Chemia kwantowa B – zadania domowe

Zestaw 10.

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.

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

a. r^{2n+1},

b. $e^{-\alpha r}$,

c. $e^{-\alpha r^2}$

funkcja falowa (2.1) spełnia warunek ostrza korelacyjnego.

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

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

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

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

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.

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 $\hat{H}$,

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

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

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