

Konfigurációs kölcsönhatás módszere (CI: Configuration Interaction)

Tekintsünk egy N elektronos molekulát, amelynek Hamilton operátora $\hat{H}$, energia sajátérték egyenlete

$$\hat{H} |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad i = 0, 1, 2, \dots$$

Célunk az alapállapot $|\Psi_0\rangle$ és a hozzá tartozó energia E_0 meghatározása. Tekintsük egyrészecske függvények egy ortonormált rendszerét $\{|\varphi_i\rangle\}_i$, ami általában (de nem feltétlenül) a HF egyenlet megoldásaiból áll. A továbbiakban a $|\varphi_i\rangle$ -k a Fock operátor sajátállapotait jelentik. Tegyük fel, hogy az állapotok energia szerint rendezettek és a HF alapállapot

$$|\Phi_0\rangle = |\Phi_{HF}\rangle = a_1^+ a_2^+ \dots a_N^+ |0\rangle. \quad (1)$$

Az alapállapot Slater determinánsban szereplő betöltött pályákat $a, b, c, \dots$ a kimaradó virtuálisokat pedig $p, q, r, \dots$ indexszel jelöljük. Tudjuk, hogy az egyrészecske állapotokból felépített összes Slater determináns *bázist* alkot az N elektronos állapottérben, így minden állapot, $|\Psi_0\rangle$ is kifejezhető rajta. Ha a determinánsokat csoportosítjuk a gerjesztettségük szerint a következő, kifejtést kapjuk:

$$|\Psi_0\rangle = |\Phi_0\rangle + \underbrace{\sum_{a=1}^N \sum_{p=1}^{\infty} c_{ap}^p a_p^+ a_a |\Phi_0\rangle}_{\hat{C}_1} + \underbrace{\sum_{a,b=1}^N \sum_{p,q=1}^{\infty} c_{ab}^{pq} a_p^+ a_a a_q^+ a_b |\Phi_0\rangle}_{\hat{C}_2} + \dots \quad (2)$$

A $\hat{C}_i$ $i = 1, 2, 3, \dots$ operátorok a HF alapállapotból előállítják az i -szeresen gerjesztett determinánsokra vett vetületét a $|\Psi_0\rangle$ állapotnak.

$$|\Psi_0\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{i=1}^N \hat{C}_i |\Phi_0\rangle \quad (3)$$

Helyettesítsük be a $\hat{H}$ sajátérték egyenletébe $|\Phi_0\rangle$ fenti alakját:

$$\hat{H} \left[1 + \sum_{i=1}^N \hat{C}_i \right] |\Phi_0\rangle = E_0 \left[1 + \sum_{i=1}^N \hat{C}_i \right] |\Phi_0\rangle, \quad (4)$$

majd a kapott egyenletet szorozzuk meg balról $\langle \Phi_0 |$ -al. A Slater determinánsokkal számolt mátrixelemekre vonatkozó szabályok felhasználásával

$$\underbrace{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}_{E_{HF}} + \underbrace{\langle \Phi_0 | \hat{H} \hat{C}_1 | \Phi_0 \rangle}_{=0} + \langle \Phi_0 | \hat{H} \hat{C}_2 | \Phi_0 \rangle + \dots = E_0 \underbrace{\langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle}_1. \quad (5)$$

Az első tag éppen a HF energia lesz, a második tag a Brillouin tétel miatt eltűnik, a kétszeresenél magasabban gerjesztett determinánsok szintén nulla járulékot adnak, amivel

$$E_{korr} = E_0 - E_{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} \hat{C}_2 | \Phi_0 \rangle. \quad (6)$$

