Chemia kwantowa B – zadania domowe

Zestaw 10. – odpowiedzi

Zadanie 1. Obliczyć liczbę wyznaczników Slatera w rozwinięciu funkcji falowej w metodach CIS, CID, CISD i CISDT dla cząsteczki wody wiedząc, że w obliczeniach użyto bazy złożonej z 48 spinorbitali.

Rozwiązanie 1. W cząsteczce wody jest $N = 10$ elektronów i tyle uzyskamy spinorbitali obsadzonych. Wymiar bazy wynosi $M = 48$, a więc pozostanie $K = M - N = 38$ spinorbitali wirtualnych. W ogólności liczna n-krotnie wzbudzonych wyznaczników Slatera wynosi

$$l_n = \binom{N}{n}\binom{K}{n}. \tag{1.1}$$

W naszym przypadku otrzymujemy

$$\begin{cases} l_1 = 380 \\ l_2 = 31635 \\ l_3 = 1012320 \end{cases}. \tag{1.2}$$

Pamiętając, że w rozwinięciach funkcji falowej dla podancyh w zadaniu metod występuje też stan próżni Fermiego, $|0\rangle$, obliczamy liczbę wyznaczników Slatera (l) w poszczególnych metodach:

- CIS: $l = 1 + l_1 = 381$,
- CID: $l = 1 + l_2 = 31636$,
- CISD: $l = 1 + l_1 + l_2 = 32016$,
- CISDT: $l = 1 + l_1 + l_2 + l_3 = 1044336$.

Zadanie 2. (dodatkowe) W ogólności funkcja falowa uwzględniająca jawnie korelację elektronową dla atomu helu ma postać

$$\Psi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \Phi(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) f(r), \tag{2.1}$$

gdzie $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Zbadać, czy dla funkcji $f(r)$ postaci

1. r^{2n+1},
2. $e^{-\alpha r}$,
3. $e^{-\alpha r^2}$

funkcja falowa (2.1) spełnia warunek ostrza korelacyjnego.

Rozwiązanie 2. Warunek ostrza korelacyjnego dla dwóch elektronów w jednostkach atomowych ma postać

$$\left.\frac{\partial \Psi}{\partial r}\right|_{r=0} = \frac{1}{2} \left.\Psi\right|_{r=0}. \tag{2.2}$$

W naszym przypadku wystarczy rozważyć funkcję $f(r)$. Pochodne tej funkcji i jej wartości w zerze zebrano w tabeli 1. Tak więc funkcja r^{2n+1} spełnia warunek ostrza, funkcja $e^{-\alpha r}$ spełnia ten warunek dla $\alpha = -\frac{1}{2}$, zaś funkcja $e^{-\alpha r^2}$ nie spełnia tego warunku.

Tabela 1: Wartości funkcji f i jej pochodnej w zerze

$f(r)$	$f'(0)$	$f(0)$
r^{2n+1}	0	0
$e^{-\alpha r}$	$-\alpha$	1
$e^{-\alpha r^2}$	0	1

Zadanie 3. (dodatkowe) W ogólności funkcja falowa w metodze FCI ma postać

$$|\Psi_{\text{FCI}}\rangle = c_0 |0\rangle + \hat{C}_1 |0\rangle + \hat{C}_2 |0\rangle + \hat{C}_3 |0\rangle + \dots, \tag{3.1}$$

gdzie $\hat{C}_i$ jest operatorem i-krotnych wzbudzeń, zaś $|0\rangle$ jest referencyjnym wyznacznikiem Slatera. Z kolei metodzie CC funkcja falowa wygląda następująco:

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}} |0\rangle, \tag{3.2}$$

gdzie

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \tag{3.3}$$

Jeśli rozwinięcie operatora klasterowego (3.3) nie jest obcinane, wówczas metoda CC jest tożsama z metodą FCI. Wyrazić operatory FCI $\hat{C}_1$, $\hat{C}_2$ i $\hat{C}_3$ poprzez operatory klasterowe $\hat{T}_1$, $\hat{T}_2$ i $\hat{T}_3$ w pełnej metodzie CC.

