

Ćwiczenie 6. Stany wzbudzone: metoda CIS

Wstęp

W metodzie oddziaływania konfiguracji (CI) funkcja elektronowa układu przedstawiona jest jako kombinacja liniowa wyznacznika Slatera stanu podstawowego oraz wyznaczników wzbudzonych, czyli takich w których orbitale zajęte zastępujemy orbitalami wirtualnymi. W metodzie CIS ($S = \text{singles}$) w rozwinięciu funkcji falowej używamy wyłącznie wyznaczników pojedynczo wzbudzonych Φ_i^a , tj. takich, w których pojedynczy zajęty orbital i zastąpiony został przez orbital wirtualny a . Funkcja falowa przyjmuje postać:

$$\Psi = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\Phi_i^a\rangle. \quad (1)$$

W przypadku układów zamkniętopowłokowych energie wzbudzeń $\omega = E_{\text{CIS}} - E_0$ uzyskujemy poprzez rozwiązanie następującego problemu własnego:

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \omega\mathbf{X}, \quad (2)$$

gdzie $\mathbf{X}$ jest macierzą wektorów $\{c_i^a\}$, a elementy macierzy $\mathbf{A}$ wyrażone w orbitalach molekularnych MO mają postać:

$$A_{ia,jb} = (\varepsilon_a - \varepsilon_i)\delta_{ij}\delta_{ab} + 2(ai|jb) - (ab|ji), \quad (3)$$

$(ab|ji)$ oznaczają całki dwuelektronowe, a $(\varepsilon_a - \varepsilon_i)$ to różnice energii pomiędzy a -tym orbitalem wirtualnym a i -tym orbitalem zajęтым. Zwróćmy uwagę, że ia oraz jb są indeksami złożonymi numerującymi pary orbitali (1 zajęty, 1 wirtualny) i służą do indeksowania macierzy $\mathbf{A}$.

Energie wzbudzeń wyznaczone tą metodą są zwykle przeszacowane o ok. 0.5–2 eV w stosunku do wartości eksperymentalnych. Wynika to z faktu, że dobry opis wzbudzeń wymaga uwzględnienia wyżej wzbudzonych wyznaczników w rozwinięciu funkcji falowej. Główną zaletą metody CIS jest niski koszt obliczeniowy oraz możliwość opisu własności stanów wzbudzonych, w tym optymalizacji ich geometrii.

Naszym celem jest użycie metody CIS do obliczenia energii wzbudzeń molekuly H_2O w bazie cc-pVDZ.

Programowanie metody CIS

- Oblicz energie orbitalne ε oraz macierze współczynników MO $\mathbf{c}$ metodą Hartree-Focka.
- Wykonaj transformację całek dwuelektronowych $\text{AO} \rightarrow \text{MO}$ analogicznie jak w ćwiczeniu 4.
- Zadeklaruj zmienną `nov` równą iloczynowi liczby orbitali wirtualnych `nvir` i zajętych `nocc`.
- Stwórz macierz $\mathbf{A}$ o wymiarze `nov` $\times$ `nov` i nadaj wszystkim jej elementom wartość 0.
- Zbuduj macierz $\mathbf{A}$ wg. wzoru (3). Przykładowy sposób:
 - użyj zagnieżdżonej pętli po wskaźnikach i, a, j, b ,
 - w każdym przebiegu pętli nadaj indeksom par orbitali ia oraz jb odpowiednie wartości, np. `ia = (i - 1)*nvir + a;`
 - pamiętaj, aby wskaźniki i, j, a, b przebiegały odpowiedni zakres,
 - człony zawierające $\delta_{ij}\delta_{ab}$ uwzględnij poprzez funkcję `KroneckerDelta[]` lub poprzez warunek `If[]`.
- Rozwiąż (2), korzystając z procedury `ProblemWlasny[]`.
- Dla pierwszych siedmiu stanów wzbudzonych porównaj otrzymane wartości z wartościami eksperymentalnymi:

Symetria	Exc. [eV] ^a
¹ B ₁	7.49
¹ A ₂	9.20
¹ A ₁	9.73
¹ B ₁	10.00
¹ A ₁	10.17
¹ B ₂	11.50
¹ A ₁	12.10

^aWinter *et al.* J. Chem. Phys. (1975), 62