Azaz a korrelációs energia kiszámításához elegendő lenne a $\hat{C}_2$ -ben szereplő együtthatókat ismerni. Ezeket sajnos csak a többi együtthatóval együtt lehet meghatározni. Ehhez szorozzuk meg a (4) egyenletet rendre a különbözőképpen gerjesztett Slater determinánsokkal $\langle \Phi_{ab\dots}^{pq\dots} | = a_p^+ a_a a_q^+ a_b \dots | \Phi_0 \rangle$

$$\langle \Phi_{ab\dots}^{pq\dots} | \hat{H} \left[1 + \sum_{i=1}^N \hat{C}_i \right] | \Phi_0 \rangle = E_0 \underbrace{\langle \Phi_{ab\dots}^{pq\dots} | \left[1 + \sum_{i=1}^N \hat{C}_i \right] | \Phi_0 \rangle}_{c_{ab\dots}^{pq\dots}} \quad a, b \in \text{betöltött}, p, q \in \text{virtuális} \quad (7)$$

a jobb oldalon a $\langle \Phi_{ab\dots}^{pq\dots} |$ -re vonatkozó kifejtési együtthatót kapjuk. A bal oldalon azok a mátrixelemek maradnak meg, amelyekben $\langle \Phi_{ab\dots}^{pq\dots} |$ -től legfeljebb két pályában különböző Slater determinánsok fordulnak elő a Hamilton operátor jobb oldalán. Ezzel az eljárással egy *lineáris egyenletrendszert* kapunk a c_a^p , c_{ab}^{pq} , ... kifejtési együtthatókra, amelyet meg kell oldanunk a kívánt $\hat{C}_2$ meghatározásához.

Az imént leírtakat megfogalmazhatjuk a következőképpen is. Írjuk fel a $\hat{H}$ mátrixát az egyrészecske állapotokból felépített Slater determinánsokból álló bázison. Ez egy $\binom{M}{N}$ dimenziós mátrix lesz, ahol M az egyrészecske állapotok száma, N a betöltött állapotok száma. Ennek a mátrixnak kell meghatároznunk a legkisebb sajátértékét és a hozzá tartozó sajátvektort.

Az állapotér szűkítése: megszakított CI sorfejtés

Tegyük fel, hogy a CI kifejtésünkben csak a legfeljebb kétszeresen gerjesztett determinánsok szerepelnek

$$|\Psi_0\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{p=1}^{\infty} c_a^p |\Phi_a^p\rangle + \sum_{a,b=1}^N \sum_{p,q=1}^{\infty} c_{ab}^{pq} |\Phi_{ab}^{pq}\rangle. \quad (8)$$

$|\Psi_0\rangle$ -t a Hamilton operátor sajátérték egyenletébe helyettesítjük, amit megszorozva $\langle\Phi_0|$, $\langle\Phi_a^p|$, $\langle\Phi_{ab}^{pq}|$ tet-szőleges determinánsokkal az alábbi egyenleteket kapjuk

$$\begin{aligned} E_0 &= E_{HF} + \sum_{ab,pq} c_{ab}^{pq} \langle\Phi_0| \hat{H} |\Phi_{ab}^{pq}\rangle \\ E_0 c_c^r &= \underbrace{\langle\Phi_c^r| \hat{H} |\Phi_0\rangle}_{=0} + \sum_{a=1}^N \sum_{p=1}^{\infty} c_a^p \langle\Phi_c^r| \hat{H} |\Phi_a^p\rangle + \sum_{a,b=1}^N \sum_{p,q=1}^{\infty} c_{ab}^{pq} \langle\Phi_c^r| \hat{H} |\Phi_{ab}^{pq}\rangle \\ E_0 c_{cd}^{rs} &= \langle\Phi_{cd}^{rs}| \hat{H} |\Phi_0\rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{p=1}^{\infty} c_a^p \langle\Phi_{cd}^{rs}| \hat{H} |\Phi_a^p\rangle + \\ &\quad \sum_{a,b=1}^N \sum_{p,q=1}^{\infty} c_{ab}^{pq} \langle\Phi_{cd}^{rs}| \hat{H} |\Phi_{ab}^{pq}\rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Méret extenzivitás

A molekulafizikai modellek helyességének egyik fontos kritériuma az ún. méretextenzivitás. Tekintsük a két független részrendszerből álló rendszert A,B (pl. két távoli molekula). Legyen a Hamilton operátoruk $\hat{H}_A, \hat{H}_B$. Alkalmazzuk az egyes részrendszerekre külön-külön a módszertünket és számítsuk ki az $|\Psi_A\rangle, |\Psi_B\rangle$ alapállapotokat és a hozzájuk tartozó E_A, E_B energiákat. Alkalmazzuk a módszert együttesen a két nem kölcsönható részből álló egyesített rendszerre és számítsuk ki a teljes rendszer $|\Psi_{AB}\rangle$ alapállapotát és a hozzá tartozó energiát E_{AB} . Mivel a két rendszer között nincs kölcsönhatás

$$E_{AB} = E_A + E_B$$

valamint a közös állapot az részrendszerek állapotainak antiszimmetrizált szorzata kell, hogy legyen

$$|\tilde{\Psi}_{AB}\rangle = \hat{A} [|\Psi_A\rangle |\Psi_B\rangle]. \quad (10)$$

