Problémy metod konfigurační interakce

1.) Size - ~~consistency~~ consistency ;

$H_2 \;\cdots\; H$ $\qquad\qquad$ $H \text{——} H$

$$E^{HF} = E^{HF}_{H_2} + E^{HF}_{H_2}$$

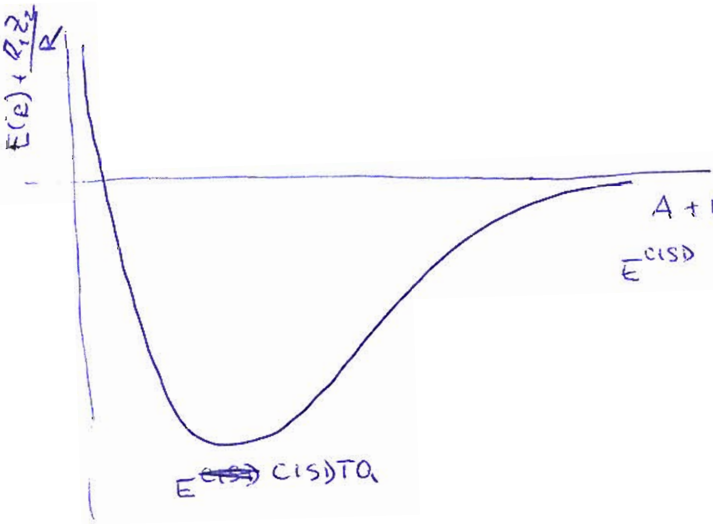
$$E^{CISD} \neq E^{CISD}_{H_2} + E^{CISD}_{H_2}$$

$$E^{FCI} = E^{FCI}_{H_2} + E^{FCI}_{H_2}$$

$E_N \sim n$

pro interagující systém

2.) Size - ~~extensivity~~ extensivity ;



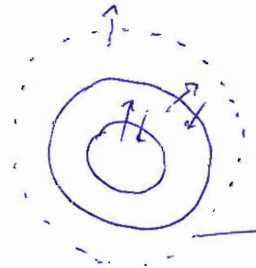
3.) Multireferenční charakter

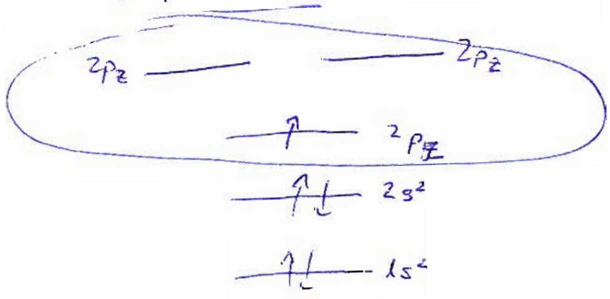
B : $1s^2 2s^2 2p^1$

3 reference:

$1s^2 2s^2 2p_z^1$
$1s^2 2s^2 2p_x^1$
$1s^2 2s^2 2p_y^1$

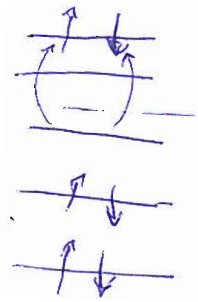
} jsou ekvivalentní, ale při obsazení jedné z nich se zbylé 2 jeví jako excitace





4.) korelační ~~vyváž~~ rovnováha N a N+1 - elektronového výpočtu

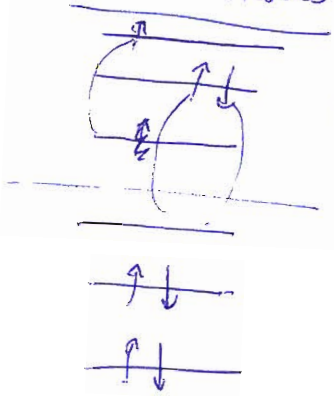
N-elektronů



2-excitovaný determinant v CISD

N+1 elektronů

$\overline{V} - 2$



3-násobně excitovaný stav v CISDT

Pracovní

rmer

outer

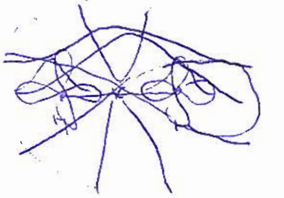
$$\Psi_k^{N+1}(1..N+1) = A\sum_i \phi_i(1..N) f_i(N+1) a_{ik} + \sum_j b_{jk} \phi_j(1..N+1)$$

