

Monika Musiał

**METODA MIESZANIA KONFIGURACJI**

**Configuration Interaction (CI)**

**(ujęcie wyznacznikowe)**

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$$

W metodzie mieszania konfiguracji wariacyjna funkcja falowa, jest liniową kombinacją wyznaczników Slatera:

$$\Psi_i = \sum_{r=0}^K c_{ri}\Phi_r$$

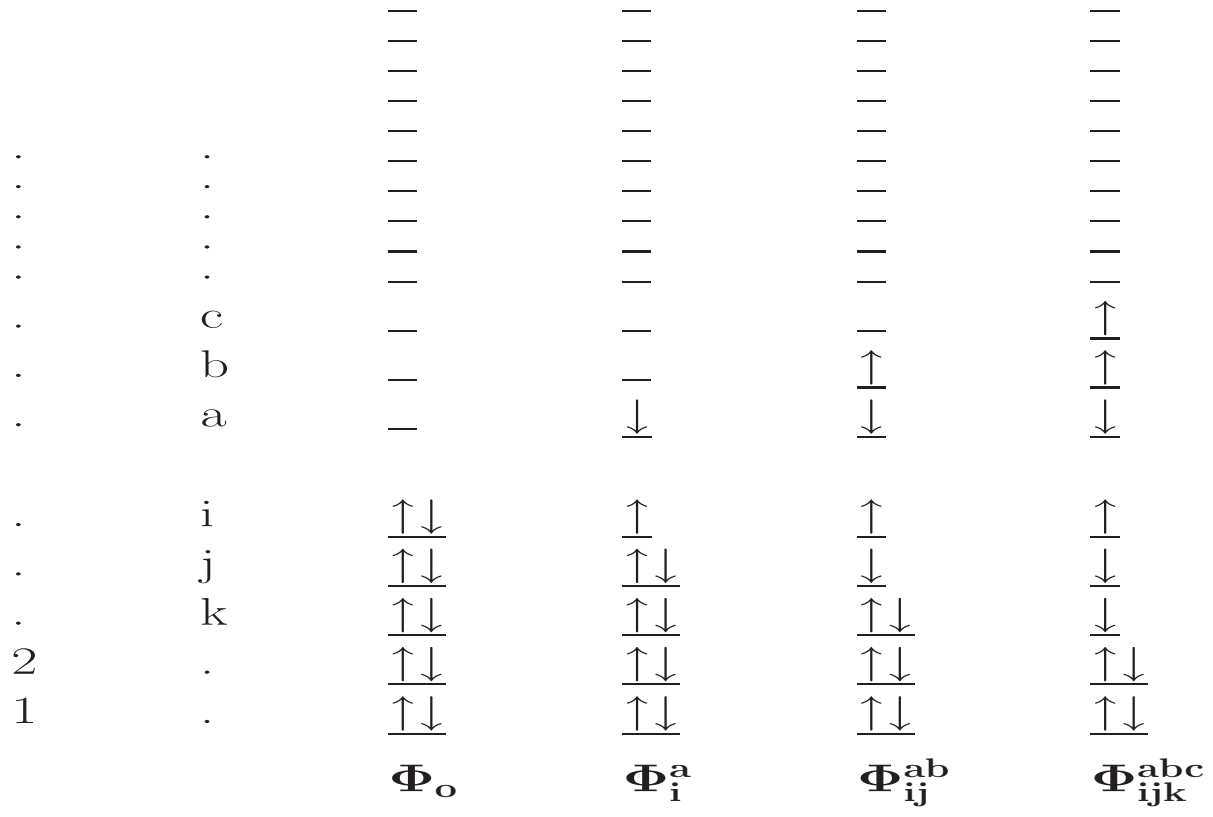
lub

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\Psi = c_0\Phi_0 + \sum_{ia} c_i^a\Phi_i^a + \sum_{ijab, i>j, a>b} c_{ij}^{ab}\Phi_{ij}^{ab} + \dots$$

Funkcje  $\Phi_r$  ( $\Phi_{ij}^{ab\dots}$ ) są w ogólnym przypadku wyznacznikami wzbudzonymi (otrzymanymi przez przeniesienie jednego lub więcej elektronów z poziomu zajętego w funkcji referencyjnej na poziomy wirtualne – na wszystkie możliwe sposoby).

Wzbudzenia jednokrotne: *S* (Singles), wzbudzenia dwukrotne: *D* (Doubles), wzbudzenia trzykrotne: *T* (Triples), etc.



Funkcje  $\Phi_r$  są ortonormalne, tzn.

$$\langle \Phi_r | \Phi_s \rangle = \delta_{rs}$$

Uwzględnienie w powyższych rozwinięciach wszystkich możliwych konfiguracji definiuje metodę **FCI (Full Configuration Interaction)**.

