

# Metoda oddziaływania konfiguracji (CI)

**Spinorbitale: obsadzone**  $\phi_a$  i **wirtualne**  $\phi_r$ :  $\epsilon_a \leq \epsilon_{\text{HOMO}}$ ,  $\epsilon_r \geq \epsilon_{\text{LUMO}}$

$\hat{e}_a^r$  wykonuje podstawienie  $\phi_a \rightarrow \phi_r$ , np.

$$\hat{e}_2^7 |\phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_N| = |\phi_1 \phi_7 \phi_3 \dots \phi_N|$$

Operator **wzbudzeń dwukrotnych**  $\hat{e}_{ab}^{rs} = \hat{e}_a^r \hat{e}_b^s$  wykonuje np. podstawienie:

$$\hat{e}_{13}^{79} |\phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_N| = |\phi_7 \phi_2 \phi_9 \dots \phi_N|$$

**Wyznaczniki jednowzbudzone:**  $\Phi_a^r = \hat{e}_a^r \Phi_0$ , gdzie  $\Phi_0$  to funkcja referencyjna

**Wyznaczniki dwukrotnie**  $\Phi_{ab}^{rs} = \hat{e}_{ab}^{rs} \Phi_0$  i **trójrotnie**  $\Phi_{abc}^{rst} = \hat{e}_{abc}^{rst} \Phi_0$  **wzbudzone**

**Funkcja CI** to kombinacja liniowa  $\Phi_0$  oraz wyznaczników wzbudzonych  $\Phi_I$ :

$$\Psi = c_0 \Phi_0 + \sum_I c_I \Phi_I$$

W praktyce funkcje falowe metody CI mogą być jednowzbudzone (**CIS**), jedno- i dwuwzbudzone (**CISD**) a także uwzględniające wszystkie wzbudzenia aż do potrójnych (**CISDT**) i poczwórnych (**CISDTQ**).

**S=**single, **D=**double, **T=**triple, **Q=**quadruple (excitations)

# Najważniejsze warianty metody CI

## Metoda CIS:

$$\Psi = c_0\Phi_0 + \sum_{ar} c_r^a \Phi_a^r$$

Jeśli  $\Phi_0$  jest wyznacznikiem HF to otrzymujemy zerową energię korelacji ze względu na bardzo ważne **Twierdzenie Brillouina**

$$\int \Phi_a^r \hat{H} \Phi_0 d\tau = 0 \quad \text{lub} \quad \langle \Phi_a^r | \hat{H} \Phi_0 \rangle = 0, \quad \text{notacja:} \quad \int \Psi_1^* \Psi_2 d\tau \equiv \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$$

Metoda CIS daje jednak często sensowne przybliżenia do energii wzbudzeń elektronowych

## Metoda CISD:

$$\Psi = c_0\Phi_0 + \sum_{ar} c_r^a \Phi_a^r + \sum_{a<b} \sum_{r<s} c_{rs}^{ab} \Phi_{ab}^{rs}$$

Jest dziś bardzo rzadko stosowana ze względu na brak ekstensywności energii.

Podobnie jest w przypadku nieco tylko dokładniejszej metody **CISDT** oraz w przypadku znacznie dokładniejszej metody **CISDTQ**

## Metoda FCI

$$\Psi = c_0\Phi_0 + \sum_I c_I \Phi_I$$

uwzględnia wszystkie wyznaczniki ( $\sim M^N$ ) jakie można skonstruować dla  $N$  elektronów przy użyciu bazy  $M$  orbitali. Jest najdokładniejsza i najdroższa.

# Równania metody CI

Funkcję

$$\Psi = c_0 \Phi_0 + \sum_{ar} c_r^a \hat{e}_a^r \Phi_0 + \sum_{a<b} \sum_{r<s} c_{rs}^{ab} \hat{e}_{ab}^{rs} \Phi_0 + \dots$$

można też zapisać następująco:

$$\Psi = (c_0 + \sum_{ar} c_r^a \hat{e}_a^r + \sum_{a<b} \sum_{r<s} c_{rs}^{ab} \hat{e}_{ab}^{rs} + \dots) \Phi_0 = (c_0 + \hat{C}) \Phi_0$$

gdzie  $\hat{C}$  to jest operator CI:

$$\hat{C} = \sum_{ar} c_r^a \hat{e}_a^r + \sum_{a<b} \sum_{r<s} c_{rs}^{ab} \hat{e}_{ab}^{rs} + \dots = \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots$$

Współczynniki  $c_0$ ,  $c_r^a$ ,  $c_{rs}^{ab}$ , ... etc. znajdujemy metodą wariacyjną minimalizując funkcjonal energii:

$$\mathcal{E}[c_0, \hat{C}] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

gdzie  $\Psi = (c_0 + \hat{C}) \Phi_0$ . Współczynniki  $c_0$ ,  $c_r^a$ ,  $c_{rs}^{ab}$ , ... etc. oraz energie układu znajduje się wtedy diagonalizując macierz:

$$H_{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{H} \Phi_J \rangle$$

gdzie przez  $\Phi_I$  oznaczamy wyznaczniki  $\Phi_0$ ,  $\hat{e}_a^r \Phi_0$ ,  $\hat{e}_{ab}^{rs} \Phi_0$ , ... etc.