Rozwiązanie 3. Rozwinięcie operatora klasterowego ma postać

$$\begin{aligned} e^{\hat{T}} &= 1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{6}\hat{T}^3 + \dots = \\ &= 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \frac{1}{2}\left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots\right)^2 + \frac{1}{6}\left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots\right)^3 + \dots. \end{aligned} \tag{3.4}$$

Wybierając z rozwinięcia (3.4) człony dające wzbudzenia pojedyncze, podwójne i potrójne otrzymujemy związki między operatorami wzbudzeń w metodach FCI i CC:

$$\begin{cases} \hat{C}_1 = \hat{T}_1 \\ \hat{C}_2 = \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 \\ \hat{C}_3 = \hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3 \end{cases}. \tag{3.5}$$

Zadanie 4. (dodatkowe) Rozważmy funkcję falową k-tego stanu wzbudzonego powstałą przez działanie operatora wzbudzenia $\hat{\Omega}_k$ na funkcję falową stanu podstawowego, $|\Psi_0\rangle$, uzyskaną w metodzie CC:

$$|\Psi_k\rangle = \hat{\Omega}_k |\Psi_0\rangle = \hat{\Omega}_k e^{\hat{T}} |0\rangle. \tag{4.1}$$

Oznaczmy ścisłą wartość energii k-tego stanu wzbudzonego przez E_k:

$$\hat{H} |\Psi_k\rangle = E_k |\Psi_k\rangle. \tag{4.2}$$

Wykazać, że przy założeniu przemienności operatorów $\hat{\Omega}_k$ i $\hat{T}$ widmo *hamiltonianu przekształconego przez podobieństwo* w stosunku do $\hat{H}$,

$$\hat{\widetilde{H}} = e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}, \tag{4.3}$$

jest takie jak widmo zwykłego hamiltonianu (a więc $\hat{\widetilde{H}}$ i $\hat{H}$ mają takie same wartości własne), zaś funkcje własne $\hat{\widetilde{H}}$ są dane wzorem

$$|\Phi_k\rangle = \hat{\Omega}_k |0\rangle. \tag{4.4}$$

Rozwiązanie 4. Musimy pokazać, że

$$\hat{\tilde{\tilde{H}}} |\Phi_k\rangle = E_k |\Phi_k\rangle . \tag{4.5}$$

Zapisujemy równanie (4.2) korzystając z tego, ze $|\Psi_k\rangle = \hat{\Omega}_k e^{\hat{T}} |0\rangle$:

$$\hat{H}\hat{\Omega}_k e^{\hat{T}} |0\rangle = E_k \hat{\Omega}_k e^{\hat{T}} |0\rangle . \tag{4.6}$$

Mnożymy równanie (4.6) lewostronnie przez $e^{-\hat{T}}$ korzystając z przemienności $e^{-\hat{T}}$ i $\hat{\Omega}_k$. Najpierw wyznaczmy lewą stronę tak przekształconego równania:

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}\hat{\Omega}_k e^{\hat{T}} |0\rangle = e^{-\hat{T}}\hat{H} \underbrace{e^{\hat{T}}e^{-\hat{T}}}_{1} \hat{\Omega}_k e^{\hat{T}} |0\rangle = \hat{\tilde{\tilde{H}}} e^{-\hat{T}}\hat{\Omega}_k e^{\hat{T}} |0\rangle = \hat{\tilde{\tilde{H}}}\hat{\Omega}_k \underbrace{e^{\hat{T}}e^{-\hat{T}}}_{1} |0\rangle = \hat{\tilde{\tilde{H}}}\hat{\Omega}_k |0\rangle = \hat{\tilde{\tilde{H}}} |\Phi_k\rangle , \tag{4.7}$$

a następnie prawą:

$$e^{-\hat{T}} E_k \hat{\Omega}_k e^{\hat{T}} |0\rangle = E_k \hat{\Omega}_k \underbrace{e^{\hat{T}}e^{-\hat{T}}}_{1} |0\rangle = E_k \hat{\Omega}_k |0\rangle = E_k |\Phi_k\rangle . \tag{4.8}$$

Łącząc wyniki (4.7) i (4.8) uzyskujemy wyjściowe równanie (4.5):

$$\hat{\tilde{\tilde{H}}} |\Phi_k\rangle = E_k |\Phi_k\rangle . \tag{4.9}$$