3}$$

เทอมที่เราไม่รู้นั้นก็คือ $T[\rho]$ และ $E_{XC}(\rho)$ แต่ว่าเรามี Approximation สำหรับทั้งสองเทอมนี้ (อย่างไรก็ตาม Approximation ของ $T[\rho]$ ที่เรามีนั้นก็ไม่ค่อยให้ผลการคำนวณที่ถูกต้องเท่าไหร่)

สมการด้านบนนี้เป็นของวิธีที่เรียกว่า Density-only DFT ก็คือเป็น DFT ที่ขึ้นอยู่กับ Density เท่านั้น หรือมีชื่อเรียกอีกอย่างในวงการว่า Orbital-free DFT ซึ่งให้ผลการคำนวณที่ไม่ถูกต้องเลย

4.3 Kohn-Sham DFT

ลำดับถัดมาคือเป็น DFT Scheme อันนึงที่ถูกเสนอโดย Kohn กับ Sham ซึ่งเขาทั้งสองคนนั้นมี Assumption ว่าจริง ๆ แล้วจะมีระบบที่อิเล็กตรอนไม่ขึ้นต่อกัน (Non-Interaction System) ที่สามารถมี Density ที่ถูกต้องได้ (และระบบที่มี Density ถูกต้องนั้นก็จะให้ค่าพลังงานของระบบที่ถูกต้องด้วยเช่นกัน)

สำหรับ Non-Interaction System นั้น เราจะเริ่มจาก Slater Determinant ของ Wavefunction ก่อน ดังนี้

$$\Psi_{KS} = det[\phi_{1,KS}, \phi_{2,KS}, \ldots, \phi_{N,KS}] \tag{4.3.1}$$

และมี Density คือ

$$\rho(r) = \sum_{n=1}^{N} \psi^*_{n,KS}(r)\psi_{n,KS}(r) \tag{4.3.2}$$

ซึ่งเราสามารถสร้าง Kohn-Sham Equation โดยใช้ Kohn-Sham Orbitals ได้ดังนี้

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 + V_{KS}[\rho; R](r)\right]\varphi_n^{KS}(r_i; R_I) = E_n\varphi_n^{KS}(r_i; R_I) \tag{4.3.3}$$

สมการด้านบนนี้ดูแล้วอิรุงตุงนัง (ยุ่งเหยิง) ไปหมด เราค่อย ๆ มาทำความเข้าใจไปพร้อม ๆ กัน ถ้าเอาแบบง่าย ๆ ก็คือก้อนด้านซ้ายสุดที่อยู่ใน [] ก็คือ Hamiltonian ส่วน φ คือ Wavefunction และ E คือพลังงานของระบบ (คำตอบที่เราต้องการหาจาก Wavefunction)

สำหรับ Hamiltonian นั้นจะมีเทอมแรกทางซ้ายคือเทอมพลังงานจลน์ ส่วนเทอมที่สองคือพลังงานศักย์

ประเด็นก็คือว่าเราไม่รู้ว่า $\mathrm{V_{KS}(r)}$ มีหน้าตาเป็นยังไง (Unknown Potential) โดย r คือตำแหน่งของอิเล็กตรอนและ R คือตำแหน่งของนิวเคลียส ซึ่งถ้าเขียนสมการด้านบนนี้แบบจัดเต็มเวอร์ ๆ ก็จะมีหน้าตาแบบนี้

$$\Bigg[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2 + 2\int d^3r_j \frac{\rho\left(r_j\right)}{|r_i - r_j|} - \sum_{iJ} \frac{Z_I e^2}{4\pi\varepsilon_0 \left|r_i - R_J\right|} + V_{XC}[\rho](r)\Bigg]\varphi_n^{KS}\left(r_i; R_I\right) = E\varphi_n^{KS}\left(r_i; R_I\right) \tag{4.3.4}$$

สังเกตว่าสิ่งที่เพิ่มขึ้นมาก็คือเราทำการแบ่ง $V_{KS}[\rho; R](r)$ ออกมาเป็น Potential ย่อย ๆ ประกอบไปด้วย Potential ที่ขึ้นกับพิกัดตำแหน่งของอิเล็กตรอน และ Potential ที่ขึ้นกับพิกัดตำแหน่งของนิวเคลียส ซึ่งจะเห็นเรารู้หน้าตาของ $V_{XC}(R)$ (เพราะเรารู้ตำแหน่งที่แน่นอนของอะตอมไง) แต่ว่ายังมีเทอม $V_{XC}(r)$ ที่เรายังไม่รู้อีก แต่ว่าเราค่อนข้างโชคดีนิดนึงที่เทอมที่เราไม่รู้นี้มันไม่ได้ใหญ่มาก และเราสามารถใช้ Approximation บางอย่างได้ในการหาเทอม Potential ที่ขึ้นกับตำแหน่งของอิเล็กตรอนนี้ได้