## Równania metody CI, c.d.

Wartości własne macierzy  $H_{IJ}$ , oznaczmy je przez  $\mathcal{E}_I$ , stanowią górne ograniczenie dokładnych wartości własnych równania Schrödngera, czyli prawdziwych wartości energii cząsteczki  $E_I$

$$E_i \leq \mathcal{E}_I$$

Jest to tzw. twierdzenie MacDonalda - bardzo ważne w praktyce.

W praktyce operator  $\hat{C}$  obcinamy np. do wzbudzeń  $K$ -krotnych:

$$\hat{C} = \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots + \hat{C}_K.$$

## Dokładność wariantów metody CI

Metoda CI	Operator $\hat{C}$	Skalowanie	Błąd FH	Błąd H <sub>2</sub> O
CID	$\hat{C}_2$	$n^6$	10.3	13.7
CISD	$\hat{C}_1 + \hat{C}_2$	$n^6$	9.4	12.9
CISDT	$\hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_3$	$n^8$	7.0	10.6
CISDTQ	$\hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_3 + \hat{C}_4$	$n^{10}$	0.3	0.4
FCI	$\hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_3 + \dots + \hat{C}_{10}$	$n!$	0.0	0.0

Baza DZP. Błąd w millihartree, 1 mhartree = 0.627 kcal/mol.

# Rachunek zaburzeń Møllera-Plesseta (teoria MP)

Wady teorii CI:

- powolna zbieżność ze wzrostem krotności  $K$  uwzględnianych wzbudzeń
- brak konsystencji rozmiarowej dla gdy  $K < N$
- brak ekstensywności energii korelacji dla kryształów i polimerów (energia korelacji rośnie jak  $\sqrt{n}$ , gdzie  $n$  jest liczbą atomów w układzie)

Wad tych nie ma teoria MP. W teorii tej dzielimy Hamiltonian następująco:

$$\hat{H} = \hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}$$

gdzie

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{f}(\vec{r}_i)$$

jest suma operatorów Focka dla wszystkich elektronów a  $\hat{W} = \hat{H} - \hat{H}_0$ .

Istotne jest to że:

$$\hat{H}_0 \Phi_0 = E_0 \Phi_0$$

gdzie  $\Phi_0$  jest funkcją HF a  $E_0$  jest suma energii orbitalnych  $E_0 = \sum_a \epsilon_a$  oraz to że  $\hat{W}$  jest operatorem dwucząstkowym  $\hat{W} = \sum_{ij} g(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ .

## Teoria MP, c.d.

Po podstawieniu  $\hat{H} \rightarrow \hat{H}(\lambda)$  do pełnych równań CI (równań FCI) operator  $\hat{C}$  i energia  $E$  stają się funkcjami  $\lambda$  i mogą być rozwinięte w szereg (Taylora):

$$\hat{C}(\lambda) = \hat{C}^{(0)} + \lambda \hat{C}^{(1)} + \lambda^2 \hat{C}^{(2)} + \dots$$

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

Wstawiając te rozwinięcia do równań FCI można bardzo łatwo pokazać że:

$$\hat{C}^{(0)} = 0$$

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{H} \Phi_0 \rangle = E_{\text{HF}}$$

$$E^{(2)} = \langle \Phi_0 | \hat{W} \hat{C}^{(1)} \Phi_0 \rangle$$

$$\hat{C}^{(1)} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{\langle ab || rs \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \hat{e}_{ab}^{rs}$$

gdzie  $\langle pq || rs \rangle = \langle pq | rs \rangle - \langle pq | sr \rangle$  to antysymetryzowana całka dwuelektronowa

$$\langle pq | rs \rangle = \int \int \phi_p^*(\vec{r}_1) \phi_q^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_r(\vec{r}_1) \phi_s(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2$$

## Teoria MP (czyli MPPT lub MBPT), dokończenie

Wstawiając operator  $\hat{C}^{(1)}$  do wzoru na  $E^{(2)}$  otrzymujemy energię teorii MP2:

$$E^{(2)} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

Jest to najważniejszy i najprostszy wzór na energię korelacji elektronowej.

Czas obliczeń MP2 skaluje się jak  $n^5$  z rozmiarem układu  $n$ .

Poprawka  $E^{(2)}$  i wszystkie wyższe poprawki teorii MP są ekstensywne.

$E^{(2)}$  wyprowadzili fizycy (Møller i Plesset) w 1930 r,  $E^{(3)}$  - Bartlett i Silver w 1974,  $E^{(4)}$  - Wilson i Silver w 1979,  $E^{(5)}$  - Kucharski i Bartlett w 1986 r.

Ogólny przepis (twierdzenie o diagramach związanych) - Goldstone w 1957 r.

