

Configuration Interaction

Hier haben wir ein Variationsansatz bzgl.
eine Linearkombination von Slater determinanten:

$$\begin{aligned} |\psi_{CI}\rangle &= a_0 |\psi_{HF}\rangle + \sum_s a_s |\psi_s\rangle + \sum_b a_b |\psi_b\rangle \\ &\quad + \sum_T a_T |\psi_T\rangle + \dots \\ &= \sum_i a_i |\psi_i\rangle \end{aligned}$$

Wir müssen wieder variieren, und unsere Wellenfunktion muss normiert sein:

$$\mathcal{L} = \langle \psi_{CI} | H | \psi_{CI} \rangle - \lambda (\underbrace{\langle \psi_{CI} | \psi_{CI} \rangle - 1}_{\text{Nebenbed. für Normierung}})$$

↑
Lagrange-Multiplikator (nicht die physikalische)

Berechnen wir die einzelnen Anteile:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{CI} | H | \psi_{CI} \rangle &= \sum_{i,j} a_i^* a_j \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle \\ &= \sum_i |a_i|^2 E_i + \sum_{i \neq j} a_i^* a_j \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle \end{aligned}$$

Somit

$$\langle \psi_{CI} | \psi_{CI} \rangle = \sum_{i,j} a_i^* a_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_i |a_i|^2 \underbrace{\langle \psi_i | \psi_i \rangle}_{\text{Orbitale unterscheiden sich}} = \sum_i |a_i|^2$$

Bei der Variation wird der Gradient der Lagrange-Fkt null gesetzt. (Damit, was gilt müssen a_i als reell angenommen werden) Annahme Wellenfkt ist reell

Also

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial a_i} = 2 \sum_j a_j \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle - 2 \lambda a_i = 0$$

⇓

$$\left\| \begin{aligned} a_i (E_i - \lambda) + \sum_{j \neq i} a_j \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle &= 0 \end{aligned} \right\|$$

↓ gilt für alle i $\hat{=}$ CI Energy bei Slater determinanten

$$\begin{pmatrix} H_{00} - E & H_{01} & \dots & H_{0j} & \dots \\ H_{10} & H_{11} - E & \dots & H_{1j} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots \\ H_{j0} & \dots & H_{j2} - E & H_{jj} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & H_{jj} - E & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_j \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$\left\| \begin{array}{l} (\underline{H} - E \underline{1}) \cdot \underline{a} = 0 \\ \underline{H} \cdot \underline{a} = E \underline{a} \end{array} \right\| \begin{array}{l} \text{Ganz normale Glöcher} \\ \text{zur Bestimmung von Eigen-} \\ \text{werten} \end{array}$$

Der Lagrange parameter λ ist die Gesamtenergie

Der erste Eigenwert ist der Grundzustand, der 2. Eigenwert ist der erste angeregte Zustand

Bemerkung:

1) Die Matrixelemente können als Integral zwischen den Molekülorbitalen zurückgeführt werden. Allerdings sind viele Null.

a) Das kann z.B. durch Analyse der Spin Konfiguration deutlich dezimiert werden.

b) Symmetrien können ausgenutzt werden, also Systemeigenschaften der Determinanten betrachtet werden, dies sind Erhaltungsgrößen

c) Der Hamiltonoperator enthält nur ein und zwei-Teilchenwechselwirkungen.

=> maximal zwei Orbitale (Zweitalden WW) dürfen sich in Zustand ändern! (Slater-Condon):

Ein unterschiedliches Orbital

$$\langle \Phi_a | H | \Phi_i^a \rangle = \langle \phi_i | h | \phi_a \rangle$$

$$+ \sum_j \langle \phi_i \phi_j | | \phi_i \phi_j \rangle$$

$$- \langle \phi_i \phi_j | | \phi_j \phi_a \rangle$$

implizite Notation der Coulomb und integral

Zwei unterschiedliche Orbitale

$$\langle \phi_a | H | \phi_{ij}^{ab} \rangle = \langle \phi_i \phi_j | | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | | \phi_b \phi_a \rangle$$

(Φ_{HF} ϕ_s ϕ_0 ϕ_T ϕ_Q ϕ_S ...)

Φ_{HF}	E_{HF}	0	X			
ϕ_s	0	E_s	X	X		
ϕ_0	X	X	E_0	X	X	
ϕ_T		X	X	E_T	X	X
ϕ_Q			X	X	E_Q	X
ϕ_S				X	X	E_S

Brioullin Theorem, Konsequenz daraus, dass HF Orbitale optimiert sind (auf Fock Operate)

2) Die Anzahl der Basiselemente der Slaterdeterminanten skaliert mit Basisanzahl und Anzahl der Elektronen. Die Anzahl steigt sehr stark mit der Anzahl der Anregungen.