4.4 Approximation ของ V_{XC}

เราต้องการหา XC Energy และ Potential ซึ่งก็คือ

$$E_{XC} = \int V_{XC}(r)\rho(r) \tag{4.4.1}$$

และ

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho(r)} \tag{4.4.2}$$

4.4.1 LDA

Approximation อันแรกเลยที่ถูกพัฒนาขึ้นคือ Local Density Approximation (LDA) ซึ่งสามารถคำนวณพลังงานรวมของระบบ Homogeneous Electron gas ได้แม่นยำระดับหนึ่งเลยทีเดียว ซึ่งเรารู้ $E_{XC,homog}(\rho)$ นั่นเอง

ตัวพลังงานของ LDA นั้น (E_{XC}^{LDA}) มีสมการดังนี้

$$E_{XC}^{LDA} = \int E_{XC,homog}(\rho(r)) * \rho(r) d^3r \qquad (4.4.3)$$

โดยเทอม Exchange ของ LDA นั้นหาได้ง่ายแต่ว่าเทอม Correlation นั้นซับซ้อนและถ้าเป็นการหา Approximation สำหรับ Correlation นั้นถ้าทำแบบ Traiditionally แล้วจะอาศัยการ fit กับการคำนวณ Quantum Monte Carlo

4.4.2 GGA

เราสามารถทำให้ LDA นั้นมีประสิทธิภาพมากขึ้นเพื่อให้คำนวณได้ถูกต้องมากขึ้นโดยการรวม gradient ของความหนาแน่นเข้าไปด้วย ดังนี้

$$E_{XC}^{GGA} = E_{XC}^{LDA} + \int E_{XC}(\rho(r), \nabla\rho) * \rho(r) d^3r \qquad (4.4.4)$$

สมการด้านบนนี้ดูผ่าน ๆ เหมือนจะไม่ซับซ้อนแต่จริง ๆ ซับซ้อนมาก ๆ และการหา Approximation ของ GGA นั้นไม่ใช่เรื่องง่ายเลย หนึ่งใน Approximation ที่ง่ายที่สุดของ GGA นั้นถูกเสนอโดย Axel Becke (ปี 1986) ซึ่งมีสมการดังนี้

$$E_{XC}^{GGA} = \int E_{XC}(\rho) * f_x(\xi) d^3r \tag{4.4.5}$$

$$\xi = \frac{(\nabla\rho)^2}{(2k_F\rho)^2} \quad , \quad k_F = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} \tag{4.4.6}$$

$$f_x^{B86}(\xi) = 1 + \frac{a\xi}{1 + b\xi} \tag{4.4.7}$$

โดยที่ $a = 0.2351$ และ $b = 0.24308$ โดย GGA Functional อันนี้มีโค้เนมที่เรียกกันในวงการคือ B86

หลังจากนั้นอีก 2 ปี (ปี 1988) Becke ก็ได้เสนอ GGA Functional ที่ปรับปรุงมาจาก B86 อีกแล้ว Functional อันใหม่นี้ว่า B88 ซึ่งมีฟังก์ชันของ $f_x(\xi)$ ที่ซับซ้อนมากขึ้น ดังนี้

$$f_x^{B88}(\xi) = 1 + \frac{a\xi}{1 + b\sqrt{\xi} arsh(2(6\pi^2)^{\frac{1}{3}}\sqrt{\xi})} \tag{4.4.8}$$

แล้วก็ค่าคงที่เปลี่ยนเป็น $a = 0.2743$ และ $b = \frac{9a}{4\pi}$

ส่วน Correlation นั้นจริง ๆ แล้วมี Functional Model หลายอันมาก ๆ ส่วนอันที่ถูกใช้เยอะที่สุดก็คือ PBE (ย่อมาจากนามสกุลของนักเคมีทฤษฎี 3 คนคือ Perdew-Burke-Ernzerhof) ซึ่งหน้าตาของสมการนั้นขอไม่โชวน์ให้ดูนะ (เพราะขี้เกียจพิมพ์ครับ) โดยผู้อ่านสามารถดูหน้าตาสมการได้ที่ Wikipedia หรือหนังสือ Electronic Structure ทั่วไป

ส่วน Approximation อื่น ๆ สำหรับ DFT ในตระกูลนี้นั้นยังมีอีกเยอะเลย มีหลาย ๆ ที่ได้จามาจากการ Fit กับข้อมูลการทดลอง (Empirical Parameters)

