

Configuration Interaction

Hier haben wir ein Variationsansatz bzgl.
 einer 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:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L} &= \langle \psi_{CI} | H | \psi_{CI} \rangle - \lambda (\langle \psi_{CI} | \psi_{CI} \rangle - 1) \\
 \uparrow & \\
 \mathcal{L} & \text{gesetzt (nicht die physikalische)} \qquad \underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{\text{Nebenbed. für Normierung}}
 \end{aligned}$$

Berechnen wir die einzelnen Anteile:

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

Sowie

$$\langle \psi_{CI} | \psi_{CI} \rangle = \sum_{i,j} a_i^* a_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_i |a_i|^2 \langle \psi_i | \psi_i \rangle = \sum_i |a_i|^2$$

Orbitale unterscheiden sich

Bei der Variation wird der Gradient der Lagrange Fkt
 null gesetzt. (Damit, das setzt müssen a_i als reell angenommen
 werden) \checkmark Annahme Wellenfkt sind reell

Also

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

$$\Downarrow \\
 \parallel \quad a_i (E_i - \lambda) + \sum_{j \neq i} a_j \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle = 0 \quad |$$

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

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

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

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 Integrale 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 Determinante betrachtet werden, dies sind Erhaltungsgrößen

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

=> maximal zwei Orbitale (Zweitalde WW) dürfen sich im Zustand ändern! (Slater-Condem):

Ein unterschiedliches Orbital

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

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

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

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 Feld Operate)

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

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

=> Meist nur singles oder doubles berücksichtigt.

3) Verschiede Methoden (andere Basiswahl)

- 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 (vorher) entwickelten in Halbleiter)

4) Verwandte Methode, 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.

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

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

t_{ai} und $t_{ab,ij}$ ausgespart den Erwartungswerten

$\langle a_i^\dagger a_a \rangle$ und $\langle a_j^\dagger a_i^\dagger a_b a_a \rangle$ in Koordination-entwicklung

Wann CI Wellenfunktion hat dann die Form:

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

Dagegen bei Coupled Cluster

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

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

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

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

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

Der nächste Schritt ist dann ein Wick'sches Verfahren, wobei dann die Größen $t_{ab,ij}$ etc. variert werden.

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

Sehr große Moleküle benötigen besser skalierbare 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 Vielteilchen effekte enthält.

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

Theorem von Hohenberg-Kohn

Elektronen im Op.

$$H_e = \underbrace{-\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2}_{\text{kinetische Arbeit}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_k \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}}_{\text{Elektron-Kernwechselwirkung}} + \underbrace{\sum_{i,j} \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|}}_{\text{Elektron-Elektronwechselwirkung}} + \underbrace{\sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 |R_A - R_B|}}_{\text{Kern-Kernwechselwirkung}}$$

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

~~unwegbar~~
Vext als Rand

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