=> Fall C1 also alle Anregungen mitnehmen nur für kleine Moleküle wie H_2O möglich

=> Meist nur singles oder doubles berücksichtigt.

3) Verschiede Methoden (andere Basiselwahl)

CIS (CI with singles) (Unsim, da kein Koppelg zu HF und singles)

CID (CI with doubles) (typische Anwendung)

CISD (CI with doubles and singles) μ_{Basis}^6
usw.

CISDT Singles Doubles Triples μ_{Basis}^8

CISDTQ " " Quadrupels μ_{Basis}^{10}
(Sehr nahe an Full CI)

(Ähnlichkeit zu Coupled Cluster entwickelt in Halbleiter)

4) Verwandte Methoden, aber andere Basis

Coupled Cluster:

Idee: Anregungsoperatoren

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_{\text{max}}$$

Der Operator T_i erzeugt aus dem HF Zustand den i -fach angeregten Zustand.

$$\text{Also } T_1 |\phi_0\rangle = \sum_i \sum_a \overset{\text{besetzt unbesetzt}}{t_{ai}} a_i^\dagger a_a |\phi_0\rangle$$

$$T_2 |\phi_0\rangle = \sum_{i,j} \sum_{a,b} \overset{\text{besetzt unbesetzt}}{t_{ab,ij}} a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j |\phi_0\rangle$$

t_{ai} und $t_{ab,ij}$ entsprechen

$\langle a_i^\dagger a_a \rangle$ und $\langle a_i^\dagger a_j^\dagger a_b a_a \rangle$ in Korrelationsentwicklung

Wann CI Wellenfunktion hat dann die Form:

$$|\psi_{CI}\rangle = (1+T) |\phi_{HF}\rangle$$

Dagegen bei Coupled Cluster

$$|\psi_{CC}\rangle = e^T |\phi_{HF}\rangle$$

$$e^T = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k$$

$$\text{Sman} \quad e^T = 1 + T_1 + \underbrace{\left(T_2 + \frac{1}{2} T_1^2\right)}_{\text{Doppel-Exciten}}$$

$$+ \underbrace{\left(T_3 + T_2 T_1 + \frac{1}{6} T_1^3\right)}$$

$$+ \underbrace{\left(T_4 + T_3 T_1 + \frac{1}{2} T_2^2 + \frac{1}{2} T_2 T_1^2 + \frac{1}{24} T_1^4 + \dots\right)}_{\text{Vielfach Anregung}} + \dots$$

Der nächste Schritt ist dann ein Vorkorrekturverfahren, wobei dann die Größen $t_{a:}$, $t_{ab,ij}$ etc. variiert werden.

- 5) CI, CC etc. sind sehr systematische Verfahren und damit sehr kontrolliert.

Sehr große Moleküle benötigen besser skalierende Verfahren, Lösung DFT (aber in Vergleich)

weniger gut kontrolliert)

III. 9 Dichtefunktionaltheorie

Motivation: Hartree-Fock hat geringen Rechenaufwand, vernachlässigt Korrelation.

Methode wie CI oder CC sind aufwendiger und skalieren mit höheren Potenzen in der Anzahl der Elektronen als Hartree-Fock.

Gesucht: Methode, die ähnlich schnell zu berechnen ist wie Hartree-Fock, aber auch Korrelation und Vielteilcheneffekte enthält.

Idee: Ist es möglich, die Energie des Systems nur aus der Kenntnis der Elektronenverteilung zu bestimmen?

Theorem von Hohenberg-Kohn

Elektronen im Op.

$$H_e = \underbrace{-\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i}_{\text{kinetische Arbeit}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_A \frac{N_e N_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|}}_{\text{Elektron-Kernwechselwirkung}} + \underbrace{\sum_i \sum_j \frac{N_e N_e}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\text{Elektron-Elektronwechselwirkung}} + \underbrace{\sum_A \frac{N_A Z_A^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{R}_A|}}_{\text{Kern-Kernwechselwirkung}}$$

Kerne sehen externes Potential vor, in dem sich die Elektronen befinden.

Weyl'sche
Vext als Dichte

Das Theorem von Holmberg-Kohn sagt aus,
dass bei einer gegebenen Elektronenanzahl und einem externen
Potential V_{ext} , die Grundzustandswellenfunktion
(und damit die Elektronendichte ($\rho(x) = |\psi|^2$...))
und Grundzustandsenergie eindeutig gegeben sind.