Liczba  $K$  wszystkich wyznaczników dla  $N$  elektronów i  $M$  funkcji bazowych określona jest wyrażeniem

$$K = \binom{2M}{N} = \frac{(2M)!}{N!(2M - N)!}$$

dlatego, iż zagadnienie zostało sformułowane dla  $M$  funkcji bazowych to liczba wszystkich spinorbitali (zajętych i wirtualnych) wynosi  $2M$ .

## Dwa przykłady:

- cząsteczka benzenu  $C_6H_6$  : 42 elektrony  
baza DZP: 120 funkcji

$$K = \binom{240}{42} = \frac{240!}{42!198!} \approx 1.4 \cdot 10^{51}$$

- jon  $CH^+$  : 6 elektronów  
baza DZ: 12 funkcji

$$K = \binom{24}{6} = \frac{24!}{6!18!} = 134596$$

Liczba wyznaczników w rozwinięciu funkcji falowej zmniejsza się po uwzględnieniu spinu elektronu.

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$$
$$\Psi_i = \sum_{r=0}^K c_{ri}\Phi_r$$

Metoda wariacyjna z liniowymi parametrami wariacyjnymi (**metoda Ritza**)

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{E}$$

gdzie **H** jest tzw. **macierzą CI** o elementach

$$H_{rs} = \langle \Phi_r | \hat{H} | \Phi_s \rangle$$

a **C** i **E** są, odpowiednio, macierzami współczynników rozwinięcia i wartości własnych.

Poszukiwanie rozwiązań w metodzie CI sprowadza się do diagonalizacji macierzy energii **H** przy pomocy macierzy **C**:

$$\mathbf{C}^T\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E}$$

## Spin w metodzie CI

Każda funkcja falowa jest funkcją własną operatora  $\hat{S}_z$ :

$$\hat{S}_z \Psi_i = S_z \hbar \Psi_i$$

a każda poprawna powinna być także funkcją własną operatora  $\hat{S}^2$ :

$$\hat{S}^2 \Psi_i = S(S + 1) \hbar^2 \Psi_i \quad (*)$$

Wartość tego wektora wynosi:

$$S = \sqrt{S(S + 1)} \hbar$$

Jeżeli równość (\*) jest spełniona to mówimy, że funkcja  $\Psi_i$  jest **spinowo zaadaptowana** i jest to funkcja np. singletowa ( $S=0$ ), dubletowa ( $S=\frac{1}{2}$ ), trypletowa ( $S=1$ ), etc..  
Ogólnie multipletowość funkcji falowej określa wartość  $(2S+1)$ .

Relacja pomiędzy wartościami liczby kwantowej  $S$  i  $S_z$  jest identyczna jak w atomie tzn.

$$S_z \in \{S, S - 1, \dots, -S\}$$



Ważną relacją, wynikającą z niezależności hamiltonianu od spinu, są równości:

$$\begin{aligned}\langle \Phi_q^S | \hat{H} | \Phi_r^{S'} \rangle &= \langle \Phi_q | \hat{H} | \Phi_r \rangle \delta_{\mathbf{S}\mathbf{S}'} \\ \langle \Phi_q^{S_z} | \hat{H} | \Phi_r^{S'_z} \rangle &= \langle \Phi_q | \hat{H} | \Phi_r \rangle \delta_{S_z S'_z}\end{aligned}$$

gdzie  $\Phi^S$  oraz  $\Phi^{S_z}$  są funkcjami własnymi operatorów  $\hat{S}$  i  $\hat{S}_z$ , odpowiednio. Zauważmy, że jedna wartość  $S_z$  może odnosić się do kilku wartości liczby  $S$ .

$$\Psi(\mathbf{S}, S_z) = c_0 \Phi_0(\mathbf{S}, S_z) + \sum_{ia} c_i^a \Phi_i^a(\mathbf{S}, S_z) + \sum_{ijab, i>j, a>b} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}(\mathbf{S}, S_z) + \dots$$

Tak więc mamy funkcje falowe:

- **singletowe:**

$$\Psi(S = 0, S_z = 0)$$

- **trypletowe:**

$$\Psi(S = 1, S_z = 1),$$

$$\Psi(S = 1, S_z = 0),$$

$$\Psi(S = 1, S_z = -1)$$

- **kwintetowe:**

$$\Psi(S = 2, S_z = 2),$$

$$\Psi(S = 2, S_z = 1),$$

$$\Psi(S = 2, S_z = 0),$$

$$\Psi(S = 2, S_z = -1),$$

$$\Psi(S = 2, S_z = -2)$$

- **etc.**

Z powyższych warunków wynika, że **macierz CI** powinniśmy konstruować z funkcji odpowiadających tej samej wartości własnej operatorów  $\hat{S}_z$  i  $\hat{S}$ . Pierwszy przypadek da się łatwo zrealizować, ponieważ natychmiast rozpoznajemy jakiej wartości własnej operatora  $\hat{S}_z$  odpowiada wyznacznik o  $k$  elektronach ze spinem  $\alpha$  i  $l$  elektronach ze spinem  $\beta$

$$\hat{S}_z \Phi(k\alpha, l\beta) = \frac{k-l}{2} \hbar \Phi(k\alpha, l\beta)$$

Liczba wyznaczników dla dowolnego podziału elektronów pomiędzy spiny  $\alpha$  i  $\beta$ :

$$\hat{K}(k\alpha, l\beta) = \binom{M}{k} \binom{M}{l}$$

Założmy, że mamy w układzie sześć elektronów i 12 funkcji bazowych, zatem mamy stany: septetowe, ( $S=3$ ), kwintetowe, ( $S=2$ ), trypletowe, ( $S=1$ ) i singletowe ( $S=0$ ).

Dopuszczalne wartości liczby  $S_z$  wynikają z dobrze znanych reguł:

$S=3$	$S_z =$	3	2	1	0	-1	-2	-3
$S=2$	$S_z =$		2	1	0	-1	-2	
$S=1$	$S_z =$			1	0	-1		
$S=0$	$S_z =$				0			

Liczby konfiguracji dla poszczególnych wartości liczb kwantowych dla kwadratu spinu i jego składowej zetowej (dla  $N=6$  i  $M=12$ ) podaje poniższa tabela:

$S_z$	3	2	1	0	-1	-2	-3
$S=3$	924	924	924	924	924	924	924
$S=2$		8580	8580	8580	8580	8580	
$S=1$			23166	23166	23166		
$S=0$				15730			

---


$$924 + 9504 + 32670 + 48400 + 32670 + 9504 + 924 = 134596$$

W większości przypadków konfiguracje  $\Phi_r$  nie są funkcjami własnymi operatora  $\hat{S}^2$ . Możemy jednak utworzyć takie kombinacje liniowe  $\Phi'_s$  funkcji  $\Phi_r$ , które będą funkcjami własnymi operatora  $\hat{S}^2$ . Proces ten nazywa się **adaptacją spinową**, a konfiguracje  $\Phi'_s$  o tej własności — spinowo zaadaptowanymi. Jeżeli więc założymy, że funkcję  $\Psi$ , rozwijamy nie na funkcje  $\Phi_r$  lecz na funkcje spinowo zaadaptowane  $\Phi'_s$ , to liczbę konfiguracji ograniczymy do tych funkcji, które odpowiadają tym samym wartościom własnym operatorów  $\hat{S}_z$  i  $\hat{S}^2$ . Ogólnie biorąc dane są one **wzorem Wignera-Paldusa**.

## Liczba stanów elektronowych o spinie $S$ i multipletowości $2S+1$

( $N$  = liczba elektronów,  $M$  liczba wszystkich orbitali)

$$K = \frac{2S + 1}{M + 1} \binom{M + 1}{\frac{N}{2} - S} \binom{M + 1}{M - S - \frac{N}{2}}$$

## Adaptacja spinowa

Funkcja falowa powinna być funkcją własną operatora składowej zetowej wypadkowego spinu i operatora kwadratu wypadkowego spinu w cząsteczce.

$$\begin{aligned}\hat{S}_z \Psi_i &= S_z \hbar \Psi_i \\ \hat{S}^2 \Psi_i &= S(S+1) \hbar^2 \Psi_i\end{aligned}$$

a poszczególne składowe otrzymujemy przez ich zsumowanie po wszystkich elektronach w układzie:

$$\begin{aligned}\hat{S}_x &= \sum_i \hat{s}_x(i) \\ \hat{S}_y &= \sum_i \hat{s}_y(i) \\ \hat{S}_z &= \sum_i \hat{s}_z(i) \\ \hat{S}^2 &= \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2\end{aligned}$$



Działania operatorów spinu na funkcje spinowe pojedynczego elektronu:

$$\hat{s}_x \alpha = \frac{\hbar}{2} \beta$$

$$\hat{s}_x \beta = \frac{\hbar}{2} \alpha$$

$$\hat{s}_y \alpha = -\frac{i\hbar}{2} \beta$$

$$\hat{s}_y \beta = \frac{i\hbar}{2} \alpha$$

$$\hat{s}_z \alpha = \frac{\hbar}{2} \alpha$$

$$\hat{s}_z \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta$$

Dla zilustrowania wzajemnych relacji pomiędzy konfiguracjami wygodnie jest przedstawić macierz energii w następującej formie:

$\hat{H}$	$ \Phi_o\rangle$	$ \Phi_i^a\rangle$	$ \Phi_{ij}^{ab}\rangle$	$ \Phi_{ijk}^{abc}\rangle$	$ \Phi_{ijkl}^{abcd}\rangle$	$ \Phi_{ijklm}^{abcde}\rangle$	$\dots$
$\langle\Phi_o $	$E_o$	$0$	$X$	$0$	$0$	$0$	$\dots$
$\langle\Phi_i^a $	$0$	$X$	$X$	$X$	$0$	$0$	$\dots$
$\langle\Phi_{ij}^{ab} $	$X$	$X$	$X$	$X$	$X$	$0$	$\dots$
$\langle\Phi_{ijk}^{abc} $	$0$	$X$	$X$	$X$	$X$	$X$	$\dots$
$\langle\Phi_{ijkl}^{abcd} $	$0$	$0$	$X$	$X$	$X$	$X$	$\dots$
$\langle\Phi_{ijklm}^{abcde} $	$0$	$0$	$0$	$X$	$X$	$X$	$\dots$
$\vdots$							$\vdots$

Ogólne zasady zerowania się elementów macierzowych wynikają z reguł Slatera-Condon. Jeżeli różnica poziomu wzbudzenia pomiędzy konfiguracjami jest większa od dwóch – odpowiedni element macierzowy zeruje się. Ponadto dla stanów hartree-fockowskich obowiązuje tw. Brillouina, którego konsekwencją jest zerowanie się elementów pomiędzy  $\Phi_o$  oraz konfiguracjami jednokrotnie wzbudzonymi. Tak więc jeśli  $\Phi_o$  jest wyznacznikiem HF to energia stanu podstawowego nie zmienia się w metodzie CIS.

## Bezpośrednia metoda mieszania konfiguracji

(pozwała zapisywać stosowne równania  
bezpośrednio poprzez całki)

Metoda mieszania konfiguracji w ujęciu  
operatorów kreacji-anihilacji

$$\Psi_0 = (1 + \hat{C})\Phi_0$$

$$\hat{C} = \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots + \hat{C}_N$$

$$\hat{C}_n = (n!)^{-2} \sum_{ab\dots} \sum_{ij\dots} c_{ij\dots}^{ab\dots} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \dots \hat{j} \hat{i}$$

# Model CISD

(Singles and Doubles)

$$\hat{C} = \hat{C}_1 + \hat{C}_2$$

$$\hat{C}_1 = \sum_{ai} c_i^a \hat{a}^\dagger \hat{i}$$

$$\hat{C}_2 = \frac{1}{4} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}$$

Rezultat działania operatorów  $\hat{C}_1$  i  $\hat{C}_2$  na funkcję  $\Phi_0$  to konfiguracje jednokrotnie i dwukrotnie wzbudzone:

$$\hat{C}_1 \Phi_0 = \sum_{ai} c_i^a \Phi_i^a$$

$$\hat{C}_2 \Phi_0 = \frac{1}{4} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

## Model CID

(Doubles)

$$\hat{C} = \hat{C}_2$$

$$\hat{C}_2 = \frac{1}{4} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}$$

Rezultat działania operatora  $\hat{C}_2$  na funkcję  $\Phi_0$  to konfiguracje dwukrotnie wzbudzone:

$$\hat{C}_2 \Phi_0 = \frac{1}{4} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

## Równania metody CI

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0$$

$$\hat{H}(1 + \hat{C}_2)\Phi_0 = E_0^{\text{CID}}(1 + \hat{C}_2)\Phi_0$$

Dokonujemy projekcji (rzutowania) powyższego równania na wektor  $\Phi_0$ :

$$\langle \Phi_0 | \hat{H}(1 + \hat{C}_2) | \Phi_0 \rangle = E_0^{\text{CID}} \langle \Phi_0 | (1 + \hat{C}_2) | \Phi_0 \rangle$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{H}(1 + \hat{C}_2) | \Phi_0 \rangle = E_0^{\text{CID}}$$

$$E_0^{\text{CID}} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}\hat{C}_2 | \Phi_0 \rangle$$

Równanie na amplitudy  $c_2$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}(1 + \hat{C}_2) | \Phi_0 \rangle = E_0^{\text{CID}} c_{ij}^{ab}$$

Ogólnie:

$$\mathbf{E} = \langle \Phi_0 | \hat{H} (1 + \hat{C}) | \Phi_0 \rangle$$

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | (\hat{H} - \mathbf{E}) (1 + \hat{C}) | \Phi_0 \rangle = \mathbf{0}$$