

**METODA MIESZANIA KONFIGURACJI**  
**Configuration Interaction (CI)**

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

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

lub

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

$$\Psi = c_0\Phi_0 + \sum_{ia} c_i^a\Phi_i^a + \sum_{ijab} c_{ij}^{ab}\Phi_{ij}^{ab} + \sum_{ijkabc} c_{ijk}^{abc}\Phi_{ijk}^{abc} + \dots$$

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

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

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

Dwa przykłady:

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

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

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

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

Liczba wyznaczników w rozwinięciu funkcji falowej zmniejsza się do 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 Ritz)

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

gdzie  $\mathbf{H}$  jest tzw. macierzą  $\mathbf{C}\mathbf{I}$  o elementach

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

a  $\mathbf{C}$  i  $\mathbf{E}$  są, odpowiednio, macierzami współczynników rozwinięcia i wartości własnych.

## 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  $\hat{S}^2$ :

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

Jeżeli ostatnia 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  $S$ .



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  $\beta$ .

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

Założmy, że mamy w układzie sześć elektronów, zatem mamy stany:

septetowe, ( $S=3$ ), kwintetowe, ( $S=2$ ), trypletowe, ( $S=1$ )  
singletowe ( $S=0$ ) .

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

$S=3$	$S_z =$	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>-1</b>	<b>-2</b>	<b>-3</b>
$S=2$	$S_z =$		<b>2</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>-1</b>	<b>-2</b>	
$S=1$	$S_z =$			<b>1</b>	<b>0</b>	<b>-1</b>		
$S=0$	$S_z =$				<b>0</b>			

Liczby konfiguracji dla poszczególnych wartości liczb kwantowych dla kwadratu spinu u jego składowej z-owej 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			

---


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

Liczba spinowozaadaptowanych konfiguracji 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:

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

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

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

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

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

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

$\hat{H}$	$ \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} $	$0$	$0$	$0$	$X$	$X$	$X$	$\dots$
$\vdots$							$\vdots$

$\hat{H}$	$S_z = 0$	$ \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}  $	$0$	$0$	$0$	$X$	$X$	$X$	$\dots$
$\vdots$							$\vdots$



# Metoda mieszania konfiguracji w ujęciu operatorów kreacji-anihilacji

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

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

$$\hat{C}_n = (\mathbf{n}!)^{-1} \sum_{ab\dots} \sum_{ij\dots} c_{ij\dots}^{ab\dots} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \dots \hat{j} \hat{i}$$

## Model CISD

(Singles and doubles)

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

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

$$\hat{C}_2 = \frac{1}{2} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}$$

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

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

$$\hat{C}_2 \Phi_0 = \frac{1}{2} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

## Model CID

(Doubles)

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

$$\hat{C}_2 = \frac{1}{2} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}$$

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

$$\hat{C}_2 \Phi_0 = \frac{1}{2} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

## 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 $c_2$

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

$$\begin{aligned} (e_i + e_j - e_a - e_b - \Delta E) c_{ij}^{ab} &= \frac{1}{2} \sum_{mn} \langle mn | ij \rangle c_{mn}^{ab} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ef} \langle ab | ef \rangle c_{ij}^{ef} \\ &+ 2 \sum_{me} \langle ma | ei \rangle c_{mj}^{eb} \\ &- \sum_{me} \langle ma | ei \rangle c_{mj}^{be} \\ &- \sum_{me} \langle ma | ie \rangle c_{mj}^{be} \\ &- \sum_{me} \langle mb | ie \rangle c_{mj}^{ae} \\ &+ \langle ab | ij \rangle \end{aligned}$$