เช่น B86 หรือ HCTH

Scaling ของ GGA ก็ดีด้วย ประมาณ N^3 เท่านั้นเองซึ่งคำนวณได้เร็วกว่า HF มาก ๆ

ดูรายละเอียดเพิ่มเติมที่ https://tddft.org/programs/libxc/

4.4.3 Meta-GGA

Meta-GGA Functional คือเป็นการยกระดับ GGA ขึ้นมาโดยการใช้ข้อมูลของอนุพันธ์อันดับ 2 ของความหนาแน่น (Second Derivative of the Density) และ/หรือ Kinetic Energy Density เข้ามาช่วยด้วย

Meta-GGA Functional เช่น TPSS, M06-L, rev-TPSS, แล้วก็ SCAN ให้ผลการคำนวณที่ถูกต้องกว่า GGA เพราะว่ามันสามารถ Treat ประเภทของพันธะเคมีในโมเลกุลที่แตกต่างกันได้ เช่น Covalent Bond, Metallic Bond, Weak Bond)

4.4.4 Hybrid Functional

ไอเดียของ Hybrid Functional ก็ตามชื่อเลยคือเป็นการนำ HF มาผสมกับ DFT ซึ่งให้ผลการคำนวณที่ถูกต้องมาก ๆ โดย Functionals ในตำนานยอดฮิตที่ผู้คนต่างก็ยังใช้กันมานานก็คือ B3LYP กับ PBE0

$$E_{XC}^{Hybrid} = aE_X^{HF} + (1-a)E_X^{GGA} + bE_c^{LDA} \tag{4.4.9}$$

4.5 ปัญหาของ DFT

จุดอ่อนหลักของ DFT ก็คือเราไม่มี Systematic Way ในการปรับปรุง XC Potential นั่นคือ Functionals แต่ละอันที่แต่ละเจ้าเสนอมานั้นมันได้มาจากทฤษฎีที่แตกต่างกัน เห็นได้จากจำนวนของ Functionals ที่มีอยู่ในปัจจุบันนี้ที่มีจำนวนมากมายมหาศาล ซึ่งแทบจะเป็นไปไม่ได้เลยที่ XC Functional ในอุดมคติหรือ universal XC Functional นั้นจะถูกหาเจอ[1]

ความถูกต้องของ DFT model นั้นเรียงตามประเภทของ Approximation Functional ได้ดังนี้

LDA (ห่วย) < GGA < meta-GGA Hybrid Functionals

และ

GGA < GGA + dispersion Correlation

4.6 Self-Interaction Error

อีกหนึ่งปัญหาคลาสสิคของ DFT ก็คือ Self-Interaction Error ก็คือว่าใน DFT นั้น อิเล็กตรอนแต่ละตัวนั้นมันจะสัมผัสหรือ Feel ได้ถึงตัวเอง ซึ่งกลายเป็นมันมี Error ที่เกิดจาก Interaction ระหว่างอิเล็กตรอนตัวมันเอง ดังนั้นการแก้ปัญหาดังกล่าวก็คือการตัดหรือลบ Orbital ที่ขึ้นอยู่กับ Self-Interaction ออกไป

โดยการทำ Correlation แบบนี้นั้นมีความซับซ้อนมากเพราะว่ามันเกี่ยวข้องกับ Orbital แทนที่จะเป็น Density ซึ่งกลายเป็นว่าการที่เราแบบนี้มันทำให้ทฤษฎีอันนี้มันไม่ใช่ DFT อีกต่อไปแล้ว นอกจากนี้ยังมีปัญหาอื่น ๆ ตามมาอีก เช่น ปัญหา

[1] Universal Functional เป็น Functional ที่มีสรรพคุณครอบจักรวาลก็คือสามารถนำไปใช้ในการคำนวณกับระบบไหนก็ได้ที่ต้องการ ซึ่งมันคือ Holy Grail ของ DFT เลยก็ว่าได้

ทางด้านการคำนวณเพราะว่าการใช้ Self-Interaction Correlation นั้นมันทำให้การ Converge ของพลังงานนั้นยากขึ้น (ค่าพลังงานที่ได้ออกจากจึงไม่ถูกต้อง)

นั่นจึงทำให้วิธี HF นั้นมีข้อได้เปรียบกว่า DFT ในแง่ที่ว่ามันไม่มีปัญหาเรื่อง Self-Interaction จึงเป็นเหตุผลที่ว่าทำไม Hybrid Functional นั้นให้ผลการคำนวณที่ถูกต้องการ GGA Models