Egy módszert (*méret*) *extenzívnek* nevezünk, ha az egyes részrendszerekre külön-külön alkalmazva kiszámolt teljes energia az egyesített rendszerre kapott teljes energiával egyezik meg. Ez másként fogalmazva azt jelenti hogy, ha a módszer méret extenzív akkor

$$|\Psi_{AB}\rangle = |\tilde{\Psi}_{AB}\rangle \quad (11)$$

Vizsgáljuk meg, hogy ez a feltétel teljesül-e a CI módszerre. Vizsgáljuk először a megszakított CI sor esetét

$$|\Psi_A\rangle = (1 + \hat{C}_{1A} + \hat{C}_{2A}) |\Phi_{0A}\rangle \quad (12)$$

$$|\Psi_B\rangle = (1 + \hat{C}_{1B} + \hat{C}_{2B}) |\Phi_{0B}\rangle \quad (13)$$

$$|\tilde{\Psi}_{AB}\rangle = (1 + \hat{C}_{1A} + \hat{C}_{1B} + \hat{C}_{1A}\hat{C}_{1B} + \hat{C}_{2A} + \hat{C}_{2B} + \quad (14)$$

$$\hat{C}_{1A}\hat{C}_{2B} + \hat{C}_{2A}\hat{C}_{1B} + \hat{C}_{2A}\hat{C}_{2B}) |\Phi_{0AB}\rangle \quad (15)$$

a kifejezés második sorában található operátorok miatt a kifejtésben három és négyszeres gerjesztések is megjelennek. Míg a

$$|\Psi_{AB}\rangle = (1 + \hat{C}_{1AB} + \hat{C}_{2AB}) |\Phi_{0AB}\rangle \quad (16)$$

csak maximum kétszeres gerjesztéseket tartalmaz. Így nem teljesülhet az extenzivitás feltétele.

Az extenzivitás a CI sor megszakítása miatt sérült. Abban az esetben, ha nem szakítjuk meg a CI kifejtést a módszer méret extenzív lesz.

Csatolt klaszter módszer (CC: Coupled Cluster)

A kétszer gerjesztett konfigurációs kölcsönhatás módszerénél fellépő méret extenzivitási probléma abból adódott, hogy a szeparált részrendszerek állapotainak szorzataként előálló állapotban magasabb gerjesztések is előfordultak, mint mikor a módszert az egyesített rendszerre alkalmaztuk. Ez a probléma nem jelenik meg, ha az állapotot eleve úgy állítjuk elő, hogy a gerjesztések összes lehetséges szorzata is előforduljon benne. Írjuk fel $\hat{H}$ alapállapotát a következő alakban

$$|\Psi_0\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle,$$

ahol a

$$\hat{T} = \overbrace{\sum_{a,p} t_a^p a_p^+ a_a}^{\hat{T}_1} + \overbrace{\sum_{\substack{a < b \\ p < q}} t_{ab}^{pq} a_p^+ a_a a_q^+ a_b}^{\hat{T}_2} + \dots,$$

és $|\Phi_0\rangle$ a HF alapállapot. A $\hat{T}_i$ operátor i -szeresen gerjesztett *klaszter operátornak* nevezzük. A CI módszerhez hasonlóan ez is az állapot kifejtése lesz a Slater determinánsokon. A különbség megértéséhez írjuk ki az exponenciális operátor néhány tagját

$$e^{\hat{T}} = \hat{\mathbf{1}} + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots$$

ahol

$$\hat{T} = \sum_i \hat{T}_i, \quad \hat{T}^2 = \sum_{ij} \hat{T}_i \hat{T}_j \quad \hat{T}^3 = \sum_{ijk} \hat{T}_i \hat{T}_j \hat{T}_k \dots,$$

amivel

$$e^{\hat{T}} = \hat{\mathbf{1}} + \hat{T}_1 + \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1 \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \dots$$

