

- jednoduché příklady reálných HF

disociace H_2 , ionizační potenciály N_2 , H^- není v HF vázán, obecně HF má problémy s existencí negativních iontů.

- Korelační energie $E_{corr} \equiv E_0 - E_0^{HF}$... definice (nerelativistická energie)

HF je variační metoda na druhé množině antisymetrických plošných funkcí.

→ HF tvoří horní odhad energie → $E_{corr} \leq 0$ (ovšem jenom v případě 1-elektronového systému)

- Idea configurační interakce : vezmeme HF orbitály jako úplnou bazi

v 1-elektronovém Hilbertově prostoru H dimenze $2K$. N -mánský dvojitý součin této baze tvoří bazi $\underbrace{H \times H \times \dots \times H}_{N \times}$. Máme N -elektronů. Z této

baze vybereme podčást, která vyhovuje Pauliho vylučovacímu principu. Konkrétně se jedná o antisymetrisované produkty, které mají neopakovatelné složkové elementy. To jsou přesně excitované Slaterovy determinanty z HF orbitalů (okupované + virtuální). Je jich $\binom{2K}{N}$.

Všechny tyto elementy baze si jistě rozdělíme do podskupin dle počtu virtuálních excitací elektronů:

$$\{B\}_N = \underbrace{|\Psi_0\rangle}_{\text{reference}} \cup \underbrace{|\Psi_a^r\rangle}_{\text{mono excite}} \cup \underbrace{|\Psi_{ab}^{rs}\rangle}_{\text{double exc.}} \cup \underbrace{|\Psi_{abc}^{rst}\rangle}_{\text{triple exc.}} \cup \dots$$

- Základní stav n CI je pak

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots$$

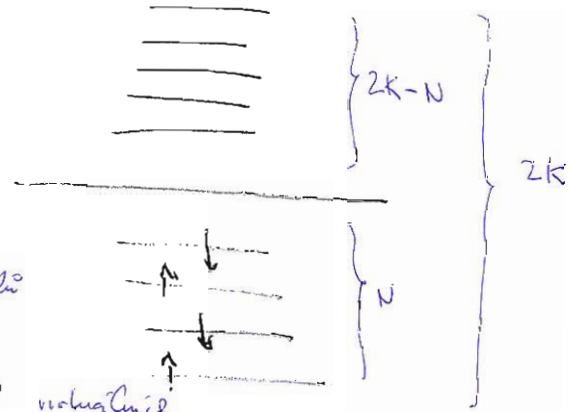
$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \left(\frac{1}{2!}\right)^2 \sum_{\substack{a,b \\ r,s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \left(\frac{1}{3!}\right)^2 \sum_{\substack{a,b,c \\ r,s,t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots$$

- kolik je n -násobných excitací?

$$\binom{N}{n} \cdot \binom{2K-N}{n}$$

kolika způsoby můžeme vybrat n -elektronů z N obsazených orbitalů

kolika způsoby můžeme vložit n elektronů do $2K-N$ volných orbitalů



- CI matice

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |0\rangle + c_s |S\rangle + c_d |D\rangle + c_T |T\rangle + c_Q |Q\rangle + \dots$$

HF	$\langle 0 H 0\rangle$	0	$\langle 0 H D\rangle$	0	0
CIS $\langle S H S\rangle$ tvoří malou korekci k HF	0	$\langle S H S\rangle$	$\langle S H D\rangle$	$\langle S H T\rangle$	0
CISD	$\langle D H 0\rangle$	$\langle D H S\rangle$	$\langle D H D\rangle$	$\langle D H T\rangle$	$\langle D H Q\rangle$
	0	$\langle T H S\rangle$	$\langle T H D\rangle$	$\langle T H T\rangle$	$\langle T H Q\rangle$
	0				...

CIS : korekce k energii HF je malá, $nH_2 \sim 10^{-4}$ a.u.

CISD : Nejběžnější CI metoda v kv. chemii

FCI : Full CI, tj. CI matice pokrývá až do n -násobných excitací, kde N je počet elektronů

MCSCF aka CASSCF (Multi-Configuration aka Complete Active Space self-consistent field)

CASCI (complete active space configuration interaction)

1.) MCSCF $|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I C_I |\Psi_I\rangle$

co je do $|\Psi_I\rangle$? jedná se o excitované determinanty do prostoru virtuálních prostorů, který byl uříznut. Typický virtuální prostor má dimenzi 20-100-ky. MCSCF virt. prostor je 2-10. V tomto uříznutém prostoru se udělá full-CI.

Počas MCSCF cyklu se optimalizují referenční determinanty, z kterých se dělají excitace

a ~~ty~~ ~~ty~~ se optimalizují koeficienty C_I :

- máme nové C_I
- \hookrightarrow na nich závisí HF pro orbitály χ_i
- \hookrightarrow nové orbitály χ_i , nové reference
- \hookrightarrow nové excitace, nová FCI matice
- \hookrightarrow nové C_I po diagonalizaci

2.) CAS CI nemá vnitřní optimalizaci reference (orbitálů). Veme jenom

jednu verzi po průměru HF a pak udělá FCI v oříznutém excitacním prostoru. Toho je metoda považována pro UCh R-matici

Poznámka: MCSCF má ~~dvě~~ dvě použití:

1.) ~~Často~~ Často vede na slušné výsledky sama o sobě

2.) Pomáhá se na vygenerování redukované matice hustoty a po její diagonalizaci na přirozené orbitály. Tyto přirozené orbitály pak slouží jako excitacní prostor (následně kanonický HF orbitálů) pro následný velký CISD výpočet. Konvergence je rychlejší.