Teoria	Operator $\hat{C}$	Skalowanie	Błąd FH	Błąd H <sub>2</sub> O
MP2	$\hat{C}_2$	$n^5$	7.8	13.0
MP3	$\hat{C}_2$	$n^6$	5.4	7.2
MP4 -E <sup>(4)</sup> ( $\hat{C}_3$ )	$\hat{C}_1, \hat{C}_2$	$n^6$	2.8	4.4
MP4	$\hat{C}_1, \hat{C}_2, \hat{C}_3$	$n^7$	-0.3	0.9
MP5	$\hat{C}_1, \hat{C}_2, \hat{C}_3$	$n^8$	0.8	0.7
MP6	$\hat{C}_1, \hat{C}_2, \hat{C}_3, \hat{C}_4$	$n^9$	0.2	0.1

## Teoria sprzężonych klasterów, coupled-cluster (CC) theory

Są przykłady rozbieżności teorii MP. Potrzeba więc teorii nieperturbacyjnej, lepszej od CI. Taką teorią jest teoria CC.

Teoria CI jest nieekstensywna ponieważ operator  $1 + \hat{C}$  jest nieekstensywny.

Okazuje się, że **logarytm operatora  $1 + \hat{C}$  jest ekstensywny!** Główna idea teorii CC polega na tym aby obliczać nie  $\hat{C}$  ale operator  $\hat{T} = \ln(1 + \hat{C})$ .

$$\hat{T} = \ln(1 + \hat{C}) = \hat{C} - \frac{1}{2} \hat{C}^2 + \frac{1}{3} \hat{C}^3 + \dots$$

$\hat{T}$  jest dobrze zdefiniowany bo szereg ten jest zawsze zbieżny (bo  $\hat{C}^{N+1} = 0$ ).

$$1 + \hat{C} = \exp(\hat{T}) = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots$$

Oczywiście

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N$$

Skoro  $\Psi = (1 + \hat{C}) \Phi_0$  to można napisać

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0$$

Jest to tzw. eksponencjalna reprezentacja funkcji falowej (“exponential Ansatz”)



# Teoria sprzężonych klasterów, dokończenie

Wstawiając funkcję  $e^{\hat{T}} \Phi_0$  do równania Schrödingera otrzymamy:

$$(\hat{H} - E) e^{\hat{T}} \Phi_0 = 0$$

Mnożąc to równanie przez  $e^{-\hat{T}}$  otrzymujemy równanie:

$$e^{-\hat{T}} (\hat{H} - E) e^{\hat{T}} \Phi_0 = 0$$

Równanie to rozwiązujemy metodą Galerkin-Pietrova czyli rzutując je na  $\Phi_0$  oraz na wszystkie funkcje wzbudzone  $\Phi_I$ . Dostajemy wówczas:

$$E = \langle \Phi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle \quad \langle \Phi_I | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle = 0$$

Wszystkie poziomy teorii CC są ekstensywne. Najważniejsze są poziomy CCSD ( $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ ) oraz CCSD(T) gdy wkład wzbudzeń trójkrotnych ( $\hat{T}_3$ ) uwzględniony jest nieiteracyjnie i dodany do energii CCSD (“gold standard”).

Teorii CCSD i CCSD(T) nie stosuje się gdy  $T_1$  jest duże,  $|T_1|/\sqrt{N} > 0.02$  (diagnostyka  $T_1$ )

Teoria	Operator $\hat{T}$	Skalowanie	Błąd FH	Błąd H <sub>2</sub> O
CCD	$\hat{T}_2$	$n^6$	3.76	5.01
CCSD	$\hat{T}_1 + \hat{T}_2$	$n^6$	3.01	4.12
CCSD(T)	$\hat{T}_1 + \hat{T}_2, \hat{T}_3$	$n^7$	0.40	0.72
CCSDT	$\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$	$n^8$	0.27	0.53
CCSDTQ	$\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_4$	$n^{10}$	0.02	0.02

# Teoria wieloreferencyjnego oddziaływania konfiguracji - MRCISD

Najpierw obliczamy funkcję MCSCF

$$\Psi_0 = \sum_L c_L \Phi_L$$

a następnie uwzględniamy wszystkie wzbudzenia jedno- i dwukrotne z każdego wyznacznika  $\Phi_L$ :

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_L \hat{C}_L \Phi_L,$$

(operator  $\hat{C}_L$  generuje wzbudzenia pojedyncze i podwójne z wyznacznika  $\Phi_L$ ).

Uwzględniamy każdy wyznaczniki Slatera tylko jeden raz i diagonalizujemy Hamiltonian w tak uzyskanej bazie (bez reoptymalizacji orbitali).

**Energie MRCISD nie są konsyistentne rozmiarowo** ale są często bardzo dokładne.

**Metoda MRCISD nadaje się szczególnie do obliczeń dla stanów wzbudzonych oraz dla reaktywnych powierzchni energii potencjalnej.**

**Obliczenia MRCISD są bardzo kosztowne i trudne.**