$$\Delta E = E_0^{\text{CID}} - \langle \Phi_0 | \hat{H} \Phi_0 \rangle$$

$e_i, e_j \dots$  – energie orbitalne  
 $i, j \dots$  przebiega po poziomach zajętych  
 $a, b \dots$  przebiega po poziomach wirtualnych

```
subroutine cid(no,nu,ti,c2,o2,vhh,vpp,vhpr,vhpl,eh,ep)
implicit double precision (a-h,o-z)
integer a,b,e,f
common/enci/enrgnew
dimension vhh(no,no,no,no),ti(1),eh(no),ep(nu),c2(no,nu,nu,
no),o2(no,nu,nu,no),vpp(nu,nu,nu,nu),vhpr(no,nu,nu,no),
vhpl(no,nu,nu,no),ve(nu,nu,nu,no)
data zero/0.0d+0/,two/2.0d+0/,half/0.5d+0/,tresh/0.1d-13/
call rdov4(1,nu,no,ti,vhh)
call rdov4(0,no,nu,ti,vpp)
call ro2hpp(1,no,nu,ti,vhpr)
call ro2hpp(2,no,nu,ti,vhpl)
call ro2hpp(1,no,nu,ti,o2)
call adden(no,nu,o2,eh,ep)
call energymm(no,nu,ti,o2,c2,enrgold)
iter=0
```

```

1000 continue !CI LOOP
iter=iter+1
do 110 i=1,no
do 110 j=1,no
do 110 a=1,nu
do 110 b=1,nu
x1=zero;x2=zero;x3=zero
do 120 e=1,nu
do 120 f=1,nu
x1=x1+o2(i,e,f,j)*vpp(a,e,b,f)*half !1a
120 continue
do 140 m=1,no
do 140 n=1,no
x2=x2+o2(m,a,b,n)*vhh(i,j,m,n)*half !2a
140 continue
do 160 e=1,nu
do 161 m=1,no
x3=x3
+o2(i,e,b,m)*vhpl(m,e,a,j) !3a
+o2(i,a,e,m)*vhpl(m,e,b,j) !4a
+o2(i,a,e,m)*vhpr(m,e,b,j)*two !5a
+o2(i,e,a,m)*vhpr(m,e,b,j) !6a
161 continue
160 continue
x2(i,a,b,j)=x1+x2+x3
110 continue

```



```
call symetr(c2,no,nu)
call ro2hpp(1,no,nu,ti,o2) !wczytywanie calki
call vectadd(c2,o2,no2u2) !dodawanie calki (wyrazu wolnego) do amp.c2
call adddenci2(no,nu,c2,eh,ep)
call energymm(no,nu,ti,c2,o2,enrgnew) !wyznaczamy energie
write(6,99)iter,enrgnew
diff=enrgnew-enrgold
if(dabs(diff).gt.tresh)then
call veccop(no2u2,o2,c2) !podst. nowych ampl. w miejsce stch ie o2
enrgold=enrgnew
goto 1000
endif
```

iteration: 1 energia CC -0.140869075966  
iteration: 2 energia CC -0.138224098537  
iteration: 3 energia CC -0.139043820687  
iteration: 4 energia CC -0.139199180483  
iteration: 5 energia CC -0.139281198607  
iteration: 6 energia CC -0.139314370377  
iteration: 7 energia CC -0.139328897467  
iteration: 8 energia CC -0.139335264275  
iteration: 9 energia CC -0.139338097414  
iteration: 10 energia CC -0.139339369733  
iteration: 11 energia CC -0.139339945897  
iteration: 12 energia CC -0.139340208606  
iteration: 13 energia CC -0.139340329101  
iteration: 14 energia CC -0.139340384651  
iteration: 15 energia CC -0.139340410376  
iteration: 16 energia CC -0.139340422336  
iteration: 17 energia CC -0.139340427917  
iteration: 18 energia CC -0.139340430530  
iteration: 19 energia CC -0.139340431757

iteration: 24 energia CC -0.139340432826  
iteration: 25 energia CC -0.139340432840  
iteration: 26 energia CC -0.139340432846  
iteration: 27 energia CC -0.139340432849  
iteration: 28 energia CC -0.139340432851  
iteration: 29 energia CC -0.139340432852