Összehasonlítva a CI-beli alapállapot kifejtéssel

$$|\Psi_0\rangle = \left[\hat{\mathbf{1}} + \sum_i \hat{C}_i \right] |\Phi_0\rangle$$

az alábbi megfeleltetést kapjuk:

$$\begin{aligned} \hat{C}_1 &= \hat{T}_1 \\ \hat{C}_2 &= \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \\ \hat{C}_3 &= \frac{1}{3!} \hat{T}_1 \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \\ &\vdots \end{aligned}$$

Írjuk be $e^{\hat{T}}$ -t a $\hat{H}$ sajátérték egyenletébe

$$\hat{H} e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = E_0 e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \quad (17)$$

Szorozzuk meg ezt a kifejezést balról $\langle \Phi_0 |$ -al

$$\overbrace{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}^{E_{HF}} + \overbrace{\langle \Phi_0 | \hat{H} \hat{T}_1 | \Phi_0 \rangle}^0 + \langle \Phi_0 | \hat{H} (\hat{T}_1 \hat{T}_1 + \hat{T}_2) | \Phi_0 \rangle = E_0,$$

ahol kihasználtuk a HF energia definícióját, a Brillouin tételt továbbá azt, hogy a Hamilton operátor mátrix-elemei eltűnnek ha, a bal oldali állapot kettőnél több egyrészesceke állapotban különbözik a jobb oldalitól. Az egyenletet átrendezve a korrelációs energiára

$$E_{kor} = E_0 - E_{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} (\hat{T}_1 \hat{T}_1 + \hat{T}_2) | \Phi_0 \rangle$$

kifejezést kapjuk. Ebben a kifejezésben a $\hat{T}_2$ -ben szereplő t_{ab}^{pq} mellett a $\hat{T}_1$ -beli t_a^p együtthatók $t_a^p t_b^q$ szorzatai is szerepelnek. Ezek meghatározásához szorozzuk meg az iménti (17) egyenletet rendre a $\langle \Phi_a^p |$, $\langle \Phi_{ab}^{pq} |$ stb. determinánsokkal

$$\begin{aligned} E_0 t_a^p &= \langle \Phi_a^p | \hat{H} \left(\hat{\mathbf{1}} + \hat{T}_1 + \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1 \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \right) | \Phi_0 \rangle \\ E_0 t_{ab}^{pq} &= \langle \Phi_{ab}^{pq} | \hat{H} (\hat{\mathbf{1}} + \hat{T}_1 + \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \\ &\quad \frac{1}{3!} \hat{T}_1 \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + 4 \times \text{gerjesztett tagok}) | \Phi_0 \rangle \\ &\vdots \end{aligned}$$

az egyenletek felírásánál kihasználtuk, hogy a kétrészecske operátor mátrixelemei eltűnnek ha a bal oldali állapot kettőnél több egyrészecske állapotban különbözik a jobb oldalitól. A t együtthatókra egy csatolt nemlineáris (!) egyenletrendszert kapunk. Ezek a *csatolt klaszter egyenletek*.

Az állapottér szűkítése: megszakított CC sorfejtés

Tegyük fel, hogy

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2,$$

azaz csak a kétszeresen gerjesztett klaszter operátorokat hagyjuk meg, ez azt jelenti, hogy

$$e^{\hat{T}} = \hat{\mathbf{1}} + \hat{T}_1 + \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1 \hat{T}_1 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \dots$$

Az exponenciális operátor kifejezésében most csak a $\hat{T}_1$, $\hat{T}_2$ operátorok és ezek szorzatai szerepelnek. A teljes CC egyenletek levezetéséhez hasonlóan beírva a $\hat{H}$ sajátérték egyenletébe és a különbözőképpen gerjesztett determinánsokkal skalárisan szorozva kapjuk az egyszeresen és kétszeresen gerjesztett CC egyenleteket (CCSD=CC Single Double), amelyek csak a t_a^p , t_{ab}^{pq} együtthatók szorzatait tartalmazzák, így ezek az egyenletek is nemlineárisak.