(1) $\phi_i(1..N)$

- ~~swmol~~
- swmol3 ... $[ij \| kl]$, $[i|h|j]$
- sword ... separace vůči sym. adaptované báze
- swfjk } ... $[ij|kl] \to [ij \| kl]$
- swscf } ... kanonická sada $\{\chi_i\}_{i=1}^{k}$
- swedmos ... ořezání kanonické sady $\{\chi_i\}_{i=1}^{A}$
- ištrmo $[g_i g_j \| g_k g_l] \to [\chi_i \chi_j \| \chi_k \chi_l]$, $[g_i|h|g_j] \to [\chi_i|h|\chi_j]$
- congen ... generuje konfigurace pro CI
  - → identifikace obsazených elektronů v MO
  - → identifikace aktivního prostoru, virtuální prostor
- scatci ... CASCI na ~~aktivním prostoru~~ prostoru konfigurací z CONGEN $\Phi_k(1..N)$
- gausprop $[g_i g_j | \alpha^n | g_k g_l]$ např.
- denprop $\langle \Phi_i | x^n | \Phi_j \rangle$ např. polarizabilita

(2) $\Psi_k(1..N+1)$

- swmol3 — s,p,d,f,g,h. gaussiány



$[i|h|j]$; $[ij \| kl]$

- gaustail — nemusí $[cg|cg]$, ořízne $[gg|cc]$
- sword → $\{V_i\}_1^{N_{cro}}$
- swedmos $\{c_i\}_1^{N_{cb}} \perp \{\chi_i\}_i^A$
- ~~swtrmos~~

Nová MO báze ... $B \equiv \{\{V_i\}_1^{N_{cro}}$, $A \equiv \{\{\chi_i\}_i^A$ ... ořízlá MO báze z Nenis.

- congen ... V prostoru B se pohybují 1 nebo 0 elektronů. Pro každou pozici elektronu v prostoru B specifikuji prostor A. Nejlépe identický s (1). Nutně musí být $A_1 \subset A_2$ + vozpl. elektron tady dáváme do prostoru A
- scatci → $\Psi_k^{N+1}(1...N+1)$

outer

$$R_{ij}(E) = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N_{pols}} \frac{w_{ik}(R)\, w_{jk}(E)}{E_k - E}$$

$$w_{ik}(R) = \langle \Phi_i(1..N) Y_{l_i m_i} | \Psi_k^{N+1} \rangle$$

+ propagace 1-částicové vlnové fce.
+ lokálním potenciálu

$$V_2(\vec r) = \sum_{ij=1}^{3} \frac{x_i x_j q_{ij}}{r^5} + \sum_{i=1}^{3} \frac{x_i d_i}{r^3} + \sum_{ij} \frac{\alpha_{ij} x_i x_j}{2r^6}$$

outer

Pak je to Single Center Expansion model.

- vlastní fáze,
- resonance
- t-matice, k-matice
- účinné průřezy

Coupled Clusters

2-né kvantování

$$|\Psi_{a}^{r}\rangle = a_r^+ a_a |\Psi_0\rangle$$

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = a_r^+ a_s^+ a_a a_b |\Psi_0\rangle$$

$$|\Psi^{CISD}\rangle = \Big(1 + \sum_{ar} c_a^r a_r^+ a_a + \frac{1}{4}\sum_{\substack{ab\\rs}} \overbrace{}^{C_{ab}^{rs}} a_r^+ a_s^+ a_a a_b\Big)|\Psi_0\rangle$$

$$= (1 + T_1 + T_2)$$

Ansatz.

$$|\Psi^{CCD}\rangle = e^{T_2}|\Psi_0\rangle \quad , T_2 = \frac{1}{4}\sum_{\substack{ab\\rs}} C_{ab}^{rs} a_r^+ a_s^+ a_a a_b$$

$$|\Psi^{CCD}\rangle = |\Psi_0\rangle + \frac{1}{4}\sum_{\substack{ab\\rs}} C_{ab}^{rs} \underbrace{a_r^+ a_s^+ a_a a_b}_{|\Psi_{ab}^{rs}\rangle} + \frac{1}{32}\sum_{\substack{abcd\\rstu}} C_{ab}^{rs} C_{cd}^{tu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots$$

$$\boxed{(H - E_0)|\Psi^{CCD}\rangle = E_{corr}|\Psi^{CCD}\rangle}$$

$$\frac{1}{4}\sum_{\substack{ab\\rs}} C_{ab}^{rs}\langle\Psi_0|H|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = E_{corr}$$

$$\langle\Psi_{ab}^{rs}|H|\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle = \langle\Psi_0|H|\Psi_{cd}^{tu}\rangle$$

$$\langle\Psi_{ef}^{xy}|H|\Psi_0\rangle + \frac{1}{4}\sum_{\substack{ab\\rs}}\langle\Psi_{ef}^{xy}|H-E_0|\Psi_{ab}^{rs}\rangle C_{ab}^{rs} - \sum_{\substack{abcd\\rstu}}\langle\Psi_{ef}^{xy}|H-E_0|\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle C_{ab}^{rs}C_{cd}^{tu} = 0$$

$$= \frac{1}{4}E_{corr}\sum_{ab}\langle\Psi_{ef}^{xy}|\Psi_{cd}^{rs}\rangle C_{ab}^{rs} = \frac{1}{4}E_{corr} C_{ef}^{xy}$$